

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ С КАВИТАЦИОННЫМИ ПУЗЫРЬКАМИ

© 2015 Р. Ю. Кармокова, А. М. Кармоков

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского 173,
360004 Нальчик, Россия
e-mail.ru: karrit@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05 2015 г.

Аннотация: Методами растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа проведено исследование перераспределения примесей содержащихся в расплаве алюминия. В области кавитационных пузырьков, образующихся в результате акустического воздействия с частотой 5 и 15 кГц на расплав, наблюдается скопление примесей. Оценка изменения свободной энергии Гиббса на внутренней поверхности пузырька показывает положительное значение начиная с радиуса 0.27 до 0.35 мкм для всех примесей содержащих марки алюминия 4N.

Ключевые слова: алюминий, акустическое воздействие, кавитационные пузырьки, сегрегация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в цветной металлургии, в частности металлургии алюминия, применяется флюсовая обработка жидких металлов. В целом флюсы, используемые для алюминия, можно разделить на основные группы: покровные и рафинирующие. Покровные флюсы предотвращают окисление алюминия и снижают его содержание в шлаке. Рафинирующие флюсы используются для очистки жидкого алюминия от различного рода примесей, в основном от неметаллических включений и щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]. Дополнительное шлакообразование происходит также во время интенсивного перемешивания расплава с флюсом, т. к. жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха. Эффективность очистки алюминия зависит от равномерности распределения флюса в очищаемом объеме расплава.

В [3, 4] используется ультразвуковая обработка расплавов черных и цветных металлов для интенсификации процесса дегазации и концентрации неметаллических включений на границах зерен, что способствует формированию однородной структуры при кристаллизации. В результате акустического воздействия на расплав происходит равномерное перемешивание жидкого алюминия с флюсом, которое обеспечивается перемещением излучателя по всему его объему. Кроме того при

акустическом воздействии в расплаве образуются дополнительные центры адсорбции примеси — кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси [5]. В связи с этим, для оптимизации процесса очистки алюминия важной задачей является исследование перераспределения примесей в межфазном слое сплава алюминия с кавитационными пузырьками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе расплав алюминия подвергался акустическому воздействию частотой 5 и 15 кГц в течение 2 мин. В качестве флюса в алюминии добавлялся калий хлористый (KCl) марки ЧДА в количестве 2 мас.%. Температура эксперимента составляла 780—800 °С. Также для сравнительного анализа был получен образец, не подвергавшийся акустическому воздействию, но расплавленный до 700 °С. Полученные образцы подвергались шлифовке и полировке абразивами на основе оксида алюминия и окислов редкоземельных элементов с дальнейшим травлением в течение 2 мин в 2 %-ном водном растворе плавиковой кислоты. Для исследования использовался алюминий высокой чистоты марки 4N, суммарное содержание примесей в котором составляет 0.01 % (не более: железо — 0.003 %, кремний — 0.003 %, медь — 0.003 %, цинк — 0.003 %, титан — 0.002 %, прочие примеси каждая по отдельности — 0.001 %), алюминия — не менее 99.99 %.

Исследование микроструктуры полученных шлифов проводились методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ локальных участков образца производился с помощью системы микрозондового анализа Bruker Quantax 200 (Германия), обеспечивающего количественный анализ от бора до урана. Диаметр зондирующего пучка для микроскопа Hitachi S-570 составлял ~ 1 мкм. В случае характерного размера фаз менее 5 мкм, точность определения состава фазы повышалась поиском наибольшего зерна по площади аншлифа, а также статистически (многократным измерением для одной и той же фазы).

Для каждого образца производилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производился методом фундаментальных параметров. Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической системе Менделеева, а также от чувствительности приставки и колеблется от 0.5 масс.% для легких эле-

ментов до 0.3 масс.% для тяжелых. Обнаружение меньших количеств элементов методом МРСА является ненадежным. Стандартное время накопления спектра составляло 60 с. Для определения малых количеств элементов время накопления увеличивалось до 300 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При акустическом воздействии на расплав алюминия в его объеме происходит интенсивное образование кавитационных пузырьков. Это хорошо заметно при сравнении микрофотографий поверхностей образцов без акустического воздействия (рис. 1а) и после воздействия (рис. 1б), на которых наблюдается присутствие равномерно распределенных по всему объему каверн. Поверхность образца без акустического воздействия — сплошная и однородная. Элементный анализ образца без акустического воздействия показал наличие всего двух элементов на его поверхности алюминия (86 %) и кислорода (14 %). Большое содержание кислорода, очевидно, связано с контактом исследуемой поверхности алюминия с атмосферой.

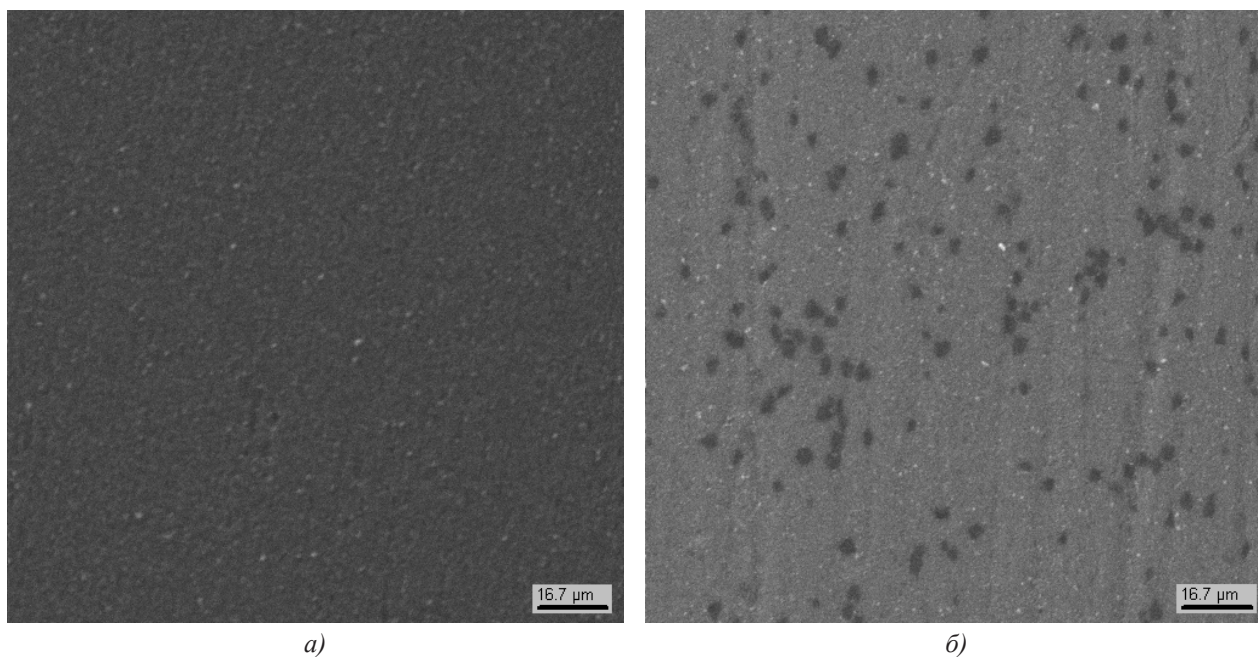


Рис. 1. Поверхность образцов алюминия без акустического (*а*) и после акустического воздействия с частотой 5 кГц (*б*)

На рис. 2 представлена микрофотография образца после акустического воздействия с частотой 5 кГц. Темные участки на микрофотографиях соответствуют кавитационным пузырькам. Определение состава проводилось в отдельных отмеченных точках, т. е. непосредственно в области пу-

зырьков на их периферии и местах свободных от пузырьков. В табл. 1 приведены результаты исследования элементного состава. Видно, что в областях, соответствующих кавитационным пузырькам, содержание алюминия снижается, и появляются элементы, такие как натрий, кремний, фос-

фор, сера, хлор, калий и кальций. Это можно объяснить тем, что примеси содержащиеся в алюминии, под действием сил поверхностного натяжения сегрегируют на внутреннюю сферическую

поверхность кавитационных пузырьков микронных размеров. Величины этих сил под искривленной поверхностью с положительной кривизной увеличиваются.

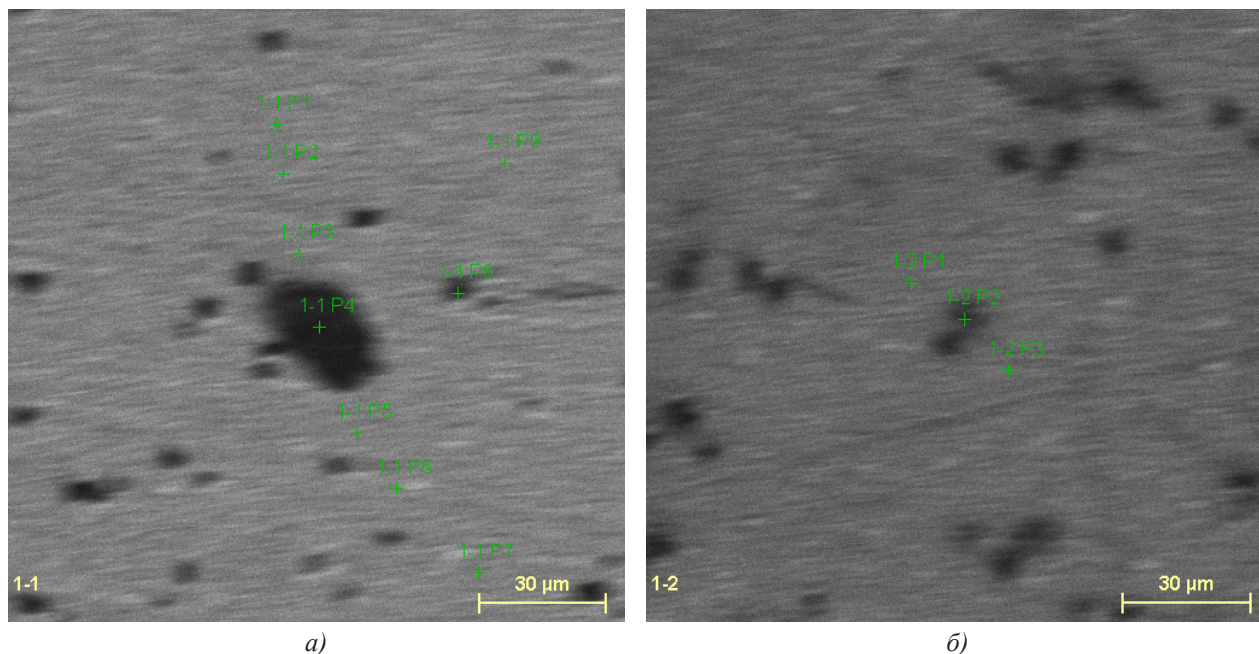


Рис. 2. Поверхность алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 5 кГц

Таблица 1. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 5 кГц (масс. %)

Spectrum	O	F	Na	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1—1 P1	17.57	8.53		73.90						
1—1 P2	19.50	12.10		68.40						
1—1 P3	18.53	10.15		71.32						
1—1 P4	10.59	0	0.02	41.00	4.51		17.82	10.05	7.59	8.43
1—1 P5	16.79	9.52		73.70						
1—1 P6	16.87	8.30		74.83						
1—1 P7	15.86	7.91		76.23						
1—1 P8	17.02	8.20		74.78						
1—1 P9	19.75	10.94		69.31						
1—2 P1	29.01	6.18	0.71	58.45		5.64				
1—2 P2	45.46	6.46	1.60	32.69		12.88			0.90	
1—2 P3	35.29	8.74	1.19	47.47		6.91			0.40	

В области, соответствующей кавитационному пузырьку (1—1P4), наблюдается наибольшее скопление примесей Na, Si, S, Cl, K, Ca. Очевидно, что калий и хлор соответствуют добавленному флюсу, присутствие фтора и фосфора в результатах анализа связано с остатками следов травителя, использованного при подготовке поверхности образцов к исследованиям, высокое содержание кислорода можно объяснить образованием окисла алюминия на поверхности шлифа, а другие примеси вытягиваются из расплава за счет сегрегации.

Аналогичная картина наблюдается и на поверхности алюминия с акустическим воздействием частотой 15 кГц (рис. 3). В точке 1—1P4 (табл. 2), которая соответствует кавитационному пузырьку, также идет скопление примеси.

Как и в предыдущем случае из табл. 2 видно, что наибольшее скопление примеси происходят в области кавитационного пузырька. Если не учитывать содержание на поверхности кислорода, фтора и фосфора, то в результате акустических воздействий алюминий очищается до предела чувствительности прибора.

В последующем образовавшиеся твердые частицы в области кавитационных пузырьков легко удаляются центрифугированием или снятием всплывающих на поверхность расплава частиц или другими методами.

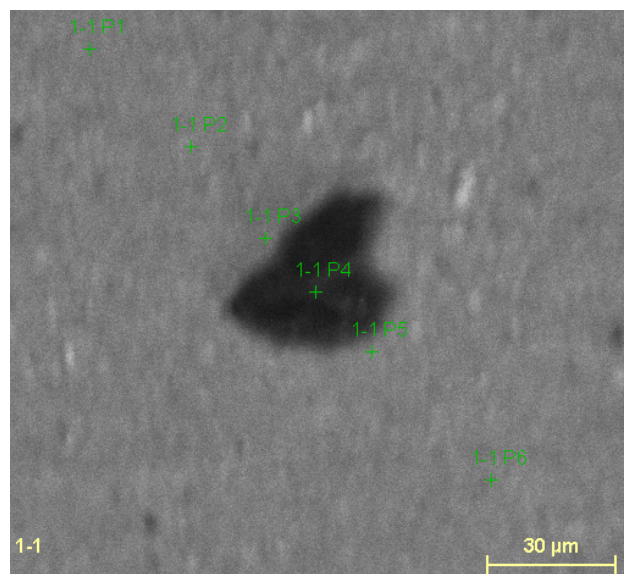


Рис. 3. Поверхность образца алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 15 кГц

Содержание остальных примесей в алюминии марки 4N находится ниже предела обнаружения микрозондового анализатора Bruker Quantax 200. В связи с этим нами проведена оценка возможности образования слоя новой фазы на внутренней поверхности пузырьков, включающей все атомы примеси в алюминии. Проведен численный расчет изменения энергии Гиббса ΔG для пузырьков по уравнению [5]:

$$\Delta G = 4\pi(r^2 + r_i^2)\sigma + 4\pi n_2 \int_{h_0}^{r_i} \frac{4}{3} \pi r^3 n_1 U_0 \left[\frac{r_0}{15} \frac{(5r^6 + 45r^4 h^2 + 63r^2 h^4 + 15h^6)}{(r-h)^9 (r+h)^9} - \frac{2r_0^6}{(r-h)^3 (r+h)^3} \right] h^2 dh,$$

Таблица 2. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 15 кГц (масс. %)

Spectrum	O	F	Na	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1—1 P1	15.84	8.76		75.40						
1—1 P2	10.22	3.81		85.57		0.39				
1—1 P3	21.50	10.58		66.72		1.21				
1—1 P4	63.00		19.35	4.48	1.598		2.97	3.75	2.59	2.27
1—1 P5	1.18	0.03		95.47		3.32				
1—1 P6	16.57	7.78		75.65						

где r — исходный радиус пузырька; r_0 и U_0 — равновесное расстояние между двумя атомами и энергия их взаимодействия соответственно; r_i — ради-

ус внутренней части пузырька после адсорбции; σ — межфазное натяжение; n_1 и n_2 — объемная плотность атомов вещества, окружающего пузырек

и адсорбированных атомов соответственно; h — расстояние от адсорбирующегося атома до центра пузырька:

$$h_0 = r - \frac{r_0}{\sqrt[3]{5}}.$$

Исходные данные для расчетов взяты из [6, 7] и приведены в табл. 3. Межфазное натяжение на границе конденсированных фаз рассчитывали в приближении парного взаимодействия алюминия с каждым компонентом примеси [8].

Таблица 3. Исходные данные для расчета изменения свободной энергии Гиббса

Элемент	Ат. масса, а. е. м. [4]	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$ [4]	$r_0, 10^{-10} \text{ м}$ [5]	$D, 10^{-20} \text{ Дж}$ [5]	$U_0, 10^{-20} \text{ Дж}$ [5]	$n_1, 10^{28} \text{ ат/м}^3$ [5]	$n_2, 10^{28} \text{ ат/м}^3$ [5]	$\sigma_{\text{аб}}, \text{ Н/м}$ [6]
Al	26.9815	2.699		9.15		6.03		
Si	28.086	2.332	2.6025	0.95	2.925		5.00	0.652
Fe	55.847	7.872	2.6658	17.36	12.605		8.49	3.933
Mg	24.312	1.737	3.0215	4.12	6.139		4.30	0.537
Cu	63.54	8.933	2.7014	9.44	9.296		8.47	0.537
Ti	47.9	4.504	3.1327	13.07	11.037		5.66	2.34
Zn	65.37	7.14	2.8085	3.70	5.816		6.58	0.51
Mn	54.9381	7.469		0.00			8.19	1.104
Cr	51.996	7.194	2.6745	16.72	12.373		8.33	2.112

Из этой зависимости (рис. 4) видно, что изменение свободной энергии Гиббса для всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27—0.35 мкм. При меньших радиусах величина ΔG имеет отрицательное значение. Это означает, что адсорбция примесей внутри пузырьков будет проходить при размерах больших 0.27—0.35 мкм. Как показывают эксперименты, размеры кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом воздействии с частотой 5 и 15 кГц и мощностью 0.4 кВт составляют от 1 до 3 мкм. При таких размерах пузырьков в расплаве алюминия наблюдается значительное возрастание изменения свободной энергии Гиббса, что способствует также возрастанию адсорбции примесей на внутренней поверхности пузырька.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, последующие физико-химические процессы перераспределения примесей, происходящие в области кавитационных пузырьков, получаемых в результате акустических воздействий на расплав алюминия, способствуют очистке ме-

талла, в частности, от трудно выводимого из расплава кремния. Кроме того, одновременное поглощающее действие солей — адсорбентов, вводимых в расплав, адсорбирует ряд других примесей, содержащихся в алюминии.

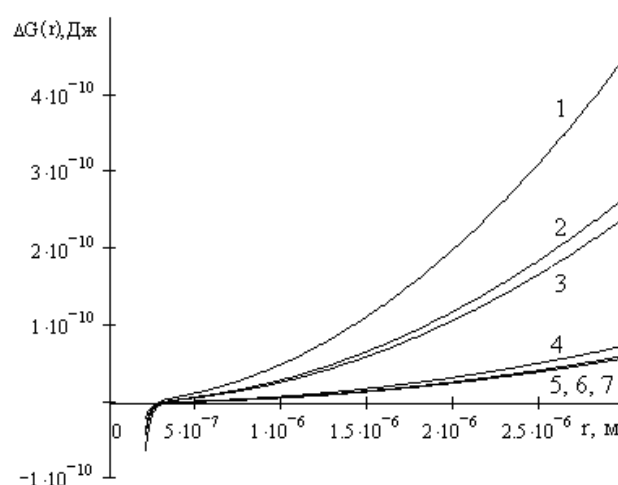


Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от размера пузырька при адсорбции примеси на его внутреннюю поверхность:

1 — Fe; 2 — Ti; 3 — Cr; 4 — Si; 5 — Cu; 6 — Mg; 7 — Zn

Анализ образцов проводился на кафедре физической химии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург) в рамках ФЦП «Мобильность молодых ученых». Авторы искренне признательны профессору В. А. Мошникову и сотруднику кафедры физической химии В. И. Альмяшеву за содействие в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабиров Х. Х., Ларионов А. А., Черепанов С. Я. Патент РФ. № 2041292 1995.
2. Сабиров Х. Х., Ларионов А. А., Черепанов С. Я., Савинов В. И., Мурашкин А. И., Колпаков Ю. И., Макашев Г. Н. Авторское свидетельство СССР, № 1688595, 1996
3. Добаткин В. И., Эскин Г. И., Абрамов О. В. и др. *Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов.* Москва, Наука, 1986, 276 с.

4. Грот А. Н., Красильников Д. А., Рассохин В. А., Твердов В. И., Жихарев П. Ю., Голенков М. А. // *Металлург*, 2012, № 10, с. 78—82.

5. Кармокова Р. Ю., Рехвиашвили С. Ш., Кармоков А. М. // *Физика и химия обработки материалов*, 2012, № 5, с. 20—26.

6. *Свойства элементов.* Справочник под ред. Самсонова Г. В., 2-е издание. Москва, Металлургия, 1976, ч. 1, 600 с.

7. Магомедов М. Н. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах.* Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2010, 544 с.

8. Кармоков А. М., Шебзухова М. А., Шебзухов А. А. // *Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами,* сборник научных трудов, Нальчик, КБГУ 1998, с. 52—56.

REDISTRIBUTION OF IMPURITIES IN THE INTERFACE LAYER OF MELTED ALUMINUM WITH CAVITATION BUBBLES

©2015 R. Yu. Karmokova, A. M. Karmokov

*Kabardino-Balkarian State University of Kh.M. Berbekova, Chernyshevskogo st., 173, 360004 Nal'chik, Russia
e-mail.ru: karrit@mail.ru*

Received 14.05.2015

Abstract. The aim of the article is to examine the impurity redistribution which can be found in aluminum after sonic action on its melt. Sonic action is used for the better mixing of chloride flux with the melt. It is also topical that during the process there also appear additional adsorption melt centers called cavitation bubbles around which there can be found areas depleted of the melt.

As flux in aluminum we added pro analysi potassium chloride (KCl) in quantities 2 mass %. Experiment temperature was 780—800 °C. The melt was treated with frequency 5 and 15 kHz at capacity 0.4 kWh during 2 minutes. Derived samples underwent grinding and polishing with aluminum oxide and rare-earth element oxide abrasives and etching during 2 minutes in 2 % aqueous solution of hydrofluoric acid.

The derived samples were examined with the scanning electron microscopy method and microprobe analysis under the Hitachi S-570 electronic microscope with the help of the system Bruker Quantax 200. It was revealed that the size of the cavitation bubbles which appear after sonic action on the melt is 1—3 micron. In the area of cavitation bubbles some impurity gathering can be seen because the impurities which exist in aluminum segregate on the inner spherical surface of the cavitation bubbles of micron sizes under the impact of surface tension forces. Formed further solid particles in the area of cavitation bubbles are easily removed by whirling or removing popping-up the melt particles or other methods.

There has been done a numeric evaluation of Gibbs energy of the bubbles for computation of the new phase appearance possibility on the inner surface of the bubbles, including all dopant atoms in aluminum. The calculations showed that Gibbs energy changes has positive value for all aluminum impurities at the bubble radius more than 0.27—0.35 micron.

Keywords: aluminum, sonic action, cavitation bubbles, segregation.

REFERENCES

1. Sabirov Kh. Kh., Larionov A. A., Cherepanov S. Ya. Patent RF, no. 2041292, 1995.
2. Sabirov Kh. Kh., Larionov A. A., Cherepanov S. Ya., Savinov V. I., Murashkin A. I., Kolpakov Yu. I., Makashev G. N. Copyright certificate of the USSR, no. 1688595, 1996.
3. Dobatkin V. I., Eskin G. I., Abramov O. V. *Vozdeistvie moshchnogo ul'trazvuka na mezhfaznuyu poverkhnost' metallov* [Exposure to High-Intensity Ultrasound at the Interface Metal]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 276 p.
4. Grot A. N., Krasil'nikov D. A., Rassokhin V. A., Tverdiv V. I., Zhikharev P. Yu., Golenkov M. A. *Metallurg*, 2012, no. 10, pp. 78—82.
5. Karmokova R. Yu., Rekhviashvili S. Sh., Karmokov A. M. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2012, no. 5, pp. 20—26.
6. *Svoistva elementov* [Element Properties]. The reference book, ed.: Samsonov G. V., the 2nd edition. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, pt. 1, 600 p.
7. Magomedov M. N. *Izuchenie mezhatomnogo vzaimodeistviya, obrazovaniya vakansii i samodiffuzii v kristallakh* [The study of interatomic interaction, the formation of vacancies and self-diffusion in crystals]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2010, 544 p.
8. Karmokov A. M., Shebzukhova M. A., Shebzukhov A. A. «Fizika mezhfaznykh yavlenii i protsessov vzaimodeistviya potokov chastits s tverdymi telami» [Physics of interfacial phenomena and the interaction of streams of particles with solids], collection of scientific papers, Nal'chik, KBSU Publ., 1998, pp. 52—56.

Кармоков Ахмед Мацеевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; +7 (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Karmokov Akhmed M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Materials and Components of Solid-State Electronics Department, Kabardino-Balkarian State University of Kh.M. Berbekova; +7 (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Кармокова Рита Юрьевна — старший преподаватель кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; +7 (928) 7186900, e-mail: karrit@mail.ru

Karmokova Rita Yu. — Lecturer of Materials and Components of Solid-State Electronics Department, Kabardino-Balkarian State University of Kh.M. Berbekova, +7 (928) 7186900, e-mail: karrit@mail.ru