ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

На правах рукописи

Кармокова Рита Юрьевна

Исследование поверхностных явлений в кавитационных пузырьках в расплаве алюминия

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -

доктор физико-математических наук,

профессор Рехвиашвили Серго Шотович

СОДЕРЖАНИЕ

Введение4
Глава 1. Свойства шлакового алюминиевого расплава при акустическом
воздействии10
1.1. Строение и физико-химические свойства алюминия и шлаковых расплавов10
1.1.1. Основные этапы технологии производства алюминия10
1.1.2. Рафинирование алюминия12
1.1.3. Примеси в расплаве алюминия13
1.2. Растворение и перемешивание примесей в алюминиевом расплаве17
1.2.1. Рафинирование алюминиевого расплава солевыми композициями17
1.2.2. Получение сверхчистого алюминия дистилляцией в вакууме21
1.3. Образование и динамика кавитационных пузырьков в металлическом
расплаве под действием ультразвука
1.3.1. Явления в расплавах при ультразвуковом воздействии
1.3.2. Влияние ультразвука на свойства металлических расплавов
1.4. Межфазные явления и влияние ультразвукового воздействия на
эффективность рафинирования жидкого алюминия38
Глава 2. Метолы формирования и исследования кавитационных пузырьков
в расплаве алюминия 42
 2 1 Метолы акустического возлействия на расплав алюминия 42
 2.1. Петеды икуети неского возденетых на расплав алемпияти
2.2. Описание эксперимента 15 2.3. Методика проведения эксперимента 45
2.4. Приборы для исследования морфологии поверхности и состава образнов 47
2.5. Расцет параметров каритации при акустицеском воздействии на расплав
2.5. гасчет параметров кавитации при акустическом возденствии на расплав
Выролы из глары 2 58
Дыводы из главы 2

Глава 3. Исследование влияния акустических волн на расплав алюминия и
расчет характеристик межфазной границы «расплав – газ»59
3.1. Растворение и перемешивание примеси в алюминиевом расплаве под
действием акустических волн
3.2. Параметры диффузии примеси в расплаве алюминия
3.3. Экспериментальные результаты исследований влияния акустических волн на
расплав алюминия71
3.4. Исследование морфологии поверхности алюминия на АСМ77
3.5. Анализ морфологии поверхности алюминия с применением сканирующего
электронного микроскопа
3.6. Расчет состава межфазного слоя расплава алюминия с кавитационным
пузырьком
3.7. Сегрегация примесей на поверхность кавитационных пузырьков в жидком
алюминии при акустическом облучении90
Выводы из главы 396
Глава 4. Теоретическая модель адсорбции в кавитационных пузырьках97
4.1. Парные потенциалы взаимодействия97
4.2. Перенормировка константы взаимодействия Ван-дер-Ваальса103
4.3. Расчет параметров адсорбции примеси частицами и кавитационными
пузырьками в расплаве105
4.4. Размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных
пузырьков
4.5. Длина Толмена для кавитационных пузырьков117
Выводы из главы 4123
Заключение124
Список литературы126

Введение

Актуальность работы

Основной задачей, которая стоит перед алюминиевой промышленностью в разработка настоящее время, является новых И совершенствование процессов производства. существующих технологических Современная промышленность нуждается в особо чистых материалах, причем в больших объемах и экономически выгодных условиях. В больших количествах вторичный алюминий производится из отходов и шлаков. В меньших количествах производится особо чистый алюминий, для которого требуются различного типа направленной адсорбенты, очистка кристаллизацией, фракционная кристаллизация и др.

В последние годы звуковая и ультразвуковая интенсификация физикохимических процессов находит большое применение для рафинирования металлических расплавов и шлаков. В зависимости от частоты, амплитуды и времени воздействия структура и свойства облучаемого расплава существенно меняются. В результате интенсивного акустического воздействия в расплаве возникают кавитационные микропузырьки, которые являются эффективными адсорбционными центрами. Для их создания в расплаве требуются определенные параметры излучения, которые зависят от поверхностного натяжения, вязкости и плотности облучаемого материала. Поэтому для каждого исследуемого материала необходимость разработки возникает своего технологического режима облучения исследования свойств, акустического И физико-химических структурных и фазовых изменений.

В связи со сказанным, большое теоретическое и практическое значение имеет исследование физических процессов и явлений, происходящих в кавитационных пузырьках в алюминиевом расплаве под действием акустических колебаний. Наличие таких пузырьков в расплаве является важным условием для эффективной очистки расплава жидких металлов, в частности алюминия. Конечной стадией технологии является выделение чистого алюминия из алюминиевого шлака. К наиболее важным задачам здесь относятся исследования термодинамических свойств межфазной границы раздела жидкого алюминиевого расплава с парогазовой фазой внутри кавитационного пузырька, размерные эффекты поверхностных явлений, процессы взаимодействия примесей в расплаве с введенными адсорбентами и атомами алюминия.

Целью настоящей работы является исследование термодинамических свойств кавитационных пузырьков и процесса адсорбции примеси кавитационными пузырьками в расплаве алюминия. Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Создание экспериментальной установки для воздействия на алюминиевые расплавы акустическими волнами при различных частотах и высокой контролируемой температуре.

2. Экспериментальное исследование влияния воздействия звуковых волн на термодинамические свойства расплава и перераспределение примесей в жидком алюминии.

3. Исследование влияния воздействия звуковых волн на диффузионные процессы в расплаве алюминия.

4. Разработка теоретической модели растворения и перемешивания примеси в алюминиевом расплаве под действием акустических колебаний, расчет критических параметров кавитационных пузырьков, расчет состава межфазного слоя в кавитационных пузырьках при различных частотах и значениях индекса кавитации.

5. Теоретическое исследование размерного эффекта межфазного натяжения в двухфазных системах на границе раздела «расплав-парогазовая фаза».

Научная новизна полученных результатов

1. Различными методами исследованы структура и концентрационный состав кавитационных пузырьков в расплаве алюминия. 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, выявлено скопление различных примесей.

2. Экспериментально выявлено, что при воздействии акустических колебаний звуковой и ультразвуковой частоты в слое расплава алюминия толщиной ~ 20-30 мкм вблизи излучателя образуются кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси и способствующие шлакообразованию.

3. С использованием парного межатомного потенциала взаимодействия разработана теоретическая модель растворения примеси и шлакообразования при акустическом воздействии на жидкие металлы.

4. Оценка изменения свободной энергии Гиббса на внутренней поверхности пузырька показывает ее положительное значение, начиная с радиуса 0.27 до 0.35 мкм для всех примесей, содержащихся в шлаковом расплаве алюминия.

5. В рамках модели Дебая установлена роль размерного эффекта поверхностного натяжения в кавитационных пузырьках. Показано, что поверхностное натяжение пузырька выше, чем поверхностное натяжение плоской поверхности. Это может приводить к ускорению адсорбции примеси на межфазную границу на начальном этапе процесса.

Практическая значимость результатов

Полученные экспериментальные данные по временной зависимости концентрации примесей на межфазной границе «расплав-парогазовая фаза» от частоты звуковых волн и индекса кавитации в алюминии могут быть использованы в технологии очистки алюминия.

Созданная экспериментальная установка используется в лаборатории для получения алюминия особой чистоты и сплавов с гомогенной структурой для научных исследований и в учебном процессе.

Результаты работы активно используются в учебном процессе, в частности для дисциплин физика конденсированного состояния и материалы и процессы электронной техники.

По результатам исследования разработан способ очистки жидкости и получен патент на изобретение.

Обоснованность и достоверность основных результатов диссертационной работы подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментов в одних и тех же условиях, применением теоретически обоснованных методов расчета межфазных характеристик границы раздела расплава алюминия с парогазовой фазой в кавитационном пузырьке, а также согласием экспериментальных данных с расчетными данными других авторов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментального исследования структуры и концентрационного состава кавитационных пузырьков в расплаве алюминия с применением растровой электронной микроскопии, сканирующей атомносиловой микроскопии и микрозондового анализа. При акустическом воздействии в расплаве алюминия образуются кавитационные пузырьки и происходит сегрегация примеси на границу раздела «расплав-парогазовая фаза».

2. Зависимости от индекса кавитации и частоты акустических волн эквивалентного (усредненного) коэффициента диффузии примесей в алюминии, состава межфазной границы «расплав-парогазовая фаза» в кавитационном пузырьке. Воздействие на расплав акустическими волнами позволяет интенсифицировать процесс сегрегации примеси.

3. Термодинамическая модель межфазных свойств кавитационных пузырьков, расчеты энергии Гиббса и критического размера кавитационного пузырька. Критический радиус кавитационных пузырьков в расплаве алюминия составляет 0.27 – 0.35 мкм.

4. Размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных пузырьков и расчет длины Толмена для кавитационного пузырька в дебаевском приближении. Размерная зависимость поверхностного натяжения может приводить к ускорению процесса сегрегации примеси на межфазную границу при малых значениях радиуса пузырьков.

Личный вклад автора

работы Основные результаты диссертационной получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии. Цели и задачи исследования сформулированы совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно выполнен основной объем экспериментальных исследований, включая разработку методик экспериментальных измерений, проведение измерений, анализ, обобщение полученных результатов и формулировку выводов. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях и семинарах:

- 1. Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2009г.
- Республиканская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР», г. Нальчик, 2011г.
- 3. Международный научно-методический семинар "Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах", Москва, 2011
- 4. III Всероссийская научно-практическая конференция «Новые технологии в науке о Земле». Нальчик, 2013
- 5. VI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2014г.
- 6. VII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2015г.
- 7. VIII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2016г.
- 8. IX Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2017г.

- 9. XII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2021г.
- 10. Научные семинары, проводимые в Институте прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН с 2012 по 2019 г.г.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 17 работ, из них 4 – в научных изданиях, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов Высшей Аттестационной Комиссией Минобразования и науки Российской Федерации, 12 работ в материалах конференций и других изданиях, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 61 рисунок и список литературы из 185 наименования. Глава 1. Свойства расплава алюминия и его шлака при акустическом воздействии

1.1. Строение и физико-химические свойства алюминия и шлаковых расплавов

1.1.1. Основные этапы технологии производства алюминия

Производство алюминия представляет собой сложный процесс, состоящий из нескольких основных последовательных этапов. Хотя специалистами в области металлургии постоянно предлагаются альтернативные методы получения и рафинирования алюминия, технология его производства остается неизменной более века. Еще в XIX в. Было предложено получать алюминий электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите. Это способствовало и разработке новых способов получения глинозема из алюминиевых руд (бокситов, нефелинов и др.) [1, 2].

Глинозем в основном состоит из окиси алюминия Al₂O₃ и выделение его из алюминиевых руд проводят одним из трех известных способов: электролитическим, кислотным и щелочным. Около 85% всех глиноземов получают щелочным методом.

В дальнейшем выделенный глинозем подергается электролизу – основным способом получения алюминия. Электролиз заключается в электролитическом разложении глинозема, растворенного в электролите, представляющего собой расплав криолита с небольшим избытком фторида алюминия. Данные криолитоглиноземные расплавы очень агрессивны, поэтому внутреннюю поверхность ванн электролизеров, использующихся процессе электролиза, футеруют В углеродистыми материалами. Сверху в электролизер частично погружают угольный анод, на котором происходит окисление выделяющимся кислородом углерода. На катоде же осаждается алюминий, который в последствии с помощью вакуум-ковша транспортируется в литейный цех. Катодом служит дно электролизера, куда из-за разности плотностей электролита и алюминия оседает последний. Схема производства алюминия представлена на рис. 1 1.



Рис.1.1. Схема производства алюминия из глинозема [2].

В процессе производства алюминия металлургическая промышленность сталкивается с несколькими существенными проблемами:

- сам процесс является достаточно энергоемким, так как электролизеры включаются в электрическую цепь последовательно и требуемая температура при электролизе высока (1223-1273 К), например, для получения одной тонны алюминия потребляется от 1450 до 1750 кВт·ч;
- выделяющиеся на аноде газы СО и СО₂ вредны для атмосферы, поэтому электролизеры необходимо снабжать укрытиями, отводящими газы и системами очистки;
- 3) все материалы, использующиеся в процессе электролиза должны иметь высокую степень чистоты. Особенно минимальным должно быть количество таких примесей как железо, кремний, медь и др., так как они более электроположительны, чем сам алюминий, и в процессе электролиза они полностью переходят в металл.

В результате электролиза получается первичный алюминия, так называемый алюминий – сырец, с содержанием 99,8% и 99,85% алюминия.

1.1.2. Рафинирование алюминия

Алюминий – сырец, полученный путем электролиза, в дальнейшем подвергается рафинированию. Метод рафинирования подбирают исходя из имеющихся технических возможностей.

Все методы рафинирования алюминия можно разделить на адсорбционные и неадсорбционные. Известно, что первые позволяют рафинировать расплав в тех зонах, где проходит адсорбент, а вторые обеспечивают рафинирование по всему объему расплава [3, 4].

Адсорбционными методами являются обдувка расплава газами. Обработка хлористыми солями, фильтрация через активные и неактивные фильтры, флюсовое рафинирование. Неадсорбционными – отстаивание, вакуумирование, дегазация (постоянным электрическим током, вращающимся магнитным полем, виброимпульсная), обработка расплава ультразвуком [5-9].

Для получения алюминия с чистотой не менее 99.8% жидкий алюминий подвергают хлорированию: в вакуум-ковш вводят специальную трубку, через которую продувают расплав газообразным хлором в течение 10-15 мин. В результате пары хлористого алюминия AlCl₃ поднимаются на поверхность расплава, а вместе с ними образующиеся хлориды металлов Na, Ca, Mg и водорода, различные частицы неметаллических примесей. Затем расплав 30-45 Это отстаивают В течении МИН. делается для дополнительного рафинирования от неметаллических и газовых включений и усреднения состава путем смешивания алюминия из разных ванн.

Алюминий более высокой степени чистоты в промышленном масштабе получают путем последующего электролитического рафинирования алюминия по так называемому трехслойному методу. Этим способом получают сверхчистый алюминий 99.95-99.99%. Расход электроэнергии ~ 18000 кВт·ч на 1 т алюминия. Еще более чистый алюминий получают методом зонной плавки или дистилляцией через субгалогениды. Как видно, для получения алюминия особо высокой чистоты требуются большие расходы электроэнергии.

Плавление алюминия: образование шлака. Производство алюминиевых слитков, столбов для прессования, чушек или готовых изделий включает операции, которые приводят к образованию шлака. Алюминиевый шлак представляет собой смесь металлического алюминия и оксидов алюминия. Повышенное количество шлака является серьезной проблемой, так как приводит к повышенной потере алюминия. Кроме того, требуется переработка и утилизация шлака. Поэтому снижение алюминиевого шлака является одной из важных задач любого литейного цеха.



Рис.1.2. Зависимость скорости образования шлака от температуры расплава алюминия [9].

Температура металла является самым важным контролируемым фактором для определения уровня образования шлака в печи. Если температура металла превышает 1053 К, скорость образования шлака резко возрастает, как это показано на рис.1.2.

1.1.3. Примеси в расплаве алюминия

Одним из главных этапов металлургии при производстве различных материалов является очистка. Для получения изделий с заданными свойствами требуются сплавы с определенным составом и степенью чистоты.

Примеси алюминия можно разделить на три общие группы: металлы, неметаллические включения, газы. Во многих алюминиевых сплавах, имеющих различное применение, нежелательными металлическими примесями являются цинк, железо, магний, олово, свинец и др. [10].

Неметаллические включения влияют на свойства отливок различных алюминиевых сплавов, в частности, на их пластичные свойства. Такие включения способствуют расслоению и разрушению отливок из-за неравномерного их распределения по объему [11, 12]. Это приводит к неконтролируемому браку.

Мелкодисперсные неметаллические включения (0.05÷10 мкм), образуя комплексы с водородом, способствуют дополнительной и нежелательной пористости отливок [13-15].

К основным неметаллическим примесям относят оксид алюминия, который образуется при взаимодействии расплава с кислородом воздуха. Находящиеся в расплаве во взвешенном состоянии окисные пленки могут достигать до нескольких миллиметров в длину и от 0.1 до 1 мкм в толщину. Это приводит к заметному снижению пластичных и прочностных свойств отливок [16, 17]

Негативное влияние на свойства алюминия также оказывают различные газы: азот, кислород, водород, СО, СО₂ и т.д. [9, 18]. Из-за высоких отрицательных значений изменения свободной энергии соответствующих реакций алюминий активно взаимодействует с газами окружающей среды с образованием карбидов, нитридов и окислов. Однако, если в первую очередь на металле образуется окисная пленка, то она предотвращает дальнейшее взаимодействие расплава с атмосферой.

Наиболее негативное влияние имеет водород. В отличие от других газов, водород обладает способностью растворяться в алюминии [19-21]. Способы попадания водорода в расплав различны. Например, водород переходит в металл в результате реакции восстановления

$$2AI + 3H_2O \rightarrow AI_2O_3 + 6H \tag{1.1}$$

при взаимодействии расплава с влагой, источником которой могут являться флюсы, шихта, плохо просушенная футеровка [21, 22].

Концентрация водорода в расплаве зависит от температуры (рис.1.3) и парциального давления водорода. Эта концентрация может быть определена по формуле [19]:

$$[H]_{p} = K \sqrt{p_{H_{2}}} e^{-\frac{Q}{2RT}}, \qquad (1.2)$$

где $[H]_p$ – концентрация водорода, растворенного в металле при заданных температуре и парциальном давлении молекулярного водорода, находящегося в равновесии P_{H_2} ; Q – теплота растворения водорода в металле в *кал/моль* или *кал/ат.* (в случае размерности *кал/ат.* множитель 2 в знаменателе показателя степени уходит); R – газовая постоянная, выраженная в тех же единицах, что и Q, т.е. в *кал/моль*·K; K – параметр, зависящий от температуры.



Рис.1.3. Изменение растворимости водорода в алюминии при различных температурах и парциальном давлении $p_{H_2} = 1$ ат. [20].

Растворимость водорода в интервале температур 943 – 1123 К определяется [19]:

$$\lg[H] = \frac{8787}{T} - 0.169 + \lg p_H, \qquad (1.3)$$

где *p_H* – парциальное давление атомарного водорода.

На качество отливок наиболее отрицательно влияет водород [21-23]. Это связано с различной растворимостью водорода в твердом и жидком алюминии, что при кристаллизации приводит к газовой пористости [10, 25]. Согласно [10], пористость определяется разностью концентраций водорода в расплаве и твердой фазе при температуре кристаллизации.

В [26] показана прямая зависимость пористости отливок алюминия от содержания в них водорода. Из диаграммы состояния системы Al – Si [27], показанной на рис.1.4, авторами [28] предположено, что в сплавах с малым интервалом кристаллизации растворенный водород образует в отливках рассеянную пористость. Пористость уменьшает плотность ρ металла и снижает его механические свойства [29]. Установлено, что в сплаве АК9ч при различной плотности отливок такие параметры как временное сопротивление $\sigma_{\rm B}$ и относительное изменение δ имеют отличные значения. Например, при $\rho = 2564$ кг/м³ $\sigma_{\rm B}$ и δ составляют 235 МПа и 5,0% соответственно, при $\rho = 2575$ кг/м³ $\sigma_{\rm B}$ повысилось на 10,4% и составило 260 МПа и относительное удлинение составило 5,6% (на 12%), а при $\rho = 2658$ кг/м³ $\sigma_{\rm B} = 275$ МПа (17,0%) и $\delta \approx 8,2\%$ (на 64%) [30, 31].

Содержание водорода расплаве контролируется температурой В кристаллизации временем отстаивания расплава. Также расплав И В дополнительно вводят различные средства, понижающие степень растворения в нем водорода [32]. Обычно это хлорсодержащие соединения, такие как хлористый магний MgCl₂ или гексахлорэтан C₂Cl₆. При введении их в расплав, они взаимодействуют с водородом, образуя пары соляной кислоты HCl, которые улетучиваются из расплава.



Рис.1.4. Диаграмма состояния Al - Si. [18].

Известна технология автоклавного литья деталей из алюминия, при которой в плотно закрытую отливочную форму через специальное отверстие подается сжатый воздух с давлением 4..5 атм. [33]. В результате увеличивается плотность отливок за счет питания расплавом, образующихся при кристаллизации, пустот. пропиткой Повысить плотность отлитых леталей можно также И их специальными веществами (например, бакелитовым лаком) [34, 35]. Для расплава алюминия в зависимости от вида примесей имеются несколько эффективных способов их удаления.

1.2. Растворение и перемешивание примесей в алюминиевом расплаве

1.2.1. Рафинирование алюминиевого расплава солевыми композициями

Для очистки алюминия и получения качественных алюминиевых сплавов в металлургии широко используют методы рафинирования жидкого алюминия. В расплавленном алюминии идет интенсивное образование шлака и оксида алюминия Al₂O₃. Поэтому для снижения шлакообразования активно применяют как отечественные, так и импортные препараты – флюсы, представляющие собой

солевые композиции [36-40]. Флюсы используются для защиты поверхности расплава от окисления, очистки расплава от примесей, с последующим удалением шлака. С учетом этого все флюсы принято делить на покровные и рафинирующие. Хотя такое деление является условным, так как почти все покровные флюсы обладают и рафинирующим действием.

Покровные (защитные флюсы) используются для снижения угара алюминия в процессе его плавления. Оксидная пленка алюминия обладает высокой температурой прочностью температурой плавления (2317 К), почти в три раза превышающей температуру плавления алюминия (933 К). При достижении температуры плавления алюминия, жидкий металл находится в оксидных оболочках, что препятствует слиянию расплава. Добавление флюса способствует оксидной пленки, а растворению капли чистого металла оказываются окруженными жидким флюсом. При этом капли жидкого алюминия будут коагулировать, если сила сцепления металл – флюс будет меньше силы сцепления между молекулами самого металла. Следовательно, для коагуляции капель алюминия необходимо [2]:

- 1) поверхностное натяжение на границе раздела флюс оксид алюминия было малым;
- поверхностное натяжение на границе раздела флюс металл было большим, но обеспечивало смачивание флюсом оксида алюминия;
- 3) поверхностное натяжение металл оксид алюминия было большим.

Известно, что величина поверхностного натяжения тесно связана с величиной краевого угла смачивания, определение которых дает возможность рассчитывать адсорбционные показатели флюса (рис.1.5.).

Также записанные выше условия можно связать в следующие неравенства:

$$\sigma_{\rm M-B} > \sigma_{\rm \phi-M} > \sigma_{\rm \phi-B} \tag{1.4}$$

$$\sigma_{\rm M-B} > \sigma_{\rm \phi-M} + \sigma_{\rm \phi-B} \tag{1.5}$$

где σ_{M-B} , $\sigma_{\phi-M}$, $\sigma_{\phi-B}$ – межфазные натяжения на границах раздела фаз соответственно жидкий металл-включение, флюс-металл, флюс-включение.



Рис.1.5. Схема флюсования: (а) – условия смачивания включения флюсом; (б) - условия несмачивания окисла металлом; (в) – условия ограниченного смачивания флюса металлом; (г) неметаллические включения в расплаве. [41].

Рафинирующие флюсы, попадая в расплав, поглощают взвешенные в нем оксидные включения и другие неметаллические примеси. Рафинирующий флюс подбирается с температурой плавления близкой к температуре плавления алюминия и более низкой плотностью. Последнее условие обеспечивает транспортировку флюса с поглощенными им оксидными включениями на поверхность расплава. Вместе с ними в результате диффузии из расплава удаляется и водород. Этому также способствует флюс, разрушающий оксидную пленку, находящуюся на поверхности расплава.

В качестве флюсов (как покровных, так и рафинирующих) используют смесь хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. В [39] отмечают, что наиболее распространённым флюсом для алюминиевых сплавов является смесь солей NaCl и KCl взятых в равных массовых отношениях. Расход флюса при этом составляет 0,5-1% от массы алюминия.

В [2] описывают эффективность процесса нижнего рафинирования. Для рафинирования применяют флюсы, имеющие плотность большую, чем плотность расплава. Флюс, состоящий из 85% CaCl₂ и 15% CaF₂, добавляют в расплав при температуре 1053-1073 К. Флюс, захватывая с собой частицы шлаковых включений, оседает на дне расплава.

Тимошкин в [11] показал, что при использовании в качестве флюса лигатуры NaCl-KCl-NaF-Na₃AlF₆ в количестве 0,7% от массы алюминия время его растекания по частице Al_2O_3 составляет 10-20 с, а угол смачивания варьируется в пределах 20-40° в зависимости от температуры и состава лигатуры.

Для снижения потерь алюминия в [3] предложена обработка расплава покровно-рафинирующим флюсом ФМС-1 с добавлением карбонатной композиции 50% CaCO₃ – 50% SrCO₃ в количестве 1% от массы расплава. Такой состав лигатуры минимизирует содержание алюминия в шлаке.

Подбор соответствующего флюса не единственная проблема, решаемая в процессе рафинирования Для эффективного рафинирования алюминия. необходимо создать максимальную поверхность контакта металл - флюс. Чаще всего флюс интенсивно перемешивают с расплавом мешалкой с числом оборотов равным 400-800 об/мин. В дальнейшем флюс, с захваченными им частицами окисла и неметаллических включений, должен всплыть на поверхность металла для дальнейшего его удаления. В литературе описываются несколько механизмов образующегося выхода шлака на поверхность расплава: инерционный, диффузионный и турбулентный. Инерционный механизм эффективен для довольно крупных частиц ~ 100 мкм, диффузионный напротив для частиц менее 10⁻³ мкм [43, 44].

Наиболее эффективным считается турбулентный механизм, описанный в [45], согласно которому интенсивность перехода включений на поверхность флюса определяют выражением

$$I = 12\pi \sqrt{\frac{V_{m.n.}^3 r^3 n}{d_c \, v}} \,\,, \tag{1.6}$$

где $V_{m.n.}$ - скорость наибольшей турбулентной пульсации; d_c - диаметр струи металла; r - размер включений; v - кинетическая вязкость металла; n - число частиц в единице объема.

При получении первичного и вторичного алюминия негативным фактором является образование большого количества отходов - шлаков, которые содержат от 5 до 80 % как чистого металла, так и оксидов на его основе. Стоимость захоронения таких отходов с каждым годом увеличивается и накладывает нежелательные дополнительные расходы на предприятия. Поэтому перед металлургической отраслью стоит задача сокращения количества шлаков и обеспечения максимально возможного содержания в нем алюминия.

1.2.2. Получение сверхчистого алюминия дистилляцией в вакууме

Для получения алюминия особо высокой чистоты могут быть применены различные способы, в том числе: 1) электролитическое рафинирование; 2) зонная плавка (перекристаллизация) [46]; 3) дистилляция через субгалогениды. Способом электролитического рафинирования в промышленных условиях возможно получать металл чистоты до 99.9963 % Аl по разности с примесями кремния, железа и меди. Фактически же в таком металле, согласно спектральному анализу, содержится в пределах 0.005-0.000001 % ряд примесей и других металлов (Na, Mg, Ti, Zn, Cd, Bi и т. д.), что снижает абсолютную чистоту электролитический рафинированного алюминия, примерно, до 99.9 % Аl. Способ зонной плавки позволяет повысить чистоту алюминия до 99.999 – 99.9999 % Al, а дистилляция через субгалогениды – до 99.99999 % Аl. Такой металл оказывается вполне пригодным для изготовления полупроводниковых материалов. В работе [47] была проведена очистка алюминия дистилляцией через субгалогениды. Этот процесс основан на взаимодействии при высоких температурах алюминия с его галогенидами (A1F₃, A1C1₃) с образованием летучих соединений низшей валентности — субгалогенидов (A1F, A1C1) и на последующем их распаде (при пониженных температурах) на чистый алюминий и галогенид нормальной валентности. Способность алюминия к образованию соединений низшей

валентности обусловлена наличием во внешней электронной оболочке его атома одного валентного Зр-электрона, энергетически менее прочно связанного с ядром, нежели два другие валентные 3d-электрона (потенциалы ионизации ИХ соответственно равны: 137.3; 470.6 и 652.1 ккал/г-атом). Образование соединений низшей валентности практически присуще всем элементам, однако вероятность такого образования неодинакова. Теоретически оценить ее можно на основании сравнения потенциалов ионизации элементов. Целесообразно сопоставить потенциал ионизации атома алюминия с потенциалами ионизации элементов, которые присутствуют в качестве примесей в алюминии. Ниже приведены величины потенциалов ионизации первого порядка, необходимые для отрыва первых электронов атомов этих элементов: Mg – 175.3; Al – 137.3; Si – 186.6; Ti – 156.9; Mn – 170.5; Fe – 180.4; Cu – 176.9 ккал/г - атом. Из этих данных следует, потенциал ионизации атома алюминия характеризуется наименьшей что величиной. Последнее является благоприятным обстоятельством с точки зрения возможности рафинирования алюминия дистилляцией через соединения низшей валентности от примесей указанных элементов, так как тем самым создаются благоприятные условия для преимущественного образования субсоединений алюминия и уменьшается вероятность испарения его примесей в виде соответствующих субсоединений.

Дистилляция осуществляется в вакуумном аппарате из искусственного тарельчатой колонки). графита (в виде Для повышения чистоты Al дистиллированного подвергают конденсат повторной дистилляции. Описанным способом удаётся получить алюминий 99.99999 %-ный, который пригоден, например, для изготовления полупроводниковых материалов.

1.3. Образование и динамика кавитационных пузырьков в металлическом расплаве под действием ультразвука

Под кавитацией понимается образование в жидкости пузырьков (каверн), заполненных газом, паром и их смесью. Кавитация отличается от процесса кипения жидкости тем, что рост пузырька обусловлен динамическим понижением

давления при постоянной температуре жидкости. Тем более кавитация имеет ограниченную область, когда кипение распространяется по всему объему жидкости [48-51].

Образование кавитационных пузырьков происходит в местах, где давление жидкости снижается до давления насыщенных паров. Дальнейший рост пузырька обусловлен диффузией растворенных газов в него или расширения газа в нем за счет снижения давления жидкости. Рост диффузии за счет диффузии газа называется дегазаций или газовой кавитацией [52].

В дальнейшем пузырек может схлопнуться, если на него будет действовать возрастающее давление. В этом случае рост его прекратится, затем начнется сжатие. При малом содержании газа пузырек схлопывается скачкообразно, при большом – менее резко.

Кавитацию можно классифицировать по двум признакам:

1) по условиям протекания;

2) по физическим особенностям.

Объединяя эти признаки выделяют следующие виды кавитации:

1. Перемещающаяся кавитация – вид кавитации, образующийся в движущейся жидкости, при которой каверны и пузырьки, расширяясь, сокращаясь и схлопываясь, движутся вместе с ней.

2. Присоединенная кавитация возникает при отрыве движущейся жидкости от стенок канала или обтекаемого тела.

3. Вихревая кавитация, при которой пузырьки образуются в зонах вихревых потоков, имеющим большие касательные напряжения.

4. Вибрационная кавитация создается погруженной в жидкость поверхностью, вибрирующей в направлении нормали. При этом, для обеспечения образования и схлопывания пузырьков, на жидкость должны действовать высокочастотные колебания давления с большой амплитудой. Также колебания должны обеспечивать снижение давления до давления насыщенного пара жидкости или ниже его [53, 54].

К вибрационной кавитации можно отнести кавитацию, вызванную акустическим излучателем, погруженным в жидкость. Именно этот вид кавитации имеет место в металлическом расплаве алюминия при воздействии на него акустическими волнами частотой 1-22 кГц.

Так как для образования пузырька в жидкости должен произойти разрыв, то при изучении кавитации, кроме давления, насыщенного пара, необходимо учитывать и прочность жидкости на разрыв при данной температуре. Для чистых жидкостей прочность можно определять силами молекулярных связей. Согласно [55] значения прочности жидкости могут достигать несколько тысяч МПа. Разрыв жидкости происходит при достижении, при определенном давлении и температуре, расстояния между молекулами *R* критических размеров [56].

Максимальное напряжение на растяжение, которое выдерживает жидкость можно определить выражением

$$P_{p} \approx \frac{2\sigma}{R}, \qquad (1.7)$$

где *σ* - поверхностное натяжение жидкости. При таком растяжении в жидкости образуется газовой пузырек, наполненный парами вещества, или пустой (пустота), при отрицательном движении [57]. Давление необходимое для образования новой фазы (пузырька) согласно [57, 58] можно определить как

$$P_{\kappa} = P_{p} \approx P_{\Pi} - 44\sqrt{\frac{\sigma^{3}}{T}}, \qquad (1.8)$$

где P_{Π} - давление пара в полости, P_{κ} - давление ультразвукового поля, вызывающее кавитацию, T – абсолютная температура.

Понизить кавитационную прочность можно за счет внедрения твердых частиц в жидкость [59-61]. Если твердая несмачиваемая частица имеет радиус *R*₀, то [57]

$$P_{\kappa} = P_0 - P_{\Pi} - \frac{2\sigma}{R_0},$$
 (1.9)

где P_0 - гидростатическое давление.

Акуличев В.А. [55] определил, что при образовании паровых полостей на твердых зародышах радиуса r_0 в реальных жидкостях, пороговое давление кавитации можно выразить следующим образом

$$P_{\kappa} = P_{\Pi} - \left(\frac{\sigma}{r_0} + \frac{kT\ln vA}{4\pi r_0^3}\right) \cdot \left(1 + 2\cos\frac{4\pi + \varphi}{3}\right), \qquad (1.10)$$
$$\varphi = \arccos\left[1 - \frac{2\sigma^3/r_0^3}{\left(\frac{\sigma}{r_0} + \frac{kT\ln vA}{4\pi r_0^3}\right)^3}\right],$$

где, P_{Π} - давление пара в полости, v - среднее время ожидания разрыва в секундах, $A = 10^{14} \div 10^{36}$ сек⁻¹, если v = 1 сек (для идеальных жидкостей [58]).

Исходя из этого, кавитационная прочность определяется как амплитудное значение переменного давления

$$P_{\rm m\kappa} = P_0 - P_{\Pi} + \left(\frac{\sigma}{r_0} + \frac{kT\ln vA}{4\pi r_0^3}\right) \cdot \left(1 + 2\cos\frac{4\pi + \varphi}{3}\right).$$
(1.11)

Согласно [61], при паровой кавитации газового зародыша радиусом *r* кавитационную прочность можно определить по формуле

$$P_{\kappa} = P_0 - P_{\nu} + \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{\sigma}{r} \frac{1}{\sqrt{1 + (P_0 - P_{\nu}) \cdot \frac{r}{2\sigma}}},$$
(1.12)

где P_v - давление насыщенного пара жидкости.

На основании работы [61] Ильичев [62] описал, как на кавитационную прочность влияет коагуляция газовых зародышей (радиусом *r*₀ и объемной плотностью *n*) под воздействием сил Бьеркнеса. Кавитационная прочность в этом случае определяется выражением

$$P_{\kappa} = P_0 - P_{\nu} + \frac{16}{3\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma f^{3/2}}{c^{3/2} n^{1/2} r_0}, \qquad \frac{2\sigma}{r} >> P_0, \qquad (1.13)$$

где *f* - частота акустических колебаний, *c* – скорость распространения звука в жидкости.

Также в [62] найдена зависимость радиуса пузырька от длины звуковой волны *λ* и параметров жидкости

$$r = \frac{\lambda^{3/2} r_0}{4} \left(\frac{\pi n}{3}\right)^{1/2}, \quad \frac{2\sigma}{r} >> P_0.$$
(1.14)

После тщательного анализа литературных источников, описывающих теоретические расчеты и экспериментальные данные, становится ясно, что кавитационная прочность жидкостей зависит от многих факторов [63]:

- от чистоты жидкости и количества пузырьков газа, содержащихся в этой жидкости [64-67];
- 2) от радиуса этих пузырьков [68, 69];
- 3) от частоты звука [70, 71];
- 4) от амплитуды звукового давления P_{am} [72];
- 5) от величины гидростатического давления P_0 [67, 73]
- 6) от температуры жидкости [74];
- 7) от вязкости [65, 74, 75]
- 8) от длительности воздействия звуком [65, 70, 75-77]
- 9) от формы звукового поля [74, 78].

На образовавшийся кавитационный пузырек в жидкости действуют различные силы, приводящие к растяжению и сжатию полости или к ее схлопыванию. На поведение кавитационной полости также имеют влияние и параметры жидкости: поверхностное натяжение, вязкость, температура и др., а также частота и время акустического воздействия и т.д. Динамику парогазовой полости в вязкой несжимаемой жидкости под действием звуковой волны $p_0 \sin \omega t$ часто описывают уравнением Нолтинга-Непайраса [79, 80]:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^{2} + \frac{2\sigma}{\rho R} - \frac{1}{\rho} \left(p_{a} - p_{H} + \frac{2\sigma}{R_{0}} \right) \cdot \frac{R_{0}^{3\gamma}}{R^{3\gamma}} + 4\frac{\eta}{\rho}\frac{\dot{R}}{R} = -\frac{1}{\rho} \left(p_{a} - p_{H} - p_{0}\sin\omega t \right), \quad (1.15)$$

где p_a - атмосферное давление, $p_{\rm H}$ - давление насыщенных паров жидкости, R – радиус полости, \dot{R} и \ddot{R} - первая и вторая производные по времени, R_0 – начальный радиус зародыша, γ - отношение теплоемкостей, ρ - плотность жидкости, η - динамическая вязкость жидкости.

Из-за сложности решения (1.15) авторами [81], в рамках изучения кавитационного порога, предложено считать, что на жидкость действуют прямоугольные импульсы растяжения и сжатия с амплитудой p_0 и длительностью $\tau = T/2$, где $T = 2\pi/\omega$. С учетом этого уравнение (1.15) переписывается в виде

$$\rho R\ddot{R} + \frac{3}{2}\rho \dot{R}^{2} + \frac{2\sigma}{\rho R} - \left(p_{a} - p_{H} + \frac{2\sigma}{R_{0}}\right) \cdot \frac{R_{0}^{3\gamma}}{R^{3\gamma}} + 4\frac{\eta}{\rho}\frac{\dot{R}}{R} = \left(p_{0} + p_{H} - p_{a}\right).$$
(1.16)

Тогда растягивающее напряжение $z_0 = (p_0 + p_H - p_a)$, приложенное к жидкости, для паровой кавитации можно описать выражением

$$z_{0} = \rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^{2} \right) + \frac{2\sigma}{R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{R}.$$
 (1.17)

В уравнении (1.17) $\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right)$ – это инерционный член, который имеет

порядок величины $\rho \overline{R}^2 / \tau^2$, $4\eta \dot{R} / R$ – это вязкий член, который имеет порядок η / τ , где \overline{R} – характерный радиус, зависящий от выбора метода измерения порога кавитации, а τ – характерное время, в данном случае длительность прямоугольного импульса растяжения. При различных частотах акустического воздействия вклад этих слагаемых в значении растягивающего напряжения различен.

В [81] при исследовании частотной зависимости на порог кавитации выявлено, что:

1. Пороговое давление кавитации не зависит от частоты при акустическом воздействии вплоть до значений 10-15 кГц. В этом случае инерционный и вязкий члены (1.17) не учитываются, а давление кавитационного порога определяется силами поверхностного натяжения

$$p_{n\sigma} = p_a - p_{\rm H} + \frac{2\sigma}{R}. \tag{1.18}$$

Следовательно, значение критического значения давления $p_{\kappa p}$, при котором полость начинает расширяться, записывается в виде

$$p_{\kappa p} = p_{\rm H} - \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(2\sigma/R)^3}{p_a - p_{\rm H} + 2\sigma/R_0}}, \qquad (1.19)$$

а условие расширения

$$p_{\kappa p} < p_a - p_{\rm H} + p_0. \tag{1.20}$$

2. На частотах выше 10-15 кГц вклад инерционного члена возрастает и пороговое давление определяется выражением

$$p_{ni} = p_a - p_{\rm H} + 6\rho f^2 \overline{R}^2 \sim \text{const} \cdot f^2, \qquad (1.21)$$

а время расширения полости

$$t = \frac{\overline{R}}{\sqrt{\frac{2}{3}\frac{p_0 + p_{\rm H} - p_a}{\rho}}}.$$
 (1.22)

При рассмотрении более вязких жидкостей вклад вязкого члена увеличивается, и на некоторых частотах становится большим, чем вклад инерционного. При этом пороговое давление в вязком режиме можно записать

$$p_{n\eta} = p_a - p_{\rm H} + 8\eta f \ln \frac{\overline{R}}{R_0} \sim \text{const} \cdot f , \qquad (1.23)$$

а время расширения полости

$$t = \frac{4\eta}{p_0 + p_{\rm H} - p_a} \ln \frac{\overline{R}}{R_0}.$$
 (1.24)

С.К. Бал и Дж. Рэй в [82] рассмотрели влияние поверхностного натяжения на расширение и захлопывание газового пузырька. Принимая газ внутри пузырька за идеальный, скорость изменения радиуса они записали в виде

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{2p_0}{3\rho_0} \left[\left(\frac{R_0}{R}\right)^3 - 1 - \frac{\delta}{k-1} \left\{ \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3k} - \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \right\} + \frac{\lambda R_0}{R} \left\{ \left(\frac{R_0}{R}\right)^2 - 1 \right\} \right], \quad (1.25)$$

где $\delta = \frac{p_{\rm B}}{p_0}, \ \lambda = \frac{3\sigma}{p_0 R_0}, \ t$ – время, R – радиус пузырька, R_0 - начальное значение радиуса перед процессом захлопывания, p_0 - внешнее гидростатическое давление, $p_{\rm B}$ - давление внутри пузырька при $R = R_0, \ \rho_0$ - плотность воды, k - отношение теплоемкостей для смеси паров внутри пузырька.

Минимальное значение R_{\min} радиуса, достигаемое при $\frac{dR}{dt} = 0$ и $\frac{d^2R}{dt^2} > 0$, определяется

$$z_{\min} = (C+D)^{1/3} + (C-D)^{1/3} + \frac{\beta}{3}, \qquad (1.26)$$

где
$$z_{\min} = \frac{R_{\min}}{R_0}$$
, $\beta = \lambda + 1$, $k = \frac{4}{3}$, $C = -\frac{\beta^3}{27} + \frac{\beta^2}{6} + \frac{3\delta}{2}$ и

$$D = \frac{1}{2} \left[-\frac{\beta^4}{27} + \frac{4}{9} \beta^3 \left(\frac{1}{3} - \delta \right) + 2\delta\beta^2 + 9\delta \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Зависимость минимального радиуса от поверхностного натяжения просматривается на рис.1.6, из которого видно, что z_{\min} уменьшается при увеличении λ .



Рис.1.6. Зависимость $z_{\min}(\delta)$ при различных значениях λ [82].

Время захлопывания можно определить, интегрируя выражение (1.25):

$$T = \sqrt{k}F_2(\delta,\lambda), \qquad (1.27)$$

$$F_{2}(\delta,\lambda) \approx \frac{3}{2} \int_{z_{\min}}^{1} \frac{z^{2} dz}{\left[-z^{4} - \lambda z^{3} + z(1 + 3\delta + \lambda) - 3\delta\right]^{\frac{1}{4}}},$$
 (1.28)

где $z = \frac{R}{R_0}$, $T = \frac{t_0}{R_0/c_0}$ и c_0 - скорость звука в воде.

При численном решении интеграла (1.28) можно определить, что время захлопывания уменьшается с ростом *λ* (рис. 1.7) [83].



Рис.1.7. Зависимость $T(\delta)$ при различных значениях λ [82].

Балом также выведена зависимость давления на расстоянии r от центра сферического пузырька от λ :

$$P(r,t) = \frac{p_0 x}{3y} \left[\frac{1+3\delta+\lambda}{x^3 z_{\min}^3} - \frac{x^3}{y^3} \left(\frac{1+3\delta+\lambda}{x^3 z_{\min}^3} - \frac{3\delta}{x^4 z_{\min}^4} \right) + \lambda \left(\frac{x^2}{y^3 z_{\min}} - \frac{3}{x z_{\min}} \right) \right], \quad (1.29)$$

rge $x = \frac{R}{R_{\min}}, \ y = \frac{r}{R_{\min}}.$

При больших значениях r и y выражение (23) упрощается

$$P(r,t) = \frac{p_0}{3y} \left[\frac{1+3\delta+\lambda}{x^3 z_{\min}^3} - \frac{3\lambda}{z_{\min}} \right].$$
 (1.30)

Наряду с определением минимального радиуса кавитационного пузырька интерес представляет и максимальное значение этого параметра. Например, в [84] Страсберг предположил, что

$$R_{\rm max} = \frac{0.4}{f} \sqrt{\frac{\Delta p}{\rho}}, \qquad (1.31)$$

где Δp - разность между амплитудным значением давления звукового поля и статическим давлением, ρ - плотность жидкости, f - частота звука.

Практическое применение (1.31) показывает, что точность формулы невелика и величина ее погрешности возрастает с увеличением значения статистического давления [85]. Для более точного определения R_{max} в [86] предложено переменное давление, приложенное к пузырьку $p(t) = p_{cT} - p_{36} \sin \omega t$, где p_{36} - амплитуда звукового давления, p_{cT} - статическое давление, заменить эквивалентным постоянным давлением $p_{3\phi\phi}$. Тогда, если за давление, действующее на полость в стадии расширения в интервале времени τ считать:

$$p_{\phi\phi\phi} = \frac{2p_{\sigma\phi}}{\omega\tau} \left(1 - \frac{p_{cT}^2}{p_{\sigma\phi}^2}\right)^{\frac{1}{2}} - p_{cT}, \qquad (1.32)$$

то конечная формула для определения максимального радиуса полости примет вид

$$R_{\max} = \frac{0.4}{f} \left(1 - \frac{p_{CT}}{p_{36}} \right) \sqrt{\frac{p_{36}}{\rho}} .$$
(1.33)

Погрешность данного выражения по данным [87] не превышает 3,5%.

Рядом авторов [88-90] решается задача о диффузии газа из жидкости в расширяющуюся сферическую кавитационную полость и влияние диффузионного газа на параметры движения полости, с использованием уравнения нестационарной конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial t} \right), \qquad (1.34)$$

где c - концентрация растворенного газа, r - расстояние от центра до полости, v_r - радиальная скорость жидкости, D - коэффициент диффузии, t - время.

При условии, что конвективная диффузия протекает в прилегающем к полости пограничном слое δ , т.е. концентрация в нем меняется от c_0 до нуля, и диффузионный слой считать почти плоским, то полный поток газа в кавитационную полость равен

$$J = \frac{8}{3}\sqrt{5\pi} \frac{z_0}{\rho} D^{1/2} c_0 t^{3/2}, \qquad (1.35)$$

где z_0 - постоянное растягивающее напряжение.

Тогда за время расширения полости *t* массу газа, проникающую в нее, можно определить как

$$m = \frac{16}{15} \sqrt{5\pi} \frac{z_0}{\rho} D^{1/2} c_0 t^{5/2}.$$
 (1.36)

Если в изменении концентрации диффузионного слоя учитывать его кривизну, то полный поток и массу газа, продиффундировавшего в полость за время *t* записывают соответственно в виде:

$$J = \frac{8}{3}\sqrt{5\pi} \frac{z_0}{\rho} D^{1/2} c_0 t^{3/2} + 3.8\pi \sqrt{\frac{2}{3} \frac{z_0}{\rho} D c_0 t}, \qquad (1.37)$$

$$m = \frac{16}{15}\sqrt{5\pi} \frac{z_0}{\rho} D^{1/2} c_0 t^{5/2} + 1.9\pi \sqrt{\frac{2}{3} \frac{z_0}{\rho}} D c_0 t^2.$$
(1.38)

Формулы (1.37) и (1.38) можно использовать для практических расчетов потока и массы газа в расплаве.

1.3.1. Явления в расплавах при ультразвуковом воздействии

При ультразвуковом воздействии на жидкий металл в его объеме происходит образование каверн (пузырьков) – зародышей кавитации [91]. Выше были описаны четыре различных типа кавитации. При перемещающейся и вибрационной кавитации в расплаве наблюдается нестационарный рост и схлопывание пузырьков. Такие нестационарные пузырьки могут наблюдаться и в остальных типах кавитации – присоединенной и вихревой. Количество таких нестационарных пузырьков может резко увеличиваться при введении в объем мелкодисперсных частиц, например, флюсов. Особый расплава интерес представляют пузырьки, рост и схлопывание которых происходит с большими скоростями, так как при схлопывании возникают ударные волны, давление которых составляет $\sim 10^5$ МПа. При этом образуются микро- и макропотоки дополнительно перемешивающие расплав с флюсом [92].

Как отмечают авторы [92], под действием ультразвуковых колебаний достаточно высокой интенсивности могут возникнуть: переменное звуковое давление, «звуковой ветер» и кумулятивные течения. При скорости колебания частиц 0.2 м/с акустическое давление в жидкости составляет 2·10⁵ МПа, что приводит к возрастанию давления в кавитационных кавернах до (1-5)·10⁸ Па, а сила звука не более (2-3)·10⁴ Вт/м². «Звуковой ветер» линейно связан с изменением плотности потока энергии ультразвука. Так как скорость «звукового ветра» оказывается намного меньше скорости движения стенок кавитирующей каверны в момент схлопывания, то его вклад в создание микро- и макропотоков незначительным. Макроперемещения вязкой оказывается в жилкости обусловлены в большей степени кумулятивными течениями, возникающими в процессе схлопывания пузырьков, что обеспечивает перемешивание объема

жидкости в кавитационной области. Исходя из выше перечисленного, явления кавитации и создаваемые акустические микро- и макропотоки, сопровождающиеся ростом и схлопыванием пузырьков в расплаве, а также переносом массы вещества, носят нелинейный характер и считаются основными эффектами при звуковом воздействии. Эта нелинейность при заданных внешних параметрах системы (температуры, давления и др.) определяется акустическим числом Маха:

$$M = \frac{V}{c} = \frac{2\pi f A}{c}$$

где V и *с* – скорости потока и звука соответственно, *f* и *A* – частота и амплитуда акустических колебаний соответственно.



Рис.1.8. Зависимость числа Маха от амплитуды и частоты колебаний: 1 – 11 кГц, 2 – 22 кГц, 3 – 44 кГц, 4 – 66 кГц, 5 – 88 кГц [92].

Анализируя рис.1.8, можно заключить, что в расплаве припоя возникают микропотоки уже при частоте 11 кГц и амплитуде колебаний 20 мкм. Развитая кавитация наблюдается при частотах выше 22 кГц и амплитудах менее 20 мкм. Для этих частот акустическое число Маха имеет значение 0.01 и выше. Нелинейные же эффекты характерны при значениях числа Маха 10⁻⁴–10⁻³.

Кавитацию различают акустическую и гидродинамическую. Первая возникает в результате прохождения звуковой волны в расплаве из-за наличия в жидкой фазе зародышей кавитации. Роль таких зародышей в реальных расплавах могут играть частицы примесей, находящихся во взвешенном состоянии. Гидродинамическая кавитация возникает при высоких градиентах давления жидкости из-за высоких скоростей ее течения.

1.3.2 Влияние ультразвука на свойства металлических расплавов

Процесс зарождения пузырька и его развитие в жидкости под действием акустического поля, зависит не только от интенсивности поля, но и от содержания газов в жидкости. При некоторых условиях процесс переноса массы газа из жидкости в пузырьки может меняться на обратный, то есть вместо дегазации жидкость насыщается газом. Это происходит если нарушено динамическое равновесие системы «жидкость – газ».

Жидкий металл, в том числе и алюминий, представляет собой коллоидную систему, содержащую собственные оксиды. Оксиды являются неметаллическими примесями алюминия, вокруг которых концентрируется водород. Следовательно, для системы «расплав алюминия-оксид-алюминия-водород» необходимо рассматривать динамическое равновесие между содержащимся в расплаве водородом и его пузырьками во взаимосвязи с количеством и активностью твердых неметаллических примесей.

Процесс адсорбции усложняется и тем, что в жидком металле нет свободных пузырьков газа, а для их появления необходимо приложить дополнительную энергию извне. Образование таких пузырьков возможно при возникновении в жидком металле кавитации. Количества пузырьков прямо пропорционально образующейся площади поверхности контакта «жидкий расплав-газ».

Авторами [93] рассмотрены процессы расширения и схлопывания пузырьков, наблюдающиеся при кавитации. Они отмечают, что данные процессы стимулируют образование в расплаве ударных волн, приводящих к возмущению

на границе раздела жидкой и газовой фаз. Наиболее эффективным методом создания кавитации является обработка расплава ультразвуковыми колебаниями частотой 20-70 Гц [94, 95]. Поэтому [96-98] была поставлена задача максимального увеличения поверхности контакта «жидкость-газ», путем подбора оптимальных параметров ультразвукового воздействия на расплав.

В промышленности проблему создания большой поверхности раздела фаз решают растеканием расплава в виде тонкой пленки по поверхности твердого тела. При этом кавитационные пузырьки будут схлопываться ассиметрично [99], так как на их образование под действием поля ультразвука влияет твердая поверхность, отражающая ударные волны. В ряде работ [94, 100, 101], описывающих формирование кавитационных пузырьков, допускают, что пузырек сферически симметричен в любой момент своего существования.



Рис.1.9. Графическое представление предлагаемого способа увеличения поверхности раздела фаз [93].

В статье [93] предложена модель взаимодействия пузырьков с границей раздела «жидкость-газ», с учетом асимметричности их схлопывания. Также в работе определены режимы акустического воздействия, обеспечивающие максимальную поверхность раздела фаз. Авторы описывают несколько стадий формирования волн на границе раздела фаз, возникающих в результате ультразвукового воздействия:

- достижение максимального размера радиуса *R_{MAX}* пузырька при его сферически симметричном расширении;

-достижением пузырька своего минимального размера с последующим ассиметричным схлопыванием;
- возникновение ударной волны при схлопывании пузырька в тонком слое жидкости, растекающегося по поверхности твердого тела;

- образование капиллярной волны на границе раздела жидкой и газовой фаз.

На рис. 1.9. представлена схема исследуемого процесса с указанием форм кавитационного пузырька в разные моменты его цикла.

В работе определяли размеры максимального радиуса *R_{MAX}*, достигаемого на первой стадии при расширении кавитационного пузырька, и его форму при достижении минимальных размеров в момент схлопывания.

Для определения максимального радиуса использовалось уравнение Нолтинга-Непайреса [99] с учетом физических свойств жидкости, частоты и амплитуды колебания твердой поверхности.

На основе интегрального уравнения (1.39) с граничным условием (1.40) определялась форма кавитационного пузырька при достижении им минимальных критических размеров в стадии схлопывания. При расчетах за начальный момент времени брали момент достижения им максимального радиуса *R_{MAX}*.

$$\frac{\varphi(r_0)}{2} = \int_{S_A \cup S_B} (E_{r0}(\nabla \varphi, n) - (\nabla E_{r0}, n)\varphi) \,\partial S) \tag{1.39}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{|\nabla \varphi|^2}{2} = \frac{2\sigma K}{\rho} - \frac{p_V}{\rho} \left(\frac{3V}{4\pi R_{MAX}}\right)^{\gamma} , \qquad (1.40)$$

где r_0 , r – векторы координат точек стенки кавитационного пузырька или твёрдой поверхности, м; φ – потенциал скорости движения жидкости на стенке кавитационного пузырька или твёрдой поверхности, м²/с; n – вектор нормали к стенке кавитационного пузырька; $Er_0(r)$ – фундаментальное решение уравнения Лапласа; V – объём кавитационного пузырька, м³; p_V – давление насыщенных паров жидкости, ρ и σ – плотность (кг/м³) и поверхностное натяжение (H/м) жидкости соответственно; K – средняя кривизна стенок кавитационного пузырька, м⁻¹; S_A – стенка кавитационного пузырька, по которой производится интегрирование; S_B – твёрдая поверхность.

На рис. 1.10. представлена динамика формы кавитационного пузырька от его максимального размера до минимального и профиля раздела «жидкость – газ».



Рис.1.10. Эволюция формы несимметрично схлопывающегося кавитационного пузырька с течением времени полученная в [93].

Из рис. 1.10е видно что, при достижении своего минимального размера катитационный пузырек играет роль полусферического излучателя ударной волны. С учетом этого профиль давления ударной волны аппроксимируют вблизи границы раздела «жидкость - газ» записывают в виде

$$p(r,t) = \frac{\omega}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-in\omega t} \int_{S} iG_{r_{0,n}\frac{\omega}{c} + \frac{i\eta n^{2}\omega^{2}}{2\rho c^{3}}}(r) \frac{n\omega}{c} \int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega}} p_{c}(t_{1}) e^{-in\omega t} \partial t_{1} \partial S_{0}, \quad (1.41)$$

где r=(x;y;z) – координаты точки границы раздела жидкость-газ», м; ω – круговая частота колебаний твёрдой поверхности, с⁻¹; t и t_1 – моменты времени, η – вязкость жидкой фазы, Па·с; ρ и c – плотность и скорость звука жидкой фазы соответственно, м/с; $c(t_1)$ – давление в ядре кавитационного пузырька, Па; a – радиус кавитационного пузырька при достижении максимума давления в его ядре; $G_{r_0, n\frac{\omega}{c} + \frac{i\eta n^2 \omega^2}{2\rho c^3}}$ – функция Грина [95] при волновом числе, равном $n\frac{\omega}{c} + \frac{i\eta n^2 \omega^2}{2\rho c^3}$. Профиль давления используют для определения вида капиллярной волны и оценки площади поверхности раздела фаз.

1.4. Межфазные явления и влияние ультразвукового воздействия на эффективность рафинирования жидкого алюминия

Современные наукоёмкие технологии требуют создания материалов особой чистоты. Существующие на сегодняшний день технологии являются трудоемкими и энергозатратными. Поэтому в настоящее время разрабатываются и внедряются в производство новые методы и технологии получения особо чистых материалов. В современной электронике, авиастроении, создании космической техники, где широко используются нанотехнологии, имеется большая потребность в особо чистых металлах, в частности особенно алюминия.

Рафинирование жидкого металла от неметаллических включений состоит в выделении на поверхность расплава мельчайших газовых пузырьков и частиц оксидов, нитридов, сульфидов и других соединений, которые в обычных условиях остаются в расплаве и попадают в слиток.

Эффективность очистки от примесей и газов, содержащихся в жидком металле, во многом зависит от свойств межфазной границы «расплав-газ», так как на этой границе формируются слой, состав которого отличается от объёмного. В этом обогащённом слое могут образоваться твердые растворы и химические соединения элементов примесей между собой и газовой фазой.

Изучению процессов, протекающих на различных межфазных границах (твердое тело-твердое тело, твердое тело-жидкость, твердое тело-газ, жидкостьгаз), посвящены много экспериментальных и теоретических работ [102-107]. Установлены закономерности процессов сегрегации и изменения энергетических характеристик межфазной границы при изотермических и изобарических условиях для идеальных и регулярных растворов в различных классах систем.

Для рафинирования жидкого металла наиболее важными являются процессы, протекающие на границах твердого тела с жидкостью и жидкости с газом. В работах Шебзухова А.А. с соавторами [108-111] теоретически исследованы свойства межфазных границ наноразмерных частиц и сферических газовых сред в жидких металлических расплавах. Получены уравнения для расчета термодинамических характеристик межфазного слоя на различных границах раздела фаз. Определены особенности изменения этих характеристик.

Состав межфазного слоя можно изменить путем воздействия акустическими волнами на расплав металла. Образование кавитационных пузырьков в расплаве увеличивает общую площадь межфазной границы «расплав-газ», а также изменяет состав межфазного слоя и внутри газового пузырька.

В работе [112] проведены эксперименты по использованию ультразвуковых волн для рафинирования расплава алюминия.

Авторы отмечают, что для очистки алюминия используют комбинированные методы рафинирования – адсорбционные и физические. При рафинировании адсорбционным методом в расплав вводят инертные или активные газы, а также твердые вещества, легко разлагающиеся на газообразные продукты. Вследствие низкого давления внутри этих газовых пузырьков концентрируются растворенные в металле водород, азот и другие газы, а на поверхности пузырьков адсорбируются твердые частицы неметаллических включений и растворенные примеси, содержащие в расплаве. После достижения значительных размеров пузырьки рафинирующих веществ, всплывают на поверхность расплавленного металла. Для достаточно полного удаления неметаллических включений из расплава необходимо пропустить через металл большое количество адсорбентов, что не всегда является целесообразным и возможным.

При рафинировании физическим методом, в частности, вакуумированием, требуется дополнительное оборудование и время на обработку металла.

Применение ультразвуковых колебаний для воздействия на ряд технологических процессов при получении и обработке металлов и сплавов теоретически обосновано. достаточно известно И Однако, практическое применение эффекта ультразвуковой дегазации, в настоящее время связано с целым рядом нерешенных проблем и, в первую очередь, - это способ введения колебаний в расплав.

С целью решения этих проблем, в [112] было проведено облучение ультразвуковыми волнами расплав алюминия и установлено уменьшение содержание водорода. Кроме того, ультразвуковая дегазация расплавленного металла сопровождалась захватом неметаллических твёрдых включений кавитационными пузырьками и их всплытием на поверхность расплава.

Авторы отмечают, что применение ультразвуковой дегазации при литье алюминиевых сплавов более чем в восемь раз снижает концентрацию в них водорода.

40

Таким образом, из проведенного литературного обзора следует, что акустическое воздействие на жидкость приводит к интенсификации процессов перемешивания И образованию кавитационных пузырьков. Основными свойствами, физическими определяющими связь между размерами кавитационных пузырьков и параметрами акустических колебаний, являются плотность, вязкость и поверхностное натяжение. Образование кавитационных пузырьков увеличивает площадь межфазной поверхности, что повышает вклад межфазных явлений в перераспределение примесей на границе раздела «расплав газовая фаза». В связи с этим исследование процесса образования кавитационных пузырьков и изменение состава на границе «расплав-газовая фаза» является актуальным. Это может найти практическое применение в технологических процессах очистки металлов.

Глава 2. Методы формирования и исследования кавитационных пузырьков в расплаве алюминия

2.1. Методы акустического воздействия на расплав алюминия

В существующих методах получения особо чистого алюминия степень угара металла очень велика из-за интенсивного перемешивания металла с добавками адсорбента. Эти методы являются трудоемкими и малопродуктивными, а также требуют больших энергозатрат.

Физико-химические свойства алюминия определяют широкое его применение в промышленности. Чистота алюминия сказывается на его теплопроводности, электропроводности, пластичности, отражательной способности и химической стойкости. Особо чистый алюминий используется в современных технологических процессах изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем в нано- и микроэлектронике, а также для соединений получения полупроводниковых на основе алюминия ЛЛЯ оптоэлектроники. Поэтому важна разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов получения алюминия особой чистоты с применением современных фундаментальных исследований [1, 2, 113, 114].

Известны способы рафинирования алюминия и его сплавов и получения алюминия особой чистоты [115, 116], заключающиеся в механическом перемешивании расплава с солевыми флюсами. В частности, в способе [116] алюминий перемешивают с флюсом из фтористых и/или хлористых солей в количестве 0.1-0.3% от массы алюминия при 950 – 1070 К с числом оборотов мешалки 400-800 об/мин. Затем вводят в алюминий борсодержащие соединения или лигатуру в количестве в 1.5-3 раза превышающем необходимое по стехиометрии при 950-1070 К и перемешивании с угловой скоростью 400-800 об/мин, а фракционную кристаллизацию проводят на охлаждаемом теле, вращающемся с угловой скоростью 500-2000 об/мин.

Весьма перспективный способ обработки расплава алюминия заключается в использовании звуковых и ультразвуковых колебаний [117, 118]. В данном случае

42

механизмы акустического воздействия тесно связаны с кавитационным разрушением, стимулированной диффузией и перемешиванием в расплаве. При внедрении адсорбентов с помощью звуковых колебаний в жидкой фазе создаются микро- и наноразмерные частицы и кавитационные пузырьки. В жидкой металлической фазе происходит транспортировка примеси из объема на межфазную границу с последующим образованием легко удаляемых комплексов соединений.

Исходя из сказанного, приходим к выводу о практической актуальности изучения вопросов, связанных с физикой кавитационных пузырьков в расплаве алюминия и разработке эффективных методов их формирования и исследования.

2.2. Описание экспериментальной установки

Для исследования влияния акустических колебаний на расплав алюминия создана экспериментальная установка, позволяющая облучать жидкий алюминий акустическими волнами при различных температурах и временах воздействия [119, 120].

Созданная экспериментальная установка состоит из следующих основных частей: 1) ультразвуковой генератор (УЗГ2-0.4/22); 2) система для нагрева и регулировки температуры расплава; 3) универсальный вольтметр В7-21; 4) термопара «хромель-алюмель». Схематическое изображение и внешний вид установки представлены на рис.2.1 и 2.2. Выходная мощность генератора 0.4 кВт, диапазон рабочих частот составляет 1-22 кГц. Печь представляет собой камеру, нагрев которой обеспечивается нихромовой спиралью сечением ~ 1 мм². Охлаждение осуществляется естественной вентиляцией. В печь помещается графитовый тигель в форме стакана в форму усеченного конуса, высота которого составляет 80 мм, а дно имеет диаметр 45 мм. Стенки стакана относительно дна выточены под небольшим углом так, что внутренняя поверхность имеет форму усеченного конуса. Это сделано для того, чтобы образцы после кристаллизации можно было легко извлекать из тигля.



Рис.2.1. Блок-схема экспериментальной установки.



Рис.2.2. Внешний вид экспериментальной установки для акустического воздействия на расплав алюминия.

Излучателем, производящим акустическое воздействие на расплав, служит графитовый стержень. В качестве материала для тигля и стержня был выбран графит (марка ГЗЛ), так как он практически не смачивается расплавом алюминия

в широком температурном интервале. Контроль и измерение температуры производился с точностью 2 град.

На рис.2.3. показана печь, представляющая собой камеру 1, нагрев которой обеспечивается нихромовой спиралью 3. Диаметр спирали нагревателя составляет 1 мм². Корпус печи изнутри изолирован асбестом 2, для тепловой изоляции от окружающей среды. В печь помещается тигель 4 - графитовый цилиндрический стакан, высота которого составляет 80 мм, а дно имеет диаметр 45 мм. Излучателем, производящим акустическое воздействие, на расплав служит графитовый стержень 6, изготовленный в виде стержня. Материалом, для изготовления тигля и стержня, был выбран графит (марка ГЗЛ), так как он не смачивается алюминием. К термопаре 7 подсоединяется вольтметр для контроля температуры внутри печи в ходе эксперимента.



Рис.2.3. Схема печи и погруженного в него тигля с расплавом:

1 – металлический корпус; 2 – теплоизоляция (асбест);

3 – нихромовая спираль; 4 – графитовый тигель; 5 – расплав алюминия;

6 – графитовый излучатель; 7 – термопара хромель-алюмель.

2.3. Методика проведения эксперимента

Для проведения исследования был использован алюминий марки 4N6 (99.996 ат.% Al). Алюминий без добавления солевого флюса нагревался до температуры 970-1070 К. После этого в расплав погружался излучатель, и

генерировались колебания. Воздействию расплав подвергался в течение 3-10 мин при мощности 400 Вт и частотах 1, 5, 10, 15 и 20 кГц [113]. Воздействие производилось в верхней части расплава, т.е. излучатель не проходил по всему объему расплава. Это позволило определять расстояние, на которое распространяется влияние акустических волн.

Из полученных образцов были взяты пробы, которые для дальнейших исследований подверглись шлифовке и полировке на плоскошлифовальном станке абразивами на основе оксида алюминия и окислов редкоземельных элементов с дальнейшим травлением в плавиковой кислоте HF в течение 2-3 мин.

При получении образцов с добавлением адсорбента на дно тигля загружалась соль КСІ (марка ЧДА) в количестве 2-х % от массы алюминия, затем сверху выкладывался исследуемый алюминий. Так как температура плавления алюминия меньше, чем температура плавления КСІ, которая составляет 1049 К, температура эксперимента доводилась до 1050-1070 К. Расплав также подвергался акустическому воздействию при частотах 1, 5, 10, 15, 20 кГц, время воздействия 3-10 мин. При этой серии экспериментов излучатель полностью проходил весь объем расплава. Экспериментальные образцы также обрабатывались путем шлифовки и полировки. В дальнейшем образцы подвергались травлению в течение 30 минут в травителе следующего состава: ортофосфорная кислота и дистиллированная вода в соотношении 1:10.

После выведения излучателя из расплава для дальнейших исследований с него снималась корка, образующаяся на его горизонтальной поверхности. Кроме того, были получены образцы без добавления соли и воздействия колебаний, но расплавленные при температуре 970 К.

Для наглядного представления внешнего вида кавитационных пузырьков нами были проведены предварительные эксперименты на прозрачных модельных жидкостях (силикатное масло и растительное масло), разность плотностей которых соответствует разности плотностей алюминия и перемешивающихся в нем солей.

46

На рис.2.4 представлена микрофотография структуры модельной жидкости с кавитационными пузырьками смеси силиконового и растительного масел. На выносном рисунке показан вид отдельного кавитационного пузырька.



Рис.2.4. Микрофотография пузырьков, образующихся после акустического воздействия на жидкость.

В рамках данной работы был разработан способ сепарации жидкостей в скрещенных магнитном и электрическом полях и получен патент на изобретение [121]. Способ был использован для очистки ряда органических жидкостей с ионной проводимостью [122-125] и может быть применен для сепарации жидких металлов.

2.4. Приборы для исследования морфологии поверхности и состава образцов

Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами атомно-силовой микроскопии (ACM), сканирующей электронной микроскопии (CЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (MPCA). Исследование образцов методом электронной микроскопии осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570. Элементный анализ выделенных участков образца производили с помощью системы микрозондового

анализа Bruker Quantax 200 (количественный анализ от В до U). Внешний вид электронного микроскопа и анализатора представлены на рис.2.5 и 2.6.



Рис.2.5. Внешний вид электронного микроскопа Hitachi S-570.



Рис.2.6. Внешний вид приставки к микроскопу для элементного микрозондового анализа Bruker Quantax 200.



(a)



Energy,ev

(б)





Рис.2.7. Спектральные характеристики выделенных участков образцов алюминия: (а) без акустического воздействия; (б) с акустическим воздействием; (в) с акустическим воздействием и добавлением солевого флюса; (г) корка шлака.

Для проведения элементного анализа микрообъемов поверхности образцов проводилась калибровка спектрометра. В качестве примера на рис.2.7 представлены спектральные характеристики отдельных участков трех образцов алюминия: (а) – без акустического воздействия; (б) – с акустическим воздействием; (в) – с акустическим воздействием и добавлением солевого флюса, а также (г) – корка шлака.

Из спектров на рис.2.7,а-в видно, что основными элементами, наблюдающимися на энергетических зависимостях в образцах алюминия, являются алюминий и кислород. На спектральной характеристике, снятой с корки (шлака), присутствует большой пик кислорода и несколько маленьких пиков, которые соответствуют элементам Na, K, Mg, Ti, Ca (рис. 2.7. г).

На электронном микроскопе съемка морфологии поверхности проводилась в режиме фазового контраста (режим обратно отраженных электронов – ОЭ). Разрешение данного метода по среднему атомному номеру на используемых установках было не хуже 0.1. Для анализа морфологии образцов использовался режим рельефа (режим вторичных электронов). Также для наглядной

50

демонстрации изменения состава по исследуемой области применялся режим картирования по атомному номеру. Для каждого образца производилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы.

Количественный фундаментальных анализ производился методом параметров. Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической таблице, а также от чувствительности приставки и колеблется от 0.5 масс. % для легких элементов до 0.3 масс. % для тяжелых. MPCA Обнаружение меньших количеств элементов методом является ненадежным. Стандартное время накопления спектра составляло 60 с. Для определения малых количеств элементов время накопления увеличивалось до 300 с. Диаметр пучка электронного микроскопа составлял примерно 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).



Рис.2.8. Сканирующий зондовый микроскоп фирмы НТ МДТ.

Для изучения морфологии поверхности и получения 2D- и 3D-изображений исследованных образцов использовали сканирующий зондовый микроскоп фирмы HT MДТ (рис.2.8), а также металлографические оптические микроскопы.

2.5. Расчет параметров кавитации при акустическом воздействии на расплав алюминия

Для контроля процесса воздействия акустических колебаний на расплав алюминия проведены расчеты параметров кавитации.

В процессе облучения расплавов звуковыми волнами интенсивностью излучения $(8-10)\cdot 10^3$ Вт/м² в расплаве возникают пузырьки – зародыши кавитации [91]. Их количество и размеры зависят от частоты и амплитуды воздействия звуковых колебаний. Число пузырьков также увеличивается с ростом содержания в расплаве или с введением в расплав мелких твердых частиц – адсорбентов. Пузырьки, находящиеся в расплаве, пульсируют с частотой звуковых колебаний, расширяются и затем захлопываются. При захлопывании возникают ударные волны, давления в которых могут достигать 10^5 МПа. Появляющиеся в кавитационной области микро- и макропотоки перемешивают расплав [92].

В связи со сказанным при использовании звуковых колебаний для изменения свойств расплава, в частности, для рафинирования жидкости, важной задачей является правильный выбор параметров акустических колебаний. В зависимости от поверхностного натяжения, вязкости и плотности испытуемой жидкости эти параметры меняются.

В настоящей диссертационной работе определяется взаимосвязь между параметрами акустических колебаний и характеристиками кавитационных пузырьков, образующихся в жидком алюминии. Основными эффектами, возникающими в расплаве при акустическом воздействии, являются образование кавитационных пузырьков и возникновение акустических микро- и макропотоков. Подобные явления наблюдаются при акустическом воздействии на расплав алюминия частотой 1-22 кГц [113]. Эти явления носят нелинейный характер и сопровождаются возникновением разрывов в сплошной жидкой среде и переносом массы вещества. Степень проявления нелинейности эффектов в данной среде при определенных внешних условиях (давлении, температуре и т. д.) определяется акустическим числом Маха [92]:

$$M = \frac{V}{c} = \frac{2\pi f A}{c},\tag{2.1}$$

где V и c – скорости потока и звука соответственно, f и A – частота и амплитуда акустических колебаний соответственно. Скорость звука в жидком алюминии составляет 5200 м/с.

Нелинейные эффекты возникают при значениях числа Маха 0.5·10⁻⁴-2.2·10⁻⁴. Если на частоте 5 кГц амплитуда колебаний составляет ~8 мкм, то этого достаточно, чтобы в расплаве алюминия возникли микропотоки, а на частоте 22 кГц – развитая кавитация [126]. Это графически показано на рис.2.9.



Рис.2.9. Зависимость числа Маха от амплитуды и частоты колебаний: 1 – 1 кГц, 2 – 5 кГц, 3 – 10 кГц, 4 – 15 кГц, 5 – 22 кГц.

Максимальный радиус R_p , соответствующий резонансной частоте, определяется с помощью формулы Миннерта [118]:

$$f_p = \frac{1}{2\pi R_p} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho}} \left(P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_p} \right), \qquad (2.2)$$

где $\gamma = C_p / C_V$ – соотношение удельных теплоемкостей для газа и пара в пузырьке (показатель адиабаты), ρ и σ – плотность и поверхностное натяжение

жидкости, P_{∞} - статическое давление в жидкости, Па. Расчеты по формуле (2.2) приведены на рис.2.10.



Рис.2.10. Связь между резонансной частотой акустических волн и размером кавитационных пузырьков в жидком алюминии.

Появление акустической кавитации тесно связано с наличием в жидкостях и расплавах зародышей кавитации – микроскопических газовых пузырьков. Реальные жидкости и расплавы содержат нерастворимые примеси, которые могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Зародышами или ядрами кавитации могут служить нерастворенные пузырьки газа, находящиеся во возвещенном состоянии.

Для контроля процесса акустического воздействия на расплав алюминия проведены расчеты параметров кавитации по следующим уравнениям:

а) радиус *R*(*T*) определяется путём непосредственного численного интегрирования уравнения Нолтинга-Непайреса при заданной амплитуде звукового давления;

б) для определения R_{MAX} используется обобщение линейной теории Миннерта [128] на случай вязких жидкостей, согласно которой R_{MAX} связан с

резонансной частотой колебаний первичного акустического воздействия следующим соотношением:

$$f = \frac{1}{2\pi R_{MAX}} \sqrt{\frac{1}{\rho} \left[3\gamma \left(\frac{2\sigma}{R_{MAX}} + p_0 \right) - \frac{2\sigma}{R_{MAX}} - \frac{8\eta^2}{\rho R_{MAX}^2} \right]},$$
 (2.3)

где ρ – плотность жидкости, кг/м³, γ – показатель адиабаты для воздуха, σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м, p_0 – статическое давление в жидкости, Па, η – динамическая вязкость жидкости, Па·с.

Численное решение полученного уравнения (2.2) относительно *R_{MAX}* позволяет определить максимальный средний радиус пузырька, достигаемый при его вырождении в долгоживущий.

В наших расчетах были учтены температурные зависимости физических величин *ρ*, *σ* и *η* для жидкого алюминия особой чистоты 99.996% Al, которые получались путем аппроксимаций зависимостей экспериментально полученных табличных данных из литературы.

Зависимость поверхностного натяжения алюминия в области температур 933–1217 °К имеет прямолинейный характер и может быть выражена уравнением

$$\sigma(T) = 865 - 0.16 \cdot (T - 933) (H/M).$$

Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [129]. Температурная зависимость плотности алюминия описывается уравнением

$$\rho(T) = 2.370 - 0.28 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 933) \quad (\Gamma/cm^3),$$

что согласуется с данными работ [130-133], а температурная зависимость динамической вязкости имеет вид:

$$\eta(T) = -0.002 \ln(T) + 0.0152 \ (\Pi a \cdot c).$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (2.3) получаем формулу для численного расчета влияния температуры на взаимосвязь между резонансной частотой акустических волн и максимальным радиусом кавитационных пузырьков в жидком алюминии:

$$f = \frac{1}{2\pi R_{MAX}} \sqrt{\frac{1}{2370 - 0.28 \cdot (T - 933)}} \times \sqrt{\left[\frac{3\gamma \left(\frac{2(865 - 0.16 \cdot (T - 933))}{R_{MAX}} + p_0 \right) - \frac{2(865 - 0.16 \cdot (T - 933))}{R_{MAX}} - \frac{8 \cdot (-0.002 \ln(T) + 0.0152)^2}{2370 - 0.28 \cdot (T - 933) R_{MAX}^2} \right]}$$

Результаты расчета представлены на рис.2.11. Как видно из рисунка с увеличением частоты звуковых колебаний уменьшается радиус пузырьков, а с изменением температуры радиус почти не меняется.



Рис.2.11. Влияние частоты акустического воздействия на максимальный размер кавитационных пузырьков в жидком алюминии при различных температурах.

В момент резонанса температура в пузырьке достигнет больших значений (1273 К и выше) [91]. Для ориентировочной оценки температуры внутри газового кавитационного пузырька в любой стадии его сжатия при адиабатических условиях используют уравнение Нолтинга–Непайраса в преобразованном виде:

$$T(R) = T_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma - 1},$$
(2.4)

где T_0 и R_0 – начальные температура и радиус пузырька, $\gamma = 4/3$. На рис.2.12 представлена зависимость T(R) для жидкого алюминия полагая, что $T_0 = 950$ К и $R_0 = 3 \cdot 10^{-7}$ м. Значение R_0 было взято из расчетных данных [134].



Рис.2.12. Зависимость температуры кавитационных пузырьков в алюминии от их размера в процессе образования.

Как видно из рисунка, температура в кавитационном пузырьке повышается линейно с уменьшением его радиуса. Таким образом, проведены расчеты параметров кавитационного пузырька в жидком алюминии, характеризующие основные его свойства. Получены зависимости числа Маха от амплитуды для частот, использованных в экспериментах, установлены зависимости радиуса кавитационного пузырька от частоты акустического излучения и температуры эксперимента, оценено увеличение температуры внутри кавитационного пузырька с изменением его радиуса.

Выводы из главы 2

- Создана экспериментальная установка, позволяющая воздействовать акустическими волнами на жидкие металлические расплавы частотами 1-22 кГц при температурах до 1200 К.
- 2. Разработаны методики проведения эксперимента и подготовки образцов.
- 3. Рассчитаны следующие параметры акустического поля при воздействии на расплав алюминия: число Маха, зависимость максимального радиуса от резонансной частоты с учетом плотности, вязкости и поверхностного натяжения, зависимость температуры кавитационных пузырьков от размера в процессе их образования.

Глава 3. Исследование влияния акустических волн на расплав алюминия и расчет характеристик межфазной границы «расплав – газ»

3.1. Растворение и перемешивание примеси в алюминиевом расплаве под действием акустических волн

При рафинировании в металлический расплав вводятся адсорбенты, которые способствуют образованию шлака и очищению металла от примесей. При механическом перемешивании с помощью мешалок эти адсорбенты, как правило, неравномерно перемешиваются с очищаемым расплавом, что снижает эффективность процесс рафинирования [113]. Поэтому в настоящей диссертационной работе предложено перемешивание адсорбента с металлическим расплавом путем акустического воздействия на расплав.



Рис.3.1. Изображения поверхности образцов алюминия: (a) – без акустического воздействия и добавления солевого флюса; (б) – с акустическим воздействием (частота *f* = 5 кГц) и с добавлением солевого флюса.

На рис.3.1а,б представлены микрофотографии поверхности образцов алюминия полученные без акустического воздействия и добавления солевого флюса (а) и при акустическом воздействием частотой f = 5 кГц и с добавлением

солевого флюса (б). При акустическом воздействии в расплаве образуются кавитационные пузырьки, которые при кристаллизации превращаются в мелкие частицы или полости с повышенным содержанием примесей. Причем разброс этих образований по размерам незначительный.

Детальные измерения состава всех образцов показали, что более темные участки содержат значительную долю различной примеси (общее содержание до 30 масс. %), в то время как более светлые участки практически соответствуют алюминию. Для образца на рис.3.1а доля алюминия на различных участках не превышала 84 масс. %. Акустические воздействие вместе с добавлением солевого флюса заметно повышает долю чистого алюминия выше 90 масс.% на светлых участках. В процессе эксперимента на графитовом излучателе образуется корка. Содержание алюминия в ней значительно меньше, чем в основных образцах (около 50 масс.%), однако наблюдается более разнообразный состав других элементов, таких как кислород, хлор, калий, магний, кальций и кремний. На корке наблюдаются наплывы, образуются характерные которые В результате акустического течения расплава вблизи поверхности излучателя.

Чтобы выявить в данном случае роль акустического поля, будем считать, что предельное измельчение и перемешивание адсорбента в определенном смысле аналогично испарению вещества, которое характеризуется определенным значением теплоты процесса *L*. Запишем уравнение Клапейрона–Клаузиуса в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\,\Delta V},\tag{3.1}$$

где p и T – давление и температура, которые устанавливаются в результате действия акустических колебаний, ΔV – изменение объема, занимаемого адсорбентом при измельчении и перемешивании. Чтобы проинтегрировать уравнение (3.1), необходимо знать уравнение состояния. Запишем это уравнение в виде

$$\Delta V = \frac{RT}{p} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k p^k \right), \tag{3.2}$$

где R – газовая постоянная, a_k – коэффициенты, связанные с вириальными коэффициентами. При записи (3.2) предполагалось, что объем ΔV равен приблизительно объему расплава, по которому распределяется измельченный адсорбент. Поскольку коэффициенты a_k зависят от температуры, то уравнение (3.1) с учетом (3.2) не может быть проинтегрировано в аналитическом виде. При малых давлениях в (3.2) можно ограничиться одним членом суммы:

$$\Delta V = \frac{RT}{p} (1 + a_1 p). \tag{3.3}$$

Считая, что a_1 слабо зависит от температуры, в результате подстановки (3.3) в (3.1) и последующего интегрирования при условии $p(T_0) = p_0$, находим

$$p = p_0 \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + a_1 p_0 + W(z)\right],$$

$$z = a_1 p_0 \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + a_1 p_0\right],$$
(3.4)

где p_0 и T_0 – начальные давление и температура расплава, W(z) – функция Ламберта, являющаяся решением трансцендентного уравнения $W(z) \exp[W(z)] - z = 0$ [135]. При $a_1 \rightarrow 0$ с учетом свойства W(0) = 0 из (3.4) получается хорошо известное из литературы выражение [136, с.67].

Давление p создается за счет акустического воздействия и способствует измельчению частиц адсорбента. Частица адсорбента может полностью раствориться, если локальное давление, развиваемое акустическими колебаниями, будет равно избыточному давлению $4\sigma/d$, где σ – межфазное натяжение на границе раздела «расплав-частица адсорбента», d – диаметр частицы. Отсюда получаем формулу для наибольшего диаметра частицы, которая полностью растворяется при заданной интенсивности колебаний:

$$d = \frac{4\sigma}{p_0} \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - a_1 p_0 - W(z)\right].$$
 (3.5)

Несмотря на сделанные модельные предположения, формула (3.5) правильно описывает зависимость диаметра частиц адсорбента в расплаве от

физических параметров: при уменьшении теплоты L, а также при увеличении температуры T и давления p_0 , диаметр частицы уменьшается.

3.2. Параметры диффузии примеси в расплаве алюминия

В работе [137] рассматривалось влияние ультразвука на жидкую гетерогенную систему. Авторы отмечают, что такое воздействие оказывает влияние на процесс переноса вещества, как в объеме жидкости, так и в диффузионном слое. При этом диффузионные процессы зависят от параметров звукового поля и самой жидкости. Распространение акустических волн в жидкости всегда сопровождается конвективным движением среды, акустическим ветром, аналогичным принудительной конвекции жидкости, создаваемой при протекании раствора. Установившееся диффузионное равновесие, следовательно, может быть изменено с помощью перемешивания раствора или его озвучивания. В результате этого толщина пограничного диффузионного слоя δ уменьшается, а скорость транспортировки вещества (равная $\beta_c = D_l / \delta$, где D_l – коэффициент диффузии в жидкости) через этот слой увеличивается.

Коэффициенты диффузии в жидком расплаве и в газовой среде внутри кавитационных пузырьков отличаются. В процессе воздействия звуковых колебаний на жидкость, образующиеся кавитационные пузырьки периодически расширяются и сжимаются с частотой колебания излучателя. В процессе расширения происходит коагуляция пузырьков, в результате чего они увеличиваются в размере, а при сжатии они диспергируются и схлопываются. При этом диффузионные процессы в газах внутри пузырька, и в жидкости интенсифицируются [98, 138].

Для определения коэффициента диффузии в газовой фазе авторы [138] рассматривают модель, основанную на результатах эмпирических наблюдений. Согласно этой модели, при акустических воздействиях на жидкость вблизи поверхности раздела «жидкость - газ» возникают микропотоки, стимулирующие процесс диффузии. Сам процесс диффузии можно описать усредненным уравнением диффузии

$$(u+w,\nabla)C\rangle = D\Delta\langle C\rangle,$$
 (3.6)

где D – реальный коэффициент диффузии газового компонента в жидкости, м²/с; u – вектор скорости стационарного потока жидкости в точке наблюдения, м/с; w – вектор колебательной скорости, вызванной акустическим воздействием, в точке наблюдения; $\langle \rangle$ – знак усреднения по объему микропотока в окрестности точки наблюдения. Усредняя уравнение диффузии (3.6) по объему получается уравнение:

$$(u,\nabla)\langle C\rangle = D\Delta\langle C\rangle - \langle (w,\nabla)C\rangle.$$
 (3.7)

При решении уравнения (3.7) получили, что коэффициент диффузии изменяется не более чем на 0.01%. Результаты проведенных расчетов позволили авторам [138] сделать вывод, что наложение на жидкость, слабо влияет на коэффициент диффузии в газовой фазе, так как скорости возникающие при этом микропотоки слишком малы.

В работе [98] группа тех же авторов отметила несколько условий, стимулирующих диффузионные процессы при ультразвуковом воздействии на жидкий металл:

 – формирование капиллярных волн на границе раздела жидкой и газовой фаз;

наличие межфазной границы на пути примеси из жидкой фазы в газовую среду;

– установление в жидкой и газовых фазах конечного градиента концентрации примеси.

Рассмотрение частного случая феноменологической модели, описанной авторами, дает возможность определить зависимость эквивалентного коэффициента диффузии в жидкой фазе от параметров воздействия ультразвука. Для решения данной задачи авторы принимают некоторые допущения:

– диффузия внутри пузырька протекает мгновенно, то есть наблюдается резкое повышение концентрации примеси (скорость диффузии в газах высокая);

 – жидкая фаза является абсорбентом и принимается линейно – вязкой, то есть ньютоновской;

 процессы коалисценции и дробления пузырьков определяют их количество в жидкой фазе.

Подмодель основана на усредненных уравнениях диффузии поглощаемого газа в жидкой фазе с учетом наличия кавитационных пузырьков, представленных в работах [139-142]. Усредненное уравнение диффузии аналогично уравнениям (3.6), (3.7) и содержит эквивалентный (усредненный) коэффициент диффузии. Поскольку объемное содержание пузырьков зависит от времени *t* (из-за расширения и схлопывания пузырьков), эквивалентный коэффициент диффузии усредняется не только по объему, но и за период колебаний *T* и определяется следующим образом [98]:

$$D = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \frac{D_0}{1 - K} dt, \qquad (3.8)$$

где K – объемное содержание пузырьков (индекс кавитации). Индекс кавитации определяется как отношение объема всех кавитационных пузырьков при их наибольшем расширении ΔV к общему объему V кавитируемой области, т.е. $K = \Delta V/V$ [143].

По уравнению (3.8) нами проведены расчеты временной зависимости усредненного коэффициента диффузии примеси водорода и магния в расплаве алюминия при различных частотах f и индексах кавитации K [144]. При этом расплав алюминия принимается нами приближенно линейно-вязким. Коэффициент диффузии водорода в расплаве алюминия нами принят равным $1 \cdot 10^{-3}$ см²/с, а для магния – 7,54 $\cdot 10^{-5}$ см²/с [145]. Результаты расчетов представлены на рисунках 3.1-3.8.

На рис.3.2-3.4 представлены временные зависимости усредненного коэффициента диффузии водорода в алюминии при различных значениях индекса кавитации *К* и различных частотах акустического воздействия на расплав.



Рис.3.2. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии водорода в расплаве алюминия при *К*=0.1 и различных частотах 1 – 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 –15 кГц; 5 – 20 кГц.



Рис.3.3. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии водорода в расплаве алюминия при *К*=0.2 и различных частотах 1 – 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 –15 кГц; 5 – 20 кГц.



Рис.3.4. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии водорода в расплаве алюминия при *К*=0.3 и различных частотах 1 – 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 –15 кГц; 5 – 20 кГц.

На рис.3.5-3.7 представлены аналогичные зависимости для примеси магния, при этом принимается, что в газовой среде кавитационных пузырьков присутствуют пары магния.



Рис.3.5. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии магния в расплаве алюминия при *К*=0.1 и различных частотах (1 – 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 –15 кГц; 5 – 20 кГц).



Рис.3.6. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии магния в расплаве алюминия при *К*=0.2 и различных частотах

 $(1 - 1 \ \kappa\Gamma \mu; 2 - 5 \ \kappa\Gamma \mu; 3 - 10 \ \kappa\Gamma \mu; 4 - 15 \ \kappa\Gamma \mu; 5 - 20 \ \kappa\Gamma \mu).$



Рис.3.7. Временная зависимость усредненного коэффициента диффузии магния в расплаве алюминия при *К*=0.3 и различных частотах

 $(1 - 1 \text{ k}\Gamma \text{m}; 2 - 5 \text{ k}\Gamma \text{m}; 3 - 10 \text{ k}\Gamma \text{m}; 4 - 15 \text{ k}\Gamma \text{m}; 5 - 20 \text{ k}\Gamma \text{m}).$

Как видно из расчетов, эквивалентный (усредненный) коэффициент диффузии водорода возрастает на частотах 10–20 кГц и принимает максимальное значение на частоте колебания 20 кГц при индексе кавитации равном 0.3. Аналогичные расчеты для магния показывают, что этот параметр также возрастает линейно с уменьшением периода колебания и соответственно с увеличением частоты. Возрастание эквивалентного (усредненного) коэффициента для магния наблюдается только на частотах 15 и 20 кГц (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Отношение эквивалентного коэффициента диффузии при различных частотах к коэффициенту диффузии без акустического воздействия.

Примеси	Отношение эквивалентных коэффициентов диффузии		
в А1	10, кГц	15 кГц	20 кГц
Водород	1.43	2.2	2.9
Магний	_	1,1	1.43

Для наглядности построены трехмерные изображения временных зависимостей усредненного коэффициента диффузии водорода (рис.3.8) и магния (рис.3.9) в жидком алюминии от периода звуковых колебаний и индекса кавитации.



Рис.3.8. Зависимость усредненного коэффициента диффузии водорода в расплаве алюминия от индекса кавитации и времени одного периода колебаний при различных частотах

 $(1 - 1 \ \kappa \Gamma \mu; 2 - 5 \ \kappa \Gamma \mu; 3 - 10 \ \kappa \Gamma \mu; 4 - 15 \ \kappa \Gamma \mu; 5 - 20 \ \kappa \Gamma \mu).$



Рис.3.9. Зависимость усредненного коэффициента диффузии магния в расплаве алюминия от индекса кавитации и времени одного периода колебаний при частотах

 $(1 - 1 \text{ k}\Gamma \text{m}; 2 - 5 \text{ k}\Gamma \text{m}; 3 - 10 \text{ k}\Gamma \text{m}; 4 - 15 \text{ k}\Gamma \text{m}; 5 - 20 \text{ k}\Gamma \text{m}).$

Расстояние между кавитационными пузырьками будет меняться с изменением частоты колебания акустических волн. В зависимости от расстояний между кавитационными пузырьками будет изменяться и время, за которое перемещается частица примеси к межфазной границе. На рис. 3.10 показано схематическое изображение концентрационного профиля элемента примеси в алюминии между двумя соседними кавитационными пузырьками.



Рис.3.10. Схематическое изображение концентрационного профиля элемента примеси в алюминии между двумя соседними кавитационными пузырьками.

Можно ожидать, что перемещение примесей в процессе диффузии будет протекать от середины расстояния между двумя соседними пузырьками в противоположные стороны к межфазной границе «расплав-парогазовая смесь».

Был проведен расчет времени необходимого для переноса атомов примеси от среднего расстояния между двумя пузырьками к межфазной границе. Расчеты проводились для примесей водорода и магния. На рис. 3.11 представлены зависимости времени диффундирования примеси водорода и магния из раствора алюминия к межфазной границе от среднего расстояния между пузырьками, рассчитанные по соотношению $t(L) = L^2/D$.



Рис.3.11. Зависимость времени протекания диффузионного процесса от расстояния между соседними кавитационными пузырьками для примесей: 1 – водород; 2 – магний.

Как видно из рисунка, время, затрачиваемое на диффузию примесей водорода и магния к межфазной границе, составляет от 0.01 до 0.03 с. Этого времени достаточно для сегрегации примеси на поверхность пузырька после прекращения акустического воздействия.

3.3. Экспериментальные результаты исследований влияния акустических волн на расплав алюминия

Используя экспериментальные установки и методики, представленные в главе 2, изучены особенности образования кавитационных пузырьков, частиц примесей и шлаков при облучении жидкого алюминия акустическими волнами различных частот [146, 147]. Для исследования распределения пузырьков и примесей по глубине облучаемой жидкости из затвердевшего образца вырезали пластины параллельно вертикальной оси (рис.3.12).



Рис.3.12. Внешний вид образца и полученной пластины для исследования

Образцы шлифовали, поверхностных полировали И ДЛЯ снятия деформаций травили химическими реактивами по методике, представленной в главе 2. Полученные таким образом поверхности, исследовались сканирующим электронным И атомно-силовым микроскопами, а также проводился рентгеноспектральный анализ состава в отдельных участках и точках образцов.

Каждый ИЗ образцов был рассмотрен отдельно при различных увеличениях на сканирующем электронном микроскопе, получены спектральные характеристики c помощью приставки микрозондового анализа Bruker Quantax 200 и рассчитаны массовые проценты обнаруженных элементов. РЭМизображения исследованных поверхностей представлены ниже.



1) Исходная поверхность алюминия без акустического воздействия

Рис. 3.13. Участки (а) и точки (б) на поверхности шлифа алюминия без акустического воздействия.

При исследовании образца были выделены несколько участков (рис. 3.13а) для набора статистики, а также несколько точек (рис.3.13б) в различных областях и имеющих разные цвета. Массовые проценты содержания обнаруженных элементов в образце представлены в таблице 3.2. В таблице использованы обозначения: 3-1-1 P1, 3-1-1 P2, 3-1-1 P3, 3-1-1 P4 соответствуют выделенным точкам, а 4 SQ1, 4 SQ2, 4 SQ3 участкам.

Из таблицы 3.2 видно, что содержание алюминия в образце в среднем составляет 85-87 масс. %. Наличие небольшого количества аргона в среднем до 1% объясняется тем, что перед исследованием поверхность алюминия подвергалась очистке путем бомбардировки ионами аргоном в вакууме ~ 10^{-1} Па. Также в двух точках присутствует кальций *Ca*.
Spectrum	0	Al	Ar	Ca
3-1-1 P1	18.613	80.403	_	1.032
3-1-1 P2	9.901	89.234	0.857	—
3-1-1 P3	14.166	84.922	0.611	0.322
3-1-1 P4	11.251	87.948	0.853	_
4 SQ1	14.333	84.955	0.7	_
4 SQ2	15.466	84.847	0.844	_
4 SQ3	13.843	85.498	0.657	_

Таблица 3.2. Состав алюминия без акустической обработки в масс.%.

2) Поверхность алюминия с акустическим воздействием





Рис.3.14. Участки и точки на поверхности алюминия после акустического воздействия частотой 15 кГц.

При исследовании образца с акустическим воздействием также выделялось несколько областей и отдельные точки. Из таблицы 3.3. видно, что содержание алюминия немного возросло, примерно до 90 масс. % в среднем по выделенным площадям (рис.3.14а). В этих областях также в спектре появляются пики кремния и кальция. Можно предположить, что различие содержания алюминия в исследованных разных точках участках возникает из-за образования оксида алюминия на поверхности образца.

Spectrum	0	Al	Ar	Si	Ca
1 SQ1	8.037	89.716	1.514	0.162	0.569
1 SQ2	5.895	92.348	1.241	0.242	0.272
1 SQ3	7.317	90.063	1.979	0.284	0.355
1-2(1SQ2) SQ1	6.761	91.617	1,621		—
1-2(1SQ2) P1	12.094	86.999	0.905	_	_
1-2(1SQ2) P2	5.791	92.047	1.72	_	0.44

Таблица 3.3. Состав алюминия после акустической обработки в масс. %.

3) Поверхность алюминия с добавкой флюса и после акустического воздействия



Рис.3.15. Участки и точки на поверхности шлифа алюминия с добавкой флюса и акустического воздействия 5 кГц.

В образце алюминия с добавлением солевого флюса и с акустическим воздействием, выделенным участкам (рис. 3.15а) наблюдается снижение

процентного содержания алюминия на поверхности в среднем до 87.8 масс. % (таблица 3.4). Это также можно объяснить образованием на поверхности образца оксидной пленки и присутствием в спектре пиков калия. Калий входит в состав солевого флюса, внесенного в расплав алюминия при воздействии на него акустическими волнами. Для сравнения состава на поверхности образца были выделены несколько точек, отличающихся по цвету. Анализ показал, что в точке 4-2 P1, соответствующей светлому участку образца, содержание алюминия также уменьшается, а кислорода - увеличивается. В этой точке обнаружено и содержание калия. Можно предположить, что точка 4-2 P3 соответствует кавитационному пузырьку, на поверхность которого сегрегируют примеси. Из таблицы 3.4 видно, что содержание алюминия в этой точке составляет 82 масс. %, кремния – 1.5 масс. %, калия – 0.41 масс. %. Точка 4-2 P2 соответствует наиболее темного участку образца и содержание алюминия в нем наибольшее по исследованным точкам и составляет 88.5 масс. %.

Таблица 3.4. Состав алюминия с добавлением солевого флюса и после акустической обработки 5 кГц в масс. %

Spectrum	0	Al	Si	Ar	К
3-0 SQ1	11.111	87.723	_	1.165	_
3-0 SQ2	8.589	90.249	—	1.161	—
3-0 SQ3	13.464	85.401	_	0.861	0.272
3-0 SQ4	13.541	85.474	_	0.984	—
3-0 SQ5	7.821	90.599	_	1.578	—
4-2 P1	18.032	81.337	_	0.37	0.259
4-2 P2	10.147	88.552	_	1.299	
4-2 P3	15.534	82.045	1.554	0.455	0.41

4) Слой шлака выделившегося на поверхности алюминия

После проведения акустического воздействия частотой 15 кГц на расплав с добавлением в него солевого флюса, с горизонтальной поверхности излучателя была снят слой шлака – «корка». На ее поверхности наблюдался мелкозернистый шлак (рис. 3.16).





(б)



(B)

Рис.3.16. Участки и точки на поверхности шлака из алюминия после акустической обработки с частотой 5 кГц и добавления солевого флюса

(а, б, в различные участки).

Из таблицы 3.5. видно, что шлак имеет очень богатый спектр, на котором обнаруживаются пики натрия, магния, кремния, хлора, калия, кальция и титана. Калий и хлор входят с состав солевого флюса, который, пройдя через весь расплав алюминия, собирается на поверхности, а затем по способам получения алюминия в производстве снимается вакуум-ковшом. Согласно паспорту, магний, кремний и титан содержатся в первичном алюминии в виде примесей. Концентрация их очень мала в исходном образце, поэтому не определялась нами в ранее исследованных образцах. Можно предположить, что все примеси сконцентрировались в верхней части расплава алюминия в результате добавления адсорбента и акустического воздействия. Пики натрия можно объяснить содержанием его в КСI химической чистоты по ГОСТУ 4139-75.

Таблица 3.5. Состав шлака на поверхности алюминия после акустической обработки с частотой 5 кГц и добавления солевого флюса в масс. %.

Spectrum	0	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ar	K	Ca	Ti
1-1 P1	37.207		1.667	54.803	Ι	4.994		1.175	0.150	Ι
1-2 P2	26.352	Ι	1.796	66.285	Ι	4.529	Ι	0.970	0,066	I
2-2 P1	28.422	0.449	0.386	44.924	2.657	8.663	Ι	7.497	7.002	I
2-1 P1	64.343	0.761	0.417	13.303	0.439	2.6	_	3.531	10.711	3.893
2-1 SQ1	68.699		1.102	15.397	1.88	2.529		2.789	4.887	2.336
2-1 P2	12.046	_	_	87.335	_	_	0.619	_	-	_

3.4. Исследование морфологии поверхности алюминия на АСМ

Морфология поверхности полученных образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (ACM). Полученные 2D- и 3D-изображения поверхности шлифов алюминия после воздействия акустических волн с частотами 1, 5, 10, 15 и 20 кГц представлены соответственно на рисунках 3.17 и 3.18.



Как видно из рис.3.17, на поверхности образца из зернистой структуры алюминия выделяются выступающие частицы. По-видимому, это частицы примеси, образовавшиеся в процессе акустического воздействия. На рис.3.18 представлены 2D-изображения поверхностей алюминия после обработки акустическими волнами различных частот.



(а) – 1 кГц

78









Рис.3.18. 2D-изображения и распределения зерен по размерам на поверхности шлифов алюминия после воздействия акустических волн с частотами: (а) – 1 кГц; (б) – 5 кГц; (в) – 10 кГц; (г) – 15 кГц; (д) – 20 кГц.

Из рис.3.18 видно, что после акустического воздействия на расплав и его затвердевания, в твердом растворе размеры зерен меняются от 50 до 450 нм. Из распределения количества зерен по размерам установлено, что с возрастанием частоты облучения от 1 до 15 кГц растут размеры зерен, а при 20 кГц наблюдается уменьшение их размеров (таблица 3.6). По-видимому, это связано с интенсификацией образования кавитационных пузырьков при частотах выше 20 кГц.

Таблица 3.6. Средний размер и количество зерен на поверхности

площадью	5x5	MKM ²	<u>?</u> .

Параметры зерен	Частота звуковых колебаний в кГц				
	1	5	10	15	20
Разброс размеров зерен, нм	50-250	50-250	100-400	250-450	100–350
Средний размер зерен, нм	170	140	250	350	250
Количество зерен на	45	45	35	35	35
площадь 5х5 мкм ²					

80

3.5. Анализ морфологии поверхности алюминия с применением сканирующего электронного микроскопа

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены изображения структуры поверхности образцов алюминия при акустическом воздействии на границу раздела «расплав-воздух» по всему объему расплава и без этого воздействия.

Исследование микрорельефа поверхности образцов проводилась как в режиме фазового контраста (рис.3.19а–3.21а), так и в режиме рельефа (рис.3.19б–3.21б). Совместное использование режимов съемки позволило идентифицировать микрорельефы поверхности, соответствующие кавитационным пузырькам (рис.3.20 и рис.3.21). При аналогичных исследованиях поверхности образца без акустического воздействия такие микрорельефы не наблюдаются (рис. 3.19).



Рис.3.19. СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия без акустического воздействия, снятые в режиме фазового контраста (а) и рельефа (б).



Рис.3.20. СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия с акустическим воздействием с частотой 15 кГц на границу раздела «расплав-воздух», снятые в режиме фазового контраста (а) и рельефа (б).



Рис.3.21. СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия с акустическим воздействием с частотой 5 кГц по всему объему расплава, снятые в режиме фазового контраста (а) и рельефа (б).

Из рисунка 3.19а видно, что на образце без акустического воздействия поверхность сплошная без каких-либо впадин и бугорков, на рис.3.20, т.е. на обработанном образце на поверхности раздела «расплав-воздух», имеются углубления – кавитационные пузырьки. На образце с акустическим воздействием по всему объему расплава обнаружено множество кавитационных пузырьков, однородно распределенных по всей поверхности среза (рис. 3.21).

На полученных СЭМ–изображениях поверхностей образцов с помощью специального программного обеспечения были проведены измерения радиуса кавитационных пузырьков R, расстояния между соседними кавитационными пузырьками L, рассчитаны площади поверхности пузырьков S_{ny3} , их поверхностная плотность N, отношение суммарной площади пузырьков к площади поверхности 1 см² K_s . Были исследованы образцы, полученные при акустическом воздействии с частотами 5, 10, 15 кГц по всему объему расплава и добавлением адсорбента.

На рис. 3.22 представлены изображение микроструктуры поверхности алюминия с равномерным распределением кавитационных пузырьков по поверхности при одном увеличении.



Рис.3.22. Изображение микроструктуры поверхности алюминия с УЗВ по всему объему расплава с частотами: (а) – 5 кГц; (б) – 10 кГц; (в) – 15 Гц.

Для определения среднего радиуса пузырьков, проводилось измерение диаметра пузырька несколько раз в различных сечениях и рассчитывалось

среднее арифметическое значение (рис.3.23-3.25). Аналогично проводились измерения расстояния между соседними пузырьками. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 3.7.



Рис.3.23. СЭМ-изображения поверхности образца поле акустического воздействия с частотой 5 кГц и введения адсорбента.



Рис.3.24. СЭМ-изображения поверхности образца поле акустического воздействия с частотой 10 кГц и введения адсорбента.



Рис.3.25. СЭМ-изображения поверхности образца поле акустического воздействия с частотой 15 кГц и введения адсорбента.

На рис. 3.26 приведены СЭМ-изображения, по которым проводились измерения расстояния между соседними кавитационными пузырьками. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 3.7.



(a)

(б)



(B)

Рис.3.26. СЭМ-изображения поверхности образцов после введения адсорбента и акустического воздействия с частотами:

(а) – 5 кГц; (б) – 10 кГц; (в) – 15 кГц.

Таблица 3.7. Экспериментально измеренные пределы значения радиусов *R* и площадей *S* пузырьков, а также расстояния *L* между ними и их поверхностная плотность *N*, полученные при различных частотах акустического воздействия.

<i>f</i> , кГц	R_{\min} - R_{\max} ,	S_{\min} - S_{\max} ,	L_{\min} - L_{\max} ,	Ν,	$S_{ m пу3}/S_{ m oбщ}$
	МКМ	мкм ²	МКМ	1/см ⁻²	
5	1–3	3–29	2–15	$7 \cdot 10^5$	0.12
10	0.5–2	0.7–12	3–15	9.10^{5}	0.107
15	0.35–0,7	0.3–1,5	1–5	107	0.09

Из таблицы 3.7 видно, что с увеличение частоты уменьшается средний радиус кавитационных пузырьков. Также уменьшается расстояние между соседними пузырьками, но количество пузырьков на единицу площади увеличивается. Отношение суммарной площади пузырьков к единице площади незначительно уменьшается. Если предположить, что распределение пузырьков по глубине образца равномерное, то это отношение можно сравнить с индексом

кавитации
$$\frac{S_{ny3}}{S_{oбщ}} \approx \frac{\Delta V}{V} = K$$
.

3.6. Расчет состава межфазного слоя расплава алюминия с кавитационным пузырьком

Межфазные натяжения на свободной границе с собственным паром и на границе металлического расплава со шлаком играют определяющую роль при очистке металлов с применением акустических волн, так как при воздействии этих волн на расплав в вязкой среде возникают кавитационные пузырьки. В зависимости от энергетических характеристик контактирующих сред на границе раздела могут концентрироваться примеси, содержащиеся в расплаве. Поэтому знание сил межфазного натяжения на границе раздела фаз и связанное с ним перераспределение элементов на межфазной границе является важным для технологии очистки материала от примесей.

В настоящем параграфе представлены результаты расчетов поверхностной концентрации алюминия высокой чистоты 4N6. Общее содержание примесей в расплаве алюминия составляет 0.008% (таблица 3.8).

Как показывают экспериментальные результаты, после акустических воздействий диаметры кавитационных пузырьков, образующих в расплаве, имеют размеры ~ 3–5 мкм. При этих диаметрах пузырьков и частиц, размерные эффекты поверхностного натяжения на внутренней поверхности пузырька и частиц в расплаве уже не проявляются [148]. Поэтому для расчетов поверхностной сегрегации элементов в поверхностном слое и поверхностного натяжения можно применять термодинамическую теорию для плоской разделяющей поверхности, построенную в [149-153] в изотермических и изобарических условиях.

Примеси, содержавшиеся в расплаве алюминия, не образуют химических соединений и их содержание меньше, чем предельная растворимость каждого компонента, поэтому в расчетах коэффициентом активности компонентов при этих концентрациях можно пренебречь. Расчеты проводились, используя термодинамические уравнения для расчета сегрегации и межфазного натяжения на границе многокомпонентных конденсированных фаз в приближении идеальных растворов полученным методом слоя конечной толщины [154]. Расчеты проводились в изотермических условиях.

Изотерма поверхностного натяжения *r*-фазы рассчитывается по уравнению А.А. Жухавицкого [155]:

$$\sigma^{(r)} = \sigma_{0n}^{(r)} + \frac{RT}{\omega_{0n}^{(r)}} \ln \frac{a_n^{(\sigma)(r)}}{a_n^{(r)}},$$

где $\sigma_{0n}^{(r)}$ – поверхностное натяжение чистого n – го компонента, $a_n^{(\sigma)(r)}$ и $a_n^{(r)}$ – активность компонента n в поверхностном слое и объеме соответственно, $\omega_{0n}^{(r)}$ – молярная поверхность чистого n – го компонента, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Для слабо разбавленных растворов $a_n^{(\sigma)(r)} \approx x_n^{(\sigma)(r)}$ и $a_n^{(r)} \approx x_n^{(r)}$, где x_i – концентрация i – компонента, где i = 1, 2, ...n. Тогда

$$\sigma^{(r)} = \sigma_{0i}^{(r)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(r)}} \ln \frac{x_i^{(\sigma)(r)}}{x_i^{(r)}}, \qquad (3.9)$$

а состав поверхностного слоя рассчитывается из соотношения [156, 157]

$$\frac{x_i^{(\sigma)(r)}}{(x_n^{(\sigma)(r)})^{\gamma_m^{(\kappa)}}} = K_{in}^{(\sigma)(r)} \frac{x_i^{(r)}}{(x_n^{(r)})^{\gamma_m^{(\kappa)}}},$$

где

$$K_{in}^{(\sigma)(r)} = \exp\left[\left(\sigma_{0n}^{(r)} - \sigma_{0i}^{(r)}\right)\omega_{0i}^{(r)}/(RT)\right]$$

В этом случае, также принимая, что содержание примесей в чистом алюминии во много раз меньше, чем содержание основного металла, уравнение для расчета состава поверхности применили в следующем виде:

$$x_{i}^{(\sigma)(r)} = x_{i}^{(r)} \exp\left[\left(\sigma_{0n}^{(r)} - \sigma_{0i}^{(r)}\right)\omega_{0i}^{(r)}/(RT)\right].$$
(3.10)

Значения $\omega_{0n}^{(r)}$ рассчитывали по формуле

$$\omega_{0i}^{(r)} = \frac{(N_a v_{0i}^2)^{1/3}}{2}, \qquad (3.11)$$

где N_a – постоянная Авагадро, v_{0i} – молярный объем i – го компонента.

Приведенные формулы справедливы для предельно разбавленных растворов [158]. По (3.10) и (3.11) проводились расчеты поверхностной сегрегации примесей, содержащихся в алюминии в изотермических условиях [150]. Содержание примесей, входные параметры и результаты расчета состава поверхностного слоя и площади молярного поверхностного слоя чистого *n*-го компонента для примесей в алюминии марки A4N6 представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Расчетные значения состава поверхностного слоя и молярного поверхностного слоя чистого *n*-го компонента для примесей в алюминии особой

	Услови						
	Содер- жание	Среда и контакти- рующие материалы	T, ⁰C	<i>σ</i> ₀ мН/м	^{<i>w</i>_{0<i>i</i>}, 10⁴, м²/моль}	X_i	x_i^{σ}
Al	99,99	H_2	660-1550	930			
Fe	Особо чистое	Вакуум	1534	1800	1.573	$2 \cdot 10^{-7}$	3.852·10 ⁻⁸
Si	99,99	Не	1410-1800	735	2.105	$1 \cdot 10^{-6}$	1.639·10 ⁻⁶
Mg	99,9	Не	700-900	560	2.08	$5 \cdot 10^{-7}$	$1.262 \cdot 10^{-6}$
Cu	99,99	Вакуум	1083-1200	1360	1.601	$5 \cdot 10^{-7}$	2.184 10-7
Ti	99,99	Вакуум	1668	1410	2.067	$3 \cdot 10^{-7}$	9.091·10 ⁻⁸
Zn	99,99	Н+графит	450	770	1.936	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.452 \cdot 10^{-7}$
Mn	99,99	He+H	1200-1500	1219	3.374	$1 \cdot 10^{-7}$	3.093.10-8
Cr	ЭРХ	H+BeO	1830	1540	1.585	$1 \cdot 10^{-7}$	3.123.10-8

чистоты.

Как видно из таблицы, из примесей, содержащихся в расплаве алюминия, поверхностно-активными являются только Si, Mg и Zn. Эти поверхностноактивные примеси сегрегируют на поверхность жидкого алюминия, причем их содержание на поверхности превышает объемного на 45-70 ат.%.

3.7. Сегрегация примесей на поверхность кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом облучении

В результате звукового воздействия на жидкость происходит ее интенсивное перемешивание, и при определенных значениях частоты и амплитуды колебания образуются кавитационные пузырьки [91]. Размеры кавитационных пузырьков также зависят от физических таких свойств расплава, как плотность, вязкость и поверхностное натяжение [128]. Для разных жидкостей они различаются и в зависимости от приложенной частоты и амплитуды колебания они могут меняться от 0.15–500 мкм.

При определенных термодинамических условиях, согласно теории поверхностных явлений, на поверхности жидкости и внутренней поверхности пузырьков в результате сегрегации скапливаются поверхностно-активные примеси, содержащиеся в расплаве алюминия. В связи с этим, если путем воздействия звуковыми волнами мы можем изменить общую площадь поверхности жидкости $S=Sn+S\kappa$, где Sn и $S\kappa$ – площади поверхности жидкого алюминия без акустического воздействия и суммарная площадь поверхностей пузырьков соответственно.

Нами в работе проведена оценка Sn и $S\kappa$ и изменения суммарного количества атомов, адсорбирующихся на поверхность жидкого алюминия при различных значениях среднего радиуса пузырьков и индекса $K=\Delta V/V$, где ΔV и V суммарный объем кавитационных пузырьков и общий объем жидкости соответственно [144].

Учитывая, что количество пузырьков *n* со средним радиусом *R* определяется соотношением

$$n=\frac{S_{\kappa}}{4\pi R^2}=\frac{3\Delta V}{4\pi R^3},$$

суммарная внутренняя поверхность кавитационных пузырьков *Sк* со средним радиусом r и индексом кавитации *K* определяется соотношением

$$S_k = 3\frac{VK}{r}.$$
(3.12)

Тогда суммарная площадь поверхности с учетом площади поверхности грани куба будет равна

$$S(K,r) = S_n + 3\frac{VK}{r}.$$
(3.13)

На рис.3.27 представлена зависимость суммарной площади от среднего радиуса кавитационных пузырьков при значениях индекса кавитации 0.1, 0.2 и 0.3. При расчетах радиусы пузырьков брали в соответствии с экспериментально полученными значениями для различных жидкостей. Как видно из рисунка, при значениях радиуса от 0.3 мкм и до 800 мкм общая площадь поверхности возрастает больше, чем на 3 порядка величины.



Рис.3.27. Зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от среднего радиуса кавитационных пузырьков при значениях индекса кавитации *К*: 1 - 0.1; 2 - 0.2; 3 - 0.3.

На рис.3.28 представлена зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков S(K,r) для использованных в наших экспериментах частот. В расчетах так же использованы значения радиусов кавитационных пузырьков, получаемых при частотах, использованных в наших экспериментах [113]. Из рисунка видно, что

чем меньше средний радиус пузырьков, тем больше общая площадь поверхности, и при объеме жидкости в 1 см³ она достигает 0.4 м².



Рис.3.28. Зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков для использованных в наших экспериментах частот.

В одном кубическом сантиметре чистого алюминия содержится N_{Al} =6.02·10²² атомов, а на поверхности одной грани куба размещается N_n =1.536·10¹⁵ атомов. Тогда общее число атомов на суммарной поверхности пузырьков и площади поверхности одной грани куба будет составлять

$$N = N_n + N_{\kappa} = 1.536 \cdot 10^{15} \cdot S(K, r) / 1cm^2 = 1.536 \cdot 10^{15} \cdot \left(S_n + 3\frac{VK}{r}\right) / 1cm^2.$$
(3.14)

На рис.3.29 представлена зависимость суммарного числа атомов на поверхности кавитационных пузырьков от радиуса в 1 см³ жидкого алюминия. Из рисунка видно, что при малых радиусах кавитационных пузырьков и больших индексах кавитации (K=0,3) суммарное количество атомов алюминия может достигнуть ~10²⁰ частиц. На рис.3.30 представлена зависимость количества атомов алюминия на поверхности кавитационных пузырьков от индекса

кавитации и радиуса пузырька в 1 см³, рассчитанные с учетом параметров акустического излучателя, использованного нами в экспериментах.



Рис.3.29. Зависимость суммарного числа атомов на поверхности кавитационных пузырьков от радиуса в 1 см³ жидкого алюминия.



Рис.3.30. Зависимость количества атомов алюминия на поверхности кавитационных пузырьков от индекса кавитации и радиуса пузырька в 1 см³.

Также построены зависимости количества атомов примеси от радиуса кавитационных пузырьков $N_i(r)$ (рис. 3.31) и их суммарное содержание $\Sigma N_i(r)$ при различных значения индекса кавитации (рис. 3.32). В расчетах количества атомов примесей в (3) учитывалось содержание примеси в исходном алюминии.

$$N_i(r) = x_i^{\sigma} \cdot 1,536 \cdot 10^{15} \cdot \left(S_n + 3\frac{VK}{r}\right) / 1cm^2.$$
 (3.15)

Из рис.3.32 видно, что число атомов каждой примеси меняется в пределах 10^{13} – 10^{16} , т.е. с увеличением радиуса кавитационных пузырьков количество атомов примеси снижается. Также легко заметить, что наибольшее суммарное количество атомов примеси соответствует минимальному размеру радиуса кавитационных пузырьков и наибольшему индексу кавитации *K*=0.3 (рис. 3.33) и составляет ~ 10^{16} .



Рис.3.31. Зависимость количества атомов примеси на поверхности кавитационных пузырьков от их радиуса в 1 см3 алюминия: 1 – Сг и Mg; 2 – Fe; 3 – Ti; 4 – Zn; 5 – Cu; 6 – Mg; 7 – Si.



Рис.3.32. Зависимость суммарного количества атомов примеси от радиуса в 1 см³ алюминия при значениях индекса кавитации *К*: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3.

Таким образом, в результате воздействия на расплав алюминия акустических волн, на свободной поверхности кавитационных пузырьков скапливаются поверхностно-активные примеси, которые могут быть удалены из расплава путем введения в расплав адсорбентов или газов, которые могут образовать химические соединения и шлаки с этими примесями.

Выводы из главы 3

- 1. Построена модель измельчения и перемешивания адсорбента в расплаве при акустическом воздействии и установлено, что при уменьшении теплоты и увеличении температуры и давления, диаметр частицы уменьшается.
- Установлено что при акустическом воздействии на расплав коэффициент диффузии начинает возрастать при частоте колеюаний 10 кГц и 15 кГц для водорода и магния соответственно.
- 3. Проведен сравнительный анализ состава образцов алюминия, полученных при различных частотах акустического воздействия с добавление солевого флюса и без него. Установлено, что примеси, содержащиеся в алюминии, сегрегируют в кавитационный пузырек и захватываются частицами солевого флюса.
- Исследована морфология поверхности алюминия методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что на частотах 1-15 кГц наблюдается увеличение среднего размера зерен, а при 20 кГц незначительное уменьшение их размера.
- 5. Исследование морфологии поверхности алюминия методом сканирующей электронной микроскопии показывает, что с увеличением частоты акустических воздействий уменьшаются средний размер кавитационных пузырьков и расстояние между соседними пузырьками. При этом плотность распределения пузырьков на единицу площади возрастает.
- Расчет состава межфазного слоя «расплав алюминия-кавитационный пузырек» показал, что поверхностно активными примесями в алюминии являются кремний, цинк и магний.
- 7. Оценка сегрегации примесей на поверхность кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом воздействии показывает, что суммарная площадь поверхности кавитационных пузырьков может достигать 0.4 м² при их среднем радиусе 0.3 мкм, а суммарное число атомов примеси ~ 6·10¹⁹ (расчеты проведены для 1 см³ жидкого алюминия).

Глава 4. Теоретическая модель адсорбции в кавитационных пузырьках

4.1. Парные потенциалы взаимодействия

моделей При разработке физических конденсированных сред И моделировании их термодинамических свойств часто требуется знать потенциал взаимодействия между отдельными атомами. В частности, одной из главных задач теории конденсированного состояния является построение уравнения состояния в широком диапазоне давлений и температур. Это построение проводится с использованием парных потенциалов взаимодействия. В численных методах моделирования конденсированных материалов основная информация об их физико-химических свойствах содержится именно в межатомных парных потенциалах взаимодействия. Выбор той ИЛИ формы иной потенциала определяется спецификой решаемой задачи.

Для построения наиболее точных теоретических моделей требуется применять потенциалы взаимодействия, которые адекватно учитывают все имеющиеся взаимодействия в обширном интервале межатомных расстояний. В наиболее простом, но удобном случае парный межатомный потенциал может быть представлен в виде

$$U(r) = U_0(X^2 - 2X), \tag{4.1}$$

где r – расстояние между атомами, U₀ – глубина потенциальной ямы, X – некоторая функция, определяющая взаимодействие атомов и зависящая от расстояния r. В скобках (4.1) первое слагаемое учитывает силы отталкивания, а второе – силы притяжения атомов. Выбор данной аппроксимации целесообразен, Во-первых, (4.1)В основном, по двум причинам. формула вполне удовлетворительно описывает зависимость энергии взаимодействия для двух атомов от расстояния между ними. Это было показано на примере численного расчета межатомного взаимодействия в приближении электронного газа в [160, 161]. Во-вторых, формула (4.1) позволяет в аналитическом виде получать формулы для энергии сил взаимодействия между И различными макроскопическими объектами. Из (4.1) при

$$X = \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, \quad X = \exp(\alpha(r_0 - r)), \quad X = \frac{r_0}{r}\exp(\alpha(r_0 - r))$$

следуют формулы для потенциалов взаимодействия:

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$
(4.2)

$$U(r) = U_0 [\exp(2\alpha(r_0 - r)) - \exp(\alpha(r_0 - r))], \qquad (4.3)$$

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \exp(2\alpha(r_0 - r)) - \frac{2r_0}{r} \exp(\alpha(r_0 - r)) \right],$$
(4.4)

где r_0 - равновесное расстояние между атомами, α - параметр, учитывающий плавность сил отталкивания. Формула (4.2) представляет собой потенциал Леннарда-Джонса. Его применение формулы в большом количестве случаев приводит к удобным и простым для расчетов аналитическим соотношениям. Эти соотношения могут описывать различные термодинамические и упругие свойства конденсированных веществ. К таким свойствам, в частности, относятся потенциальная энергия структуры твердого тела, поверхностная энергия и поверхностное натяжение, теплота сублимации, уравнение состояния и др. На расстояниях $r > r_0$ потенциал (4.2) имеет характерный для дисперсионного взаимодействия вид

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6},$$

$$C_6 = 2U_0 r_0^6,$$
(4.5)

где C_6 – константа Ван-дер-Ваальса. К недостатку формулы (4.2) следует отнести степенную зависимость энергии отталкивания от расстояния, которая дает слишком крутой рост при уменьшении *r*. Этот недостаток отсутствует у потенциала Морзе (4.3) и у потенциала (4.4), который был впервые предложен в работе [160]. Формулы (4.3) и (4.4) учитывают имеющуюся «мягкость» сил отталкивания. При *r* \rightarrow 0 формула (4.4) имеет более корректную с физической точки зрения (степенную) асимптотику, чем формула (4.3). Формулы (4.3) и (4.4) предпочтительней использовать при моделировании взаимодействий в

кавитационных пузырьках и любых других наносистемах, если требуется корректно учитывать силы отталкивания (*r* < 0.2–0.3 нм). Потенциал Морзе, кроме того, успешно используется в квантовомеханических расчетах, т.к. с его помощью можно получить в явном виде решения уравнения Шредингера для двухатомной молекулы.

В различных приложениях физики твердого тела полезным оказывается потенциал Ми-Леннарда-Джонса [162]:

$$U(r) = \frac{U_0}{b-a} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \tag{4.6}$$

где *а* и *b* – параметры, характеризующие силы жесткость и дальнодействие потенциала. В работе [162] с помощью потенциала (4.6) рассчитывались такие важные параметры твердого тела, как параметр Грюнайзена и температура Дебая. Для размерных зависимостей температуры Дебая, температуры плавления и температуры перехода в сверхпроводящее состояние получены простые аналитические формулы. Параметры потенциала (4.6) в [162] оценены для всех элементов таблицы Менделеева.

В области минимума, т.е. в небольшом интервале изменений межатомного расстояния *r*, парный потенциал взаимодействия представляется параболической зависимостью

$$U(r) = -U_0 + \frac{k}{2}(r - r_0)^2, \qquad (4.7)$$

где *k* – коэффициент жесткости связи. Для потенциалов (4.2) – (4.4) и (4.6) коэффициенты жесткости соответственно равны [161]:

$$k = \frac{72U_0}{r_0^2},\tag{4.8}$$

$$k = 2\alpha^2 U_0, \qquad (4.9)$$

$$k = \frac{2U_0}{r_0^2} (\alpha^2 r_0^2 + 2\alpha r_0 + 1), \qquad (4.10)$$

$$k = \frac{abU_0}{r_0^2}.$$
 (4.11)

Формулы (4.8)–(4.11) и другие аналогичные формулы удобно использовать для согласования параметров потенциалов (4.2)–(4.6) между собой. Так, используя формулы (4.9) и (4.11), из параметров потенциала Ми-Леннарда-Джонса, вычисленных в [162], можно определить численные значения параметров α для потенциалов (4.3) и (4.4). В свою очередь, с помощью простых формул, известных из физики твердого тела, коэффициент жесткости *k* легко связывается с экспериментально измеряемыми физическими величинами, например, с модулями Юнга и сдвига.

Формулы (4.2)–(4.6), вообще говоря, относятся к парам из одинаковых атомов. Чтобы определить парный потенциал взаимодействия разнородных атомов, на практике наиболее часто применяются правила комбинирования Лоренца-Бертло [163]:

$$U_{AB} = \sqrt{U_A U_B}, \quad r_0^{AB} = \frac{1}{2} (r_0^A + r_0^B), \qquad (4.12)$$

где индексы *A* и *B* обозначают взаимодействующие атомы. Если считать, что для отдельных энергетических вкладов (притяжения и отталкивания) справедливо геометрическое среднее, то для показателей степеней потенциалов (4.3), (4.4) и (4.6) можно в грубом приближении принять следующие формулы

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B), \quad a_{AB} = \frac{1}{2}(a_A + a_B), \quad b_{AB} = \frac{1}{2}(b_A + b_B).$$
(4.13)

Все рассмотренные выше парные потенциалы взаимодействия, а также правила их комбинирования в той или иной мере являются эмпирическими. Вычисления потенциалов *ab initio* проводятся, например, в приближении электронного газа и функционала плотности [164]. В этих подходах могут аддитивно учитываться различные вклады _ кулоновский, обменный, корреляционный, кинетический, и др. Как указано в [164], в расчетах потенциалов взаимодействия комбинаций для различных гетероатомных раздельное комбинирование отдельных вкладов использовать будет наиболее правильно.



Рис.4.1. Распределение радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ (а) и потенциал взаимодействия (б) для системы Si-C.

(б)

3.5

r, Å

4.5

4

3

В качестве примера, иллюстрирующего свойства парных межатомных потенциалов, на рис.4.1а,б показаны распределение радиальной электронной плотности и потенциал взаимодействия для атомов углерода и кремния. Для данного примера численные значения параметров r_0 , D и α составили 0.338 нм,

0.035 эВ и 0.1 нм⁻¹ соответственно. Штриховая и сплошная кривые на рис.4.16 соответствуют формулам (4.2) и (4.4), а квадратики – расчет в модели электронного газа [164].

Из рис.4.16 видно, что расчеты в приближении электронного газа особенно хорошо согласуются с расчетами по формуле (4.4). Заметное отклонение (около 30-40%) (4.3) имеет место лишь при расстояниях r менее 0.15 нм, что связано с увеличением кулоновского взаимодействия. Основной недостаток формулы (4.4) заключается в том, что с ее помощью не удается получить аналитические выражения для межфазных характеристик в кавитационных пузырьках.

Таблица 4.1. Параметры парных потенциалов

Элемент	U_0 , $\Im \mathrm{B}$	r_0 , HM	α , HM^{-1}	α , HM ⁻¹	а	b
			(4.3)	(4.4)		
Au	0.649	0.28751	13.58	10.1	1.96	15.56
Ag	0.494	0.2876	13.88	10.4	3.08	10.35
Cu	0.590	0.25487	13.97	10.05	3.03	8.37
W	2.207	0.27365	15.25	11.6	4.06	8.58
Mo	1.704	0.272	10.01	6.33	1.93	7.68
Al	0.571	0.28541	12.92	9.42	2.49	10.92
С	3.808	0.1545	13.25	6.77	2.21	3.79
(алмаз)						
Si	2.353	0.2351	9.47	5.22	2.48	4

для некоторых простых веществ.

В таблице 4.1 приведены параметры потенциалов для неорганических материалов, которые находят широкое применение в металловедении и нанотехнологиях. Данные взяты из работы [162]. В указанной работе глубина потенциальной ямы U_0 вычислялась по теплоте сублимации, а равновесное расстояние – по периоду решетки или молярному объему. Параметры α для потенциалов (4.3) и (4.4) рассчитаны с применением формул (4.9) – (4.11).

В целом, проведенный анализ показывает, что для расчета межфазных характеристик кавитационных малых пузырьков и частиц достаточно взять потенциал (4.2) и подобрать его параметры так, чтобы обеспечить нужный уровень соответствия теории и эксперимента. Формула (4.2), как это показано ниже, позволяет получить достаточно простые аналитические выражения для межфазных характеристик кавитационных пузырьков.

4.2. Перенормировка константы взаимодействия Ван-дер-Ваальса

В аддитивном приближении значение силы взаимодействия макроскопических тел может иметь погрешность 20-30% при общей правильной асимптотике этого взаимодействия на больших расстояниях. Использование некоторых литературных данных по параметрам взаимодействия приводит к чрезвычайно завышенным значениям констант Гамакера. Это в основном обусловлено тем, что глубина потенциальной ямы U_0 , рассчитанная по теплоте сублимации, и параметр r_0 , рассчитанный по межатомному расстоянию вещества в конденсированном состоянии, относится к валентному взаимодействию атомов.

В работе [165] для учета неаддитивности сил взаимодействия между макроскопическими телами предложено простое правило перенормировки константы взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Суть правила заключается в том, что взаимодействие макроскопических тел находится аддитивным суммированием (интегрированием), а константа полученного потенциала берется с учетом неаддитивности сил Ван-дер-Ваальса. Рассмотрим подробно данное правило. Интегрируя соответствующую силам притяжения Ван-дер-Ваальса часть выражения (4.2) по объемам взаимодействующих тел

$$U(z) = 2\pi n_1 n_2 \Omega \int_{z\eta}^{\infty} (\xi^2 - \eta \xi) U(\xi) d\xi d\eta,$$

находим энергию взаимодействия двух полубесконечных тел, находящихся друг от друга на расстоянии *z*:

$$U(z) = \frac{A\Omega}{12\pi} \frac{1}{z^2},$$
(4.14)
 $A = \pi^2 n_1 n_2 C_6,$

где $n_{1,2}$ – объемные плотности атомов тел, Ω – площадь поверхности, A – постоянная Гамакера. Точный расчет энергии взаимодействия двух макроскопических тел в рамках флуктуационной электромагнитной теории проведен в [166]:

$$U_{ex}(z) = \frac{C\Omega}{2} \frac{1}{z^2},$$

$$C = \frac{\hbar \overline{\omega}}{8\pi^2},$$
(4.15)

где *С* – константа Лифшица, которая учитывает свойство неаддитивности для сил Ван-дер-Ваальса, $\overline{\omega}$ – характерная частота спектра поглощения. Приравнивая (4.14) и (4.15), получим соотношение

$$A = 6\pi C = \frac{3}{4\pi}\hbar\overline{\omega}$$

которое позволяет заменить константу Гамакера на константу Лифшица во всех формулах для сил взаимодействия между макроскопическими телами.

Таблица 4.2. Параметры взаимодействия Ван-дер-Ваальса толстых пластин [168].

Система	$\hbar\overline{\omega}$, эB	<i>С</i> , мэВ
С – С (алмаз)	7.45	94.35
Si – Si	5.76	74.95
$SiO_2 - SiO_2$	2.23	28.24
$Al_2O_3 - Al_2O_3$	3.86	48.89
Si – С (алмаз)	6.13	77.64

Следует заметить, что теоретическое определение численных значений постоянной *C* требует дополнительной информации о диэлектрических свойствах взаимодействующих материалов. Как выясняется, для различных сочетаний твердых тел с ковалентным типом связи константа *C* находится в узком интервале от 0.01 до 0.1 эВ [167]. Значения этой константы зависят также от

диэлектрических свойств среды, находящейся в промежутке между взаимодействующими телами. В таблице 4.2 приведены значения констант *C* для ряда твердых материалов, которые взяты из [167].

4.3. Расчет параметров адсорбции примеси частицами и кавитационными пузырьками в расплаве

В условиях акустического воздействия вблизи поверхности излучателя происходит течение расплава, масштаб которого соответствует длине волны излучениях [113]. На рис.4.2 показано изображение поверхности корки, которая образуется на графитовом излучателе после проведения эксперимента. Содержание алюминия в корке значительно меньше, чем в основных образцах (около 50 масс. %), однако наблюдается более разнообразный состав других элементов, таких как кислород, хлор, калий, магний, кальций и кремний. На рис.4.2 видны характерные наплывы, которые образуются в результате акустического течения расплава вблизи поверхности излучателя.



Рис.4.2. Изображение поверхности корки (частота f = 15 кГц).

Эксперименты, кроме того, показывают, что увеличение частоты акустического воздействия приводит к увеличению количества кавитационных

пузырьков и интенсификации их флотационного действия, но практически не влияет на размер этих пузырьков, который составляет приблизительно 3–5 мкм. Для экспериментов настоящей диссертации имеем $\lambda = c_s / f \approx 0.3$ мм, что показано на рис.4.2. Поток расплава движется от излучателя в направлении распространения звукового поля и тормозится под действием вязких сил. Толщина акустического пограничного слоя равна [117, 118]: $\delta = \sqrt{v/\pi f}$, где v – кинематическая вязкость. В нашем случае толщина этого слоя составляла приблизительно 20–30 мкм. Как показали наши эксперименты, именно в этом слое происходит активное образование кавитационных пузырьков. Суммарная площадь внутренней поверхности этих пузырьков может достигать значительной величины, что приводит к увеличению избыточной поверхностной энергии. Если коэффициент диффузии примеси в расплаве достаточно велик, то на внутреннюю поверхность пузырьков будет происходить адсорбция примеси. При снятии акустического воздействия примесь, кроме того, может адсорбироваться на оставшихся частицах адсорбента [168, 169].

особенностей примеси Для выяснения процесса захвата атомов сферическими частицами и кавитационными пузырьками мы воспользуемся методом, примененным в работе [170] для описания адсорбции атомов на фуллерена. Рассмотрим молекулах два идеализированных случая: 1) взаимодействие сплошной сферической частицей; атома примеси co 2) взаимодействие атома примеси co стенками сферического пузырька, окруженного сплошной средой. Потенциал взаимодействия определяется в континуальном (аддитивном) приближении

$$U_V(h) = n_1 \iiint_V U(r) \, dV \,, \tag{4.16}$$

где n_1 — означает объемную плотность атомов вещества частицы или окружающего пузырек вещества, V — объем, U(r) — парный межатомный потенциал (4.2), z — расстояние от адсорбирующегося атома до центра частицы или пузырька.

Интеграл (4.16) вычисляется в сферической системе координат. Для декартовых координат имеем

$$x' = \rho \cos \theta \cos \varphi, \quad y' = \rho \cos \theta \sin \varphi, \quad z' = \rho \sin \theta,$$
$$\rho \in [0, R], \quad \theta \in [-\pi/2, \pi/2], \quad \varphi \in [0, 2\pi].$$

С учетом этого элемент объема сферы равен

$$dV = \rho^2 \cos\theta \, d\rho \, d\theta \, d\varphi.$$

Расстояние от внешнего атома до некоторой точки в объеме плотной фазы равно

$$r = \sqrt{\rho^2 \cos^2 \theta \cos^2 \varphi + \rho^2 \cos^2 \theta \sin^2 \varphi + (z - \rho \sin \theta)^2} = \sqrt{\rho^2 + z^2 - 2z\rho \sin \theta},$$

где z расстояние атома до центра сферы.

Потенциал взаимодействия атома с малым элементом объема dV равен

$$dU_V = n_1 U(r) dV = n_1 U \left(\sqrt{\rho^2 + z^2 - 2z\rho \sin\theta} \right) \rho^2 \cos\theta d\rho d\theta d\phi.$$

Чтобы получить результирующий потенциал взаимодействия, необходимо проинтегрировать данное выражение по всем переменным. Для этого произведем замену переменной

$$\xi = \sin \theta$$
, $d\xi = \cos \theta d\theta$, $\xi \in [-1, 1]$.

С учетом этого получаем

$$U_{V}(z) = 2\pi n_{1} \int_{0}^{R} y(z,\rho) \rho^{2} d\rho, \quad z > R, \qquad (4.17)$$
$$U_{V}(z) = 2\pi n_{1} \int_{R}^{\infty} y(z,\rho) \rho^{2} d\rho, \quad z < R, \qquad (4.17)$$
$$y(z,\rho) = \int_{-1}^{1} U\left(\sqrt{\rho^{2} + z^{2} - 2\rho z \xi}\right) d\xi,$$

где *R* – исходный радиус частицы/пузырька. Первое выражение в (4.17) относится к частице, а второе – к пузырьку. Подставляя (4.1) в (4.17) и выполняя интегрирование, получаем формулу

$$U_V(z) = \frac{4\pi R^3 n_1 U_0 r_0^6}{3(\pm z \mp R)^3 (z + R)^3} \left[\frac{r_0^6}{15} \frac{\left(5R^6 + 45R^4 z^2 + 63R^2 z^4 + 15z^6\right)}{(\pm z \mp R)^6 (z + R)^6} - 2 \right].$$
(4.18)

Здесь и далее по тексту верхние и нижние знаки относятся соответственно к частице и пузырьку. Для частицы при z >> R и для пузырька при z << R из (4.18), как и должно быть, получаем

$$U_V(z) = \pm \frac{4}{3}\pi r^3 n_1 U(z), \qquad (4.19)$$

где потенциал U(z) дается формулой (4.2). Равновесное расстояние при взаимодействии адсорбируемого атома примеси с частицей и стенкой пузырька определяется из условия

$$\left. \frac{dU_V(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0.$$
 (4.20)

Подставляя (4.18) в (4.20) и производя дифференцирование, находим

$$r_0 = \left(\frac{5}{5(z_0^6 + R^6) + 27R^2 z_0^2 (z_0^2 + R^2)}\right)^{1/6} (\pm z_0^2 \mp R^2).$$
(4.21)

Относительно z₀ уравнение (4.21) не разрешимо в квадратурах. Численное решение (4.21) с любой точностью можно получить методом Ньютона. В первом приближении имеем

$$z_0 \approx R \pm \frac{r_0}{6\sqrt{5}}$$
 (4.22)

Численные оценки показывают, что формула (4.22) очень хорошо выполняется при больших радиусах ($R >> r_0$). С учетом (4.18) и (4.22) равновесная энергия связи атома с частицей или стенкой пузырька равна $w = U_V(z_0)$.

Вблизи частиц и внутри пузырьков вследствие адсорбции может происходить образование новой фазы, состоящей из атомов примеси. При этом энергия Гиббса должна изменяться на величину

$$\Delta G = 4\pi \left(R^2 + R_i^2 \right) \sigma + 4\pi n_2 \int_{z_0}^{R_i} U_V(\rho) \rho^2 d\rho , \qquad (4.23)$$

где R_i – радиус частицы или внутренней части пузырька после адсорбции, n_2 – объемная плотность адсорбированных атомов, σ – межфазное натяжение. Если радиус R_i мал, то ΔG будет иметь положительный знак, то есть образование
очень тонкого адсорбционного слоя на поверхности частицы или внутри пузырька приводит к увеличению энергии Гиббса. С ростом R_i увеличение энергии Гиббса продолжается до тех пор, пока оба слагаемых в (4.23) не сравняются. Условие, при котором это происходит, записывается в виде

$$\frac{d(\Delta G)}{dR_i} = 0. \tag{4.24}$$

Условие (4.24) позволяет определить критическое значение радиуса R_i . Из (4.18), (4.23) и (4.24) находим

$$\frac{2\sigma}{R} = -\frac{4}{3}\pi R^3 n_1 n_2 U_0 \varphi(x), \qquad (4.25)$$

$$\varphi(x) = \frac{x_0^{12}}{15} \frac{\left(5x + 45x^3 + 63x^5 + 15x^7\right)}{\left(\pm x \mp 1\right)^9 \left(x + 1\right)^9} - \frac{2x_0^6 x}{\left(\pm x \mp 1\right)^3 \left(x + 1\right)^3},$$

где $x = R_i / R$ и $x_0 = r_0 / R$.



Рис.4.3. Универсальные функции, определяющие критический радиус частицы (а) и пузырька (б).

Параметр x₀ для кривых 1, 2 и 3 равен 0.2, 0.3 и 0.4

На рис.4.3а,б показаны графики функции $\varphi(x)$ для частицы и пузырька. Из расчета следует, что одному и тому же значению функции $\varphi(x)$ соответствуют два значения переменной *x*. Физически это означает, что в расплаве в равновесии

могут находиться частицы и пузырьки с различным количеством адсорбированной примеси.

Полученные результаты дают возможность с достаточной полнотой описать процесс захвата примеси частицами и пузырьками. Если некоторое количество примеси осело на поверхности частицы или стенке пузырька и радиус R_i быстро достиг критического значения, отвечающего уравнению (4.24), то возникшее образование будет находиться в равновесии с окружающим веществом. Однако это равновесие не будет устойчивым (имеет место метастабильное состояние), вследствие чего с течением времени начнется интенсивный рост новой фазы. Причем этот рост должен продолжаться до полного истощения примеси в расплаве. Если же начальный размер меньше, чем R_i , то фаза не может существовать в течение длительного времени и будет уменьшаться в своих размерах до исчезновения.

При малых радиусах пузырька у атома примеси возрастает вероятность оказаться в центре пузырька. При этом равновесная энергия связи есть

$$W = \frac{8\pi n_1 r_0^6 U_0}{3R^3} \left(\frac{r_0^6}{6R^6} - 1 \right).$$
(4.26)

В качестве численного примера рассмотрим атом железа в поре радиусом R=0.5нм в твердом алюминии. Для $U_0 = 0.112$ эВ, $r_0 = 0.305$ нм (эти значения получены с помощью правил комбинирования Лоренца-Бертло (4.12)) и $n_1 = 6.02 \cdot 10^{28}$ м⁻³ находим W = 0.36 эВ. Минимальный радиус пузырька, очевидно, соответствует равновесному расстоянию r_0 . В этом случае энергия связи атома внутри пузырька равна

$$W = -\frac{20}{9}\pi n_1 r_0^3 U_0. \tag{4.27}$$

Для вышеприведенного примера получаем W = 1.34 эВ, что по порядку величины сравнимо с энергией связи атома в металле.

Наконец отметим, что, согласно нашим экспериментам, в расплаве алюминия возникают кавитационные пузырьки практически одного и того же

размера. Это объясняется высоким поверхностным натяжением расплава. Действительно, если с учетом распределения Гиббса вероятность образования пузырька радиусом *r* пропорциональна множителю

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sim \exp\left(-\frac{4\pi\,\sigma\,R^2}{k_B T}\right),\,$$

то флуктуация радиуса будет равна

$$\sqrt{\frac{k_B T}{8\pi\sigma}},$$

где k_B – постоянная Больцмана. Таким образом, флуктуация радиуса пузырьков уменьшается пропорционально $1/\sqrt{\sigma}$, поэтому для металлического расплава с высоким поверхностным натяжением она, судя по всему, не требует учета.



Рис.4.4. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от размера пузырька при адсорбции различной примеси на его внутреннюю поверхность: 1 – Fe; 2 – Ti; 3 – Cr; 4 – Si; 5 – Cu; 6 – Mg; 7 – Zn.

Расчеты по (4.23) для пузырьков жидком алюминии показаны на рис.4.4. Из представленной зависимости видно, что изменение свободной энергии Гиббса для

всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27–0.35 мкм [171, 172]. 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.

Таким образом, в настоящей диссертации проведено теоретическое исследование ряда процессов и явлений, которые возникают при воздействии акустических колебаний на расплав алюминия. Разработаны новые теоретические модели для описания процессов растворения и адсорбции примеси в расплаве. Полученные результаты можно использовать в качестве физической основы при разработке высокоэффективного метода очистки алюминия с применением акустического воздействия.

4.4. Размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных пузырьков

Если радиус кривизны межфазной поверхности не слишком мал, можно пренебречь зависимостью поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности и использовать уравнения, выведенные для плоских поверхностей разрыва, как приближенные с достаточной степенью точности [103]. Но ситуация меняется, если рассматривать малый пузырек или температуры вблизи критической.





Радиусы *R* и *R_e* соответствуют поверхности натяжения и эквимолекулярной поверхности.

На вогнутой поверхности атомы сильнее взаимодействуют с объемом, чем на плоской и, тем более, выпуклой поверхности [173]. Это означает, что поверхностное натяжение вогнутой поверхности должно быть выше, чем у плоской и выпуклой поверхности, т.е. поверхностное натяжение пузырька должно превышать поверхностное натяжение капли. В этом заключается суть размерной зависимости поверхностного натяжения, которая должна проявляться при малых размерах пузырьков и капель.

Пусть в неполярной жидкости имеется одиночный пузырек сферической формы, который наполнен собственным паром (рис.4.5). Будем предполагать, что между жидкостью и паром имеется тонкий переходной слой, который характеризуется длиной Толмена [174, 175]. Считается, что поверхность натяжения находится вблизи жидкой фазы, а эквимолекулярная поверхность расположена ближе к пару. В качестве разделяющей поверхности выберем

поверхность натяжения, для которой избыточное давление в пузырьке дается формулой Лапласа

$$\Delta p = p_L - p_V = -\frac{2\sigma}{R},\tag{4.28}$$

где p_L – давление жидкости вблизи стенки пузырька, p_V – давление пара внутри пузырька, R – радиус пузырька, σ – поверхностное натяжение, являющееся функцией R. Знак минус в (4.28) означает, что в случае пузырька давление пара выше, чем давление жидкости. Дифференциал избыточного давления

$$d(\Delta p) = \frac{2\sigma}{R^2} dR - \frac{2}{R} d\sigma.$$
(4.29)

Используя адсорбционное уравнение Гиббса [160, 161] и выражение (2), можно написать

$$d\sigma = -\Gamma d\mu = -\delta \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] \left(\frac{2\sigma}{R^2} dR - \frac{2}{R} d\sigma \right), \tag{4.30}$$

$$\Gamma = \delta \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] \Delta n, \quad d\mu = \frac{d(\Delta p)}{\Delta n}, \quad \delta = R - R_e > 0,$$

где $\Delta n = n_L - n_V > 0$ – разность объемных плотностей частиц жидкой и паровой фаз, Γ – гиббсовская адсорбция, μ – химический потенциал, δ – длина Толмена. Адсорбционное уравнение Гиббса выводится из самых общих термодинамических положений, поэтому его можно считать справедливым и для пузырька в жидкости. В нашем случае длина Толмена δ условно принята положительной величиной (знак минус переведен в определение адсорбции) так, что условие $\Gamma > 0$ в целом не нарушается. Формула для гиббсовской адсорбции Γ получается в результате вычисления объема межфазного слоя толщиной δ . Из (4.30) получаем дифференциальное уравнение первого порядка [176]:

$$\frac{d\ln\sigma}{d\ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right]}{\frac{2\delta}{R} \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] - 1}.$$
(4.31)

Уравнение (4.31) представляет собой аналог хорошо известного уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (ГТКБ) [174, 175] для парового пузырька. Отметим, что похожее уравнение было получено ранее в [176]. Разделяя переменные в (4.31), получаем

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = 2 \int_{R/\delta}^{\infty} \left(\frac{3s^2 - 3s + 1}{3s^3 - 6s^2 + 6s - 2} \right) \frac{ds}{s},$$
(4.32)

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное натяжение плоской поверхности. Интеграл в (4.32) вычисляется в аналитическом виде. После интегрирования получаем

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}R}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^{3} \frac{s_k^2 \ln(R/\delta - s_k)}{3s_k^2 - 4s_k + 2}\right),\tag{4.33}$$

где $s_k = \{0.558; 0.721 + i0.822; 0.721 - i0.822\}$ – корни кубического уравнения $3s^3 - 6s^2 + 6s - 2 = 0$. При $R >> \delta$ из (4.31) имеем

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -2\delta \frac{dR}{R^2}.$$
(4.34)

Интегрируя (4.34), находим асимптотическое решение

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \exp\left(\frac{2\delta}{R}\right) \approx \sigma^{(\infty)} \left(1 + \frac{2\delta}{R}\right).$$
(4.35)

На основе уравнения Лапласа (4.28) и формулы (4.35) определяется радиус пузырька, который находится внутри жидкости в состоянии термодинамического и механического равновесия:

$$R_{0} = -\frac{\sigma^{(\infty)}}{p_{0} - p_{V}} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta(p_{0} - p_{V})}{\sigma^{(\infty)}}} \right], \qquad p_{0} < p_{V}, \qquad (4.36)$$

где p_0 – гидростатическое давление в объеме жидкости (рис.4.5). При записи (4.36) предполагалось, что в состоянии полного равновесия выполняется условие $p_0 = p_L$ [177, c.70]. В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при $\delta = 0$ из (4.36) получается хорошо известная формула [178,179].



Рис.4.6. График функции, которая определяет размерную зависимость поверхностного натяжения кавитационного пузырька.

Результат численного расчета по формуле (4.33) в виде графика показан на рис.4.6. Из рисунка можно видеть, что поверхностное натяжение увеличивается с пузырька. Данный вывод представляется уменьшением радиуса вполне очевидным, если учесть, что при уменьшении радиуса пузырька потенциальная энергия частиц, находящихся вблизи границы раздела «жидкость-пар», должна увеличиваться. В отличие от пузырька, поверхностное натяжение капли снижается с уменьшением радиуса. При $R \rightarrow \infty$ поверхностное натяжение принимает значение, соответствующее плоской поверхности. Отметим, что в работах [180,181] методом молекулярной динамики исследовалось поверхностное Взаимодействие натяжение нанопузырьков. между частицами жидкости описывалось стандартным потенциалом Леннарда-Джонса. Из представленных в этих работах результатов моделирования следует, что для нанопузырьков размером в единицы нанометров уравнение Лапласа остается справедливым, а поверхностное натяжение должно увеличиваться с уменьшением радиуса. Это качественно согласуется со сформулированными выше выводами. Из (4.36) получается следующая оценка для длины Толмена

$$\delta \leq \frac{\sigma^{(\infty)}}{4(p_0 - p_V)}.$$

Если данное условие не выполняется, то такой пузырек, очевидно, существовать не может.

Следует обратить внимание на следующее интересное обстоятельство. Решение (4.33) имеет особенность при $R = s_1 \delta \approx 0.588\delta$ (рис.4.6), что в рассмотренной термодинамической модели интерпретируется как схлопывание пузырька. Особенность в решении возникает вследствие того, что фактическому исчезновению пузырька соответствует смыкание межфазной области при R > 0. При определенном значении радиуса межфазная область распространяется на всю полость пузырька, поэтому он прекращает свое существование. При этом получается, что критический радиус пузырька приблизительно равен половине среднего межатомного расстояния. Формула (4.33) дает бесконечный рост поверхностного натяжения при схлопывании пузырька. Но, по-видимому, реальное поверхностное натяжение не должно превышать энергию связи частицы (атома или молекулы) внутри жидкости, отнесенную к занимаемой площади. Формула (4.33) в определенном смысле является универсальной, поскольку может применяться для описания термодинамических свойств капель и паровых пузырьков внутри бесструктурного твердого тела.

В целом, можно сделать важный вывод о том, что увеличение поверхностного натяжения кавитационных пузырьков по сравнению с плоской межфазной поверхностью может являться причиной специфического усиления адсорбции.

4.5. Длина Толмена для кавитационных пузырьков

Исследованию размерных эффектов посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ, что вызвано общим и прикладным

интересом к высокодисперсным системам. К таким системам в определенной степени можно отнести и кавитационные пузырьки в металлических расплавах.

Благодаря многочисленным экспериментам, хорошо разработанной теории и компьютерному моделированию, для малых металлических частиц были установлены и интерпретированы зависимости температуры плавления, поверхностного натяжения/энергии, а также работы выхода электрона от их радиуса. Выяснилось также, что все эти зависимости имеют одинаковый вид, что говорит об их общей природе. Внимание к размерным эффектам постоянно растет из-за интенсивного развития нанотехнологий.

Настоящий параграф посвящен более детальному расчету длины Толмена δ [182]. Как хорошо известно, данный параметр является основным В термодинамике размерных эффектов. Физически δ определяет расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности [174,175]. Необходимо отметить, что расчеты длины Толмена в литературе немногочисленны. Например, известна оценка для аргона $\delta \sim 0.3$ нм [174]. Эта оценка часто используется в качестве ориентировочного значения для других веществ. Такие методы, как молекулярная динамика, Монте-Карло, функционала плотности и др., дают оценки того же порядка при нулевой температуре. В целом, простая формула для длины термодинамическими Толмена, которая бы связывала ee С характеристиками, например, с давлением и температурой, отсутствует.

Наши расчеты размерной зависимости поверхностного натяжения основываются на прямой пропорциональности между поверхностным натяжением и температурой плавления вещества Т_m. Эта зависимость надежно подтверждается различными экспериментальными результатами, что в виде графика проиллюстрировано на рис.4.7. На ЭТОМ рисунке обозначены экспериментальные данные для 54 элементов таблицы Менделеева (ромбики), которые взяты из [159, 183], а прямой линией – расчет по формуле

$$\sigma = 7.016 \cdot 10^{-4} T_m. \tag{4.37}$$

118

Численный коэффициент в (4.37) получен методом линейной регрессии. Коэффициент корреляции для представленных на рис.4.7 экспериментальных данных составляет 0.91. Имеющийся на графике разброс точек связан, повидимому, с неодинаковостью экспериментальных условий, в которых измерялись поверхностное натяжение и температура плавления [159, 183].



Рис.4.7. Корреляция между поверхностным натяжением и температурой плавления.

Линейная зависимость (4.37) может быть интерпретирована в модели Дебая. Для среднего квадрата амплитуды колебаний атома, находящегося в объеме твердого тела, имеем [184]:

$$\left\langle u_{(\infty)}^{2} \right\rangle = \frac{9k_{B}Tn_{a}^{1/3}}{(6\pi)^{2/3}G} \sim \frac{1}{\sigma^{(\infty)}},$$
(4.38)

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n_a – объемная концентрация атомов, G – модуль сдвига. Формула (4.38) подразумевает, что поверхностное натяжение $\sigma^{(\infty)}$, численно равное удельной работе образования поверхности (т.е. работе, приходящейся на единицу площади), пропорционально напряжению механического скола и, соответственно, модулю сдвига. Если

зависимость (4.38) не нарушается для частиц с произвольным радиусом *R*, тогда будет иметь место отношение

$$\frac{\left\langle u_{(\infty)}^{2}\right\rangle}{\left\langle u^{2}(R)\right\rangle} = \frac{\sigma(R)}{\sigma^{(\infty)}}.$$
(4.39)

Выражение для левой части равенства (4.39) в модели Дебая найдено в [185]. Учитывая этот результат, получаем экспоненциальную зависимость поверхностного натяжения от радиуса

$$\sigma(R) = \sigma^{(\infty)} \exp\left(-\frac{\alpha - 1}{\frac{R}{3h} - 1}\right),\tag{4.40}$$

где h – высота атомного монослоя, α – показывает, во сколько раз среднеквадратичное смещение атомов на поверхности отличается от такового в объеме.

Значение параметра α обычно варьируется от 2 до 4. Вообще же, надо иметь в виду, что доля поверхностных атомов в сферических частицах размером единицы нанометров достигает более 50 %. Колебания поверхностных атомов в наноструктурах зачастую вносят определяющий вклад. С другой стороны, для сферической частицы справедливо уравнение ГТКБ [174, 175]:

$$\frac{d\ln\sigma}{d\ln R} = \frac{\frac{2\delta(R)}{R} \left(1 + \frac{\delta(R)}{R} + \frac{1}{3}\frac{\delta^2(R)}{R^2}\right)}{1 + \frac{2\delta(R)}{R} \left(1 + \frac{\delta(R)}{R} + \frac{1}{3}\frac{\delta^2(R)}{R^2}\right)},$$
(4.41)

в котором δ зависит в общем случае зависит от радиуса *R*. Интегрируя (4.41) и приравнивая полученное решение к (4.40), приходим к уравнению

$$2\int_{R}^{\infty} \left(\frac{3z^2 + 3z\delta(z) + \delta^2(z)}{3z^3 + 6z^2\delta(z) + 6z\delta^2(z) + 2\delta^3(z)} \right) \frac{\delta(z)dz}{z} = \frac{3h(\alpha - 1)}{R - 3h},$$
(4.42)

которое представляет собой простое интегральное уравнение для искомой функции $\delta(R)$.

Решение уравнения (4.42) достаточно легко выписывается в явном виде. Дифференцирование (4.42) по R приводит к алгебраическому уравнению 3-ей степени относительно $\delta(R)$, решениями которого являются один действительный и два комплексно-сопряженных корня. Действительное решение уравнения (4.42) имеет вид:

$$\delta(R) = R \left[\left(\frac{R^2 - (6h - \eta)R + 9h^2}{R^2 - (6h + 2\eta)R + 9h^2} \right)^{1/3} - 1 \right], \tag{4.43}$$

где $\eta = 3h(\alpha - 1)/2$. Знаменатель в круглых скобках (4.43) не должен равняться нулю, поэтому имеем

$$R \in (-\infty; R_1) \cup (R_1; R_2) \cup (R_2; +\infty),$$
$$R_1 = \eta + 3h - \sqrt{\eta(\eta + 6h)}, R_2 = \eta + 3h + \sqrt{\eta(\eta + 6h)}.$$

Для (4.43) выполняется предел $\lim_{R\to\infty} \delta = \eta$. Поэтому для случая не совсем малой частицы ($R >> \delta$) получим

$$\delta^{(\infty)} = \frac{3h}{2}(\alpha - 1).$$
 (4.44)

Из формулы (4.44) следует, что знак длины Толмена определяется высотой атомного монослоя и отношением среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объеме частицы. Для изолированных частиц α , чаще всего, имеет положительный знак. Если малая частица находится внутри матрицы и на ее поверхности возникают сильные взаимодействия между атомами, то $\alpha < 1$ и $\delta < 0$. Такая ситуация наблюдается, например, для частиц индия в алюминиевой матрице [185].

Приведем некоторые значения длины Толмена, рассчитанные по формуле (4.44): 0.275 нм (Au); 0.5 нм (CdS); -0.15 нм (In в матрице Al); 1.045 нм (In в матрице Fe). Отметим, что точное решение уравнения (4.41), когда δ не зависит от R, представлено в [159]. С учетом условия $R >> \delta$ и формул (4.40) и (4.43), получается асимптотическое выражение для поверхностного натяжения

$$\sigma(R) = \sigma^{(\infty)} \exp\left(-\frac{2\delta^{(\infty)}}{R}\right) \approx \sigma^{(\infty)} \left(1 - \frac{2\delta^{(\infty)}}{R}\right).$$
(4.45)

При $\delta^{(\infty)} < 0$ (4.45) совпадает с (4.35), что и должно быть. При $|\alpha| \to \infty$ имеем $\delta^{(\infty)} \to \infty$ и $\sigma(R) \to 0$, что соответствует критической точке. В этом случае межфазная область распространяется на весь объем системы.

В заключение данного параграфа кратко обсудим еще один вопрос. Он касается возможности рассмотрения поверхностного натяжения при малых радиусах частицы с точки зрения термодинамики. Как правило, в литературе этот вопрос или совсем не обсуждается, или, опираясь на классические работы Гиббса, указывается на корректность уравнения (4.41) вплоть до *R*=0. Однако, с физической точки зрения будет правильно принять во внимание равновесные флуктуации поверхностного натяжения. Для малых пузырьков этот вопрос до сих пор остается открытым.

Выводы из главы 4

- Разработана теоретическая модель адсорбции примеси сферическими частицами и кавитационными пузырьками, основанная на применении парного межатомного потенциала Леннарда-Джонса.
- Построенные теоретической модели зависимости свободной энергии Гиббса от радиуса кавитационных пузырьков для всех примесей, содержащихся в расплаве алюминия, дают положительные значения при радиусах пузырьков 0.27–0.35 мкм, что согласуются с экспериментальными данными.
- 3. В рамках термодинамического подхода рассмотрена размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных пузырьков. Для кавитационных пузырьков поверхностное натяжение увеличивается по сравнению с плоской межфазной поверхностью. Это может приводить к некоторому усилению процесса адсорбции примеси при малых радиусах кавитационных пузырьков.
- 4. В рамках модели Дебая рассчитана длина Толмена. Показано, что этот параметр для кавитационного пузырька имеет отрицательный знак.

Заключение

В результате проведенных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических исследований можно сформулировать следующие итоговые выводы.

1. Разработана и создана экспериментальная установка, позволяющая воздействовать на жидкие расплавы звуковыми волнами с частотами от 1 до 22 кГц и мощностью 400 Вт при температурах от комнатной и до 1300 К.

2. Акустическое воздействие способствует перемешиванию солевого флюса с расплавом и возникновению кавитационных пузырьков с радиусом 0.3–3 мкм в тонком пограничном акустическом слое толщиной 20–30 мкм вблизи поверхности излучателя. При этом пузырьки и частицы флюса могут являться эффективными центрами адсорбции примеси.

3. Проведены расчеты параметров кавитационных пузырьков в жидком алюминии, характеризующие основные его свойства. Получены зависимости числа Маха от экспериментальных значений амплитуды и частоты акустического воздействия. Установлены зависимости радиуса кавитационного пузырька от частоты акустического воздействия и температуры, оценено увеличение температуры внутри кавитационного пузырька с изменением его радиуса в расплаве алюминия.

4. С увеличением периода звуковых колебаний и индекса кавитации эквивалентный (усредненный) коэффициент диффузии водорода и магния в расплаве алюминия возрастает в 2.9 раз и 1.43 раз соответственно при значении индекса кавитации 0.3 и частоте 20 кГц. Определена зависимость диаметра частиц адсорбента в расплаве от термодинамических параметров: при уменьшении удельной теплоты фазового перехода, а также при увеличении температуры и давления, диаметр частиц уменьшается.

5. Рентгеноспектральный анализ образцов показывает, что в результате воздействия на расплав алюминия акустических волн, на свободной поверхности кавитационных пузырьков скапливаются такие поверхностно-активные примеси, как Si, Mg и Zn, которые могут быть удалены из расплава путем введения в

расплав адсорбентов или газов, которые могут образовать химические соединения и шлаки с этими примесями.

6. Оценка сегрегации примесей из расплава на поверхность кавитационного пузырька показала, что на межфазной поверхности суммарное содержание атомов примеси возрастает на 40–70% по сравнению с их объемным содержанием.

7. Разработана теоретическая модель адсорбции примеси сферическими частицами и кавитационными пузырьками, основанная на применении парного межатомного потенциала Леннарда-Джонса. Построенные согласно этой модели зависимости свободной энергии Гиббса от радиуса кавитационных пузырьков для всех примесей, содержащихся в расплаве алюминия, дают ее положительные значения при радиусах пузырьков 0.27–0.35 мкм, что согласуется с экспериментальными данными.

8. В рамках термодинамического подхода и на основе модели Дебая рассмотрена размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных пузырьков. Показано, что для кавитационных пузырьков поверхностное натяжение увеличивается по сравнению с плоской межфазной поверхностью, что может приводить к заметному усилению процесса адсорбции примеси при малых радиусах кавитационных пузырьков.

Литература

- Беляев А. И. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ, изд. 2-е изд., перераб. и доп./ Беляев А. И., Бочвар О. С, Буйнов Н. Н. и др. — М.: Металлургия, 1983. – 280 с.
- Борисоглебский, Ю.В. Металлургия алюминия / Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Сиразутдинов Г.А. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 438 с.
- Слетова, Н.В. Создание препаратов для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок: диссертация ... канд. техн. наук: 05.16.04 / Слетова Наталья Владимировна – М., 2014. – 185 с.
- Коротков, В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов. / В.Г. Коротов. М.: Свердловск, Машгиз, 1963.- 127 с.
- Цветное литье. Легкие сплавы / Б.А.Арбузов, Н.А.Аристова, С.Г.Глазунов и др.: Под ред. И.Ф. Колобнева. - М.: Машиностроение, 1966. – 392 с.
- Специальные способы литья. Справочник / В.А. Ефимов, Г.А. Анисович, В.Н. Бабич и др.: Под общ. ред. В.А. Ефимова. - М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
- Эскин Г.И. Ультразвуковая обработка расплавленного алюминия.- 2-е изд., перераб. и доп. / Г.И. Эскин. - М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
- Кучаев, А.А. Влияние вращающегося магнитного поля на дегазацию жидких алюминиевых сплавов / А.А. Кучаев, Н.Г. Руденко // Литейное производство. – 1990. – №11. – С. 13-14.
- Крушенко, Г.Г. Виброимпульсная дегазация алюминиевых сплавов на примере сплава АЛ2 / Г.Г. Крушенко, А.А. Иванов // Изв.вузов. Цветная – Металлургия. – 1992. - №1-2. – С. 146-148.
- 10.Металлические примеси в алюминиевых сплавах: (Проблемы цветной металлургии) / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Г.Г. Шадрин.- М.: Металлургия, 1988.–143с.

- 11.Тимошкин, А. В. Комплексное рафинирование и модифицирование силуминов методом высокоскоростной струйной обработки расплава: диссертация ... канд. техн. наук: 05.16.04, 05.16.01 / Тимошкин Андрей Васильевич. – М., 2003. – 210 с.
- Majidi, O. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process / O. Majidi, S Shabestari, M. Aboutalebi // Journal of Materials Processing Technology, Vol. 182, Iss. 1–3, 2 Feb. 2007, P. 450-455.
- 13.Иванов, В.П. Влияние окислов алюминия на процессы газонасыщения и газовыделения в алюминиевых / В.П. Иванов, А.Г. Спасский //Литейное производство. – 1963. – № 1. – С. 26-28.
- 14. Ловцов, Д.П. Влияние неметаллических включений на образование газовой пористости / Д.П. Ловцов. Литейное производство. 1955. №12. С. 18-20.
- 15.Пименов, Ю.Л. О характере взаимодействия алюминия с водородом / Ю.Л Пименов. Технология легких сплавов. 1969. № 2. С. 66-70.
- 16. Альтман, М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М.Б. Альтман. М.: Металлургия, 1965, 128 с.
- 17.Хохлев, В.М. Производство литейных алюминиево-кремниевых сплавов. /
 В.М. Хохлев. М.: Металлургия, 1980. 68 с.
- 18. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, Г.А. Ремизов. М.: Металлургия, 1982. 72 с.
- 19. Радин А.Я. Взаимодействие алюминия в процессе плавки, литья и затвердевания отливок. «Гидродинамика расплавленных солей». Сб. АН СССР, 1958.
- 20.Никифоров, Г.Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. / Г. Д. Никифоров – М.: Машиностроение, 1972, – 264 с.
- 21.Колачев, Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. / Б.А. Колачев М.: Металлургия, 1966. - 256 с.

- 22.Колачев Б.А. Водородная хрупкость алюминиевых сплавов и методы ее предупреждения / Б.А. Колачев // Технология легких сплавов. – 1994. – № 5-6. – С. 19-28.
- 23.Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. / В.И. Добаткин,
 Р.М. Габидулин, Б.А. Колачев, Г.С. Макаров. М.: Металлургия, 1976. –
 63 с.
- 24. Чернега, Д. Ф. Водород в литейных алюминиевых сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик. Киев: Техника, 1972. 145 с.
- 25.Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибиков. М.: Металлургия, 1986. 416с.
- 26.Chek Xiao Guang, Engler Siegtried. Einflus des wassers to fanfporositat Al-Si and Al-Mg legirungen. // Giesserei. –1990. -V. 78, № 19. -S. 679-684.
- 27.Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. М.: Госиздат физико-математической литературы, 1959. 756 с.
- 28. Крушенко, Г.Г. Предотвращение образования и блокирование отрицательного воздействия пористости на свойства отливок из алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко // Вестник СГАУ –2012. – № 3, – С. 124-126.
- 29.Porosity reduction and mechanical properties in die engine blocks / M. A. Irfan,
 D. Schwam, A. Karve, R. Ryder // Materials science and engineering. 15
 February 2012. Vol. A 535. P. 108–114
- 30.Крушенко, Г. Г. Плотность и механические свойства силуминов, термически обработанных в жидком состоянии / Г.Г. Крушенко, З.А. Василенко // Расплавы. – 1988. – Т. 2. Вып. 6. – С. 67–69.
- 31.Влияние положения в форме литых испытательных образцов на механические свойства алюминиевых сплавов / З. А. Василенко, Г. Г. Крушенко, Б. А. Балашов, А. Н. Тимофеев // Проблемы прочности. – 1992. – № 1. – С. 80–82.

- 32.Постников, Н. С. Плавка алюминиевых сплавов. / Н.С. Постников, А.В. Мельников, В.М. Лебедев. М.: Металлургия, 1971. 152 с.
- 33.Спасский, А. Г. Основы литейного производства. / А. Г. Спасский. М.: Металлургиздат, 1950. – 319 с.
- 34.Impregnation improves casting quality // Vacuum. 1953. Vol. 3. Issue 1. P. 94.
- 35.Jolly M. Castings // Comprehensive structural integrity. 2003. Vol. 1. P. 377–466 (1.18.6.3. Polymer impregnation).
- 36.Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – М.: Металлургия, – 1977. – 272 с.
- 37.Белова С.В. Выбор флюса для рафинирования сплавов группы АК/С.В. Белова, А.Ф. Миляев, В.В. Закомолдин, Е.А. Ребезова // Прогрессивные технологии изготовления форм и стержней для производства отливок: Тез.докл.науч.конф. Челябинск. 1990. С. 80-81.
- 38.Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем. / Б.Г. Коршунов.
 Л.: Химия, 1972. 84 с.
- 39.Бондаренко, Н.В. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. / Н.В. Бондаренко Т.1.– К.: Наукова думка, 1969. С. 227-286.
- 40.Samuel, A.M. Variensaspectsin volvedin the production of low-hydrogen aluminium castings. // J. Matter. Sci. 1992. -V. 27, № 24. -p. 6533- 6563.
- 41. Чурсин, В.М. Технология цветного литья. / В.М. Чурсин, П.Н. Бидуля. М: Металлургия, 1967. 252 с.
- 42.Беляев, А.И. Физическая химия расплавленных солей / А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина, Л.А. Фирсанова М.: Металлургиздат, 1957. 360 с.
- 43.Белов А.Ф. Промышленные алюминиевые сплавы. / А.Ф. Белов, В.И. Добаткин, Ф.И. Квасов и др. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
- 44. Хлынов, В.В. Физико-химические исследования металлургических процессов / В.В. Хлынов, Ю.В. Сорокин, В.Н. Стратонович. Вып.1. Свердловск, УПИ, 1973. 114 с.
- 45.Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич М.: Физматгиз, – 1959. – 700 с.

- 46.Московитин, В.И. Металлургия легких металлов: учебник для вузов / В.И. Московитин, И.В. Николаев, Б.А. Фомин М.: Интермет Инжиинринг, 2005. 416 с.
- 47.Фирсанова, Л. А. Получение сверхчистого алюминия дистилляцией через субфторид алюминия в вакууме / Л.А. Фирсанова Л. А. // CHEMICKÉ ZVESTI XIII, 11 Bratislava, 1959 С. 723-730.
- 48.Мусина, Г.Н. Физико-химические процессы кавитационного воздействия в жидких средах/ Г.Н. Мусина // Наука и мир. № 11 (15), 2014, Том 2 С. 19-22.
- 49. Акуличев, Р. А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях / Р. А. Акуличев. М.: Наука, 1978. 280 с.
- 50.Кузнецов, О. Л. Применение ультразвука в нефтяной промышленности / О. Л. Кузнецов, С. А. Ефимова М.: Недра, 1995. 192 с.
- 51.Мачинский, А. С. Кавитационные аппараты для чистки сточных вод / А.С. Мачинский, Н.А. Яхова, Н.Н. Марутовская. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, – 1991. – 240 с.
- 52.Кнэпп, Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. М.: Мир, 1974. –
 668 с.
- 53.Margulis, W. Cavitatoin control through diesel Engine Water treatment / W. Margulis W., Mc J.A. Goman, W.C. Leith // paper presented at SAE Summer Meeting, June, 1956.
- 54.Speller, F.N. Water side determination of diesel engine cylinder liners / F.N. Speller, F.L. La Que. Corrosion, 6, –№7. 1950. P. 209-215,
- 55. Акуличев, В.А. О расчете кавитационной прочности реальных жидкостей / А.В. Акуличев // Акустический журнал, 1965, Т. 11, вып. 1, С. 19-23.
- 56.Сиротюк, М.Г. Акустическая кавитация / М.Г. Сиротюк Тихоокеан. океанол. ин-т им. В.И. Ильичева ДВО РАН. М.: Наука, 2008. 271 с.
- 57.Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ, 1942, Т.12, №11/12. С. 525-538.

- 58.Корнфельд, М. Упругость и прочность жидкостей / М. Корнфельд М.-Л: ГИТТЛ, 1951, 107 с.
- 59.Митчелл, Т.М. Несимметричное схлопывание кавитационного пузырька / Т.М. Митчелл, Ф.Г. Хэммит // Теор. основы инж. расчетов, – 1973, – Т. 95, №1, – С. 98-107.
- 60.Пиз, Д. Кавитация на твердых поверхностях при отсутствии газовых зародышей / Д. Пиз, Л. Блинка // Вопросы физики кипения, – М.: Мир, – 1964, С. 28-46.
- 61.Flynn, H.G. Physics of acoustic cavitation in liquids. Phys. acoust. 1964. IB 2.
- 62. Ильичев, В.И. О влиянии коагуляции зародышей на кавитационную прочность жидкости / В.И. Ильичев // Акуст. журнал, 1967, Т.13, В.2, С. 300-301.
- 63.Сиротюк, М.Г. Ультразвуковая кавитация / М.Г. Сиротюк // Акуст. журнал, 1962, Т.8, В.3, С. 255-272.
- 64. Т. Hirose, М. Okuyama. Нихон онке гаккайси. J. Acoust. Soc. Japan, 1957, 13, 1, Р. 14-20.
- 65.Galloway, W. I. An experimental study of acoustically induced cavitation in liguids J. / W. I. Galloway // Acoust. Soc. America, – 1954, – 26, 5, – P. 849-857.
- 66. Iyengar, K. S. Measurements on the airnuclei in natural water which give rise to cavitation. / K. S. Iyengar, E. G. Richardson // Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, 4, P. 154-158.
- 67. Strasberg, M. Onset of ultrasonic cavitation in tap water / M. Strasberg // J. Acoust. Soc. America, 1959, 31, 2, P. 163-176.
- 68. Strasberg, M. Undissolved air cavities as cavitation nuclei. / M. Strasberg // Cavitation in Hydrodynamic. London. H. M. S. O., – 1956. – 6-1-6-13; discuss B1-B7
- 69.Blake, F. G. The onset of cavitation in liguids / F. G. Blake. // J. Acoustics Research Laboratory, Harward University, Tech. Rep., 1949, 12.

- 70.Esche, R. Untersuchung der Schwingunskavitation in Flussigkeitein / R. Esche // Akust. Beihefle. 1952. 4. P. 208-218.
- 71.Gaertner, W. Freguency dependence of ultrasonic cavitation / W. Gaertner // J. Acoust. Soc. America, 1954, 26, 6, P. 977-980.
- 72. Noltingk, B. E. Cavitation produced by ultrasonics / B. E. Noltingk, E. A. Neppiras // Proc. Phys. Soc., 1950, 63B, 9, P. 674-685; Proc. Phys. Soc., 1951, 64B, P. 1032-1038.
- 73.Formation of air bubbles in airsaturated water at reduced pressure and their indication by an acoustical measuring procedure / H. J. Naake, K. Tamm, P. Dammig, H.W. Helberg. // Acustica, 1958, 8, 3, P. 142-152.
- 74.Connolly, W. Ultrasonic cavitation thesholds in water. / W. Connolly, F. E. Fox. //J. Acoust Soc. America, 1954, 26, 5, P. 843-848.
- 75.Briggs, H. B. Properties of liquids at high sound pressure / H. B. Briggs, I. B. Johnson, W. P. Mason // J. Acoust. Soc. America, 1947, 19, 4, 664-667.
- 76.Lindstrom, O. Physico-chemical aspects of chemically active ultrasonic cavitation in aqeous solutions / O. Lindstrom // J. Acoust. Soc. America, – 1955, – 27, 4, – P. 654-671.
- 77.Mohr, W. Uber Schwingungskavitatoin bei Kurzen Schallimpulsen / W. Mohr // Acustica, – 1957, – 7, 5, – P. 267-277.
- 78.Willard, G. W. Focusing ultrasonic radiotors / G. W. Willard // J. Acoust. Soc. America, 1949, 21, 4, P. 360-375.
- 79.Noltingk, B.E. Cavitation produced by ultrasonics / B.E. Noltingk, E.A. Neppiras//Proc. Phys. Soc., -1951, -63, -P. 674-681.
- Neppiras, E.A. Cavitation produced by ultrasonics / E.A. Neppiras, B.E. Noltingk // Theoretical conditions for onset cavitation. Proc. Phys. Soc., 1951, 64, P. 1032-1038.
- 81. Богуславский, Ю.Я. К вопросу о пороге кавитации и его зависимости от частоты / Ю.Я. Богуславский, В.Л. Корец // Акустический журнал, – 1966, – Т. 12, В. 4, – С. 416-421.

- 82. Бал, С.К. Захлопывание и расширение газового пузырька в жидкости при наличии поверхностного натяжения / С.К. Бал, Дж. Рэй //Акустический журнал, – 1972, – Т. 18, В. 3, – С. 467-470.
- 83. Хорошев, Г. Захлопывание паровоздушных пузырьков. / Г. Хорошев // Акустический журнал, – 1963, – Т. 2, В. 3, – С. 340-346.
- 84. Strasberg, M. Onset of ultrasonic cavitation in tap water / M. Strasberg // J. Acoust. Soc. America, 1959, 31, 2, P. 163-176
- 85. Агранат, Б.А. Использование избыточного статистического давления для управления процессом ультразвуковой кавитации / Б.А. Агранат, В.И. Башкиров, Ю.И. Китайгородский // Ультразвуковая техника, – 1966, – 1, – С. 1-7.
- 86. Агранат, Б.А. Определение максимального радиуса кавитационной полости в звуковом поле / Б.А. Агранат, Ф.А. Бронин // Акустический журнал, – 1968, – Т. 14, В. 2, – С. 285-286.
- 87.Бронин, Ф.А. Исследование кавитационного разрушения и диспергирования твердых тел в ультразвуковом поле высокой интенсивности: диссертация ... канд. тех. наук: 05.05.04 / Бронин Фридрих Александрович. – Москва, МИСИС, – 1967, – 264 с.
- 88.Богуславский, Ю.А. О диффузии газа в кавитационную полость / Ю.А. Богуславский // Акустический журнал, – 1967, – Т. 13, В. 1, – С. 23-27.
- 89. Ilkovich, D. The value diffusion current observed electrolysis by the dropping mercury electrode / D. Ilkovich //J. Chem. Phys., 1938, 35, C. 129-135.
- 90.Левковский, Ю.Л. Влияние диффузии на акустическое излучение кавитационнной каверны / Ю.Л. Левковский // Акустический журнал, – 1968, – Т. 14, В. 4, – С. 561-565.
- 91.Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. В 2 т. Т. 1/ С.П. Кундас, В.Л. Ланин М.Д. Тявловский и др. Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. – Мн.: Бестпринт, – 2002. – 404 с.

- 92.Применение ультразвука в промышленности / Под ред. А. И. Маркова. М.: Машиностроение; София: Техника, 1976. 239 с
- 93.Хмелёв, В.Н. Исследование процесса взаимодействия кавитационной области с границей раздела фаз для выявления эффективных режимов ультразвуковой интенсификации физико-химических процессов / В.Н. Хмелёв, Р.Н. Голых, А.В. Шалунова, В.А. Нестеров, Е.В. Ильченко // 16 Международная конференция семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2015 2015. URL https://u-sonic.ru/upload/iblock/698/6983fa2c021e8591c1e4638cc2642752.pdf
- 94.Physical foundations of ultrasonic technology / Ed. By L. D.Rozenberg. M.: Science, 1969. 689 p. (in Russian).
- 95.Khmelev, V.N. Method for calculation of optimum intensity of cavitation influence on viscous and fine-dispersed media/ V.N. Khmelev, R.N. Golykh, S.S. Khmelev, R.V. Barsukov // 12th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM'2011 – Proceedings. – P. 245-250.
- 96.Голых, Р.Н. Исследование формирования кавитационной области вблизи границы раздела "жидкость-газ" для выявления режимов, обеспечивающих максимальное увеличение поверхности контакта фаз / Р.Н. Голых, В. А. Шакура, Е. В. Ильченко // Материалы IX всероссийской научнопрактической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Издательство: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. (Барнаул) 19-22.
- 97.Хмелев, В.Н. Выявление оптимальных режимов и условий ультразвукового кавитационного воздействия, обеспечивающих максимальное увеличение межфазной поверхности эмульсий и суспензий / В.Н. Хмелев, Р.Н. Голых, Р.С. Доровских, Е. В. Ильченко, В. А. Шакура // Материалы IX всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых с международным участием. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Издательство: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. (Барнаул) – 2016. – С.23-26.

- 98.Хмелев, В.Н. Повышение эффективности массопереноса в системах «газжидкость» ультразвуковыми колебаниями / В.Н. Хмелев, Р.Н. Голых, Г.А. Боброва, А.В. Шалунов, В.А. Шакура, В.В Педдер. // 20 Международная конференция - семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2019 / – 2019. URL https://u-sonic.ru/upload/iblock/3ed/3ed23f72cbaaf79d094780a13cfc0cf3.pdf
- 99.Ishida, H. Cavitation bubble behavior near solid boundaries / H. Ishida, C.Nuntadusit, H. Kimoto, T. Nakagawa, T. Yamamoto // Fourth International Symposium on Cavitation. – 2001. – P. 1-8p.

sonic.ru/upload/iblock/9af/9af76ccb95bc9eb8c61a871bd49d5768.pdf

- 101.Rozhdestvensky, V.V. Cavitation./ V.V. Rozhdestvensky. L.: Shipbuilding, 1977. 247 p. (in Russian).
- 102. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. М.: Металлургия, – 1994. – 432 с.
- 103.Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- 104.Задумкин, С.Н. Обощенное уравнение изотермы межфазного натяжения бинарных систем / С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, А.А. Шебзухов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. – Орджоникидзе. – 1975. –С. 3-18.

- 105.Хоконов, Х.Л. Уравнения изотермы межфазного натяжения бинарных конденсированных систем / Х.Л. Хоконов, Л.С. Задумкин // Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ. – 1981. – С. 84-99.
- 106.Шебзухова, М.А. Уравнение состояния переходного слоя в однокомпонентной системе и некоторые его применения / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - Т. 74. - № 8. -С. 1238-1242.
- 107.Шебзухова, М.А. Поверхностное натяжение и параметры межатомного взаимодействия на поверхности бинарных растворов / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов, К.Г. Бжихатлов, В.К. Люев // Известия РАН. Серия физическая. -2019.- Т. 83. - № 6. - С. 823-825
- 108.Шебзухова, М.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - Т. 74. - № 5. - С. 729-736.
- 109.Шебзухова, М.А. Размерная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения твердой наночастицы на границе с паром / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. 2013. Т.55. Вып.11. С. 2262-2270.
- 110.Shebzukhova, M.A. Surface energy and surface tension of liquid metal nanodrops / M.A. Shebzukhova, A.A. Shebzukhov // EPJ Web of Conference. -2011. - V. 15. -id. 01027.
- 111.Шебзухова, М.А. Межфазное натяжение на границе твёрдое-жидкость в однокомпонентных макро- и наносистемах / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. -2011. Т. 1. № 3. С. 83-104.
- 112.Демин, Е.Н. Эффективность рафинирования жидкого алюминия при воздействии на расплав колебаний ультразвуковой частоты / Е.Н. Демин // Литейщик России. Издательство: Общероссийская общественная

организация "Российская ассоциация литейщиков". – Москва. – №2, – 2010. – С. 41-42.

- 113.Кармокова, Р.Ю. Влияние акустического воздействия на расплав алюминия / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков //Физика и химия обработки материалов – 2012, – №5, – С.20-26.
- 114.Галевский, Г.В. Металлургия вторичного алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – Новосибирск: Наука, сиб.отд., – 1998. – 289с.
- 115.Сабиров, Х.Х. Способ рафинирования алюминия и его сплавов / Х.Х. Сабиров, А.А. Ларионов, С.Я. Черепанов, В.И. Савинов, А.И. Мурашкин, Ю.И. Колпаков, Г.Н. Макашев// Патент РФ №1688595. Опубл. 20.08.1996.
- 116.Сабиров, Х.Х. Способ получения алюминия особой чистоты / Х.Х. Сабиров, А.А. Ларионов, С.Я. Черепанов // Патент РФ №1688595. Опубл. 20.08.1996
- 117.Добаткин, В.И., Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов / В.И. Добаткин, Г.И. Эскин, О.В. Абрамов и др. – М.: Наука, 1986. – 276 с.
- 118.Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский и др. – М.: Высш. шк., – 1987. – 352 с.
- 119.Кармокова, Р.Ю. Влияние частоты УЗВ на распределение кавитационных пузырьков в жидком алюминии // Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Материалы международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2009. – С. 242-244.
- 120.Кармокова, Р.Ю. Перераспределение примесей в межфазном слое расплава алюминия с кавитационными пузырьками // Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Материалы VII международной научно-технической

конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2015. – С. 159-162.

- 121.ПАТЕНТ РФ №2054388. Кармоков А.М., Кармокова Р., Гидов Х,Ш., Рехвиашвили С.Ш. Способ очистки жидкости. 28.05.2012. Бюл. №4.
- 122.Кармокова, Р.Ю. Сепарация жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях/ Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков С.Ш. Рехвиашвили, О.А. Молоканов// Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – №4. – С. 55-59.
- 123.Кармокова, Р.Ю. Теоретическая модель и экспериментальная установка для очистки жидкостей / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков // Материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР». – Нальчик: 2011. – С. 208-212.
- 124.Кармокова, Р.Ю. Исследование электромагнитного воздействия на жидкость / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Материалы III всероссийской научно-технической конференции «Новые технологии в науке о Земле». – Нальчик: 2013. – С. 20-24.
- 125.Кармокова, Р.Ю. Сепарация жидкостей магнитным и электрическим полями / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Материалы VI международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2014. – С. 62-66.
- 126.Кармокова, Р.Ю. Взаимосвязь между параметрами ультразвуковых волн и кавитационных пузырьков в жидком алюминии / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, М.М. Кармоков // Материалы XII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2021. – С. 363-368.
- 127.Карман Т. Аэродинамика. Избранные темы в их историческом развитии / Под ред. А. В. Борисова. — М. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — С. 111. — 208 с. — ISBN 5–93972–094–3.

- 128.Хмелев, В.Н. Моделирование процесса формирования кавитационной области в вязких жидкостях для определения оптимального обрабатываемого технологического объема и режимов воздействия / В.Н. Хмелев, Р.Н. Голых, С.С. Хмелев, Р.В. Барсуков, А.В.Шалунов // Вести высших учебных заведений Черноземья. 2010. № 4 (22). С. 58–62.
- 129.Найдич, Ю. В. Физ. металлов и металловедение / Ю.В. Найдич, В.Н. Еременко 1961.- Т. 11, №6 С. 883,.
- 130.Левин, Е. С. Политермы плотности и поверхностной энергии жидкого алюминия / Е. С. Левин, Т. Д. Аюшина, П. В. Гельд. //Теплофизика высоких температур – 1968. – № 3. – С. 432-436
- 131.Гольцова, Е. И. Экспериментальное определение плотности жидкого алюминия / Е. И. Гольцова //Теплофизика высоких температур –1965 – № 3. – С. 483-486.
- 132.E. Gebhard t, M. Becker, S. Dorner. Metallkunde, 44, 573, 1953. 28.
- 133.J. E. Elliot, M. Gleiser. Thermochemistry for imeelmaking, London, 1960.
- 134.Кармокова, Р.Ю. Перераспределение примесей в межфазном слое сплава алюминия с кавитационными пузырками / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Конденсированные среды и межфазные границы – 2015, – том 17, – № 3, – С. 392—398.
- 135. Дубинов, А.Е. W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики / А.Е. Дубинов, И.Д. Дубинова, С.К. Сайков – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», – 2006. – 160 с.
- 136. Коган, В.Б. Гетерогенные равновесия / В. Б. Коган. Л: Изд-во «Химия», 1968. 432 с.
- 137. Архангельский, М. Έ. Воздействие акустических колебаний на процесс диффузии / М. Έ. Архангельский // Успехи физических наук. – 1967. – Том 2, – вып. 2. - С. 181-206.
- 138. Хмелев, В.Н. Ультразвуковая интенсификация процессов на границе раздела «газ-жидкость» / В.Н. Хмелев, Р.Н. Голых, Г.А. Боброва, А.В. Шалунов, М.В. Хмелев // Материалы XII Всероссийской научно-

технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях 2017» / – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2017. – С. 178-183.

- 139. Великанова, Ю.В. Гидромеханика многофазных сред / учебное пособие/
 Ю.В. Великанова Самара: Сам.гос.тех. ун-т, 2009. 166 с.
- 140. Wang, C.Y. A multiphase solute diffusion model for dendritic alloy solidification / C.Y. Wang, C. Beckermann // Metallurgical transaction, no.24(12) 1993. P. 2787-2802.
- 141. Ляшенко, Ю. А. Взаимная диффузия в тройных системах с двухфазными областями: подходы и модели / Ю.А. Ляшенко// Успехи физических методов, 2003. Т.4. – С. 81– 122.
- 142. Голых Р.Н. Повышение эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на химико-технологические процессы в гетерогенных системах с несущей высоковязкой или неньютоновской жидкой фазой: диссертация ... канд. техн. наук: 05.17.08. / Голых Роман Никалаевич – Бийск, 2014. – 188 с.
- 143. Энциклопедия по машиностроению XXL. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕХАНИКА И ... URL <u>https://mash-</u> xxl.info/page/165029009207127091172226156171017163085144036156/
- 144. Кармокова, Р.Ю. Сегрегация примесей на поверхность кавитационных пузырьков в жидком алюминии при ультразвуковом облучении / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, М.М. Кармоков // Материалы XII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2021. – С. 358-363.
- 145. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братовский идр.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.; Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 146. Кармокова, Р.Ю. Сегрегация в межфазном слое расплава алюминия с кавитационными пузырьками / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков //

Материалы VIII международной научно-технической конференции «Микрои нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2016. – С. 142-146.

- 147. Кармокова, Р.Ю. Модель адсорбции атомов кавитационными пузырьками и сферичискими частицами в алюминии / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков, С.Ш. Рехвиашвили // Материалы IX международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: 2017. – С. 370-374.
- 148. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Состав и межфазное натяжение на границе твердого нанопреципитата и жидкой матрицы в бинарной системе / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Труды VI международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – 2016. – Т. 1. – С. 149-154.
- 149. Шебзухов, А.А. Поверхностная сегрегация в разбавленных металлических растворах / А.А. Шебзухов // Поверхность: Физ., химия, мех. 1983. № 8. С. 13-22.
- 150. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1960. 179 с.
- 151. Шебзухов, А.А. К расчету термодинамических свойств межфазного слоя на границе двух бинарных конденсированных фаз методом слоя конечной толщины / А.А. Шебзухов // Поверхностные явления на границах конденсированных фаз. - Нальчик, 1983. - С. 23-48.
- 152. Chebzoukhov A.A. About nrw criteria of component activities at the interface between two condensed phases/ A.A. Chebzoukhov, I.K. Lefkaier, A.M. Karmokom, D. Boutassounab //Surface Science. 2000.445. p. 65-70
- 153. Русанов А.И. Применение термодинамики искривленных поверхностей к описанию адсорбционных явлений / А.И. Русанов // В сб: Адсорбция и пористость. Труды четвертой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. – М. – Наука. – 1976.– С. 173-181.

- 154. Хоконов, Х.Л Уравнение изотерм межфазного натяжения бинарных конденсированных систем / Х.Л. Хоконов, С.Н. Задумкин // В кн.: Физика межфазных явлений. Нальчик. 1981. С. 84-92
- 155. Жухавицкий А.А. / Поверхностное натяжение растворов //Жур. физ. химии. 1944, т.18, №516. С. 214- 238
- 156. Шебзухов, А.А. Исследование поверхностей и границ раздела в металлах и сплавах: диссертация ... д.ф.-м.н.:01.04.14 / Шебзухов Азмет-Гери Аюбович– Нальчик, 1984, – 426 с.
- 157. Кармоков, А.М. Межфазные явления в многокомпонентных растворах, соединениях и гетерогенных структурах: диссертация ... д.ф.-м.н.:01.04.14 / Кармоков Ахмед Мацевич. – Нальчик, 2000, – 361 с.
- 158. Бжихатлов К. Ч. Поверхностная сегрегация и ее влияние на некоторые свойства нанослоев на поверхности твердых растворов меди с марганцем, германием и алюминием: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.15 / Бжихатлов Кантемир Чамалович, КБГУ. – Нальчик., 2017 – 187
- 159. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). Справочник. Ниженко В.И., Флока Л.И. М., «Металлургия», 1981, 208с
- 160. Рехвиашвили, С.Ш. Сканирующий атомно-силовой микроскоп / С.Ш. Рехвиашвили // Математическое моделирование. 2003. Т. 15. №2. С. 62-68.
- 161. Бухурова, М.М. Применение межатомных потенциалов взаимодействия для моделирования наносистем / М.М. Бухурова, С.Ш. Рехвиашвили // Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки. 2020. Т. 33. № 4. С. 166-187.
- 162. Магомедов, М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит., 2010. – 544 с.
- 163. Рит, М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета / М. Рит. – М.: Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. - 160 с.

- 164. Дедков, Г.В. Межатомные потенциалы взаимодействия в радиационной физике / Г.В. Дедков // УФН. 1995. Т.165. № 8. С.919-953.
- 165. Моисеев, Ю.Н. Экспериментальное и теоретическое исследование сил и пространственного разрешения в атомно-силовом микроскопе / Ю.Н. Моисеев, В.М. Мостепаненко, В.И. Панов, И.Ю. Соколов // ЖТФ. – 1990. – Т. 60. – № 1. – С. 141-148.
- 166. Лифшиц, Е.М Статистическая физика / Е.М Лифшиц, Л.П. Питаевский. –
 М.: Физматлит, 2002. 496 с.
- 167. Butter, H. Van Der Waals-Interaction of ionic and covalent crystals / H. Butter,
 E. Gerlach // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 5. N 2. P. 91-92.
- 168. Кармокова Р.Ю. Модель адсорбции атомов кавитационными пузырьками и сферичискими частицами / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков, С.Ш. Рехвиашвили // Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет». – 2007. – С. 18-24.
- 169. Кармокова Р.Ю. О воздействии ультразвука на металлический расплав / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков // Материалы докладов семинара Флуктационные и деградационные процессы в полуповодниковых приборах, МЭИ – 2011. – С. 46-51.
- 170. Hernandez, E.S. Adsorption of atoms and fluids on spherical surfaces / E.S. Hernandez, M.W. Cole, M. Boninsegni // Phys. Rev. B. 2003. V.68. P.125418.
- 171. Кармокова, Р.Ю. Перераспределение примесей в межфазном слое сплава алюминия с кавитационными пузырьками / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17. № 3. С. 392-398.
- 172. Кармокова Р.Ю. Перераспределение примесей в расплаве алюминия в результате акустических воздействий / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – №6 – С. 144-148.

- 173. Рехвиашвили, С.Ш. Размерная зависимость поверхностного натяжения малой капли в предположении постоянства длины Толмена: критический анализ / С.Ш. Рехвиашвили // Коллоидный журнал. – 2020. – Т.82. – №3. – С.386–390.
- 174. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 291 с.
- 175. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. М.: Мир, 1986. 376 с.
- 176. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. №12. С. 94–98.
- 177. Рехвиашвили, С.Ш. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на динамику пузырька в жидкости / С. Ш. Рехвиашвили, Е. В. Киштикова // ЖЭТФ. – 2014. – Т. 145. – №6. – С.1116–1120.
- 178. Leighton, T.G. The Acoustic Bubble / T.G. Leighton. Academic Press, 1994.
 613 p.
- 179. Сиротюк, М.Г. Акустическая кавитация / М.Г. Сиротюк. М.: Наука, 2008. 271 с.
- 180. Matsumoto, M. Nano bubble–size dependence of surface tension and inside pressure / M. Matsumoto, K. Tanaka // Fluid Dynamics Research. – 2008. – V.40. – N.7-8. – P.546-553.
- 181. Nejad, H.R. A molecular dynamics study of nano-bubble surface tension / H.R. Nejad, M. Ghassemi, S.M.M. Langroudi, A. Shahabi // Molecular Simulation. – 2011. – V.37. – N.1. – P.23-30.
- 182. Рехвиашвили, С.Ш. К расчету постоянной Толмена / С.Ш. Рехвиашвили,
 Е.В. Киштикова, Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков. // Письма в ЖТФ. 2007.
 Т.33. №2. С.1-7.
- 183. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 184. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. Т.1,2 / Н. Ашкрофт, Н.М. Мермин. Мир, 1979.
- 185. Shi, F.G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals / F.G. Shi // J. Mater. Res. – 1994. – V.9. – N5. – P.1307-1313.