



工艺参数对镁熔液中氢气泡析出动力学的影响

许四祥, 侍海东, 王忍宝, 张炳刚, 翟健健

(安徽工业大学 机械工程学院, 马鞍山 243002)

摘要: 针对高温镁熔液中氢气泡析出过程的可监控性难问题, 利用建立的镁熔液氢气泡析出动力学模型分析多个因素对气泡析出动态变化的影响。采用传统的单因素法, 设定不同初始半径、不同初始高度以及不同镁熔液温度的工艺参数条件, 探究氢气泡的各项特性参数随时间的变化关系。将特定工艺参数下的动力学方程在 MATLAB 中进行编程计算, 得到气泡上浮速度、气泡半径及气泡上浮高度的变化曲线。结果表明: 在满足镁熔液-氢气泡相体系条件下, 气泡初始形核高度及镁熔液温度对氢气泡析出变化影响较小, 气泡初始半径对其析出影响较为显著。相同时刻下, 氢气泡初始半径与气泡上浮速度、上浮高度都成正相关; 且在一定变化范围内, 随着气泡初始半径增大, 气泡到达最大上浮速度的时间滞后性更大。

关键词: 镁熔液; 氢气泡; 工艺参数; 动力学

中图分类号: TG243

文献标志码: A

镁合金作为最轻的金属结构材料, 因在同类材料中具有密度小、比强度和刚度高以及减震性好的优越性能, 在日常制造业及高尖端领域都得到了广泛应用^[1-3]。但镁铸件中显微气孔的存在严重影响其力学性能, 而显微气孔主要来源于氢, 故在提炼时必须对镁合金液进行除气处理, 以减少或消除镁铸件中的显微气孔。近年来, 国内外对镁合金熔液中氢及除氢工艺的研究也越来越多。许四祥等^[4]从热力学和动力学角度分析多个工艺参数对镁合金熔液除氢的影响, 并对除气机理进行了研究; WANG 等^[5]研究了热处理工艺对镁合金组织及其力学性能的影响; 贾征等^[6]和何丽娜等^[7]利用超声处理工艺对镁及其合金液进行除气研究, 此工艺因可以细化铸态组织, 利于气泡上浮, 故取得了较好的除气效果。此外, 国内外研究者^[8-11]也有从气泡演变规律、旋转喷吹除气以及其他非熔剂净化工艺等方面来进行试验分析以提高镁制品性能。虽然利用旋转喷吹除气及超声处理等非熔剂净化工艺很大程度上减少了显微气孔, 但是旋转喷吹需要考虑转速、气流量及离底间隙等诸多因素, 超声处理也需要严格控制好施加功率和处理时间的关系, 故这些工艺方法均须严格控制好工艺参数才能取得较好除气效

果, 且此类研究都仅局限于宏观层面, 对于微观层面上的镁合金液中氢的形核析出及显微气孔的产生机理尚未有更加深入的研究。为此, 本文作者利用所建立的动力学模型对镁熔液中氢气泡的形核析出变化进行研究, 探索工艺参数对氢气泡析出动态特性的影响, 为镁合金熔液除氢提供理论依据。

1 氢气泡析出动力学模型

在镁熔液-氢气泡相体系中, 氢气泡形核后析出, 上浮过程中会受到上浮力、自身重力、液体粘性阻力、外加质量力^[12]以及 Basset 力^[13]的作用。根据之前的研究成果, 得到镁熔液中氢气泡析出动力学模型^[14]:

$$\begin{cases} \frac{dv_b}{dt} = 2g - \frac{9\eta v_b}{r^2 \rho_L} - \frac{9}{r} \sqrt{\frac{\mu}{\pi \rho_L}} \int_0^t \frac{dv_b/d\tau}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \\ \frac{dr}{dt} = \frac{1}{p} \left[\frac{1}{3} r \rho_L g v_b + 0.635 RT (c_A - c_l) D_{AB}^{2/3} v_b^{1/3} r^{-2/3} \right] \\ \frac{dL}{dt} = v_b \end{cases} \quad (1)$$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374007); 安徽省自然科学基金资助项目(11040606M104)

收稿日期: 2015-04-08; **修订日期:** 2015-12-08

通信作者: 许四祥, 教授, 博士; 电话: 18855599697; E-mail: xsxhust@ahut.edu.cn

式中: $\frac{dv_b}{dt}$ 是气泡上浮速度对时间的微分; $\frac{dr}{dt}$ 是气泡半径对时间的微分; $\frac{dL}{dt}$ 是气泡上浮高度对时间的微分; g 为重力加速度; μ 为液相动力黏度系数; t 为时间; τ 为时间积分量; R 为气体常数; T 为气泡温度; v_b 、 r 、 L 分别为氢气泡上浮速度、氢气泡半径和氢气泡上浮高度; η 为黏度系数; ρ_L 为镁熔液密度; p 为氢气泡内压强; c_A 、 c_l 分别为液相主体与液气相边界的气体分子的摩尔浓度; D_{AB} 为扩散系数。

2 参数设定分析

假设镁熔液-氢气泡在某一限定的容器中, 气泡内压强 p 与气泡距离镁熔液表面高度 h 以及上浮高度 L 之间有如下关系:

$$p = p_{\text{atm}} + \rho_L gh + \frac{2\sigma}{r}, h = h_0 - L \quad (2)$$

式中: p_{atm} 为镁溶液上方气体压力; σ 为镁熔液表面张力; h_0 为初始时刻氢气泡距离镁熔液表面高度。

镁熔液的表面张力 σ 数值很小, 镁熔液表面析出的气泡半径 r 相对而言较大, $\frac{2\sigma}{r}$ 在实际计算中影响很小, 可忽略不计。同时, 假设镁熔液界面氧化层被忽略, 阻力为 0, 则传质过程中界面处于两相热力学平衡状态^[15], 满足条件 $c_l = k_1 p$ 。由于 Basset 力在气泡析出过程中影响较难预测, 本文作者根据文献[16]进行简化求解, 假设 $g(\tau) = \int_0^t \frac{dv_b/d\tau}{\sqrt{t-\tau}} d\tau$, 按经典情况下的线性无关基函数的形式给出 Basset 力的积分式中未知的函数来求解 $g(\tau)$, 即 $g(\tau) = \frac{4}{3} t^{3/2}$ 。

化简动力学模型的微分方程组, 根据 Runge-Kutta 原理, 本文作者选用 ode45 功能函数, 在 MATLAB 的辅助下进行编程求解。动力学模型中的参数值^[17-18]以及镁熔液-氢气泡相体系下所研究的工艺参数的单因素水平分别如表 1 和 2 所列。

表 1 计算参数值

Table 1 Parameter value used for computation

$k_1/$ (mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹)	$k_2/$ (mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹)	$R/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$g/$ (m·s ⁻²)
1.91×10^{-7}	0.038	8.31441	9.8
$D_{AB}/$ (m ² ·s ⁻¹)	$p_{\text{atm}}/$ Pa	$\eta/$ (Pa·s)	$\rho_L/$ (kg·m ⁻³)
1.64×10^{-9}	1.013×10^5	1.59×10^{-3}	1.59×10^3

表 2 镁熔液-氢气泡的单因素水平

Table 2 Single factors and levels of magnesium melt-hydrogen gas bubble

Sample No.	Primary height/m	Primary radius/mm	Magnesium melt temperature /K
1	0.2	0.5	923
2	0.2	0.5	973
3	0.2	0.5	1023
4	0.5	0.5	923
5	0.8	0.5	923
6	0.2	0.75	923
7	0.2	1.0	923

表 2 中编号 1 所设置的工艺参数值为初始条件。编号 1、2、3 组成镁熔液温度变化对镁熔液氢气泡析出影响的分析组 A; 编号 1、4、5 组成初始高度变化对镁熔液氢气泡析出影响的分析组 B; 编号 1、6、7 组成初始气泡半径变化对镁熔液氢气泡析出影响的分析组 C。

3 工艺参数对氢气泡析出的影响

镁熔液中氢气泡在析出过程中, 非恒定附加质量的变化难以确定, 通过对 Basset 力的分析, 在氢气泡形核后开始运动的初期, 气泡的加速度大于 0, Basset 力呈现出阻力的作用; 但是随着气泡的上浮运动, 发生变形, 气泡的体积变大, 在 Basset 力及其他力的综合作用下, 会使气泡速度增大的趋势减缓, 加速度逐渐变为负值, 而此时 Basset 力又呈现“浮力”作用。诸如温度、气泡形核大小、形核位置等工艺参数影响这些力的变化, 同时, 这些作用力又推动气泡运动状态发生改变, 从而改变氢气泡析出过程中的上浮速度、上浮高度、半径等特性参数。

3.1 不同镁熔液温度下氢气泡的析出变化

从热力学的角度看, 气体会热胀冷缩, 故镁熔液的温度对氢气泡的析出运动会产生影响。通过对分析组 A 进行编程计算得到了不同镁熔液温度对氢气泡析出变化影响的曲线, 如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 在 923 K、973 K、1023 K 3 个镁熔液温度参数下, 氢气泡的上浮速度以及半径都发生不同程度的变化(图 1 中由于时间轴 0~0.05 s 区间值过度集中, 为使图示趋势更明显, 将其省略, 下文图示亦是如此)。在正常的镁熔液温度范围内, 气泡

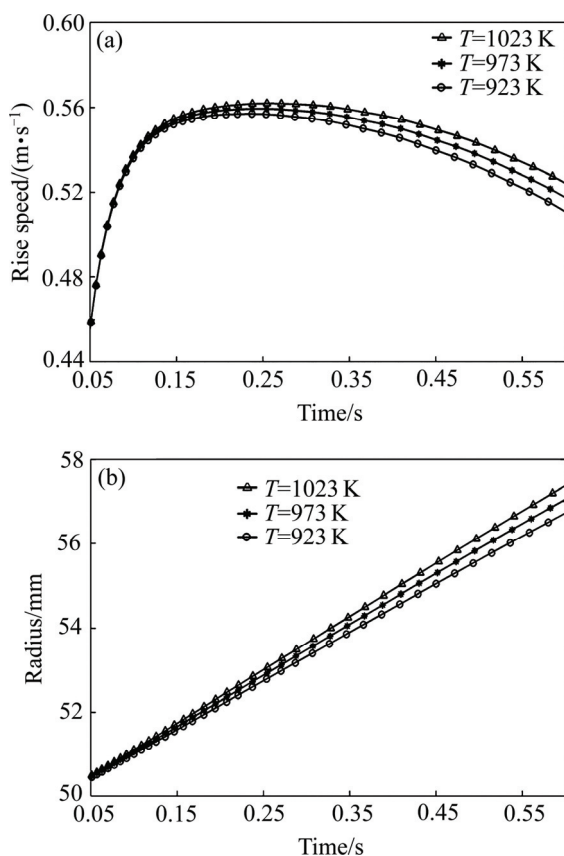


图1 不同镁熔液温度对氢气泡析出变化的影响

Fig. 1 Effect of different magnesium melt temperatures on hydrogen gas bubble evolution: (a) Bubble rise speed; (b) Bubble radius

的速度呈现先增大后减小的趋势, 上浮速度的最大值在 0.2~0.25 s 之间; 温度相对越高, 气体越活跃, 同一时刻, 气泡的运动速度也相对较大; 同样, 气泡半径的变化量也相对较大。

3.2 不同初始高度下氢气泡的析出变化

对于不同位置的气泡, 其形核后处于一定的压力环境下, 压强会伴随气泡运动的变化而变化, 而压强又取决于气泡所处高度, 因而通过对分析组 B 进行编程计算, 得到图 2 所示的不同初始高度对氢气泡析出变化影响的曲线。

由图 2(a)中可以发现, 对于氢气泡形核后不同的初始高度值, 气泡在上浮过程中, 上浮速度的变化呈现先增大后减小的趋势, 临界最大速度值为 0.2~0.25 s 之间; 且在某一时刻, 初始高度值越小的气泡上浮速度相对也越大; 对于气泡半径也有相似规律, 即初始高度值越小, 气泡半径的变化相对也较大(见图 2(b))。这是由于随着初始高度 h_0 的增大, 氢气泡所受的压强

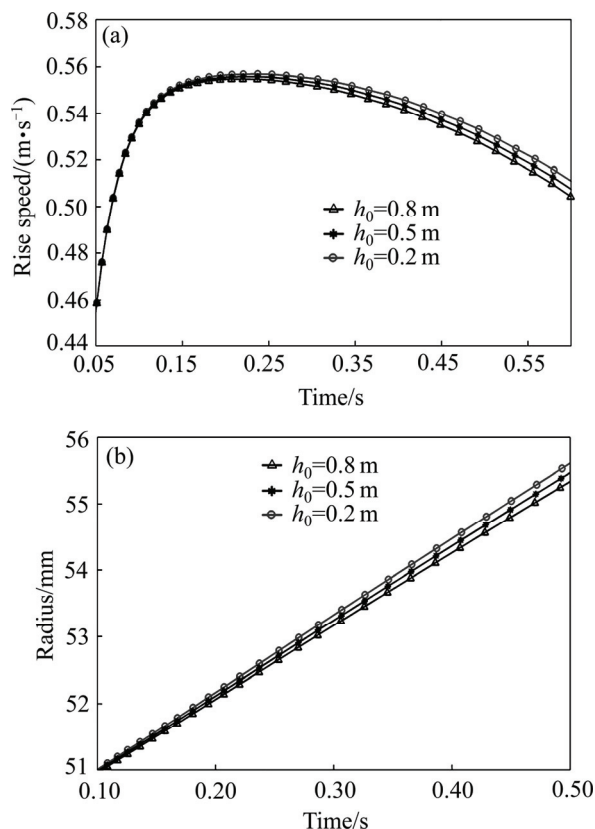


图2 不同初始高度对氢气泡析出变化的影响

Fig. 2 Effect of different primary heights on hydrogen gas bubble evolution: (a) Bubble rise speed; (b) Bubble radius

相应增大, 使得 c_A 和 c_1 都不同程度的变大, 两者的相互作用改变着气泡的运动状态, 当气泡运动至临近析出界面时, 以某一速度值析出并破裂消失。

3.3 不同初始气泡半径下氢气泡的析出变化

在气泡运动过程中, 其所受作用力均与气泡速度、半径有一定联系, 变化较难预测。而浮力是氢气泡析出的唯一动力源, 对气泡上浮运动有决定性作用, 且与气泡内气体成分及其他参数均无关, 只由气泡的半径决定, 因此, 分析气泡半径变化对运动特性的影响更为重要。通过对分析组 C 进行编程计算, 得到图 3 所示的不同初始气泡半径对氢气泡析出变化影响的曲线。

从图 3 可以看出, 对于不同初始半径的氢气泡, 其上浮速度、半径及上浮高度都有较大幅度的变化, 但变化特性不尽相同。图 3(a)表明初始半径为 0.5 mm、0.75 mm 时, 气泡上浮速度先增大后减小, 且增大的速度明显大于减小的速度, 但随着初始半径变大, 气泡达到速度最大值的时间点会滞后。初始半径为 0.5 mm 时, 上浮速度在 0.2 s 时刻左右达到最大值; 初始

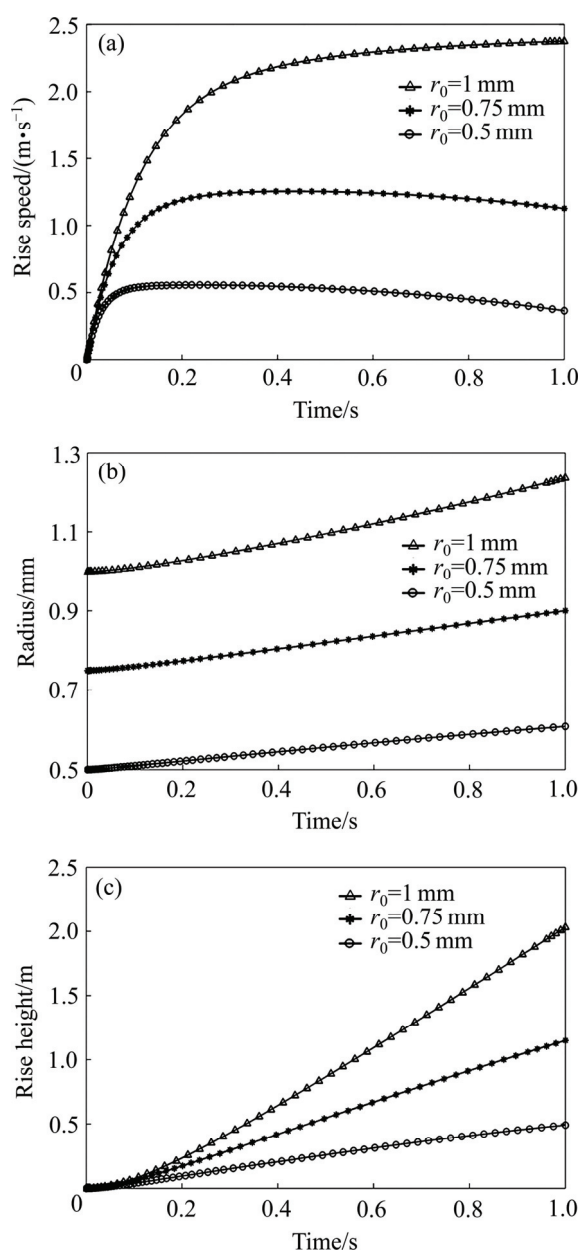


图3 不同初始气泡半径对氢气泡析出变化的影响

Fig. 3 Effect of different primary bubble radius on hydrogen gas bubble evolution: (a) Bubble rise speed; (b) Bubble radius; (c) Bubble rise height

半径为 0.75 mm 时,上浮速度达到最大值的时间相对滞后,在 0.4 s 时刻左右才达到,当气泡上浮速度从最大值开始减小的时候,可以看出初始半径相对大的气泡,其上浮速度减小的速率却相对较小;而初始半径为 1 mm 时,上浮速度并未达到最大值。图 3(b)所示气泡半径的变化,在 0~1 s 内,半径的变化量与初始半径设定值成正相关关系,初始半径为 0.5 mm 的气泡半径变化量为 0.11 mm,初始半径为 0.75 mm 的气泡半径变化量为 0.15 mm,初始半径为 1 mm 的气泡

半径变化量为 0.23 mm,半径变化量随初始半径值增大而增大。气泡上浮高度变化规律亦同,即在氢气泡上浮过程中,同一时刻,氢气泡上浮高度会随着初始设定半径值的增大而增大(见图 3(c))。

然而对初始半径为 1 mm 时,上浮速度在图 3(a)中并未达到最大值,说明在 1 s 以后,气泡的上浮速度仍有加速的趋势,而这种趋势随着气泡的受力(尤其是非恒定附加质量)和运动状态的变化将会呈现怎样的规律有待进一步深入研究,且在此高温环境下,气泡半径的增大也极有可能导致气泡熟化。故在上述简化的动力学模型下,气泡初始半径值在某一变化范围内会满足上述规律,这也说明气泡形核大小在气泡析出过程中对气泡的各项特性参数影响最大。

4 结论

1) 在镁熔液氢气泡动力学方程的支撑下,气泡形核后的高度 h_0 、半径 r 、镁熔液温度 T 等工艺参数对氢气泡析出的动态特性都会产生影响。在满足镁熔液-氢气泡相体系条件下,镁熔液温度对气泡析出的动力学量影响较小,同一时刻,气泡上浮速度、半径随着温度升高而变大。

2) 气泡形核后的高度 h_0 、半径 r 对气泡析出影响更为显著。在其他工艺参数相同的情况下,等时间间隔内,初始高度越小的气泡,其上浮速度、半径增大的越快。初始半径对气泡析出的影响最明显,在一定范围内,初始半径越大,等时间间隔内的气泡运动的位置变化幅度越大,气泡上浮速度变化趋势相同,但变化幅度不一样,且气泡到达上浮速度最大值的时间也越滞后。

3) 气泡半径作为影响浮力的最重要参数,对镁熔液中氢气泡析出影响很大,可以作为镁液除氢过程中重要的考量参数,对改进镁液净化方法具有重要指导意义。

REFERENCES

- [1] SUN M, WU G H, WANG W, DING W J. Effect of Zr on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-10Gd-3Y magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 523(1/2): 145-151.
- [2] YANG M B, MA Y L, PAN F S. Effect of little Ce addition on as-cast microstructure and creep properties of Mg-3Sn-2Ca magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1087-1092.

- [3] Liang M J, Wu G H, Ding W J, WANG W. Effect of inclusion on service properties of GW103K magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 717–724.
- [4] 许四祥, 吴树森, 高培青. 工艺参数对镁合金熔液除气精炼的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 217–221.
XU Si-xiang, WU Shu-sen, GAO Pei-qing. Technical parameters on purging and degassing of magnesium alloy melt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 217–221.
- [5] WANG Z Q, ZHANG B, LI D J, FRITZSCH R, ZENG X Q, ROVEN H J, DING W J. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of high vacuum die casting Mg-8Gd-3Y-0.4Zr magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3762–3768.
- [6] 贾征, 张志强, 乐启焱, 崔建忠, 李飞, 于佳敏. 熔体超声处理对AZ91D镁合金除气的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(9): 38–42.
JIA Zheng, ZHANG Zhi-qiang, LE Qi-chi, CUI Jian-zhong, LI Fei, YU Jia-min. Effects of ultrasonic melt treatment on degassing of AZ91D magnesium alloy[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(9): 38–42.
- [7] 何丽娜, 李军文. 超声波功率对工业纯镁凝固组织及除气的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(2): 182–185.
HE Li-na, LI Jun-wen. Effect of ultrasonic power on solidification structure and porosity in commercial pure magnesium[J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 2013, 33(2): 182–185.
- [8] KULKAMI A A, JOSHI J B. Bubble formation and bubble rise velocity in gas-liquid system: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(16): 5873–5931.
- [9] 胡中潮, 张二林, 曾松岩. 铸造镁合金旋转喷吹除气的试验研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(3): 139–141.
HU Zhong-chao, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan. The degassing of AZ91D Mg alloy by a spinning spraying processing[J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 2006, 26(3): 139–141.
- [10] CUI H Z, MENG Z T, XIAO C Z, SUN J Q, WANG C X. Microstructure and properties of plasma remelted AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 30–35.
- [11] 巴静静, 靳玉春, 侯华, 赵宇宏, 蒋博. 镁合金新兴非熔剂净化工艺的研究及应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37(3): 127–130.
BA Jing-jing, JIN Yu-chun, HOU Ha, ZHAO Yu-hong, JIANG Bo. Review of new non-flux purification technologies for magnesium alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2014, 37(3): 127–130.
- [12] 黄社华, 李炜. 粘性流体中刚性颗粒非恒定运动的附加质量力[J]. 武汉大学学报(工学版), 2002, 35(4): 13–17.
HUANG She-hua, LI Wei. On added mass force acting on a small particle moving unsteadily in viscous flows[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2002, 35(4): 13–17.
- [13] 田恒斗, 金良安, 迟卫, 房毅, 韩云东, 王涌. Basset力对液体中易溶性气泡运动的影响[J]. 力学学报, 2011, 43(4): 680–687.
TIAN Hei-dou, JIN Liang-an, CHI Wei, FANG Yi, HAN Yun-dong, WANG Yong. Impact of Basset force on the movement of soluble bubble in fluid[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2011, 43(4): 680–687.
- [14] 许四祥, 侍海东, 张炳刚, 徐起兵. 镁熔液中氢气泡析出动力学模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(12): 4448–4452.
XU Si-xiang, SHI Hai-dong, ZHANG Bing-gang, XU Qi-bing. Kinetic model of hydrogen gas bubble evolution in magnesium melt[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(12): 4448–4452.
- [15] SHERWOOD T K, PIGFORD R L, WILKE C R. Mass transfer[M]. SHI J, LI P S, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 170.
- [16] 黄社华, 程良骏. 非均匀流场中变速运动颗粒所受Basset力的性质及其数值计算[J]. 水力学报, 1996(7): 54–60.
HUANG She-hua, CHENG Liang-jun. The properties and calculation of Basset force acting on a particle accelerating in a non-uniform flow field[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1996(7): 54–60.
- [17] 戴干策, 陈敏恒. 化工流体力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 198, 312, 316.
DAI Gan-ce, CHEN Min-heng. Fluid mechanics for chemical engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 198, 312, 316.
- [18] 林爱光. 化学工程基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 350.
LIN Ai-guang. Chemical engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008: 350.

Effect of process parameters on dynamics of hydrogen gas bubble evolution in magnesium melt

XU Si-xiang, SHI Hai-dong, WANG Ren-bao, ZHANG Bing-gang, ZHAI Jian-jian

(School of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: For a problem of monitoring and controlling of hydrogen gas bubble in high temperature magnesium melt, a built kinetic model of hydrogen gas bubble evolution was used to analyze the effect of factors on bubble evolution. The traditional single factor analysis method was adapted to study the relationship of characteristic parameters of hydrogen gas bubble with time under the condition of setting up different process parameters, including primary radius, primary height and magnesium melt temperature. The dynamics formulas with different process parameters were calculated by MATLAB, the changing graphs of bubble rising speed, bubble radius and bubble rising height were gotten. The results show that, if the set parameters are satisfied for magnesium melt-hydrogen gas bubble phase system, the primary bubble nucleation height and magnesium melt temperature have little influence on bubble evolution, while the primary radius has more influence on that. Meanwhile, with the increase of the primary radius of bubble, the rise speed and rise height are all increasing at the same time. But, with the bubble radius increasing in a certain range, the time researching up to the maximum rising speed has larger delay.

Key words: magnesium melt; hydrogen gas bubble; process parameter; dynamics

Foundation item: Project(51374007) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (11040606M104) supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China

Received date: 2015-04-08; **Accepted date:** 2015-12-08

Corresponding author: XU Si-xiang; Tel: +86-18855599697; E-mail: xsxhust@ahut.edu.cn

(编辑 李艳红)