

铝熔体除氢过程动力学^①

张忠华, 边秀房, 刘相法

(山东工业大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要: 研究了铝熔体除氢时的除气和再吸气过程。实验结果表明: 铝合金熔体除氢后, 静置一定时间才能达到最佳除氢效果, 静置时间和熔体表面状态有关: 除氢后立即扒去表面浮渣, 静置 5~ 6 min 为最佳; 带渣静置, 一般为 10~ 12 min。在此基础上, 建立了铝熔体中氢的动力学模型, 并对除氢和再吸气过程进行了理论分析。

关键词: 铝熔体; 除氢; 动力学

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

随着对铝合金铸件的需求量不断增加和要求更高的冶金质量, 人们对除氢方法、除氢机理的研究越来越多^[1~ 9]。一些新的除氢方法不断涌现出来, 如真空除氢^[6], 超声波除氢, 电渣除氢, 电流除氢, 气体- 熔剂联合除氢等。除氢工艺不断改进, 如气体除氢时采用旋转吹头^[6, 7]。

实质上, 铝熔体的除氢处理是除气-吸气的动态过程, 由铝液内部除氢过程和铝液表面氧化吸氢过程组成。除氢效果由这两个方向相反过程的动态平衡所决定^[10]。如果只重视除氢净化过程而忽视吸氢过程, 采用好的除氢剂和除氢设备也达不到理想的除氢效果。

参考国内外文献, 尚未见有关铝熔体除氢过程动力学的报道。因此, 本文将通过实验研究铝合金熔体除氢处理后的除气-吸气变化, 从理论和实践两个方面探讨铝熔体除氢过程动力学规律, 为生产实践提供理论依据。

1 实验方法

原料为铝硅合金、DSG-B 和 DSG-3(这两种除氢剂为山东工业大学热处理厂生产)及 C₂Cl₆ 除氢剂。采用坩埚式电阻炉熔化炉料。测氢设备为英国 SEVERN SCIENCE 公司制造的测氢仪, Hyscan II (Hydrogen in Aluminium Analyser)。具体性能指标如下: 氢含量的单位为 mL/100g, 测氢原理为 RPT (Reduced Pressure Test), 测量范围为 0~ 1.00 mL/100g, 测量精度为 0.01 mL/100g。每次熔化 1.5 kg 铝料, 对熔化好的铝合金液在除氢温度下, 按铝液

重的 0.7% 加入除氢剂, 进行处理。在除氢前后各个不同时刻, 测试铝熔体中氢含量。测氢过程: 开机后大约抽 20~ 30min 的真空, 然后, 对仪器进行自动调零, 自动调零完毕, 空测一次, 若仪器正常, 即可进行测试。把特制的取样钢勺预热, 然后取样约 100g, 打开样品室盖, 迅速倒入样品室中, 真空系统瞬间(大约 3~ 5s)抽真空, 然后测试开始, 大约 5 min 后, 测试完毕, 打印机打印出结果。

2 实验结果

图 1 为铝熔体除氢处理(分别采用 DSG-B, DSG-3 和 C₂Cl₆ 对铝熔体进行处理)前后, 随静置时

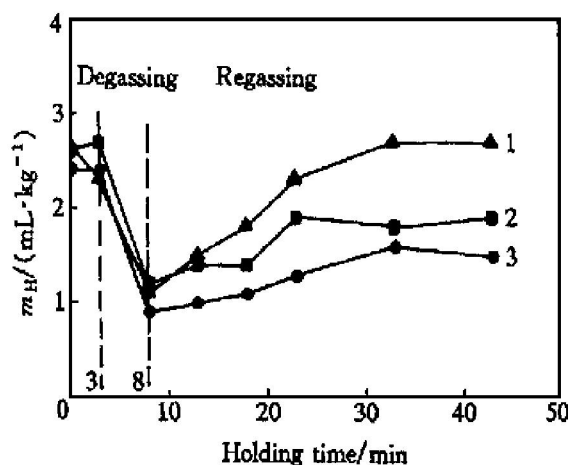


图 1 除氢处理铝熔体的除气和再吸气

Fig. 1 Degassing and regassing of refined aluminum melt

1 - C₂Cl₆; 2 - DSG-B; 3 - DSG-3

① 收稿日期: 1999- 06- 14; 修订日期: 1999- 10- 05

作者简介: 张忠华(1976-), 男, 硕士研究生

间的延长, 铝熔体中氢含量的变化。“0”时刻对应于除氢处理前熔体中的原始氢含量, 0~3 min 为除氢操作时间。除氢处理后随时间的延长, 熔体中氢含量逐渐降低, 静置一段时间(5 min)之后, 氢含量达到最低, 除气效果最佳。

图 2 是除氢处理(DSG-3 除氢剂)前后, 熔体中氢含量和静置时间的关系。图中显示, 若除氢后立刻扒去铝液表面浮渣, 熔体需静置 5~6 min, 除气效果达到最佳; 若带渣静置, 最佳静置时间为 10~12 min。

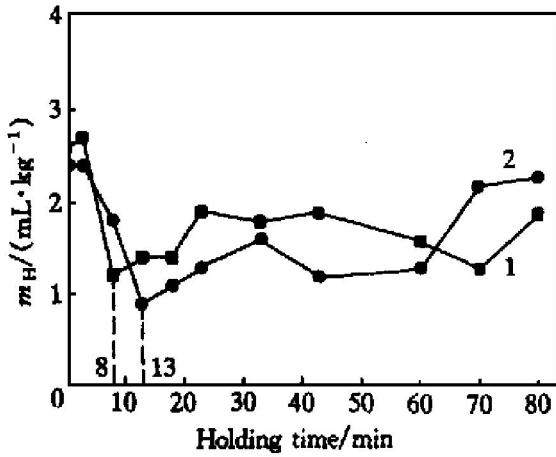


图 2 除氢铝熔体氢含量和静置时间的关系

Fig. 2 Relationship between hydrogen content and holding time of refined aluminum melt

1—Getting rid of inclusions; 2—Not getting rid of inclusions

图 3 是除氢处理铝熔体中氢原子运动示意图。图 3(a), (b) 和 (c) 分别代表铝熔体平衡时、除气时、再吸气时氢动力学状况。

3 建模与讨论

3.1 数学模型的建立

3.1.1 分析和一些基本假设

初始氢含量, 除氢处理温度, 静置时间, 大气湿度(大气中氢分压), 初始气泡总量, 熔体深度, 都影响着除氢处理后铝熔体中氢含量。为了简化模型作如下假设: 1) 除氢前铝熔体处于吸氢-呼氢动态平衡中, 铝熔体中氢含量的降低仅由氢原子向气泡中扩散引起, 铝熔体中氢原子的扩散速度恒定, 且在整个熔体中均匀分布; 2) 整个熔体中气泡大小一致, 均匀分布, 每个气泡的除气能力(携氢能力)即除气率一定, 且气泡只作竖直向上运动; 3) 除氢温度一定(730 °C), 大气湿度恒定。

3.1.2 数学模型的建立

设初始氢含量为 C_0 (mL/100 g), 初始气泡总

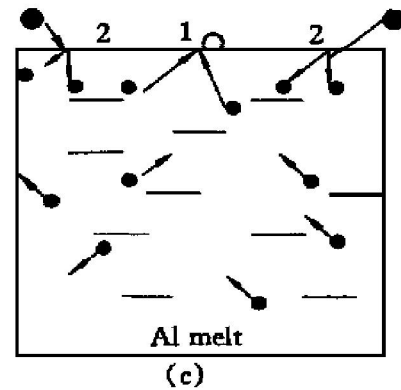
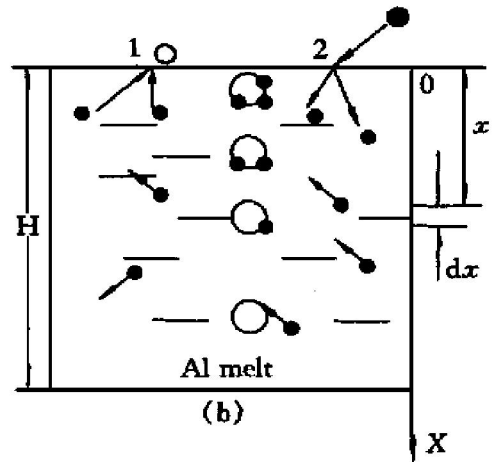
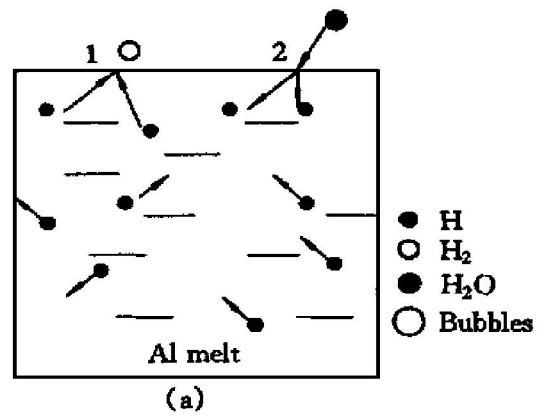


图 3 铝熔体中氢原子运动示意图

Fig. 3 Schematic figures of hydrogen atoms in aluminum melt

(a)—Equilibrium; (b)—Degassing; (c)—Regassing



量为 N_0 , (均指图 1 中“3 min”所对应的时刻, 记为 0 时刻), 熔体深度记为 H (mm), 静置时间记为 t (min), 每个气泡的除气率记为 λ , 气泡上浮速度恒定记为 v , 氢含量达到最低的时间记为 t_1 , 铝熔体中任一时刻的氢含量记为 $C(t)$ 。根据以上假设, 如图 3(b) 所示建立坐标系, 模型如下:

$$C(t) = - \int_0^{t_1} C_0 \lambda \frac{N_0}{H} dx + C_0 = (1 -$$

$$\lambda \frac{N_0 v t}{H} C_0, t \leq t_1 \quad (1)$$

$$C(t) = C(t_1) + \frac{t}{at + b}, t > t_1 \quad (2)$$

式中 λ, v, a, b 为待定参数。

3.1.3 参数的确定

1) 气泡上浮速度 v 由斯托克斯公式确定^[11]:

$$v = \frac{2R_g^2(\rho_{Al} - \rho_{H_2})}{9\eta}g \quad (3)$$

式中 R_g 为气泡半径, 根据经验取为 10^{-5} m; g 为重力加速度, $g = 9.8$ m/s²; ρ 为密度, 氢气密度忽略不计, 参见有关文献[12, 13], $\rho_{Al} = 2.31 \times 10^3$ kg/m³; η 由经验公式计算得到, 经验公式如下^[12]:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{8\pi}{9} v_0 P(T) m n_0^2 \int_0^a g(r) r^4 dr \\ &\approx 4.5 v_0 P(T) m n_0^2 g(r_m) r_m^5 (1 - r_0/r_m) \end{aligned} \quad (4)$$

经计算可得 $\eta = 1.908 \times 10^{-3}$ Pa·s, 所以气泡上浮速度 $v = 2.636 \times 10^{-4}$ m/s = 15.816 mm/min。

2) 以图1和DSG-3试验为依据确定 λ, a, b 。已知 $H = 100$ mm, 可得 $t_1 = H/v = 6.32$ min, 根据除氢方法和除氢剂加入量计算出 $N_0 = 1.77058823 \times 10^{22}$, 进而根据试验数据得 $\lambda = 4.57083706 \times 10^{-23}$; 依据试验结果应用最小二乘法确定 $a = 3.18, b = 178.6$ 。

3.2 讨论

试验结果和模型结果显示: 铝熔体除氢过程中存在除气-吸气变化, 铝熔体氢含量达到最低需要一定的时间, 即最佳静置时间。这可从除气机理和数学模型两方面来解释。熔剂法除氢机理^[2, 6]: 熔剂在铝液中发生化学反应, 产生不溶于铝液的气体并形成大量气泡, 铝液中的氢原子向气泡中扩散或以此为基底形核形成氢气泡, 随着气泡上浮而脱离铝液。图1中各曲线前半段为除氢曲线, 这一段时间内, 铝液表面静止, 但铝液内部尚有大量的还未上浮或正在上浮的小气泡。这些气泡肉眼难以观察到, 而且数量巨大。由于这些小气泡体积小, 数量大, 比表面积大, 分布均匀, 其除气效果要好于大气泡, 在除氢过程中起主要作用。因此, 刚处理完毕, 熔体氢含量并不低或降低不明显。由于铝液有一定的粘度^[12], 加上铝液内部渣的阻碍, 铝液中这些小气泡的上浮需要一定的时间, 故除氢后铝液静置一定的时间, 效果才能达到最好。此外, 从建模过程知, 铝熔体中气泡总量一定, 对于给定的除氢方法和除氢工艺, t_1 确定, 即为最佳静置时间, 实

验值是 5 min, 通过式(3)计算值是 6.32 min, 可见, 计算值和实验值基本吻合。式(1)大致反映了铝熔体的除氢变化。图1、图2中各曲线后半段为再吸气部分。在最佳静置时间之后, 铝熔体中实际氢含量低于此条件下氢在铝中的溶解度, 从吸气动力学角度分析, 铝液要强烈吸气, 且吸气的速度大于除氢速度, 吸气过程起主导作用, 熔体氢含量增加, 模型中式(2)给出了这一变化的数学表达式。图3(b), (c)很形象地说明了除氢-吸气变化。

除氢后铝液表面的浮渣, 也影响静置时间的长短, 如图2所示。若除氢处理后, 不立刻扒去铝液表面的浮渣, 需要的静置时间较长。因为渣中可能吸附一些气体使铝液上下气体的浓度差较小, 而且, 渣的存在造成铝液粘度增大, 根据式(3), 铝液内部小气泡上浮速度变小, 另外, 铝液表面浮渣的存在也阻碍表层附近的气体向炉气中扩散^[9], 因此, 需要的静置时间较长, 可达 10~12 min。此外, 由建模过程知, 熔池深度、合金种类、除氢方法等都影响最佳静置时间。

4 结论

1) 试验结果和模型结果显示: 铝熔体除氢后, 处于除气和再吸气的动态过程中, 达到最佳除氢效果需要一定的静置时间, 模型较好地描述了铝熔体除氢后的除气-再吸气变化。

2) 铝熔体表面的浮渣影响最佳静置时间的长短。除氢后立刻扒去表面浮渣, 最佳静置时间为 5~6 min, 理论计算值是 6.32 min, 理论值和实验值符合较好; 带渣静置, 需 10~12 min 才能使熔体中氢含量达到最低。熔池深度、合金种类、除氢方法等都影响最佳静置时间。

REFERENCES

- [1] Kanicki D P and Pasmussen W M. Processing molten aluminum: part 2, cleaning up your metal [J]. Mod Cast, 1990, 80(2): 55~58.
- [2] Kiaalinf R J and Wallace J F. Fluxing to remove oxide from aluminum alloys [J]. Foundry, 1963, 91(3): 76~81.
- [3] Groteke D E. The reduction of inclusions in aluminum by filtration [J]. Mod Cast, 1983, 73(4): 25~27.
- [4] Martin J P, Hachey R and Painchaud F. On-line metal cleanliness determination in molten aluminum alloys using LiMCA II analyzer [J]. Light Metals, 1994, 915~920.

- [5] Sigworth G K and Engh T A. Chemical and kinetic factors related to hydrogen removal from aluminum [J]. Metall Trans b, 1982, 13B, 447.
- [6] Rooy E L and Fischer E F. Control of aluminum casting quality by vacuum solidification tests [J]. AFS Trans, 1968, 76, 237~ 240.
- [7] May R P. Beyond rotary degassing [J]. Foundry Trade J, 1995, 169(3507): 298~ 300.
- [8] Shivkumar S, Wang L, et al. Molten metal processing of advanced cast aluminum alloys [J]. J of Metals, 1991, 1, 26~ 32.
- [9] Ichimura M, Sasajima Y, et al. Effect of purity on diffusivity and solubility of hydrogen in aluminum [J]. Mater Trans JIM, 1992, 33(5): 449~ 453.
- [10] Dimayuga F C Handiak N and Gruzleski J E. The degassing and regassing behavior of strontium-modified A356 melts [J]. AFS Trans, 1988, 96: 83~ 88.
- [11] BIAN Xiu-fang(边秀房), LIU Xiang-fa(刘相法) and MA Jia-ji(马家骥). Heredity of cast metals(铸造金属遗传学) [M]. Ji'nan: Shandong Science Technology Press, 1999: 152.
- [12] Iida T and Roderick I L. The physical properties of liquid metals [M]. Oxford: Clarendon Press, 1993: 288.
- [13] Kubaschewski O and Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry [A]. Oxford: Pergamon Press, 1979: 55.

Kinetics of degassing hydrogen in aluminum melt

ZHANG Zhong-hua, BIAN Xiu-fang, LIU Xiang-fa

College of Material Science and Engineering,

Shandong University of Technology, Ji'nan 250061, P. R. China

Abstract: The courses of degassing and regassing of degassing hydrogen in aluminum melt were studied. The experimental results show that holding is necessary after the melt is treated and there exists the best holding time which is related to the surface conditions of the melt. If inclusions are eliminated immediately from the melt surface, the melt needs to be held about 5~ 6 min; if the melt is held with inclusions in the melt surface, the best holding time is about 10~ 12 min. Based on the results, the mathematical modeling of degassing in aluminum melt has been established and the mechanism of degassing and regassing has been analyzed.

Key words: aluminum melt; degassing hydrogen; kinetics

(编辑 何学锋)