

На правах рукописи



КАРМОКОВА РИТА ЮРЬЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЬКАХ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК 2021

Работа выполнена на кафедре электроники и цифровых информационных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик).

Научный руководитель: **Рехвиашвили Серго Шотович,**
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», профессор кафедры компьютерных технологий и информационной безопасности, г. Нальчик

Официальные оппоненты: **Попель Петр Станиславович,**
доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет», профессор кафедры физики, технологии и методики обучения физике и технологии, г. Екатеринбург

Манукянц Артур Рубенович,
кандидат физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», доцент кафедры физико-математических дисциплин, г. Владикавказ

Ведущая организация: Научный центр металлургической физики и материаловедения, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск

Защита состоится «11» февраля 2022 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.308.01 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://diser.kbsu.ru/>).

Автореферат разослан « 9 » декабря 2021 г.

И.о. Ученого секретаря
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Дышеков Артур Альбекович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Основной задачей, которая стоит перед алюминиевой промышленностью, является разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства. В больших количествах вторичный алюминий производится из отходов и шлаков. В меньших количествах производится особо чистый алюминий, для которого требуются очистка направленной кристаллизацией, фракционная кристаллизация, различного типа адсорбенты и др.

В последние годы звуковая и ультразвуковая интенсификация физико-химических процессов находит большое применение для рафинирования металлических расплавов и шлаков. В зависимости от частоты, амплитуды и времени воздействия структура и свойства облучаемого расплава существенно изменяются. 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 возникает необходимость разработки своего технологического режима акустического облучения и исследования физико-химических свойств, 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, создаваемых 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 первичного алюминия. К наиболее важным задачам здесь относятся исследования термодинамических свойств межфазной границы раздела жидкого алюминиевого расплава с парогазовой фазой внутри кавитационного пузырька, процессы взаимодействия примесей в расплаве с введенными адсорбентами и атомами алюминия, размерные эффекты поверхностных явлений.

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 «расплавы – 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 «расплавы-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 «Физическая химия материалов и процессов 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 атомно-силовой 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. Основные результаты диссертационной работы 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 публикации проводилась совместно с соавторами.

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

Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2009 г.

Республиканская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР», г. Нальчик, 2011 г.

Международный научно-методический семинар «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах», г. Москва, 2011 г.

III Всероссийская научно-практическая конференция «Новые технологии в науке о Земле», г. Нальчик, 2013 г.

VI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, 2014 г.

VII–XII Международные научно-технические конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», г. Нальчик, с 2015 по 2021 гг.

Научные семинары, проводимые в Институте прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН с 2012 по 2019 гг.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 17 печатных изданиях, в том числе: 4 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов кандидатских и докторских диссертаций, из которых 1 работа индексируется международными системами цитирования Scopus и Web of Science, 12 – в сборниках конференций и других изданиях, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, содержит 61 рисунок и 10 таблиц. Она состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения и списка использованной литературы из 185 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведена научная новизна и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены результаты анализа публикаций, касающихся основных этапов производства, методам получения алюминия особой чистоты и влиянию акустических волн на физико-химические свойства конденсированных сред. Особое внимание уделено закономерностям процессов образования кавитационных пузырьков в металлических расплавах при ультразвуковом воздействии. Анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальной установки, методике проведения эксперимента, а также методике приготовления и исследования полученных образцов. Блок–схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

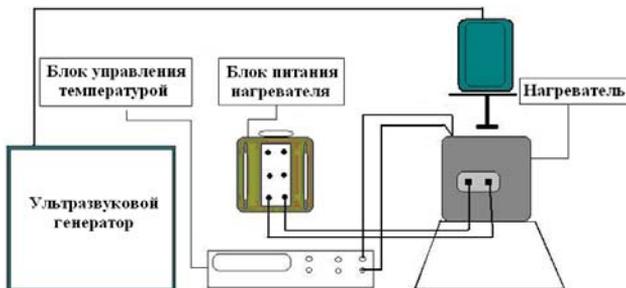


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Для проведения исследования был использован алюминий марки 4N6 (99,996 ат. % Al). Алюминий без добавления солевого флюса нагревался до температуры 970–1070 К. Далее, расплав подвергался акустическому воздействию в течение 3–10 мин при мощности 400 Вт и частотах 1, 5, 10, 15 и 20 кГц. Воздействие производилось в приповерхностной области расплава. Это позволило определять характерное расстояние, на которое распространяется влияние акустических волн.

Из полученных образцов были взяты пробы, которые 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 KCl (марка ЧДА) в количестве 2-х % от массы алюминия, затем сверху выкладывался исследуемый алюминий. 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 звуковых колебаний, но расплавленные при температуре 970 К. Для рациональной постановки экспериментов были рассчитаны зависимости: числа Маха от амплитуды колебания; радиуса кавитационных пузырьков от частоты колебания; и повышение температуры с уменьшением радиуса пузырьков при акустическом воздействии на расплав алюминия. Также представлены описания установок СЭМ, АСМ и РСА использованные для изучения структуры и состава образцов.

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты исследования влияния акустических волн на расплав алюминия, а также расчеты составов межфазной границы в кавитационных пузырьках, полученных при различных частотах.

При рафинировании в металлический расплав вводятся адсорбенты, которые способствуют образованию шлака и очищению металла от примесей. Показано, что применение акустических колебаний помимо механического перемешивания существенно повышает эффективность процесса рафинирования.

На рис. 2а, б представлены микрофотографии поверхности полученных образцов алюминия. При звуковом 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.

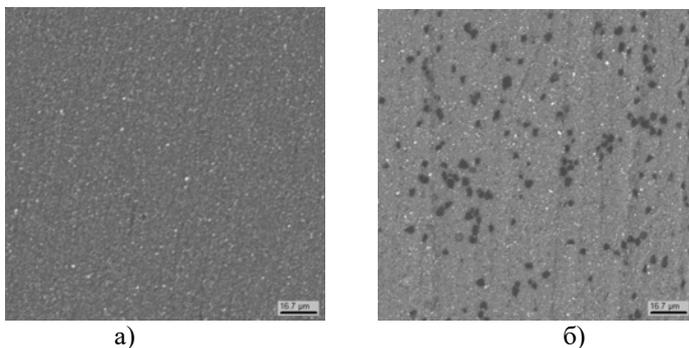


Рис. 2. Изображения поверхности образцов алюминия:
а) без акустического воздействия и добавления солевого флюса;
б) с акустическим воздействием (частота $f=5$ кГц)
и с добавлением солевого флюса

В работе сделано предположение, что предельное измельчение и перемешивание адсорбента аналогично испарению вещества, которое характеризуется определенным значением теплоты процесса L (аналог теплоты испарения), а также давлением и температуры в расплаве. Данное предположение позволяет корректно оценить зависимость размера частиц адсорбента в расплаве от физических параметров: при уменьшении теплоты L , а также при увеличении температуры и акустического давления, диаметр частицы уменьшается.

Как известно, при акустическом воздействии в расплаве меняются параметры диффузии. Проведенные в диссертационной работе расчеты эквивалентного (усредненного) коэффициента диффузии водорода и магния в жидком алюминии подтверждают ускорение процесса диффузии. На рис. 3а, б представлены зависимости усредненного коэффициента диффузии водорода и магния в расплаве алюминия от индекса кавитации и времени одного периода колебаний при различных частотах (1–1 кГц; 2–5 кГц; 3–10 кГц; 4–15 кГц; 5–20 кГц). Эквивалентный коэффициент диффузии водорода (рис.3а) 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 уменьше-

нием периода колебания и соответственно с увеличением частоты (рис. 3б). Возрастание эквивалентного коэффициента для магния наблюдается только на частотах 15 и 20 кГц. В табл. 1 представлено отношение эквивалентных (усредненных) коэффициентов диффузии при различных частотах и индексах кавитации к коэффициенту диффузии без акустического облучения.

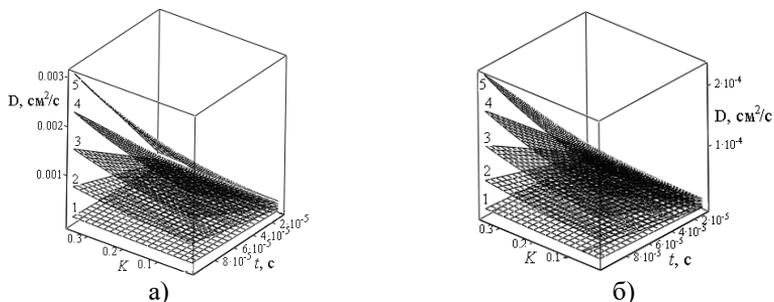


Рис. 3. Зависимость усредненного коэффициента диффузии водорода (а) и магния (б) в расплаве алюминия от индекса кавитации и времени одного периода колебаний при различных частотах (1–1 кГц; 2–5 кГц; 3–10 кГц; 4–15 кГц; 5–20 кГц)

Таблица 1

Отношение эквивалентного коэффициента диффузии при различных частотах и индексах кавитации к коэффициенту диффузии без акустического облучения

Примеси в Al	Отношение эквивалентных коэффициентов диффузии		
	10 кГц	15 кГц	20 кГц
Водород	1.43	2.2	2.9
Магний	–	1.1	1.43

Морфология поверхности полученных при различных частотах звукового воздействия образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения поверхности шлифов показаны на рис. 4, 5.

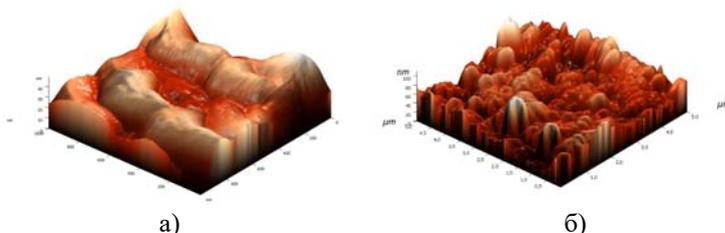


Рис. 4. 3D–изображения поверхности образца алюминия после звукового воздействия с частотой 1 кГц (площадь: а) 1х1 мкм²; б) 5х5 мкм²)

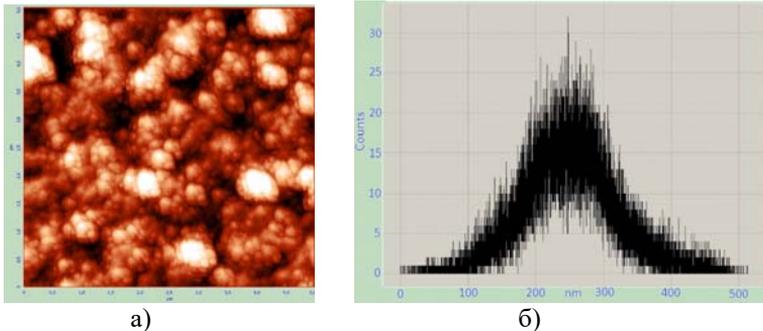


Рис. 5. 2D–изображение (а) и распределение зерен по размерам (б) на поверхности шлифов алюминия после звукового воздействия с частотой 10 кГц

После звукового воздействия на расплав и его затвердевания размеры зерен меняются от 50 до 450 нм. Из анализа 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 размеров (табл. 2). По-видимому, это связано с интенсификацией образования кавитационных пузырьков при частотах выше 20 кГц.

Таблица 2

Средний размер и количество зерен
на поверхности площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$

Параметры зерен	Частота ультразвуковых 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 площадь $5 \times 5 \text{ мкм}^2$	45	45	35	35	35

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены изображения структуры поверхности образцов алюминия при акустическом воздействии на расплав и без этого воздействия. Исследование микрорельефа поверхности образцов проводилась как в режиме фазового контраста, так и в режиме рельефа (рис. 6, 7). Совместное использование этих режимов позволило идентифицировать микрорельефы поверхности, соответствующие кавитационным пузырькам. При аналогичных исследованиях поверхности образца без акустического воздействия такие микрорельефы не наблюдаются.

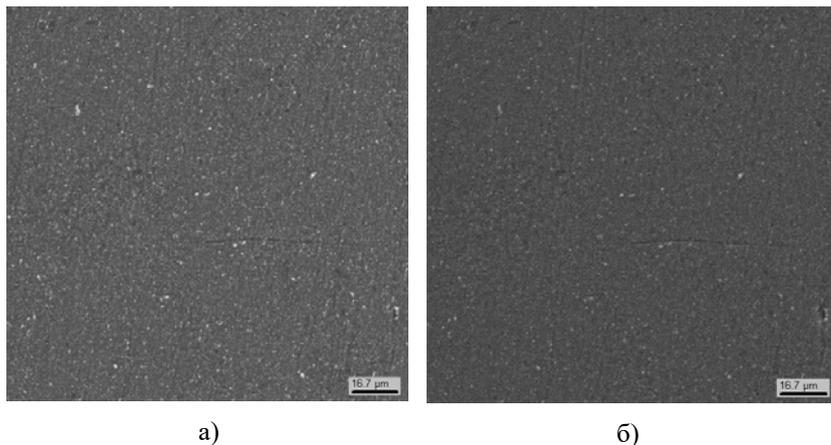


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия без акустического воздействия, снятые в режиме фазового контраста (а) и рельефа (б)

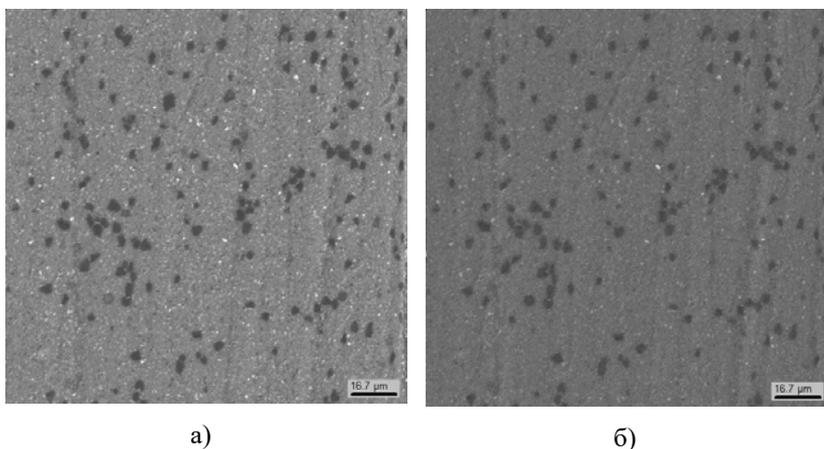
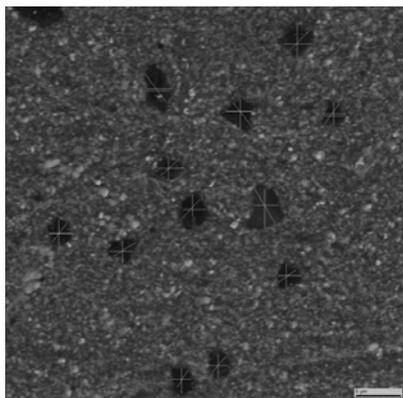
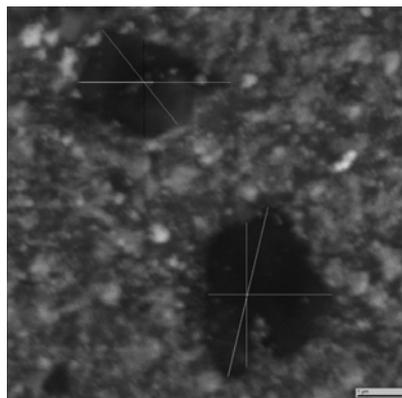


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия с акустическим воздействием с частотой 5 кГц по всему объему расплава, снятые в режиме фазового контраста (а) и рельефа (б)

Для определения среднего размера пузырьков проводились измерения их диаметров в различных сечениях (рис. 8) и рассчитывалось среднее арифметическое значение. Аналогично проводились измерения расстояния между соседними пузырьками. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 3.



(а)



(б)

Рис. 8. СЭМ–изображения поверхности образца поле акустического воздействия с частотой 5 кГц и введения адсорбента

Таблица 3

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

f , кГц	$R_{\min}-R_{\max}$, мкм	$S_{\min}-S_{\max}$, мкм ²	$L_{\min}-L_{\max}$, мкм	N , 1/см ²	$S_{\text{пуз}}/S_{\text{общ}}$
5	1–3	3–29	2–15	$7 \cdot 10^5$	0,12
10	0,5–2	0,7–12	3–5	$9 \cdot 10^5$	0,107
15	0,35–0,7	0,3–1,5	1–5	10^7	0,09

Проведены расчеты поверхностной концентрации примесей в алюминии высокой чистоты 4N6. Общее содержание примесей в расплаве алюминия составляет 0,008 % (табл. 4). Если предположить, что распределение пузырьков по глубине образца равномерное, то отношение $S_{\text{пуз}}/S_{\text{общ}}$ можно отождествить с индексом кавитации K .

Как показывают экспериментальные результаты, после акустического воздействия диаметры кавитационных пузырьков, образующих в расплаве, имеют размеры $\sim 3-5$ мкм. При таких диаметрах, размерные эффекты поверхностных свойств в расплаве уже не проявляются. Поэтому для расчетов поверхностной сегрегации элементов в поверхностном слое можно применять термодинамическую теорию для плоской разделяющей поверхности. Было использовано известное уравнение изотермы поверхностного натяжения Жуховицкого. При этом предполагалось, что в слабо разбавленных растворах поверхностная активность компонентов приближенно равняется концентрации. Результаты

расчетов представлены в табл. 4. Из всех примесей, содержащихся в расплаве алюминия, поверхностно-активными являются только Si, Mg и Zn. Эти примеси сегрегируют на поверхность жидкого алюминия, причем их содержание на поверхности превышает объемное на 45–70 ат. %.

Таблица 4

Расчетные значения состава поверхностного слоя x_i^σ
и молярного поверхностного слоя чистого i -го компонента ω_{0i}
для примесей в алюминии особо чистоты

	Условия проведения экспериментов для определения σ *				$\omega_{0i}, 10^4,$ м ² /моль	x_i	x_i^σ
	содержа- ние	среда	T, °C	$\sigma,$ мН/м			
Al	99,99	H ₂	660–1550	930	–	–	–
Fe	ОСЧ	Вакуум	1534	1800	1,573	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
Si	99,99	He	1410–1800	735	2,105	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Mg	99,9	He	700–900	560	2,08	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Cu	99,99	Вакуум	1083–1200	1360	1,601	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Ti	99,99	Вакуум	1668	1410	2,067	$3 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
Zn	99,99	H+графит	450	770	1,936	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Mn	99,99	He+H	1200–1500	1219	3,374	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Cr	ЭРХ	H+BeO	1830	1540	1,585	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$

* Данные по поверхностному натяжению взяты из справочника: Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы) / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М: Металлургия, 1981. – 208 с.

Размеры кавитационных пузырьков в зависимости от параметров звуковых колебаний и физических свойств жидкости (поверхностное натяжение, плотность и вязкость) могут меняться от 0,15 до 500 мкм. Следовательно, путем акустического воздействия можно изменить общую площадь поверхности жидкости и тем самым увеличить адсорбцию. На рис. 9 приведена зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков $S(K,r)$. 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.

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

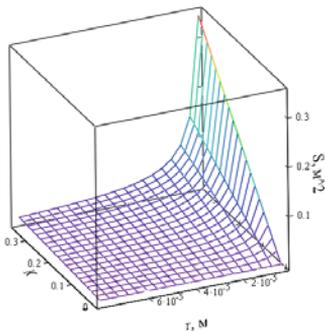


Рис. 9. Зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков для использованных в наших экспериментах частот

Четвертая глава диссертации посвящена разработке теоретической модели адсорбции в кавитационных пузырьках и анализу размерной зависимости поверхностного натяжения кавитационных пузырьков.

Для выяснения особенностей процесса захвата атомов примеси сферическими пузырьками предложена теоретическая модель, основанная на применении парного межатомного потенциала. Вблизи границы пузырьков вследствие адсорбции происходит образование новой фазы, состоящей из атомов примеси. Энергия Гиббса изменяется на величину

$$\Delta G = 4\pi(R^2 + R_i^2)\sigma + 4\pi n \int_{R_i}^R U_V(r) r^2 dr, \quad (1)$$

где R – начальный радиус пузырька, R_i – радиус внутренней части пузырька после адсорбции, σ – межфазное натяжение, n – объемная плотность адсорбированных атомов. Потенциал взаимодействия атома примеси со стенкой пузырька $U_V(r)$ вычисляется в явном виде с применением потенциала Леннарда-Джонса.

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 (1) не сравняются. Условие, при котором это происходит, записывается в виде

$$\frac{d(\Delta G)}{dR_i} = 0. \quad (2)$$

Условие (2) позволяет определить критическое значение радиуса R_i . Из (1) и (2) получается формула

$$\frac{2\sigma}{R_i} = nU_V(R_i). \quad (3)$$

Формула (3) описывает процесс захвата примеси пузырьками. Если некоторое количество примеси осело на стенке пузырька и радиус R_i быстро достиг критического значения, отвечающего уравнению (3), 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_c , то фаза не может существовать в течение длительного времени и будет уменьшаться в своих размерах до полного исчезновения. Численное решение уравнения (3) для различных примесей в расплаве алюминия дает значения критических радиусов пузырьков в интервале 0,27–0,35 мкм.

Согласно проведенным 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

$$\sqrt{\langle(\Delta R)^2\rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{8\pi\sigma}}. \quad (4)$$

Таким образом, флуктуация радиуса пузырьков уменьшается пропорционально $\sqrt{1/\sigma}$, поэтому для алюминиевого расплава с высоким поверхностным натяжением она не требует учета.

Если радиус кривизны межфазной поверхности не слишком мал, то зависимостью межфазного натяжения от радиуса можно пренебречь. Но ситуация меняется, если рассматривать малый пузырек или температуры вблизи критической. В случае пузырька для межфазного натяжения и равновесного радиуса получены формулы

$$\sigma = \sigma^{(\infty)}\left(1 + \frac{2\delta}{R}\right), \quad (5)$$

$$R_0 = \frac{\sigma^{(\infty)}}{\Delta p}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\delta\Delta p}{\sigma^{(\infty)}}}\right), \quad (6)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – межфазное натяжение плоской поверхности, δ – параметр Толмена, $\Delta p > 0$ – разность между давлением пара в пузырьке и гидростатическим давлением в объеме жидкости. В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при $\delta \rightarrow 0$ из (5) и (6) следуют хорошо известные из термодинамики формулы.

Для длины Толмена в рамках теории Дебая и с использованием уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа получена формула

$$\delta = \frac{3h}{2}(1 - \alpha), \quad (7)$$

где h – толщина поверхностного слоя, α – показывает, во сколько раз среднеквадратичное смещение атомов на поверхности отличается от такового в объеме. Если на поверхности пузырька имеют место сильные межатомные взаимодействия, то выполняется условие $\alpha < 1$ и в формуле (5) имеем $\delta > 0$. Это, очевидно, может являться причиной ускорения процесса адсорбции при малых радиусах кавитационного пузырька.

Заключение

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

1. Разработана и создана экспериментальная установка, позволяющая облучать 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 ультразвукового 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 новая 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 согласуются с экспериментальными данными.

8. В рамках термодинамического подхода и модели Дебая рассмотрена размерная зависимость поверхностного натяжения кавитационных пузырьков. Показано, что 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.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кармокова Р.Ю. К расчету постоянной Толмена / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Киштыкова, Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 1–7 (**ВАК, Web of Science и Scopus**).

2. 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 (**ВАК**).

3. 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. – № 3. – С. 392–398 (**ВАК**).

4. 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. (**ВАК**)

Публикации в сборниках конференций в других изданиях:

1. Кармокова Р.Ю. Модель адсорбции атомов кавитационными пузырьками и сферическими частицами / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков, С.Ш. Рехвиашвили // Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет». – 2007. – С. 18–24.

2. 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.

3. 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.

4. Кармокова Р.Ю. О воздействии ультразвука на металлический расплав / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков // *Материалы докладов семинара Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах, МЭИ.* – 2011. – С. 46–51.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. Кармокова Р.Ю. Сегрегация в межфазном слое расплава алюминия с кавитационными пузырьками / Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // *Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике».* – Нальчик, 2016. – С. 142–146.

10. Кармокова Р.Ю. Модель адсорбции атомов кавитационными пузырьками и сферическими 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.

11. 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.

12. 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.

Патент:

1. Патент РФ № 2054388. Кармоков А.М., Кармокова Р.Ю., Гидов Х.Ш., Рехвиашвили С.Ш. Способ очистки жидкости. 28.05.2012. Бюл. № 4.

В печать 08.12.2021. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Печать цифровая. Бумага офсетная. 1.16 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 160.

Отпечатан ИП «Binding2016»
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Тургенева, 68.