

МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.23.002.8:626.74.545.

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.2/30>

Єфімова В.Г.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Смірнов О.М.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів Національної академії наук України

Горюк М.С.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів Національної академії наук України

Карпунхін Є.О.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів Національної академії наук України

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ АСПЕКТІВ ПРОЦЕСУ ФІЛЬТРАЦІЇ РОЗПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРІВ

Показано, що алюміній та його сплави є одним з основних конструкційних матеріалів. При цьому існують чисельні проблеми в досягненні високої чистоти розплавів алюмінію. Встановлено, що одним з основних способів рафінування розплавів алюмінію є їх фільтрація крізь керамічні фільтри.

Показано, що чисельні наукові дослідження, присвячені фільтрації розплавів алюмінію від неметалевих включень через керамічні фільтри не висвітлюють фізико-хімічний механізм та кінетичні закономірності видалення неметалевих включень з розплаву алюмінію при його фільтрації.

У цьому дослідженні показано, що процес фільтрації алюмінієвих сплавів від неметалевих включень полягає в динамічному зіткненні частинок з поверхнею фільтра, де відбувається найбільше перемішування ванни рідкого металу, що виникає внаслідок швидкої зміни напрямку потоку та його розриву.

В роботі висвітлено, щоб включення залишалися закріпленими на стінці фільтра, вільна енергія повинна зменшуватись, а інтенсифікуватись цей процес буде за рахунок реакції між включенням і фільтруючим матеріалом, або незмочуваним металом до фільтра і до включення.

У роботі з'ясовано кінетику процесу захоплення неметалевих включень фільтрами, що дозволяє оптимізувати процес фільтрації алюмінієвих розплавів.

Показано, що використання об'ємних фільтрів дає кращі результати фільтрування металу від неметалевих включень, оскільки на вході таких фільтрів відбувається процес глибинної фільтрації.

Встановлено, що такий процес насамперед залежить від таких параметрів як температура металу, хімічний склад фільтрувального матеріалу і неметалічних включень, спроможності до змочування, форми і розподілу каналів у фільтрі.

Визначено, що у глибині фільтру включення рухаються по прямій стінці каналу, що зменшує їх захоплення. Показано, що чим менше перетин каналу, тим більша ймовірність того, що фільтр вловить включення.

Визначено, що при співставленні фільтрів різних типів механізм захоплення неметалевих включень буде різним з часом, оскільки пінокерамічний фільтр переходить у режим фільтраційного осаду після першого його використання.

Встановлено, що при збільшенні швидкості плавлення неметалевого включення на поверхні фільтра спостерігаються дві протилежні тенденції: знижується ефективність фільтрації та зростає кінетичний параметр.

Для прогнозування ефективною роботи фільтру було виведено рівняння яке враховує кінетичні параметри та безпосередньо ефективність фільтрації.

З використанням фізичного моделювання було встановлене оптимальне значення здатності утримувати включення. З цією метою було розроблено експериментальну установку, яка враховувала корозійну природу розплаву алюмінію, умов постійного нагрівання, достатню глибину фільтру та витрати розплаву у певному діапазоні, що відтворює умови роботи фільтру у промислових умовах.

Ключові слова: керамічний фільтр, розплав алюмінію, фільтрація, неметалеві включення, кінетичний параметр, пінокерамічний фільтр.

Постановка проблеми. Механізм фільтрації алюмінієвих сплавів від неметалевих включень полягає в динамічному зіткненні частинок з поверхнею фільтра, де відбувається найбільше перемішування ванни рідкого металу, що виникає внаслідок швидкої зміни напрямку потоку та його розриву. Ефективність фільтрації визначається поведінкою окремих частинок.

Отже визначення умов осадження неметалевих включень на поверхні фільтру в залежності від їх розміру та інтенсивності перемішування, а також матеріалу фільтру є актуальною науковою задачею.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Видалення неметалевих включень з розплаву алюмінію являє собою процес, в якому включення переходять на поверхню керамічного матеріалу, тобто в іншу фазу та залишається в ній [1–3]. Видалення та поглинання неметалевих включень поверхнею керамічного фільтру є одним з найефективніших методів рафінування алюмінієвих розплавів від неметалевої фази з рідкого розплаву.

Для фільтрації розплавів використовується багато видів фільтрів. Вони відрізняються структурою, активною площею та ефективністю. Можна виділити дві основні групи фільтрів, які значно відрізняються за механізмами фільтрації: плоскі та об'ємні [2].

Поступово отвори фільтра заростають та звужуються, що дозволяє видалити навіть невеликі включення розміром 1–5 мкм [3–4]. Об'ємні фільтри, на відміну від плоских, використовують ефект фільтрації на вході фільтра, так і глибину фільтрацію, яка залежить від розміру отворів, їх поперечного перерізу, розподілу та фільтрувального матеріалу. При глибокій фільтрації процес відбувається по всій довжині фільтра і полягає в налипанні неметалевих включень і зчепленні їх з стінками керамічного фільтра. Під час глибокої фільтрації включення оточують керамічний матеріал, а частинки агломеруються, утворюючи перемички з краями, закріпленими на фільтраційних каналах [5]. Ефективність процесу залежить від таких параметрів як температура металу, хімічний склад фільтрувального матеріалу і неметалічних включень, спроможності до змочування, форми і розподілу каналів у філь-

трі. Якщо включення рухається по прямій стінці каналу, ймовірність його захоплення менша, ніж у каналах з більшою кількістю стінок. Чим менше перетин каналу, тим більша ймовірність того, що фільтр вловить включення.

Керамічні фільтри повинні витримувати високотемпературні режими (до 1700°C) та високу проникаючу здатність розплаву металу. Це пояснює неможливість застосування пінокерамічних фільтрів [6].

Матеріалом таких фільтрів є оксиди алюмінію, оксиду алюмінію з графітом, оксидом циркону або кварцу. Матеріали на основі оксиду алюмінію ефективні для фільтрації. Стійкість до термічних ударів у них не дуже висока, але інші властивості, а саме висока температурна стійкість, твердість і стійкість поверхні до ерозії говорять про їхню придатність. Стійкість до термічного удару можна покращити, додавши оксид циркону. Найвищу міцність і стійкість до повзучості мають агломерати, виготовлені з дрібнодисперсного оксиду алюмінію з невеликою кількістю оксиду магнію або інших сполук, що перешкоджають росту зерен.

Постановка завдання. Метою даного дослідження було встановлення механізму захоплення неметалевих включень з розплаву алюмінію поверхнею фільтра.

Реалізація поставленої мети здійснювалась шляхом вирішення наступних завдань:

- кінетичний аналіз захоплення частинок неметалевих включень поверхнею фільтра;
- моделювання процесу розливання розплаву алюмінію крізь пінокерамічні фільтри різної товщини;
- визначення сприятливих умов захоплення неметалевих включень пінокерамічним фільтром.

Виклад основного матеріалу. Відомо, що розплавлений Al настільки активний, що може легко вступати в хімічну реакцію з киснем, водою з утворенням включень Al_2O_3 у процесі плавлення. Однак деякі інші включення (TiB_2 , Al_4C_3 , $MgAl_2O_4$ та ін.) утворюються в результаті електролітичного процесу. В умовах турбулентного потоку включення у розплавленому алюмінії розподіляються нерівномірно. Наявність неметалевих включень призводить до

утворення дефектів у готовому продукті. Отже стає зрозумілим, що очищення розплавленого алюмінію від неметалевих включень є однією із найважливіших задач для покращення якості алюмінієвих сплавів.

Фільтрація алюмінієвих розплавів зменшує кількість включень, які можуть призвести до дефектів лиття; усуває бульбашки в металі; регулює та гомогенізує потік металу, зменшує окислення та покращує якість лиття.

При взаємодії включення зі стіною фільтра сила зчеплення повинна бути достатньо великою, щоб протистояти силі металу, що тече, і запобігти знесення неметалевої частинки у потік металу. Міцність зчеплення залежить від значення поверхневої енергії на межі поділу фаз включення – фільтр, метал – фільтр та метал – включення. Отже зміна вільної енергії в процесі відокремлення неметалевого включення від розплаву та осідання її на поверхні фільтра можна представити як:

$$\Delta G = \sigma_{\sigma-\phi} - \sigma_{\phi-p} - \sigma_{p-\sigma}, \quad (1)$$

де $\sigma_{\sigma-\phi}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз включення – фільтр, Дж/м²; $\sigma_{\phi-p}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз розплав – включення, Дж/м².

Швидкість зміни захопленого включення на одиницю об'єму фільтра буде функцією концентрації включень:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = K C, \quad (2)$$

де K – кінетичний параметр, C – концентрація неметалевих включень у розплаві алюмінію, моль/кг; τ – характерний час, с; K – функція концентрації захоплених включень γ , яка залежить від швидкості течії розплаву, а також форми та розміру включень. Кінетичний параметр K можна представити як:

$$K = K_0 \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_m} \right), \quad (3)$$

де K_0 – коефіцієнт кінетичного параметра, γ_m – спроможність поверхневого шару фільтра утримувати включення, моль/кг.

Якщо припустити, що поверхня фільтра має гарну спроможність утримувати включення, тоді значення $\frac{\gamma}{\gamma_m} \rightarrow 0$, тоді рішення диференційного рівняння (3) буде мати вигляд:

$$\frac{C(Z)}{C_i} = \exp\left[-\frac{K_0 Z}{U_m}\right], \quad (4)$$

де Z – глибина фільтра, м, U_m – швидкість розплаву, м/с; C_i – концентрація неметалевих включень на вході в фільтр, моль/кг.

Концентрацію включень на виході з фільтра може бути описана рівнянням:

$$\frac{C_0}{C_i} = \exp\left[-\frac{K_0 L}{U_m}\right], \quad (5)$$

де C_0 – концентрація на виході з фільтра, моль/кг; L – висота фільтрувального шару, м.

Значення C_i , C_0 , U_m та L можуть бути знайдені експериментально, а значення K_0 можна обчислити за рівнянням (5). Тоді рівняння (5) можна перетворити і записати як:

$$\frac{1}{U_m} = \frac{1}{K_0 L} \ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right), \quad (6)$$

З рівняння (6) випливає, що K_0 не є функцією швидкості розплаву, отже тоді графік в координатах $\frac{1}{U_m}$ від $\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right)$ буде мати вигляд прямої з кутовим коефіцієнтом $\frac{1}{K_0 L}$, який буде проходити через початок координат.

З рівняння (6) випливає, що кінетика захоплення неметалевих включень залежить:

- 1) від геометрії фільтра (товщини, пористості, розмір, геометрії потоку);
- 2) змінних, що модулюють швидкість потоку розплаву.

Фільтр, що має відносно велику спроможність утримувати неметалеві включення при тривалому використанні може бути заблокованим.

Отже для встановлення оптимального значення утримуючої спроможності фільтра нами було проведено експериментальні дослідження з використанням системи модельного розплаву Al-TiB₂.

Для цього нами було розроблено експериментальну установку, яка враховувала корозійну природу розплаву алюмінію, умови постійного нагрівання, достатню глибину фільтра та витрати розплаву у діапазоні 1–17 кг/м² · с, що відтворює умови роботи фільтра у промислових умовах.

Експериментальна установка складалася з печі опору. Для моделювання процесу фільтрації у середині печі було встановлено сталеву трубу, яка була адаптована для відтворення процесу фільтрації. Спосіб приготування фільтра залежить від типу фільтра.

У дослідженнях було використано три конфігурації глибинного шару фільтрів:

- 1) 25 см з круглого глинозему діаметром 2 см;
- 2) 25 см з пластинчастого глинозему 1–3 мм;

3) 5 см з таблетованого глинозему товщиною 1–3 мм, використовувалось у якості порівняння.

Для фільтрації нагрівали 70 кг розплаву алюмінію до температури 750 °С. У якості індикаторів ефективності фільтрації було обрано частинки TiB_2 . Для утворення цих «штучних включень» попередньо було визначено кількість титану дибориду (Al-5% Ti – 1% В), що було додано до розплаву. У якості «штучних включень» титан диборид було обрано з наступних причин:

1) розмір частинок TiB_2 мають критичний діапазон розмірів в межах 1–30 мкм, необхідний для цього дослідження;

2) простота кількісного аналізу Ti і В в алюмінії за допомогою спектрографічних і металографічних методів;

3) наявність лігатур Al-Ti-B.

Відфільтрований метал збирали через певні проміжки часу під вихідним отвором фільтру за допомогою серії форм та визначали його вагу. Це дозволяло розрахувати швидкість потоку через фільтр. Передбачалося, що при температурі фільтрації весь присутній бор був хімічно зв'язаний з титаном.

Результати досліджень свідчать, що ефективність фільтрації знижується зі зростанням швидкості розплаву. При цьому всі фільтри показали однакову ефективність фільтрації.

Для порівняння фундаментальних характеристик фільтру нами було визначено параметр K_0 , що є характеристикою кінетики захоплення

частинок та визначається для кожного фільтра як функція швидкості потоку та показує кількість захоплених включень у одиницю часу. Результати цих досліджень наведено на рис. 1 та рис. 2. Лінійні залежності на цих рисунках було визначено методом найменших квадратів. Результати досліджень свідчать, що у всіх випадках кінетика захоплення включень зростає зі збільшенням швидкості розплаву.

Отже результати досліджень показали, що збільшення швидкості розплаву призводить до двох суперечливих тенденцій: зниженню коефіцієнту корисної дії в процесі фільтрації та зростання кінетичного параметру.

Для прогнозування ефективної роботи фільтру ми замінюємо C_0 у рівнянні 8 на наступний вираз:

$$\eta = \frac{C_i - C_0}{C_i} = 1 - \exp\left[-\frac{K_0 L}{U_m}\right] \quad (7)$$

Як можна бачити з рівняння (10) співвідношення кінетичного параметру до швидкості розплаву визначає ефективність фільтрації. Отже співвідношення $\frac{K_0}{U_m}$ визначається як коефіцієнт фільтрації λ :

$$\lambda = 1 - e^{-\lambda L} \quad (8)$$

Дані розрахунків наведено на рис. 3 свідчать про те, що висока ефективність фільтрації досягається при меншій швидкості розплаву. При цьому швидкість розплаву не може бути обмежена вимо-

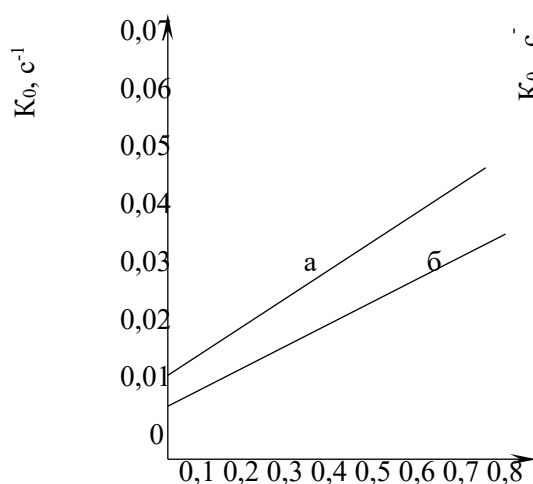


Рис. 1. Залежність кінетичного параметру а) 25 см пластинчастого глинозему; б) 25 см круглого глинозему

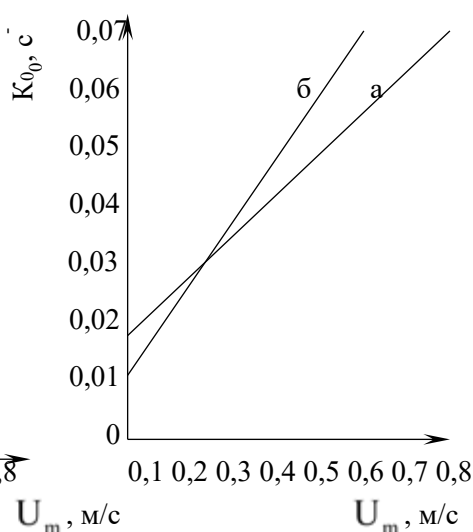


Рис. 2. Залежність кінетичного параметру від швидкості розплаву: а) 5 см таблетованого глинозему; б) пінний керамічний фільтр

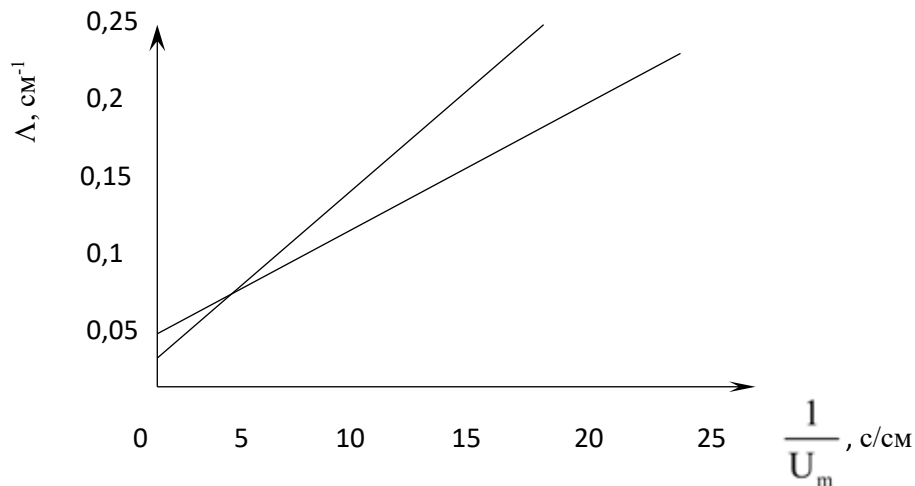


Рис. 3. Залежність коефіцієнта фільтрації від оберненої швидкості:
а) 25 см пластинчастого глинозему; б – круглого глинозему

гами виробництва, а отже для досягнення ефективних умов фільтрації необхідно збільшувати довжину фільтрів.

Висновки і пропозиції. У результаті проведеної роботи було запропоновано математичне описання кінетичної моделі закріплення частинок неметалевих включень на поверхні фільтру. Модель описує кінетику видалення включень в залежності від

швидкість потоку розплаву. Теоретична модель була підтверджена експериментальними дослідженнями. Експерименти показали, що пінокерамічні фільтри різної товщини на ранніх стадіях фільтрації мають однакові характеристики.

Наступним етапом наших досліджень буде вивчення впливу природи неметалевих включень на їх осадження на поверхні фільтру.

Список літератури:

1. Massanabadi M., Akhtar S., Aune R. Effect of flow velocity on the permeability of ceramic foam filters (CFFs). *Result in materials* 2024. Vol. 21. p. 78-84.
2. Gehre P., Takht Firouzehb S., Schmidta G., Dudcziga S., Kieferb B., Aneziris C.G. Flame-sprayed alumina molten metal filters for dead-mould casting application. *Open Ceramics*. 2023. Vol. (13). pp. 79-94.
3. Ningjie S., Zhe W., Bolin S., Yuan L., Zhancheng G. Purification of primary aluminum liquid through supergravity-induced filtration. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2022. Vol. 182. №.6. pp.234-357.
4. Hassanabadi M., Berto T., Akhtar S., Aune E. Hydraulic Characterization of Ceramic Foam Filters Used in Aluminum Filtration. *Materials*. 2023. Vol. 16(7). pp. 56-84.
5. Gehre P., Takht Firouzehb S., Schmidta G., Dudcziga S., Kieferb B., Aneziris C.G. Flame-sprayed alumina molten metal filters for dead-mould casting application. *Open ceramics*. 2023. Vol.15. pp. 45-61.
6. Voigt C., Hubáková J., Zienert T., Fankhänel B., Stelter M., Charitos A., Aneziris G. Aluminum Melt Filtration with Carbon Bonded Alumina Filters. *Materials*. 2020. Vol.13. pp. 78-94.

Yefimova V.G., Smirnov O.M., Goruk M.S., Karpuhin Ye.O. THEORETICAL STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL AND KINETIC ASPECTS OF THE PROCESS OF FILTRATION OF ALUMINUM MELTS USING CERAMIC FILTERS

It is shown that aluminum and its alloys are one of the main structural materials. At the same time, there are numerous problems in achieving high purity of aluminum melts. It has been established that one of the main methods of refining aluminum melts is their filtration through ceramic filters.

It is shown that numerous scientific studies devoted to the filtration of aluminum melts from non-metallic inclusions through ceramic filters do not shed light on the physico-chemical mechanism and kinetic patterns of removal of non-metallic inclusions from the aluminum melt during its filtration.

This study shows that the process of filtering aluminum alloys from non-metallic inclusions consists in the dynamic collision of particles with the filter surface, where the greatest mixing of the liquid metal bath occurs, resulting from a rapid change in the direction of the flow and its discontinuity.

The paper highlights that in order for the inclusions to remain attached to the filter wall, the free energy must decrease, and this process will intensify due to the reaction between the inclusion and the filter material, or non-wettable metal to the filter and to the inclusion.

The kinetics of the process of capture of non-metallic inclusions by filters is clarified in the work, which allows to optimize the process of filtering aluminum melts.

It is shown that the use of volumetric filters gives better results in filtering metal from non-metallic inclusions, since a deep filtering process takes place at the entrance of such filters.

It was determined that in the depth of the filter, the inclusions move along the straight wall of the channel, which reduces their capture. It is shown that the smaller the channel cross-section, the greater the probability that the filter will catch inclusions.

It was determined that when comparing filters of different types, the mechanism of capture of non-metallic inclusions will be different over time, since the foam ceramic filter goes into filter sediment mode after its first use.

It was established that with an increase in the melting rate of non-metallic inclusions on the surface of the filter, two opposite trends are observed: the filtration efficiency decreases and the kinetic parameter increases.

To predict the effective operation of the filter, an equation was derived that takes into account the kinetic parameters and the filtration efficiency directly.

With the use of physical modeling, the optimal value of the ability to hold inclusions was established. For this purpose, an experimental setup was developed that took into account the corrosive nature of aluminum melt, constant heating conditions, sufficient filter depth and melt flow rates in a certain range that reproduces the conditions of filter operation in industrial conditions.

Key words: *ceramic filter, aluminum melt, filtration, non-metallic inclusions, kinetic parameter, foam ceramic filter.*