



On the basis of the thermodynamic analysis of the hydrogen bubbles formation it is shown that they can have a direct effect on forming of the structure of metals and alloys during solidification of castings.

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН БЕЛАРУСИ

УДК 621.74:669.714

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

При затвердевании сплавов происходит выделение пузырьков водорода на границах раздела фаз. Для алюминиевых сплавов этот процесс идет с высокой интенсивностью, поскольку растворимость водорода при переходе алюминия из жидкого состояния в твердое уменьшается в 19,2 раза [1]. В настоящее время общепризнанным является утверждение, что выделившийся на границе раздела твердой и жидкой фаз молекулярный водород не оказывает влияния на формирование структуры отливки при ее затвердевании. Считается, что пузырьки водорода зарождаются и растут преимущественно на неметаллических включениях (НВ), которые плохо смачиваются расплавом [2–7]. Это положение хорошо согласуется с общепринятой (классической) концепцией зародышеобразования новых фаз в расплавах, где абсолютизируется роль НВ.

Установлено, что обработка расплавов алюминиевых сплавов АЛ32, ВАЛ5, АЛ2, АЛ9 электрическим током способствует их дегазации по водороду и модифицирует микроструктуру отливки [1]. Увеличение содержания НВ в сплавах АЛ23-1, АЛ27-1 и АЛ4Д в 1,5 раз приводит к снижению скорости удаления водорода в 2 раза [1]. Хлорирование расплава заэвтектического силумина приводит к его рафинированию от НВ, дегазации по водороду и значительно модифицирует микроструктуру отливки [8]. Дегазирующие таблетки для расплавов алюминиевых сплавов, кроме рафинирующе-дегазирующего эффекта, оказывают модифицирующее действие на основные структурные составляющие заготовок [9]. Отсюда следует, что именно дегазация, а не рафинирование расплава от НВ вызывает модифицирование структуры алюминиевых сплавов. Также известно, что пузырьки водорода не флотируют НВ из расплава при его затвердевании, т. е. не дают рафинирующего эффекта.

Это можно объяснить тем, что пузырьки водорода при затвердевании алюминиевых сплавов термодинамически предпочитают зарождаться и расти на кристаллах (дендритах) фаз, которые хорошо смачиваются жидким металлом. Поэтому целью настоящей работы являются термодинамические исследования процесса выделения водорода в расплаве и на подложках различной смачиваемости и кривизны. Это также позволит установить механизм воздействия этого процесса на структурообразование в металлах и сплавах при их затвердевании.

Процесс образования пузырька водорода объемом V_{Π} состоит из двух основных стадий. На первой стадии происходит выделение из пересыщенного расплава молекулярного водорода по реакции $2[H] = H_2$. Если удельную объемную энергию Гиббса этой реакции обозначить g_{Γ} , то полная энергия Гиббса будет равна $g_{\Gamma}V_{\Pi}$. На второй стадии процесса молекулярный водород будет образовывать пузырек. При этом совершается работа против сил внешнего давления $P_{\text{В}}$, металлостатического давления $P_{\text{М}}$ и капиллярного давления $P_{\text{ПК}}$. При этом также затрачивается межфазная поверхностная энергия Π_{Π} . Поэтому энергия Гиббса образования пузырька водорода G_{Π} будет определяться следующим уравнением:

$$G_{\Pi} = g_{\Gamma}V_{\Pi} + (P_{\text{В}} + P_{\text{М}} + P_{\text{ПК}})V_{\Pi} + \Pi_{\Pi}. \quad (1)$$

Капиллярное давление рассчитывается по формуле Лапласа:

$$P_{\text{ПК}} = \frac{2\sigma_{12}}{r}, \quad (2)$$

где σ_{12} – удельная межфазная поверхностная энергия на границе «расплав-пузырек»; r – радиус кривизны этой границы. Металлостатическое давление определяется по формуле:

$$P_{\text{М}} = \rho gh, \quad (3)$$

где ρ – плотность расплава; g – константа, равная $9,81 \text{ Н}\cdot\text{кг}^{-1}$; h – высота столба жидкого металла над пузырьком. Обозначим $P = P_B + P_M$. Тогда формула (1) преобразуется в основную для термодинамических расчетов гомогенного и гетерогенного процессов образования пузырьков водорода в расплаве при его затвердевании:

$$G_{\Pi} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) V_{\Pi} + \Pi_{\Pi}. \quad (4)$$

Энергия Гиббса процесса гомогенного образования пузырька водорода $G_{\Pi 0}$ будет определяться следующим уравнением:

$$G_{\Pi 0} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{12} 4\pi r^2. \quad (5)$$

Из условия $\frac{dG_{\Pi 0}}{dr} = 0$ получим значение критического радиуса гомогенного пузырька $r_{\Pi 0K}$:

$$r_{\Pi 0K} = -\frac{10\sigma_{12}}{3(g_{\Gamma} + P)}. \quad (6)$$

Найдем численное значение $r_{\Pi 0K}$ для эвтектического расплава бинарного силумина при его затвердевании. Принимаем $h = 0,1 \text{ м}$, $\rho = 2500 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $\sigma_{12} = 0,8 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, $P_B = 103333 \text{ Па}$ [10], $g_{\Gamma} = -16600 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = -740000 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$ [1]. Тогда из уравнений (3) и (6) следует, что $r_{\Pi 0K} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Подставив (6) в (5), получим энергию Гиббса образования критического гомогенного пузырька водорода $G_{\Pi 0K}$:

$$G_{\Pi 0K} = \frac{2000\pi\sigma_{12}^3}{81(g_{\Gamma} + P)^2}. \quad (7)$$

Исследуем термодинамику процесса выделения водорода на плоской поверхности подложки (рис. 1). В соответствии с уравнением (4) энергия Гиббса процесса образования пузырька водорода на плоской поверхности подложки $G_{\Pi 1}$ равна:

$$G_{\Pi 1} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) V_{\Pi 1} + \Pi_{\Pi 1}, \quad (8)$$

где $V_{\Pi 1}$ – объем пузырька на плоской поверхности подложки; $\Pi_{\Pi 1}$ – его межфазная поверхностная энергия:

$$\Pi_{\Pi 1} = \sigma_{12} S_{121} + \sigma_{23} S_{231}, \quad (9)$$

где σ_{23} – разность удельных межфазных поверхностных энергий на границе «пузырек-подложка» и «расплав подложка»; S_{121} – площадь поверхности «расплав-пузырек»; S_{231} – площадь плоской поверхности «пузырек-подложка»:

$$S_{121} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad S_{231} = \pi r^2 \sin^2 \alpha, \quad (10)$$

где α – угол между радиусом r и осью симметрии пузырька (рис. 1).

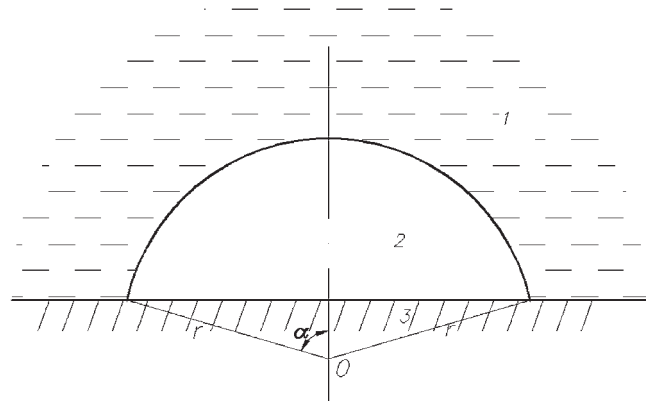


Рис. 1. Пузырек водорода на плоской поверхности подложки: 1 – расплав; 2 – пузырек; 3 – подложка

Считаем ввиду малости размеров критического пузырька, что его форма будет определяться силами межфазных поверхностных натяжений. Тогда краевой угол смачивания расплавом подложки θ и угол α будут связаны соотношением: $\theta = 180^\circ - \alpha$;

$$V_{\Pi 1} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha). \quad (11)$$

Из уравнений (8)–(11) следует:

$$G_{\Pi 1} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} \pi r^2 \sin^2 \alpha. \quad (12)$$

Если расплав хорошо смачивает подложку, то $\sigma_{23} \pi r^2 \sin^2 \alpha \rightarrow 0$, а $G_{\Pi 1} < 0$. Для несмачиваемых подложек $G_{\Pi 1} = 0$. Поэтому хорошо смачиваемая подложка более предпочтительна для образования и роста пузырьков, чем несмачиваемая. Из условия $\frac{dG_{\Pi 1}}{dr} = 0$ получим следующее выражение для критического радиуса пузырька водорода на плоской подложке $r_{\Pi 1K}$:

$$r_{\Pi 1K} = -\frac{4\sigma_{12} (5 - 6 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + 6\sigma_{23} \sin^2 \alpha}{3(g_{\Gamma} + P)(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)}. \quad (13)$$

Разделив $r_{\Pi 1K}$ на $r_{\Pi 0K}$, сравним критические радиусы гомогенного и гетерогенного процессов образования пузырьков водорода:

$$\frac{r_{\Pi 1K}}{r_{\Pi 0K}} = \frac{2(5 - 6 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + 3 \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \sin^2 \alpha}{5(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)}. \quad (14)$$

В условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки $\sin^2 \alpha \rightarrow 0$, поэтому $r_{\Pi 1K} < r_{\Pi 0K}$ при следующем условии:

$$\cos^3 \alpha - \cos \alpha > 0. \quad (15)$$

Неравенство (15) выполняется при $90^\circ < \alpha < 180^\circ$, т. е. для хорошо смачиваемой расплавом подложки критический радиус пузырька водорода на плоской подложке меньше критического радиуса го-

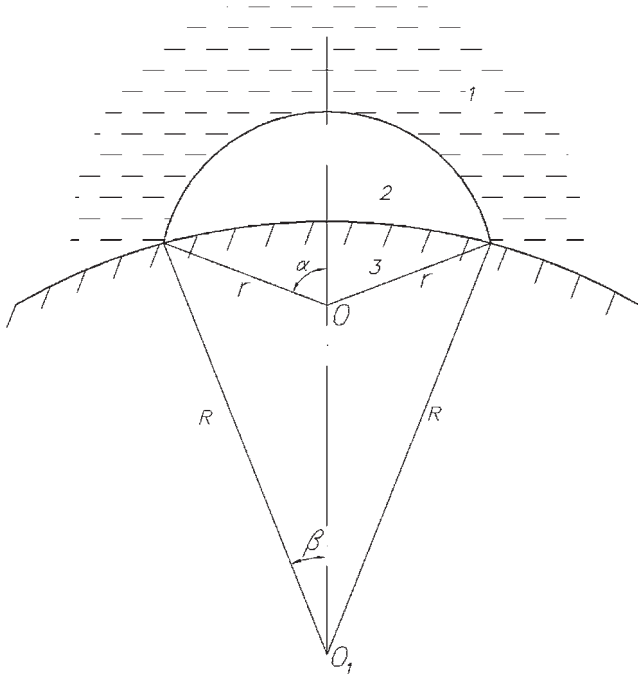


Рис. 2. Пузырек водорода на выпуклой поверхности подложки: 1 – расплав; 2 – пузырек; 3 – подложка

могеного пузырька. Из (12) и (13) получим уравнение для энергии Гиббса образования критического пузырька $G_{ПНК}$ в условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки ($\sigma_{23} \sin^2 \alpha \rightarrow 0$):

$$G_{ПНК} = \frac{32\sigma_{12}^3 \pi (5 - 6 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^3}{81(g_{\Gamma} + P)^2 (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^2}. \quad (16)$$

Разделив $G_{ПНК}$ на $G_{Пок}$, сравним эти значения для гетерогенного и гомогенного процессов образования пузырьков водорода:

$$\frac{G_{ПНК}}{G_{Пок}} = \frac{2(5 - 6 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^3}{125(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^2}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что $G_{ПНК} < G_{Пок}$ при условии:

$$2(5 - 6 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^3 < 125(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^2. \quad (18)$$

Неравенство (18) выполняется при $90^\circ < \alpha < 180^\circ$. Это означает, что пузырьки водорода термодинамически предпочитают образовываться на подложках, хорошо смачиваемых расплавом. На других подложках пузыри водорода могут образовываться в том случае, если на них имеются газовые пузырьки размерами, не менее критических [10].

Исследуем термодинамику процесса выделения водорода на выпуклой поверхности подложки (рис. 2). В соответствии с уравнением (4) энергия Гиббса процесса образования пузырька водорода на выпуклой поверхности подложки $G_{П2}$ равна:

$$G_{П2} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) V_{П2} + \Pi_{П2}, \quad (19)$$

где $V_{П2}$ – объем пузырька на выпуклой поверхности подложки; $\Pi_{П2}$ – его межфазная поверхностная энергия:

$$\Pi_{П2} = \sigma_{12} S_{122} + \sigma_{23} S_{232}, \quad (20)$$

где S_{122} – площадь поверхности «расплав-пузырек»; S_{232} – площадь выпуклой поверхности «пузырек-подложка»:

$$S_{122} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad S_{232} = 2\pi R^2 (1 - \cos \beta), \quad (21)$$

где β – угол между радиусом кривизны подложки R и осью симметрии пузырька (рис. 2);

$$V_{П2} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) - \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta). \quad (22)$$

Из уравнений (19)–(22) следует:

$$G_{П2} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) - \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) + \quad (23)$$

$$\sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R^2 (1 - \cos \beta).$$

Из уравнения (23) следует, что в случае хорошей смачиваемости расплавом подложки $G_{П2} > 0$, а для несмачиваемой подложки $G_{П2} = 0$. Это означает, что на выпуклой подложке не будут образовываться и расти пузырьки водорода. Для подтверждения сравним: $G_{П2}$ и $G_{П1}$, $G_{П2}$ и $G_{П0}$.

$G_{П2} > G_{П1}$ при следующем условии:

$$\sigma_{23} 2\pi R^2 (1 - \cos \beta) > \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) \times \quad (24)$$

$$\frac{\pi R^3}{2} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta).$$

Поскольку $\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r} \right) < 0$, то неравенство (24) выполняется при следующем условии:

$$2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta > 0. \quad (25)$$

Это неравенство выполняется при $0 < \beta < 180^\circ$. Следовательно, плоская поверхность подложки термодинамически более предпочтительна для образования пузырей водорода, чем выпуклая поверхность подложки.

$G_{П2} > G_{П0}$ при следующем условии:

$$\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{13}}{r} \right) (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \frac{\pi r^3}{3} + \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{13}}{r} \right) (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) \frac{\pi R^3}{3} + \quad (26)$$

$$\sigma_{12} 2\pi r^2 (1 + \cos \alpha) < 2\sigma_{23} \pi r^2 (1 - \cos \beta).$$

В условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки $\sigma_{12} 2\pi r^2 (1 + \cos \alpha) \rightarrow 0$. Поскольку $\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) < 0$, то неравенство (26) справедливо при следующих условиях:

$$\begin{aligned} 2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha > 0, \\ 2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta > 0, \end{aligned} \quad (27)$$

которые выполняются при $0 < \alpha < 180^\circ$ и $0 < \beta < 180^\circ$. Следовательно, выпуклая поверхность хорошо смачиваемой расплавом подложки термодинамически менее выгодна для образования пузырька водорода, чем в гомогенном процессе.

Исследуем термодинамику процесса выделения водорода на вогнутой поверхности подложки (рис. 3). В соответствии с уравнением (4) энергия Гиббса процесса образования пузырька водорода на вогнутой поверхности подложки $G_{ПЗ}$ равна:

$$G_{ПЗ} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) V_{ПЗ} + \Pi_{ПЗ}, \quad (28)$$

где $V_{ПЗ}$ – объем пузырька на вогнутой поверхности подложки; $\Pi_{ПЗ}$ – его межфазная поверхностная энергия:

$$\Pi_{ПЗ} = \sigma_{12} S_{123} + \sigma_{23} S_{233}, \quad (29)$$

где S_{123} – площадь поверхности «расплав-пузырек»; S_{233} – площадь вогнутой поверхности «пузырек-подложка»:

$$S_{123} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad S_{233} = 2\pi R (1 - \cos \beta); \quad (30)$$

$$\begin{aligned} V_{ПЗ} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \\ \frac{\pi R}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta). \end{aligned} \quad (31)$$

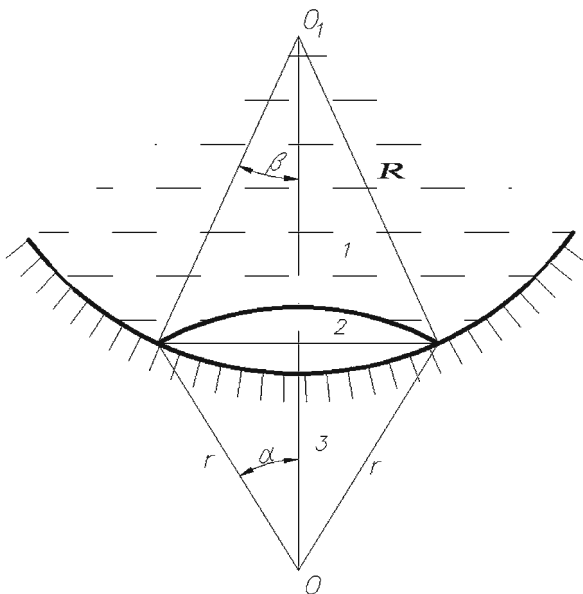


Рис. 3. Пузырек водорода на вогнутой подложке: 1 – расплав силикума; 2 – пузырек; 3 – подложка

Из уравнений (28)–(31) следует:

$$\begin{aligned} G_{ПЗ} = \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \\ \left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) + \\ \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R^2 (1 - \cos \beta). \end{aligned} \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует, что в условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки $G_{ПЗ} < 0$, а для несмачиваемой подложки $G_{ПЗ} = 0$. Поэтому смачиваемая вогнутая подложка более предпочтительна для образования и роста пузырьков водорода, чем несмачиваемая.

Сравним $G_{ПЗ}$ и $G_{ПЗ}$ в условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки.

$G_{ПЗ} > G_{ПЗ}$ при следующем условии:

$$\begin{aligned} -\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) R (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) > \\ \sigma_{23} 6(1 - \cos \beta). \end{aligned} \quad (33)$$

В условиях хорошей смачиваемости расплавом поверхности подложки $\sigma_{23} \approx \sigma_{12}$. Решая неравенство (32) относительно R , получаем

$$R > -\frac{6\sigma_{12}}{\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right) (1 - \cos \beta) (\cos \beta + 2)}. \quad (34)$$

Поскольку $R \sin \beta = r \sin \alpha$, то в условиях хорошей смачиваемости расплавом ($\cos \alpha \rightarrow -1$) поверхности подложки $\cos \beta \rightarrow -1$. Тогда неравенство (34) преобразуется к виду

$$R > -\frac{3\sigma_{12}}{\left(g_{\Gamma} + P + \frac{2\sigma_{12}}{r}\right)}. \quad (35)$$

Сравнив это значение с (6), имеем

$$R > r_{ПЗК}. \quad (36)$$

Это означает, что R больше любого критического радиуса гетерогенного зародыша. Следовательно, вогнутая поверхность хорошо смачиваемой расплавом подложки термодинамически более предпочтительна для образования пузырей водорода, чем плоская поверхность подложки.

Каков механизм образования пузырьков водорода критического радиуса? При $\sigma_{12} = \text{const}$ образование пузырьков термодинамически невозможно: при $r \rightarrow \infty$ $P_{ПЗК} \rightarrow \infty$. Но реально пузырьки водорода при затвердевании металлов и сплавов образуются и растут. Доказательством служит рассеянная газовая пористость в отливках. Это означает, что в области очень малых радиусов пузырьков условие $\sigma_{12} = \text{const}$ не выполняется. В этом случае справедливо уравнение Русанова [11]:

$$\sigma_{12P} = k_{12}r, \quad (37)$$

где k_{12} – константа; σ_{12P} – удельная межфазная поверхностная энергия, зависящая от радиуса r .

Это означает, что с уменьшением радиуса кризисы межфазной поверхности ее удельная поверхностная энергия будет уменьшаться, что снижает энергию Гиббса образования пузырька водорода. Из условия $G_{П0} = 0$ получаем значение k_{12} :

$$k_{12} = -\frac{g_{\Gamma} + P}{5}. \quad (38)$$

Значение σ_{12P} будет определяться следующим уравнением:

$$\sigma_{12P} = -\frac{(g_{\Gamma} + P)r}{5}. \quad (39)$$

Из формулы (39) следует, что максимальный радиус межфазной поверхности «расплав-пузырек» $r_{ПМ}$, до которого действует уравнение (37), будет рассчитываться по уравнению:

$$r_{ПМ} = -\frac{5\sigma_{12}}{g_{\Gamma} + P}. \quad (40)$$

Из (40) и (6) следует, что $r_{ПМ} = 1,5r_{П0К}$. Если (37) подставить в (5), то $G_{П0}$ не будет иметь экстремума (максимума). Это означает, что при условии (37) не существует критических пузырьков. Если уравнение (39) подставить в (5), то $G_{П0} = 0$ при любом значении r . Следовательно, критическим пузырек будет при $r = r_{ПМ} = 1,5r_{П0К}$. Для силумина это значение составляет $6,3 \cdot 10^{-6}$ м. До этого значения $G_{П0} = 0$, а после $G_{П0} < 0$. Значение $G_{П0} = 0$ означает, что если пузырьков нет, то они не могут появляться, а если пузырьки есть, то они будут равновесными. Пузырьки могут образовываться только на подложках, которые адсорбируют молекулы водорода. Поэтому гомогенное образование пузырьков маловероятно.

Подставим (39) в (12) и найдем энергию Гиббса образования докритического пузырька водорода на плоской поверхности подложки $G_{П1Д}$. Для хорошо смачиваемой подложки $\sigma_{23}\pi r^2 \sin^2 \alpha \rightarrow 0$, поэтому получим следующее выражение для $G_{П1Д}$:

$$G_{П1Д} = \frac{(g_{\Gamma} + P)\pi r^3}{5} (\cos^3 \alpha - \cos \alpha). \quad (41)$$

Из уравнения (41) следует, что в условиях хорошей смачиваемости расплавом плоской подложки $G_{П1Д} < 0$. Это означает, что на ней будут зарождаться нанопузырьки водорода. Они могут коагулировать в более крупные нанопузырьки. Определим энергию Гиббса этого процесса. Пусть n нанопузырьков радиуса r_1 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_1 коагулируют в нанопузырь радиусом r_2 и удельной межфазной по-

верхностной энергией σ_2 . Поскольку $\sigma_1 = k_{12}r_1$, $\sigma_2 = k_{12}r_2$ и $r_2^3 = nr_1^3$, то энергия Гиббса процесса коагуляции нанопузырьков $G_{П}$ будет определяться следующим уравнением:

$$G_{П} = 4\pi r_1^2 n \sigma_1 - 4\pi r_2^2 \sigma_2. \quad (42)$$

Подставив σ_1 , σ_2 и r_2 в уравнение (42), найдем, что $G_{П} = 0$. Отсюда следует, что процесс коагуляции нанопузырьков происходит без затрат энергии Гиббса, т. е. является равновесным. При этом не нужно совершать работу против капиллярных сил, поскольку $P_{ПК} = 2k_{12} = \text{const}$.

Подставив (39) в (23), найдем энергию Гиббса образования докритического пузырька водорода на выпуклой поверхности подложки $G_{П2Д}$. Для хорошо смачиваемой подложки: $\sigma_{23}\pi r^2 \sin^2 \alpha \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 180^\circ$, $\sigma_{23} \approx \sigma_{12}$, поэтому $G_{П2Д}$ выразится следующим уравнением:

$$G_{П2Д} = -\frac{(g_{\Gamma} + P)\pi R^3}{5} (2 - 3\cos \beta + \cos^3 \beta) - \frac{(g_{\Gamma} + P)rR^2 2(1 - \cos \beta)}{5}. \quad (43)$$

Поскольку $g_{\Gamma} + P < 0$, $R > r$, $\beta < \alpha$, то $G_{П2Д} > 0$. Отсюда следует, что нанопузырьки не будут образовываться и расти на выпуклых частях хорошо смачиваемых подложек.

Подставив (39) в (32), найдем энергию Гиббса образования докритического пузырька водорода на вогнутой поверхности подложки $G_{П3Д}$. Для хорошо смачиваемой подложки: $\sigma_{23}\pi r^2 \sin^2 \alpha \rightarrow 0$, $\sigma_{23} \approx \sigma_{12}$ и $\alpha \rightarrow 180^\circ$, поэтому $G_{П3Д}$ выразится следующим уравнением:

$$G_{П3Д} = \frac{(g_{\Gamma} + P)\pi R^3}{5} (2 - 3\cos \beta + \cos^3 \beta) - \frac{(g_{\Gamma} + P)rR^2 2(1 - \cos \beta)}{5}. \quad (44)$$

Поскольку $g_{\Gamma} + P < 0$, $R > r$, $\beta < \alpha$, то $G_{П3Д} < 0$. Поэтому нанопузырьки водорода всегда будут образовываться и расти на вогнутых частях хорошо смачиваемой подложки.

Таким образом, при затвердевании металлов и сплавов пузырьки водорода будут выделяться на фазах с его низкой концентрацией и непосредственно влиять на формирование микроструктуры отливок. Пузырьки водорода будут тормозить рост вогнутых и плоских поверхностей кристаллов и способствовать развитию их выпуклых частей. Это, по-видимому, одна из основных причин дендритной формы кристаллов. При относительно большой концентрации водорода в расплаве в отливке будет формироваться грубая дендритная микроструктура. При кристаллизации эвтектики си-

луминов пузырьки водорода будут в первую очередь формироваться на кристаллах α -фазы, поскольку она лучше смачивается расплавом, чем кремниевая β -фаза. Поэтому при относительно небольшой концентрации водорода в жидком силумине или повышенной скорости затвердевания кристаллы β -фазы будут формироваться компактными. В результате получится инвертированная микроструктура. Следовательно, для получения алюминиевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной (модифицированной) микроструктурой необходима дегазация расплава по водороду и (или) относительно высокая скорость затверде-

вания, при которой значительно снижается интенсивность выделения пузырьков водорода. Уменьшить содержание водорода в расплаве можно с помощью гидридообразующих элементов. Самым сильным из них является титан. Поэтому он применяется как главный элемент при модифицировании α -фазы в алюминиевых сплавах [12].

Представленные термодинамические расчеты процессов выделения водорода при затвердевании металлов и сплавов позволяют глубже понять и объяснить модифицирующее действие дегазации расплава, модификаторов и электрического тока на микроструктуру отливок.

Литература

1. Чернега Д. Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д. Ф. Чернега, О. М. Бялик, Д. Ф. Иванчук, Г. А. Ремизов. М.: Металлургия, 1982.
2. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. М.: Металлургия, 1968.
3. Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Флемингс. М.: Мир, 1977.
4. Добаткин В. И. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В. И. Добаткин, Р. М. Габидуллин, Б. А. Колачев, Г. С. Макаров. М.: Металлургия, 1976.
5. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов / И. Б. Куманин. М.: Машиностроение, 1976.
6. Никифоров Г. Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов / Г. Д. Никифоров. М.: Машиностроение, 1972.
7. Пацкевич И. Р. Поверхностные явления в сварочных процессах / И. Р. Пацкевич, Г. Д. Деев. М.: Металлургия, 1974.
8. Кудюмов А. В. Влияние условий плавки и литья на ликвацию кремния в поршнях из заэвтектического силумина / А. В. Кудюмов, В. Д. Белов, В. В. Гусева, С. В. Инкин // Литейное производство. 1992. № 3. С. 11–12.
9. Задруцкий С. П. Системный подход к качеству заготовок. Препараты для эффективной печной и внепечной обработки алюминиевых сплавов / С. П. Задруцкий, С. П. Королев, Б. М. Немененок, А. Г. Шишко, В. М. Михайловский // Металлургия машиностроения. 2005. № 1. С. 5–10.
10. Пикун М. В. Возникновение пузырей газа, выделяющегося из раствора в металлическом расплаве / М. В. Пикун, С. П. Герасимов, В. А. Юдин // Литейное производство. 2005. № 12. С. 28–32.
11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. Л.: Химия, 1967.
12. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин, К. В. Никитин. М.: Машиностроение-1, 2005.