



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-32-34>
УДК 621.745.35

Поступила 16.01.2023
Received 16.01.2023

О РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ЖИДКИХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВАХ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что в открытых порах кристаллических решеток основных металлов литейных сплавов не могут находиться атомы водорода и кислорода. Растворимость газов в жидких литейных сплавах является наноструктурным процессом. Атомы водорода и кислорода в расплавах адсорбируются элементарными нанокристаллами основных металлов. Азот растворяется в жидких железе, никеле и хrome не в атомарном виде, а в составе элементарных нанокристаллов и молекул нитридов. После раскисления расплавов литейных сплавов основным растворенным в них газом является водород.

Ключевые слова. Растворимость газов, расплавы, литейные сплавы, водород, кислород, азот, нанокристаллы, отливки.
Для цитирования. Марукович, Е. И. О растворимости газов в жидких литейных сплавах / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2023. № 1. С. 32–34. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-32-34>.

ON THE SOLUBILITY OF GASES IN LIQUID CASTING ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolasa str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It has been shown that hydrogen and oxygen atoms cannot be present in the open pores of crystal lattices of base metals of casting alloys. The solubility of gases in liquid casting alloys is a nanostructured process. Hydrogen and oxygen atoms in melts are adsorbed by basic metal elemental nanocrystals. Nitrogen dissolves in liquid iron, nickel and chromium not in atomic form, but in the composition of elementary nanocrystals and nitride molecules. After deoxidation of molten casting alloys, the main gas dissolved in them is hydrogen.

Keywords. Gas solubility, melts, casting alloys, hydrogen, oxygen, nitrogen, nanocrystals, castings.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. On the solubility of gases in liquid casting alloys. *Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 1, pp. 32–34. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-32-34>

Распространенными дефектами отливок являются газовая пористость и неметаллические включения, во многом зависящие от растворимости газов в жидких литейных сплавах.

Основными газами, влияющими на свойства отливок литейных сплавов, служат водород, кислород и азот. Первый из них хорошо растворяется в расплавах Al, Mg, Cr, Fe, Cu, Ni [1], которые являются основными компонентами литейных сплавов. При плавлении они распадаются на элементарные нанокристаллы металлов ($M_{ЭН}$) и свободные атомы металлов (M_a) [2].

Основными поставщиками водорода в жидкие литейные сплавы служат пары (молекулы) воды. При их взаимодействии с $M_{ЭН}$ происходит следующая реакция:



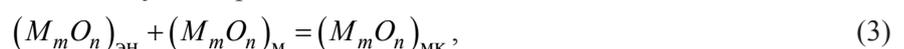
где $(H_2O)_M$ – молекулы воды; $(M_m O_n)_{ЭН}$ – элементарные нанокристаллы оксида основы литейного сплава; H_a – атомы водорода.

Также происходит реакция:



где $(M_m O_n)_M$ – молекулы оксида основы литейного сплава.

Кроме реакций (1) и (2), происходит следующая реакция:



где $(M_m O_n)_{\text{МК}}$ – микрокристаллы оксида основы литейного сплава.

Атомы водорода в жидких литейных сплавах не образуют гидридов с их основными компонентами [3], но могут формировать твердые растворы внедрения с $M_{\text{ЭН}}$. Для этого атомы растворенного водорода должны проникать в открытые поры кристаллических решеток металлов. Максимальные диаметры сфер ($d_{\text{П}}$), вписанных в открытые поры ГЦК, ОЦК, ГПУ кристаллических решеток, в зависимости от диаметров их атомов ($d_{\text{а}}$) составляют соответственно $0,156d_{\text{а}}$, $0,290d_{\text{а}}$, $0,225d_{\text{а}}$ [4, 5]. Значения $d_{\text{П}}$ для основных металлов литейных сплавов представлены в таблице.

Типы и $d_{\text{П}}$ кристаллических решеток металлов [6]

Металлы	$d_{\text{а}}$, нм	Типы кристаллических решеток	$d_{\text{П}}$, нм
Алюминий	0,286	ГЦК	0,045
Магний	0,320	ГПУ	0,072
γ -железо	0,255	ГЦК	0,040
Медь	0,256	ГЦК	0,040
Хром	0,256	ОЦК	0,074
Никель	0,248	ГЦК	0,039

Диаметр атома водорода составляет 0,092 нм [6]. Сравнивая это значение с $d_{\text{П}}$ таблицы, легко видеть, что атомы водорода в жидких литейных сплавах не могут образовывать твердые растворы внедрения с элементарными нанокристаллами основных металлов. Теплота адсорбции водорода на металлах положительная [7]. Поэтому атомарный водород будет адсорбироваться $M_{\text{ЭН}}$, т. е. находиться в жидких литейных сплавах как в свободном, так и в адсорбированном состояниях.

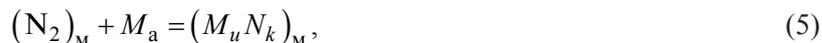
Кислород хорошо растворяется в жидких железе, меди, никеле и хrome, но не растворяется в расплавах алюминия и магния [1]. Основным поставщиком кислорода в жидкие литейные сплавы является атмосфера. При их взаимодействии с молекулами атмосферного кислорода последние могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную 500 кДж/моль, или 250 кДж/моль на атомарный кислород [6]. При его адсорбции на основных металлах литейных сплавов выделяются следующие стандартные теплоты [7]: 570 кДж/моль – на железе; 462 – на меди; 729 – на хrome; 448 кДж/моль – на никеле. Поэтому молекулы атмосферного кислорода на поверхностях жидких железа, меди, хрома и никеля будут диссоциировать на атомы. Они по диффузионному механизму проникают в расплав и могут взаимодействовать с элементарными нанокристаллами основных металлов литейных сплавов. Диаметр атомов кислорода составляет 0,132 нм [6]. Поэтому они не могут образовывать твердые растворы внедрения с элементарными нанокристаллами железа, меди, хрома и никеля (см. таблицу). Поэтому атомы кислорода в жидких литейных сплавах адсорбируются $M_{\text{ЭН}}$ и могут взаимодействовать с ними с образованием оксидов. Для этого необходимо, чтобы стандартные теплоты их образования были больше, чем соответствующие стандартные теплоты адсорбции атомов кислорода. Стандартные теплоты образования оксидов основных металлов литейных сплавов имеют следующие значения [8]: FeO – 265 кДж/моль; CuO – 157; CrO – 389; NiO – 240 кДж/моль. Поэтому атомы кислорода адсорбируются $M_{\text{ЭН}}$ без образования оксидов, т. е. находятся в жидких литейных сплавах в адсорбированном состоянии. При их кристаллизации в результате десорбции почти весь адсорбированный кислород переходит в свободное, молекулярное состояние и образует оксиды. В твердых литейных сплавах остается очень малая концентрация адсорбированного кислорода, которая заметно уменьшается с понижением температуры отливок [7].

Азот растворяется в жидких железе, хrome и никеле, но не растворяется в алюминии, магнии и меди [1]. Основным поставщиком азота в жидкие литейные сплавы является атмосфера. При их взаимодействии с молекулами атмосферного азота последние могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную 947 кДж/моль, или 473,5 кДж/моль на атомарный азот [6]. При его адсорбции на основных металлах литейных сплавов выделяются следующие стандартные теплоты [7]: 230 кДж/моль – на железе; 118 – на никеле; 440 кДж/моль – на хrome. Поэтому молекулы атмосферного азота на поверхностях расплавов железа, никеля и хрома не будут диссоциировать на атомы. Но молекулы азота в состоянии реагировать с $M_{\text{ЭН}}$ согласно следующей реакции:



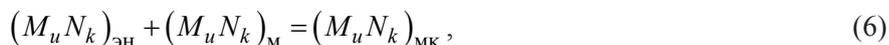
где $(N_2)_M$ – молекулы азота; $M_u N_k$ – элементарные нанокристаллы нитрида основы литейного сплава.

Также происходит реакция:



где $(M_u N_k)_M$ – молекулы нитрида основы литейного сплава.

Кроме реакций (4) и (5), происходит следующая реакция:



где $(M_u N_k)_{МК}$ – микрокристаллы нитрида основы литейного сплава.

Кроме образования микрокристаллов нитридов, элементарные нанокристаллы и молекулы нитридов, растворенные в расплавах, могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы литейных сплавов при их кристаллизации.

Оксиды, образующиеся при кристаллизации литейных сплавов, неблагоприятно влияют на свойства отливок. Поэтому расплавы, растворяющие кислород, подвергаются раскислению в основном алюминием. Стандартная теплота образования его оксида составляет 1676 кДж/моль [8]. Поэтому алюминий значительно снижает в жидких литейных сплавах концентрацию адсорбированного на $M_{ЭН}$ атомарного кислорода. Его место сразу занимает адсорбированный водород. Поэтому основным газом, растворенным в расплавах литейных сплавов, является водород. Его атомы находятся вне $M_{ЭН}$, которые составляют в среднем 96% от массы сплава [2]. Поэтому растворимость водорода в жидких литейных сплавах мала, как и в их основах. Например, растворимости водорода в расплавах алюминия, железа и меди при температурах их плавления составляют соответственно 0,002 ат.%; 0,13 и 0,03 ат.% [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Белов В. Д., Пикунев М. В. и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // *Литье и металлургия*. 2020. № 3. С. 7–9.
3. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: справ. Киев: Наукова думка, 1975. 128 с.
4. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение. СПб.: Химиздат, 2017. 784 с.
5. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. О распределении углерода в аустените Fe-C-сплавов // *Литье и металлургия*. 2022. № 2. С. 23–25.
6. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
7. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
8. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
9. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Растворение водорода в металлах и литейных сплавах // *Литье и металлургия*. 2022. № 3. С. 53–57.

REFERENCES

1. Kurdyumov A. V., Belov V. D., Pikunov M. V. i dr. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov* [Production of castings from non-ferrous metal alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2011, 615 p.
2. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
3. Antonova M. M. *Svoystva gidridov metallov: spravochnik* [Properties of metal hydrides: Reference]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
4. Solncev Yu. P., Pryahin E. I. *Materialovedenie* [Materials science]. St. Petersburg, Himizdat Publ., 2017, 784 p.
5. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. O raspredelenii ugleroda v austenite Fe-C splavov [On carbon distribution in Fe-C alloy austenite]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 2, pp. 23–25.
6. Samsonova G. V. *Svoystva elementov* [Properties of elements]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.
7. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
8. Samsonova G. V. *Fiziko-himicheskie svoystva okislov* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
9. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Rastvorenije vodoroda v metallah i litejnyh splavah [Dissolution of hydrogen in metals and casting alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 53–57.