

https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-47-50 УДК 621.745.35 Поступила 16.01.2023 Received 16.01.2023

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА ПРОЦЕССЫ РАСШИРЕНИЯ ОТЛИВОК ПРИ ИХ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

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

Экспериментально показано, что направленное затвердевание воды и висмута в стеклянных и кварцевых цилиндрических формах не приводит к расширению отливок перпендикулярно направлению затвердевания. Поэтому такие формы не разрушаются. Это происходит по причине беспрепятственного выделения газов при направленном затвердевании воды и висмута. Газы оказывают большое влияние на процессы расширения отливок при их затвердевании.

Ключевые слова. Расширение отливок, газы, вода, висмут, направленное затвердевание, расплав, нанокристаллы. Для цитирования. Марукович, Е.И. Влияние газов на процессы расширения отливок при их затвердевании / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 1. С. 47–50. https://doi.org/10.21122/ 1683-6065-2023-1-47-50.

## INFLUENCE OF GASES ON CASTING EXPANSION PROCESSES DURING THEIR HARDENING

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 experimentally shown that directional solidification of water and bismuth in glass and quartz cylindrical forms does not result in expansion of the castings perpendicular to the solidification direction. Therefore, such forms are not destroyed. This is due to the unobstructed release of gases during directional solidification of water and bismuth. Gases have a great influence on the expansion processes of castings when they solidify.

Keywords. Expansion of castings, gases, water, bismuth, directional hardening, melt, nanocrystals.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Influence of gases on casting expansion processes during their hardening. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 1, pp. 47–50. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-47-50

Известно, что отливки из висмута затвердевают с увеличением объема [1]. Кварцевые цилиндрические литейные формы (формы) с затвердевающим висмутом лопаются с образованием трещин [2]. Но если поместить кварцевую форму с расплавом висмута между двумя роторами, вращающимися, как показано на рис. 1, то при затвердевании она остается целой, без образования трещин [2]. Это свидетельствует о том, что в последнем случае не происходит горизонтального расширения отливки. Что же повлияло на характер ее затвердевания? Очевидно изменение условия охлаждения отливки. Роторы, вращаясь по схеме рис. 1, ускоряют и изменяют движение охлаждающего воздушного потока вблизи



формы. При ее естественном охлаждении воздух движется вдоль формы ускоренно снизу вверх. При этом более интенсивно охлаждается ее верхняя часть. Вращающиеся роторы заставляют воздух двигаться вдоль формы ускоренно сверху вниз. При этом более интенсивно охлаждается ее нижняя часть. Поэтому направление охлаждения отливки существенно влияет на ее расширение при затвердевании.

Известно, что газы, выделяющиеся при затвердевании металлических расплавов, оказывают влияние на структуру отливок [3–5]. Процессы их расширения зависят от структурообразования при кристаллизации жидкостей. Поэтому выделяющиеся из них газы будут оказывать воздействие на процессы расширения отливок при их затвердевании.

Воздух хорошо растворяется в воде. Она в основном состоит из нанокристаллов льда [6], который имеет относительно рыхлую гексагональную кристаллическую решетку (a = 0,782 нм, c = 0,736 нм), в узлах ее находятся молекулы воды с максимальным размером 0,264 нм [1, 7]. Поэтому в поры кристаллической решетки льда легко проникают молекулы кислорода и азота, имеющие максимальные размеры 0,264 и 0,248 нм соответственно [1].

Исследование процессов расширения отливок из льда при затвердевании (замерзании) воды проводили по специально разработанной методике [8]. В стеклянные формы (бутылки) наливали дистиллированную воду до заданного уровня. Верхние части одних бутылок с водой теплоизолировали, а других – нет. Все формы с водой охлаждали в морозильной камере при температуре 253 К до полного замерзания жидкости.

Отливка из льда, затвердевающая в морозильной камере без теплоизоляции верхней части бутылки с водой, расширялась в горизонтальном направлении. В результате стеклянная форма лопалась с образованием трещин (рис. 2). Напротив, отливка из льда, затвердевающая в морозильной камере с теплоизоляцией верхней части бутылки с водой, не расширялась в горизонтальном направлении. При этом стеклянная форма оставалась целой без образования трещин (рис. 2).

Отливка из льда без теплоизоляции верхней части бутылки с водой более интенсивно охлаждалась в верхней части формы. Образовавшаяся здесь прочная ледяная корка препятствовала выделению воздуха при замерзании воды. Это приводило к повышению давления внутри затвердевающей отливки. В результате лопалась не только она, но и стеклянная форма. Теплоизоляция верхней части бутылки с водой создавала направленное затвердевание отливки снизу вверх. Это способствовало свободному выделению воздуха при замерзании воды и не приводило к повышению давления внутри затвердевающей отливки. В результате она и стеклянная форма оставались целыми, без образования трещин (рис. 2).

Исследование процессов расширения отливок при затвердевании висмута проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве литейной формы была выбрана кварцевая трубка длиной 80 мм, внутренним диаметром 17 мм, толщиной стенки 2,5 мм. Теплоизоляцию верхней части формы с жидким висмутом осуществляли с помощью стекловаты. Кварцевую трубку устанавливали на специальном стальном основании, которое обеспечивало герметизацию формы и направление затвердевания снизу вверх. После расплавления висмута в такую форму заливали расплав, который охлаждался на воздухе до полного затвердевания отливки.

В условиях направленного затвердевания снизу вверх расширение отливки из висмута в горизонтальном направлении не происходило. Она легко удалялась из формы, которая оставалась целой, без трещин. В конце процесса затвердевания из середины верхнего торца отливки наружу выделялось небольшое количество жидкого висмута, которое быстро затвердевало в виде сферической капли (рис. 3). Следует отметить, что массивное стальное



Рис. 2. Отливки из льда, затвердевшие в морозильной камере при 253 К: левая – без теплоизоляции верхней части бутылки с водой; правая – с теплоизоляцией верхней части бутылки с водой



Рис. 3. Отливка из висмута, затвердевшая на воздухе в условиях направленного затвердевания снизу вверх

основание, на котором устанавливали кварцевые формы, обеспечивало направленное затвердевание отливок из висмута снизу вверх и без теплоизоляции верхних частей форм с расплавом. При этом процесс затвердевания был таким, как в случае охлаждения расплава висмута в форме с теплоизоляцией ее верхней части.

Объяснить процесс расширения отливки из висмута при ее направленном затвердевании снизу вверх можно по аналогии с замерзанием воды, учитывая влияние выделяющегося водорода. Он проникает в расплав при его взаимодействии с атмосферными парами (молекулами) воды. При этом происходит следующая реакция:

$$2Bi + 3H_2O = Bi_2O_3 + 6H.$$
 (1)

Энергия Гиббса этой реакции (G) выражается уравнением:

$$G = 6G(H) + G(Bi_2O_3) - 2G(Bi) - 3G(H_2O),$$
(2)

где G(H),  $G(Bi_2O_3)$ , G(Bi),  $G(H_2O)$  – энергии Гиббса H,  $Bi_2O_3$ , Bi и  $H_2O$ .

При 600 К: G(H) = -70 кДж/моль;  $G(Bi_2O_3) = -415$  кДж/моль; G(Bi) = -38 кДж/моль;  $G(H_2O) = -213$  кДж/моль [1, 7]. Подставляя эти величины в уравнение (2), получаем значение G при 600 К: G(600) = -120 кДж/моль.

Низкое отрицательное значение *G* свидетельствует о том, что атомы водорода активно образуются при контакте паров воды с поверхностью жидкого висмута и могут в него диффундировать.

При плавлении висмута происходит реакция [9]:

$$\operatorname{Bi}_{MK} = \operatorname{Bi}_{H} + \operatorname{Bi}_{a}, \qquad (3)$$

где Bi<sub>мк</sub>, Bi<sub>эн</sub>, Bi<sub>а</sub> – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы висмута.

Известно, что кристаллы висмута имеют ромбоэдрическую элементарную кристаллическую решетку с параметрами: a = 0,455 нм, c = 1,19 нм [1]. Отношение c/a = 2,6 у висмута аномальное – самое большое из всех металлов. Диаметр атома водорода составляет 0,092 нм [1]. Это позволяет атомам водорода свободно проникать в рыхлую кристаллическую решетку нанокристаллов висмута. Поэтому они поглощают водород, который оказывает влияние на свойства висмута, особенно при его затвердевании, когда водород начинает выделяться. В этом случае он может оказывать давление на формирующуюся корку отливки. Если есть препятствие для выхода водорода в атмосферу, то внутри цилиндрической отливки повышается давление, которое приводит к ее расширению в горизонтальном направлении (перпендикулярно продольной оси отливки). Это может привести к деформации формы и ее разрушению. При направленном затвердевании цилиндрической отливки из висмута снизу вверх водород беспрепятственно выделяется в атмосферу. При этом в конце процесса он выталкивает небольшую часть расплава, которая быстро затвердевает в виде капли.

Массивное стальное основание, на которое устанавливали кварцевые трубки длиной 80 мм, внутренним диаметром 17 мм, толщиной стенки 2,5 мм, создавало направленное затвердевание отливок из висмута снизу вверх. Поэтому исследовали процессы расширения отливок из льда применительно к замерзанию дистиллированной воды в кварцевых трубках. При этом верхние части форм с водой не теплоизолировали. Процесс направленного затвердевания цилиндрических форм с водой производили в морозильной камере при температуре 253 К.

Установлено, что расширение отливок из льда в горизонтальном направлении не происходило. Они легко удалялись из кварцевых форм, которые оставались целыми, без трещин (рис. 4). При этом увеличение объема воды при ее замерзании в кварцевой трубке составляло 6%. Известно, что при кипячении воды из нее частично удаляется воздух. Установлено, что кипяченная в течение 20 мин и охлажденная дистиллированная вода после ее направленного замерзания в кварцевой форме увеличивается в объеме на 4%. Это свидетельствует о том, что газы, выделяющиеся при затвердевании отливок, играют большую роль в процессе их расширения.



Рис. 4. Отливка из льда, затвердевшая в морозильной камере при 253 К в условиях направленного затвердевания снизу вверх

Известно, что при затвердевании отливок происходит их предусадочное расширение. Его связывают с процессами газовыделения и фазовыми превращениями [10]. Последние определяют предусадочное расширение серых чугунов, так как кристаллизующийся эвтектический графит имеет значительно меньшую плотность, чем аустенит. В отсутствии подобных фазовых превращений предусадочное расширение отливки будет зависеть от количества выделяющихся из нее газов, в основном водорода. Наиболее интенсивно этот процесс происходит при затвердевании алюминиевых сплавов, так как водород очень мало растворяется в твердом алюминии [11]. При кристаллизации его расплава концентрация водорода уменьшается в 19 раз [12].

Высокая интенсивность выделения водорода при затвердевании отливок из алюминиевых сплавов способствует большому предусадочному расширению. Затруднительное выделение водорода приводит к деформациям и разрывам формирующихся слитков. Например, при непрерывном литье алюминия вертикально вверх интенсивно выделяющемуся водороду затруднительно удаляться из слитка. Это увеличивает его предусадочное расширение в горизонтальном направлении, что повышает усилие вытяжки и приводит к снижению стабильности процесса. Наиболее действенным способом борьбы с большим предусадочным расширением алюминия и его сплавов является глубокая дегазация расплава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства элементов: справ. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.

2. Вейник А.И., Тофпенец Р.Л., Комлик С.Ф. Влияние хронального излучения от ротационного генератора на свойства затвердевающей отливки // Литейное производство. 1995. № 12. С. 11–13.

3. Неймарк В.Е. Модифицированный стальной слиток. М.: Металлургия, 1977. 200 с.

4. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.

5. **Марукович Е.И., Стеценко В.Ю.** Влияние газов, выделяющихся при затвердевании отливок, на микроструктуру сплавов // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 12–14.

6. Стеценко В.Ю., Стеценко А.В. Наноструктурные механизмы физико-химических реакций // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 123–126.

7. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

8. **Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.** Методика физического моделирования макропроцессов затвердевания отливок на прозрачных моделях и жидкостях // Литье и металлургия. 2021. № 1. С. 53–55.

9. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.

10. Корольков Г. А., Кузнецов Г. М. Механизм предусадочного расширения при кристаллизации сплавов // Литейное производство. 1990. № 6. С. 5–7.

11. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. М.: Металлургия, 1987. 368 с.

12. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф. и др. Газы в цветных металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1982. 176 с.

## REFERENCES

1. Svojstva elementov [Item Properties: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 660 p.

2. Vejnik A. I., Tofpenec R. L., Komlik S. F. Vliyanie hronal'nogo izlucheniya ot rotacionnogo generatora na svojstva zatverdevayushchej otlivki [Effect of chronal separation from rotary generator on hardening casting]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 1995, no. 12, pp. 11–13.

3. Nejmark V.E. Modificirovannyj stal'noj slitok [The modified steel ingot]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 154 p.

4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Modificirovanie splavov [Modification of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, 192 p.

5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Vliyanie gazov, vydelyayushchihsya pri zatverdevanii otlivok, na mikrostrukturu splavov [Influence of gases released during casting hardening on alloy microstructure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 2, pp. 12–14.

6. **Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnye mekhanizmy fiziko-himicheskih reakcij [Nanostructured mechanisms of physicochemical reactions]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 123–126.

7. Fiziko-himicheskie svojstva okislov [Physicochemical properties of oxides: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.

8. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V.** Metodika fizicheskogo modelirovaniya makroprocessov zatverdevaniya otlivok na prozrachnyh modelyah i zhidkostyah [Procedure for physical modeling of macroprocesses of casting hardening on transparent models and liquids]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 53–55.

9. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.

10. Korol'kov G.A., Kuznecov G.M. Mekhanizm predusadochnogo rasshireniya pri kristallizacii splavov [Pre-expansion mechanism during crystallization of alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 1990, no. 6, pp. 5–7.

11. Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami [Metal-Gas Interaction Constants: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.

12. Chernega D.F., Byalik O.M., Ivanchuk D.F. i dr. *Gazy v cvetnyh metallah i splavah* [Gases in non-ferrous metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, 176 p.