



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-3-24-28>
УДК 621.745.35

Поступила 10.06.2025
Received 10.06.2025

ТЕРМОДИНАМИКА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА ЦЕРИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ, СУРЬМОЙ

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

В статье представлен термодинамический расчет модифицирования заэвтектического силумина церием, бериллием и сурьмой. Показано, что в расплаве заэвтектического силумина церий, бериллий и сурьма рафинируют элементарные нанокристаллы кремния от адсорбированных атомов кислорода. Исследован процесс модифицирования первичных микрокристаллов кремния церием, бериллием и сурьмой. Эти металлы повышают в расплаве заэвтектического силумина концентрацию элементарных нанокристаллов кремния, свободных от атомов кислорода. Данный процесс увеличивает концентрацию центров кристаллизации и повышает дисперсность первичных микрокристаллов кремния.

Ключевые слова. Заэвтектический силумин, модифицирование, термодинамика, церий, бериллий, сурьма, адсорбированный кислород, нанокристаллы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Термодинамика модифицирования заэвтектического силумина церием, бериллием, сурьмой / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2025. № 3. С. 24–28. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-3-24-28>.

THERMODYNAMICS OF MODIFICATION OF HYPEREUTECTIC SILUMIN BY CERIUM, BERYLLIUM, ANTIMONY

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

The article presents a thermodynamic calculation of the modification of hypereutectic silumin by cerium, beryllium and antimony. It has been shown that in the melt of hypereutectic silumin, cerium, beryllium and antimony refine elementary silicon nanocrystals from adsorbed oxygen atoms. The process of modifying primary silicon microcrystals with cerium, beryllium and antimony has been studied. These metals increase the concentration of elementary silicon nanocrystals free of oxygen atoms in the melt of hypereutectic silumin. This process increases the concentration of crystallization centers and increases the dispersion of primary silicon microcrystals.

Keywords. Hypereutectic silumin, modification, thermodynamics, cerium, beryllium, antimony, adsorbed oxygen, nanocrystals.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Thermodynamics of modification of hypereutectic silumin by cerium, beryllium, antimony. Foundry production and metallurgy, 2025, no. 3, pp. 24–28. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-3-24-28>.

Основными металлами, модифицирующими первичную структуру заэвтектического силумина, являются церий, бериллий и сурьма [1]. Эти металлы в расплаве заэвтектического силумина не образуют гидридов [2, 3]. По сравнению с кислородом, водород является слабым поверхностно-активным элементом по отношению к кремнию [3]. С кремнием в расплаве заэвтектического силумина Ce, Be, Sb не образуют тугоплавких соединений [4, 5]. Кремний имеет кубическую кристаллическую решетку (сингонию) типа алмаза с параметром $a = 0,357$ нм [4]. При обработке расплава заэвтектического силумина Ce, Be, Sb могут образовываться следующие соединения, имеющие кубическую кристаллическую решетку: Al_2Ce ($a = 0,386$ нм); AlSb ($a = 0,360$ нм) [4, 6]. Но по основному параметру a эти соединения отличаются от кремния более чем на 9%. Тогда Al_2Ce , AlSb не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) первичных микрокристаллов кремния заэвтектического силумина согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [1, 6].

Для исследования процесса модифицирования заэвтектического силумина необходимо использовать теорию наноструктурной кристаллизации металлических расплавов [7]. Согласно этой теории, расплав заэвтектического силумина состоит из элементарных нанокристаллов кремния ($\text{Si}_{\text{эн}}$) и алюминия ($\text{Al}_{\text{эн}}$), свободных атомов кремния ($\text{Si}_{\text{а}}$) и алюминия ($\text{Al}_{\text{а}}$) [1, 7]. Атомы кислорода попадают в жидкий силумин при его взаимодействии с молекулярным кислородом воздуха [1]. В расплаве заэвтектического силумина атомарный кислород, адсорбируясь на $\text{Si}_{\text{эн}}$, препятствует образованию ЦК первичных микрокристаллов кремния ($\text{Si}_{\text{мкп}}$), а процесс модифицирования $\text{Si}_{\text{мкп}}$ сводится к рафинированию $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода [1]. Но термодинамика этого процесса применительно к модифицирующим элементам Се, Ве, Sb не исследована. Поэтому целью настоящей работы является термодинамический расчет рафинирования заэвтектического силумина от адсорбированного кислорода церием, бериллием, сурьмой.

Теплота адсорбции (Q) зависит от температуры (T) согласно следующему уравнению [3]:

$$Q = ae^{\frac{b}{T}}, \quad (1)$$

где a, b – константы; e – основание натурального логарифма, $e = 2,72$.

При температурах T_1 и T_2 имеем, соответственно, теплоту адсорбции Q_1 и Q_2 . Тогда, исходя из уравнения (1), получим следующее расчетное уравнение:

$$Q_2 = Q_1 e^{\frac{T_1 - T_2}{T_2}}. \quad (2)$$

При $T_1 = 298$ К теплота адсорбции атомов кислорода на кремнии $Q_1 = 880$ кДж/моль [3]. Тогда, согласно уравнению (2), при средней температуре модифицирования $T_2 = 1100$ К теплота адсорбции атомов кислорода на кремнии $Q_2 = 440$ кДж/моль. Это означает, что энтальпия адсорбции атомов кислорода на элементарных нанокристаллах кремния (ΔH_0) при температуре модифицирования заэвтектического силумина 1100 К равна -440 кДж/моль.

Для термодинамического расчета реакций в качестве основного критерия выбираем энтальпию реакции при температуре 1100 К [8, 9]. Определим, могут ли $\text{Al}_{\text{эн}}$ в расплаве заэвтектического силумина рафинировать $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода. Для этого необходимо учесть, что в расплаве заэвтектического силумина концентрация атомов кислорода относительно мала, поэтому на $\text{Si}_{\text{эн}}$ с адсорбированным кислородом предпочтительно образование газообразного оксида $(\text{Al}_2\text{O})_{\text{г}}$ [8]. Исходя из этого, произведем термодинамический расчет следующей реакции:



где $\{\text{O}\}\text{Si}_{\text{эн}}$ – кислород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах кремния; ΔH_1 – энтальпия реакции (3).

Реакцию (3) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_2 – энтальпия реакции (4);



где ΔH_3 – энтальпия реакции (5); $\Delta H_3 = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль.

Реакцию (4) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_4 – энтальпия реакции (6), равная -182 кДж/моль [8];



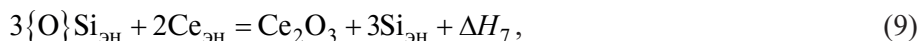
где ΔH_5 – энтальпия реакции (7), равная -250 кДж/моль [10];



где ΔH_6 – энтальпия реакции (8), равная -5 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_2 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = -437$ кДж/моль. Величина $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 3$ кДж/моль. Получили $\Delta H_1 > 0$. Это означает, что реакция (3) не происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $\text{Al}_{\text{эн}}$ не могут рафинировать $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплаве заэвтектического силумина церия его микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы церия ($\text{Ce}_{\text{эн}}$) [11]. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $\text{Ce}_{\text{эн}}$ происходит согласно следующей реакции:



где ΔH_7 – энтальпия реакции (9).

Реакцию (9) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_8 – энтальпия реакции (10); $\Delta H_8 = -3\Delta H_0 = 1320$ кДж/моль;



где ΔH_9 – энтальпия реакции (11).

Реакцию (11) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_{10} – энтальпия реакции (12), равная -1823 кДж/моль [8];



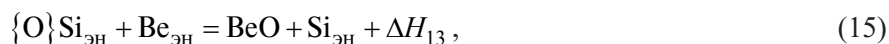
где ΔH_{11} – энтальпия реакции (13), равная -750 кДж/моль [10];



где ΔH_{12} – энтальпия реакции (14), равная -4 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_9 = \Delta H_{10} + \Delta H_{11} + \Delta H_{12} = -2577$ кДж/моль. Величина $\Delta H_7 = \Delta H_8 + \Delta H_9 = -1257$ кДж/моль. Получили $\Delta H_7 < 0$. Это означает, что реакция (9) происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $\text{Ce}_{\text{эн}}$ рафинируют $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплаве заэвтектического силумина бериллия его микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы бериллия ($\text{Be}_{\text{эн}}$) [11]. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $\text{Be}_{\text{эн}}$ происходит согласно следующей реакции:



где ΔH_{13} – энтальпия реакции (15).

Реакцию (15) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_{14} – энтальпия реакции (16); $\Delta H_{14} = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль;



где ΔH_{15} – энтальпия реакции (17).

Реакцию (17) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_{16} – энтальпия реакции (18), равная -596 кДж/моль [8];



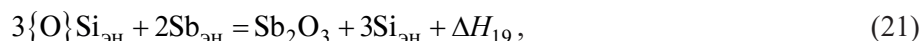
где ΔH_{17} – энтальпия реакции (19), равная -250 кДж/моль [10];



где ΔH_{18} – энтальпия реакции (20), равная -4 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_{15} = \Delta H_{16} + \Delta H_{17} + \Delta H_{18} = -850$ кДж/моль. Величина $\Delta H_{13} = \Delta H_{14} + \Delta H_{15} = -410$ кДж/моль. Получили $\Delta H_{13} < 0$. Это означает, что реакция (13) происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $\text{Be}_{\text{эн}}$ рафинируют $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплаве заэвтектического силумина сурьмы ее микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы сурьмы ($\text{Sb}_{\text{эн}}$) [11]. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $\text{Sb}_{\text{эн}}$ происходит согласно следующей реакции:



где ΔH_{19} – энтальпия реакции (21).

Реакцию (21) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_{20} – энтальпия реакции (22); $\Delta H_{20} = -3\Delta H_0 = 1320$ кДж/моль;



где ΔH_{21} – энтальпия реакции (23).

Реакцию (23) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_{22} – энтальпия реакции (24), равная -667 кДж/моль [8];



где ΔH_{23} – энтальпия реакции (25), равная -750 кДж/моль [10];



где ΔH_{24} – энтальпия реакции (26), равная -5 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_{21} = \Delta H_{22} + \Delta H_{23} + \Delta H_{24} = -1422$ кДж/моль. Величина $\Delta H_{19} = \Delta H_{20} + \Delta H_{21} = -102$ кДж/моль. Получили $\Delta H_{19} < 0$. Это означает, что реакция (21) происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $Sb_{\text{эн}}$ рафинируют $Si_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода.

Процесс кристаллизации $Si_{\text{мкп}}$ можно представить следующим образом [11, 12]. Сначала формируются структурообразующие первичные нанокристаллы кремния ($Si_{\text{снп}}$) по реакции:



Затем образуются ЦК первичных микрокристаллов кремния ($Si_{\text{цкп}}$):



Заканчивается процесс кристаллизации $Si_{\text{мкп}}$ реакцией:



Нанокристаллы церия, бериллия и сурьмы в расплаве заэвтектического силумина рафинируют $Si_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода. В результате в расплаве увеличивается концентрация $Si_{\text{эн}}$. Согласно уравнениям (27)–(29), повышение концентрации $Si_{\text{эн}}$ в расплаве заэвтектического силумина приводит к увеличению концентрации $Si_{\text{цкп}}$ при кристаллизации расплава. Это способствует получению отливок с модифицированной первичной структурой.

Процесс модифицирования первичных микрокристаллов кремния заэвтектического силумина церием, бериллием и сурьмой заключается в рафинировании $Si_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода, что приводит к увеличению концентрации $Si_{\text{цкп}}$ и получению отливок с модифицированной первичной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стеценко, В. Ю.** Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: дис. ... д-ра техн. наук / В. Ю. Стеценко. – Минск: БНТУ, 2021. – 308 с.
2. **Антонова, М. М.** Свойства гидридов металлов: справ. / М. М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
3. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. / под ред. Б. А. Колачева, Ю. В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
4. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1985. – 928 с.
6. **Лахтин, Ю. М.** Материаловедение: учебник для вузов / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
7. **Марукович, Е. И.** О теории кристаллизации металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литейное производство. – 2025. – № 6. – С. 6–11.
8. Физико-химические свойства окислов: справ. / под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
9. **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.

10. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. – М.: Metallurgiya, 1976. – 600 с.
11. Кристаллизация металлов и сплавов: моногр. / Е. И. Марукович [и др.]. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2025. – 192 с.
12. Механизм сохранения структурной информации силуминов в системе «твердое – жидкое – твердое» / Е. И. Марукович [и др.] // Цветные металлы. – 2024. – № 11. – С. 76–81.

REFERENCES

1. **Stetsenko V. Yu.** *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj strukturoj: dis. dokt. tekhn. nauk* [Theoretical and technological bases for production of blanks of increased wear resistance from silumins with highly dispersed inverted structure: dis. Dr. tech. sciences]. Minsk, BNTU Publ., 2021, 308 p.
2. **Antonova M. M.** *Svojstva gidridov metallov: sprav.* [Properties of metal hydrides: reference book]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
3. **Kolachev B. A., Levinsky Yu. V.** (ed.) *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: sprav.* [Constants of interaction of metals with gases: reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
4. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1, 1072 p.
5. **Kosolapova T. Ya.** (ed.) *Svojstva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij: sprav.* [Properties, preparation and application of refractory compounds: reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 928 p.
6. **Lahtin Yu. M., Leont'eva V. P.** *Materialovedenie: uchebnik dlya vuzov* [Materials Science: textbook for universities]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 528 p.
7. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** O teorii kristallizatsii metallicheskih rasplavov [On the theory of crystallization of metal melts]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2025, no. 6, pp. 6–11.
8. **Samsonov G. V.** (ed.) *Fiziko-himicheskie svojstva okislov: sprav.* [Physicochemical properties of oxides: reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.
9. **Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
10. *Svojstva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svojstva: spravochnik* [Properties of elements. Part 1. Physical properties: reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
11. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Nikitin K. V., Stetsenko A. V.** *Kristallizatsiya metallov i splavov: monogr.* [Crystallization of metals and alloys: monograph]. Samara: Samar. state technical un-ty Publ., 2025, 192 p.
12. **Marukovich E. I., Nikitin K. V., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Mekhanizm sohraneniya strukturnoj informacii siluminov v sisteme «tverdoe – zhidkoe – tverdoe» [Mechanism to preserve silumins structural information in the “solid – liquid – solid” system]. *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*, 2024, no. 11, pp. 76–81.