

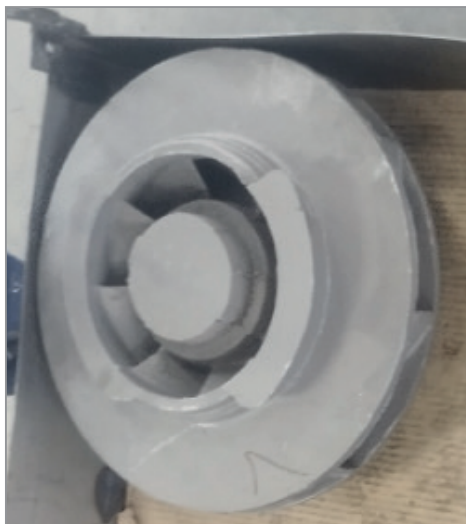


Рис. 2

Выводы

Разработанная технология с применением связующего «Неорганика» и порошкообразного отвердителя на основе оксида магния существенно снижает себестоимость получаемой продукции по сравнению с «классическим» ХТС, а отказ от токсичных и вредных компонентов ведет к улучшению экологической обстановки в цехе и условий труда. Разработанная технология позволяет получать готовые детали для крупногабаритных центробежных насосов при снижении энергоемкости их изготовления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Муравьев, Ю. Н.** Современное российское оборудование для процессов холоднотвердеющих смесей / Ю. Н. Муравьев, А. В. Трещалин // *Литейное производство*. – 2024. – № 2. – С. 23–28.
2. **Красный, Б. Л.** Огнеупорные и строительные материалы на основе фосфатных связующих: дис. д-ра техн. наук / Б. Л. Красный. – М., 116 с.
3. **Знаменский, Л. Г.** Керамические стержни на связующем «Неорганика» для отливок нефтегазового комплекса / Л. Г. Знаменский, Н. А. Захаров, Е. А. Сеницын // *Литейное производство*. – 2024. – № 5. – С. 18–21.
4. **Судакас, Л. Г.** Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – С. 141, 249.
5. Холоднотвердеющие смеси на неорганическом связующем: состояние и перспективы развития (неорганика против органики) / С. С. Ткаченко, Г. А. Колодий, Л. Г. Знаменский [и др.] // *Литейное производство*. – 2018. – № 2. – С. 16–22.

REFERENCES

1. **Murav'ev Ju. N., Treshhalin A. V.** Sovremennoe rossijskoe oborudovanie dlja processov holodnotverdejušhhih smesej [Modern Russian equipment for cold-hardening mixtures processes]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2024, no. 2, pp. 23–28.
2. **Krasnyj B. L.** *Ogneupornye i stroitel'nye materialy na osnove fosfatnyh svjazujušhhih, dis. d-ra tehn. nauk* [Refractory and building materials based on phosphate binders: dis. of Doctor of Technical Sciences]. Moscow, 116 p.
3. **Znamenskij L. G., Zaharov N. A., Sinicyn E. A.** Keramicheskie sterzhni na svjazujušhego «Neorganika» dlja otlivok neftegazovogo kompleksa [Ceramic rods on the binder “Neorganika” for castings of the oil and gas complex]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2024, no. 5, pp. 18–21.
4. **Sudakas L. G.** *Fosfatnye vjazhushhie sistemy* [Phosphate binder systems]. S-Peterburg, RIA «Kvintet» Publ., 2008, pp. 141–249.
5. **Tkachenko S. S., Kolodij G. A., Znamenskij L. G., Ermolenko A. A.** Holodnotverdejušhhie smesi na neorganicheskom svjazujušhem: sostojanie i perspektivy razvitija (neorganika protiv organiki) [Cold-hardening mixtures on an inorganic binder: status and development prospects (inorganic versus organic)]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2018, no. 2, pp. 16–22.



УДК 621.745.35

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Е. И. МАРУКОВИЧ, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24

В. Ю. СТЕЦЕНКО, А. В. СТЕЦЕНКО, г. Могилев, Беларусь, E-mail: stetsenko.52@bk.ru

Представлен термодинамический расчет модифицирования заэвтектического силумина основными модифицирующими элементами. Процесс модифицирования этими элементами заключается в том, что они рафинируют в расплаве заэвтектического силумина элементарные нанокристаллы кремния от адсорбированных атомов кислорода, повышая концентрацию центров кристаллизации первичных микрокристаллов кремния при кристаллизации расплава. Этот процесс способствует модифицированию первичной структуры отливок заэвтектического силумина.

Ключевые слова. *Заэвтектический силумин, модифицирование, кремний, адсорбция, кислород, рафинирование, нанокристаллы, структура.*

THERMODYNAMICS OF THE PROCESSES OF MODIFICATION OF THE PRIMARY STRUCTURE OF HYPEREUTECTIC SILUMIN BY MODIFYING ELEMENTS

E. I. MARUKOVICH, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str.

V. Yu. STETSENKO, A. V. STETSENKO, Mogilev, Belarus. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

Thermodynamic calculation of modification of hypereutectic silumin by basic modifying elements is presented. The modification process of these elements consists in the fact that they refine elementary silicon nanocrystals from adsorbed oxygen atoms in the melt of hypereutectic silumin, increasing the concentration of crystallization centers of primary silicon microcrystals during crystallization of the melt. This process contributes to the modification of the primary structure of hypereutectic silumin castings.

Keywords. *Hypereutectic silumin, modification, silicon, adsorption, oxygen, refining, nanocrystals, structure.*

Наиболее распространенными модифицирующими элементами первичной структуры заэвтектического силумина являются Y, Ce, Be, Sb, P, H, S [1]. Кремний имеет кристаллическую решетку типа алмаза, которой не обладают тугоплавкие соединения продуктов модифицирования заэвтектического силумина [1–4]. Поэтому эти соединения не могут быть центрами кристаллизации микрокристаллов кремния согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [5]. Оксиды P, H и S являются газообразными веществами. Поэтому не ясен процесс модифицирования заэвтектического силумина с точки зрения классической теории модифицирования, согласно которой центрами кристаллизации микрокристаллов фаз должны быть тугоплавкие неметаллические включения или интерметаллиды, удовлетворяющие принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского.

Для исследования процессов модифицирования первичной структуры заэвтектического силумина необходимо исходить из теории наноструктурной кристаллизации металлических расплавов [6, 7]. Согласно этой теории, расплав заэвтектического силумина состоит из элементарных нанокристаллов кремния ($\text{Si}_{\text{ЭН}}$) и алюминия ($\text{Al}_{\text{ЭН}}$), атомов кремния ($\text{Si}_{\text{А}}$) и алюминия ($\text{Al}_{\text{А}}$). Тогда кристаллизацию первичных микрокристаллов кремния ($\text{Si}_{\text{МКП}}$) заэвтектического силумина можно представить следующим образом [6, 7]. Сначала формируются структурообразующие первичные нанокристаллы кремния ($\text{Si}_{\text{СНП}}$) по следующей реакции:



Затем образуются центры кристаллизации первичных микрокристаллов кремния ($\text{Si}_{\text{цкп}}$):



Заканчивается процесс кристаллизации $\text{Si}_{\text{мкп}}$ по реакции:



Из реакций (1) – (3) следует, что чем выше концентрация $\text{Si}_{\text{эн}}$, тем больше концентрация $\text{Si}_{\text{цкп}}$, тем более дисперсной становится первичная структура отливок при кристаллизации заэвтектического силумина.

На концентрацию $\text{Si}_{\text{эн}}$ большое влияние оказывает адсорбированный кислород. Атомы кислорода попадают в расплав заэвтектического силумина при его взаимодействии с молекулярным кислородом воздуха [1]. Адсорбированный кислород снижает концентрацию $\text{Si}_{\text{эн}}$ в расплаве заэвтектического силумина.

Теплота адсорбции (Q) зависит от температуры (T) [8]:

$$Q = ae^{\frac{b}{T}} \quad (4)$$

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

При температурах T_1 и T_2 имеем соответственно теплоты адсорбции Q_1 и Q_2 . Тогда, исходя из уравнения (4), получаем следующее расчетное уравнение:

$$Q_2 = Q_1 e^{\frac{T_1 - T_2}{T_2}}. \quad (5)$$

При $T_1 = 298$ К теплота адсорбции атомарного кислорода на кремнии $Q_1 = 880$ кДж/моль [8]. Тогда, при температуре модифицирования заэвтектического силумина $T_2 = 1100$ К, $Q_2 = 440$ кДж/моль. Это означает, что энтальпия адсорбции атомов кислорода на элементарных нанокристаллах кремния (ΔH_0) при температуре 1100 К равна -440 кДж/моль.

Для термодинамического расчета реакций рафинирования $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного атомарного кислорода с помощью модифицирующих элементов в качестве основного критерия реакций выбираем их энтальпию при температуре 1100 К [11].

Сначала определим, могут ли $\text{Al}_{\text{эн}}$ в расплаве заэвтектического силумина рафинировать $\text{Si}_{\text{эн}}$ от адсорбированного кислорода. Необходимо учесть, что в расплаве заэвтектического силумина концентрация растворенных атомов кислорода относительно мала, поэтому на $\text{Si}_{\text{эн}}$ с адсорбированным кислородом предпочтительно образование газообразного оксида $(\text{Al}_2\text{O})_{\text{г}}$ [11]. 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 (6).

Реакцию (6) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_2 – энтальпия реакции (7);



где ΔH_3 – энтальпия реакции (8); $\Delta H_3 = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль.

Реакцию (7) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_4 – энтальпия реакции (9), равная -182 кДж/моль [11];



где ΔH_5 – энтальпия реакции (10), равная -250 кДж/моль [12];



где ΔH_6 – энтальпия реакции (11), равная -5 кДж/моль [12].

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 (6) не происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $Al_{эн}$ не могут рафинировать $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода.

При растворении в расплаве заэвтектического силумина иттрия, его микрокристаллы будут распадаться, в основном, на элементарные нанокристаллы иттрия ($Y_{эн}$) [7]. Реакция взаимодействия адсорбированного кислорода с $Y_{эн}$ в расплаве определяется следующим уравнением:



где ΔH_7 – энтальпия реакции (12).

Реакцию (12) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_8 – энтальпия реакции (13); $\Delta H_8 = -3\Delta H_0 = 1320$ кДж/моль;



где ΔH_9 – энтальпия реакции (14).

Реакцию (14) можно представить как сумму следующих трех реакций:



где ΔH_{10} – энтальпия реакции (15), равная -1902 кДж/моль [11];



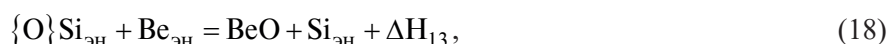
где ΔH_{11} – энтальпия реакции (16), равная -750 кДж/моль [12];



где ΔH_{12} – энтальпия реакции (17), равная -8 кДж/моль [12].

Тогда $\Delta H_9 = \Delta H_{10} + \Delta H_{11} + \Delta H_{12} = -2660$ кДж/моль. Величина $\Delta H_7 = \Delta H_8 + \Delta H_9 = -1340$ кДж/моль. Получили $\Delta H_7 < 0$. Это означает, что реакция (12) происходит. Поэтому в расплаве заэвтектического силумина $Y_{эн}$ рафинируют $Si_{эн}$ от адсорбированных атомов кислорода.

При растворении в расплаве заэвтектического силумина бериллия, сурьмы и церия их микрокристаллы распадаются в основном на элементарные нанокристаллы бериллия ($Be_{эн}$), сурьмы ($Sb_{эн}$) и церия ($Ce_{эн}$) [7]. Взаимодействие адсорбированного кислорода с $Be_{эн}$, $Sb_{эн}$ и $Ce_{эн}$ в расплаве заэвтектического силумина определяется следующими реакциями:



где ΔH_{13} – энтальпия реакции (18);



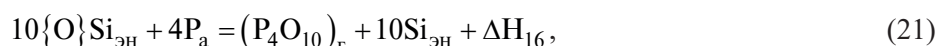
где ΔH_{14} – энтальпия реакции (19);



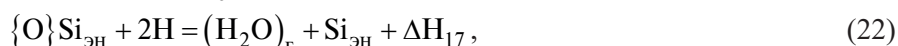
где ΔH_{15} – энтальпия реакции (20).

Расчет реакций (18) – (20) производили по аналогии с реакцией (12). Получили $\Delta H_{13} = -410$ кДж/моль; $\Delta H_{14} = -102$ кДж/моль; $\Delta H_{15} = -1257$ кДж/моль. Эти энтальпии меньше нуля, поэтому реакции (18) – (20) происходят. Это означает, что в расплаве заэвтектического силумина $Be_{эн}$, $Sb_{эн}$ и $Ce_{эн}$ рафинируют $Si_{эн}$ от адсорбированных атомов кислорода.

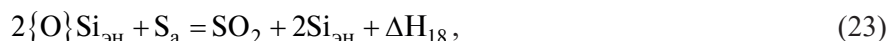
При растворении в расплаве заэвтектического силумина фосфора, водорода, серы они атоминируются. Тогда взаимодействия адсорбированного кислорода с атомами фосфора (P_a), водорода (H), серы (S_a) определяются следующими реакциями:



где $(P_4O_{10})_г$ – газообразный оксид фосфора; ΔH_{16} – энтальпия реакции (21);



где $(H_2O)_г$ – пары воды; ΔH_{17} – энтальпия реакции (22);



где ΔH_{18} – энтальпия реакции (23).

Расчет реакций (21) – (23) производили по аналогии с реакцией (12). Получили $\Delta H_{16} = -2311$ кДж/моль; $\Delta H_{17} = -495$ кДж/моль; $\Delta H_{18} = -190$ кДж/моль. Эти энтальпии меньше нуля, поэтому реакции (21) – (23) происходят. Это означает, что в расплаве заэвтектического силумина P_a , H , S_a рафинируют $Si_{эн}$ от адсорбированных атомов кислорода.

Рафинирование $Si_{эн}$ от атомов кислорода с помощью модифицирующих элементов повышает в расплаве заэвтектического силумина при его кристаллизации концентрацию $Si_{цкп}$, что приводит к модифицированию первичной структуры отливка.

Оценить модифицирующую активность элементов P , Y , Ce , H , Be , S , Sb можно по величине коэффициента k :

$$k = \frac{\Delta H_э}{\Delta H_p}, \quad (24)$$

где $\Delta H_э$ – энтальпия рафинирования элементом $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода; ΔH_p – энтальпия рафинирования фосфором $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода.

Величина $\Delta H_p = \Delta H_{16} = -2311$ кДж/моль. Величина $\Delta H_э$ определяется величинами ΔH_7 , ΔH_{13} , ΔH_{14} , ΔH_{15} , ΔH_{17} , ΔH_{18} .

Расположение элементов в порядке уменьшения модифицирующей активности приведено ниже.

Элемент	P	Y	Ce	H	Be	S	Sb
k	1,0	0,58	0,54	0,21	0,18	0,08	0,04

Самой высокой модифицирующей активностью первичной структуры заэвтектического силумина обладает фосфор, а самой низкой – сурьма. Это подтверждается на практике.

Таким образом, термодинамика процессов модифицирования первичной структуры заэвтектического силумина модифицирующими элементами позволяет оценить модифицирующую активность этих элементов.

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: справочник / М. М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
3. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1985. – 928 с.
5. **Марукович, Е. И.** О центрах кристаллизации металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2024. – № 1. С. 32–35.
6. **Марукович, Е. И.** О теории кристаллизации металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литейное производство. – 2025. – № 6. – С. 6–11.
7. Кристаллизация металлов и сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, К. В. Никитин, А. В. Стеценко. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2025. – 192 с.
8. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / Под ред. Б. А. Колачева и Ю. В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
9. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
10. Свойства элементов. Физические свойства : справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

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: spravochnik* [Properties of metal hydrides: reference book]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
3. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1, 1072 p.
4. *Svojstva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij: spravochnik* [Properties, preparation and application of refractory compounds: reference book]. Pod red. T. Ya. Kosolapovoj, Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 928 p.
5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** O centrakh kristallizacii metallicheskih rasplavov [About centers of crystallization of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2024, no. 1, pp. 32–35.