



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-39-42>
УДК 621.745.35

Поступила 25.03.2026
Received 25.03.2026

ТЕРМОДИНАМИКА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА ВОДОРОДОМ, ФОСФОРОМ, СЕРОЙ

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

В статье представлен термодинамический расчет модифицирования заэвтектического силумина водородом, фосфором, серой. Показано, что в расплаве заэвтектического силумина атомарный водород, фосфор и сера рафинируют элементарные нанокристаллы кремния от адсорбированных атомов кислорода. Исследован процесс модифицирования первичных микрокристаллов кремния атомами водорода, фосфора и серы. Атомы водорода, фосфора и серы повышают в расплаве заэвтектического силумина концентрацию элементарных нанокристаллов кремния, свободных от атомов кислорода. Этот процесс увеличивает концентрацию центров кристаллизации и повышает дисперсность первичных микрокристаллов кремния.

Ключевые слова. Заэвтектический силумин, модифицирование, термодинамика, фосфор, водород, сера, адсорбированный кислород, нанокристаллы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Термодинамика модифицирования заэвтектического силумина водородом, фосфором, серой / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2026. № 2. С. 39–42. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-39-42>.

THERMODYNAMICS OF MODIFICATION OF HYPEREUTECTIC SILUMIN WITH HYDROGEN, PHOSPHORUS, SULFUR

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

The article presents a thermodynamic calculation of the modification of hypereutectic silumin with hydrogen, phosphorus, sulfur. It has been shown that in the melt of hypereutectic silumin, atomic hydrogen, phosphorus and sulfur refine elementary silicon nanocrystals from adsorbed oxygen atoms. The process of modifying primary silicon microcrystals with hydrogen, phosphorus and sulfur atoms has been studied. Hydrogen, phosphorus and sulfur atoms 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, phosphorus, hydrogen, sulfur; adsorbed oxygen, nanocrystals.

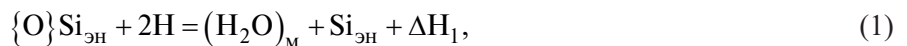
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Thermodynamics of modification of hypereutectic silumin with hydrogen, phosphorus, sulfur. Foundry production and metallurgy, 2026, no. 2, pp. 39–42. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-39-42>

Водород, фосфор и сера являются модифицирующими элементами первичной структуры заэвтектического силумина [1]. Эти элементы в расплаве заэвтектического силумина не образуют гидридов [2, 3]. По сравнению с кислородом водород служит слабым поверхностно-активным элементом по отношению к кремнию [3]. С кремнием в расплаве заэвтектического силумина P, H, S не образуют тугоплавких соединений [4, 5]. Кремний имеет кубическую кристаллическую решетку (сингонию) типа алмаза с параметром $a = 0.543$ нм [4]. При обработке расплава заэвтектического силумина H, P, S может образовываться только AlP, имеющий кубическую кристаллическую решетку типа ZnS с параметром $a = 0.542$ нм. Но поскольку кристаллические решетки кремния и AlP по типу структуры совершенно разные, то AlP не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) первичных микрокристаллов кремния заэвтектического силумина согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [1, 6]. Кроме того, при оптимальных модифицирующих концентрациях фосфора (0,01–0,04%) он в расплаве заэвтектического силумина находится в растворенном состоянии [1].

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 ($Si_{эн}$) и алюминия ($Al_{эн}$), свободных атомов кремния (Si_a) и алюминия (Al_a) [1, 7]. Атомы кислорода попадают в жидкий силумин при его взаимодействии с молекулярным кислородом воздуха, а атомы водорода – в результате реакции расплава с парами (молекулами) воды [1]. В расплаве заэвтектического силумина атомарный кислород, адсорбируясь на $Si_{эн}$, препятствует образованию ЦК первичных микрокристаллов кремния ($Si_{мкп}$), а процесс модифицирования $Si_{мкп}$ сводится к рафинированию $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода [1]. Но термодинамика этого процесса применительно к модифицирующим элементам Н, Р, S не исследована. Поэтому целью настоящей работы является термодинамический расчет рафинирования заэвтектического силумина от адсорбированного кислорода водородом, фосфором, серой.

В расплаве заэвтектического силумина при температуре 1100 К энтальпия адсорбции атомов кислорода на элементарных нанокристаллах кремния $\Delta H_0 = -440$ кДж/моль, а рафинирование $Si_{эн}$ атомами кремния и алюминия термодинамически невозможно [8]. Для термодинамического расчета реакций в качестве основного критерия выбираем энтальпию реакций при температуре 1100 К [9].

При растворении в расплаве заэвтектического силумина водорода, фосфора, серы они атомизируются. Тогда взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарным водородом в расплаве заэвтектического силумина происходит по следующей реакции:



где ΔH_1 – энтальпия реакции (1); $(H_2O)_M$ – молекулы воды.

Реакцию (1) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_2 – энтальпия реакции (2); $\Delta H_2 = -\Delta H_0 = 440$ кДж/моль;



где ΔH_3 – энтальпия реакции (3).

Реакцию (3) можно представить как полусумму следующих трех реакций:



где ΔH_4 – энтальпия реакции (4), равная -497 кДж/моль [9];



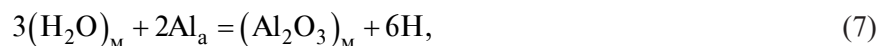
где ΔH_5 – энтальпия реакции (5), равная -873 кДж/моль [10];



где ΔH_6 – энтальпия реакции (6), равная -500 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_3 = 0,5(\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6) = -935$ кДж/моль. Величина $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -495$ кДж/моль. Получили $\Delta H_1 < 0$. Это означает, что реакция (1) происходит, т. е. атомарный водород в расплаве заэвтектического силумина рафинирует $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода.

В результате реакции (1) образуются молекулы воды, которые реагируют с Al_a :



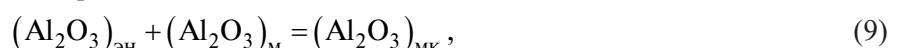
где $(Al_2O_3)_M$ – молекулы оксида алюминия.

Молекулы воды также взаимодействуют с $Al_{эн}$ по следующей реакции:



где $(Al_2O_3)_{эн}$ – элементарные нанокристаллы оксида алюминия.

После реакций (7) и (8) происходит реакция:

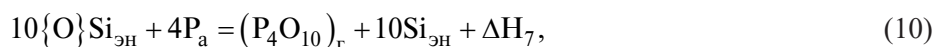


где $(Al_2O_3)_{мк}$ – микрокристаллы оксида алюминия.

В результате реакций (7) и (8) образуются атомы водорода, которые будут рафинировать $Si_{эн}$ от адсорбированного кислорода. Кроме того, атомарный водород будет адсорбироваться нанокристаллами

оксида алюминия, препятствуя образованию центров кристаллизации $(Al_2O_3)_{\text{МК}}$. В результате будут образовываться крупные микрокристаллы оксида алюминия.

Взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарным фосфором (P_a) в расплаве заэвтектического силумина происходит по реакции:

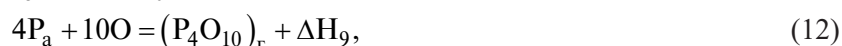


где $\{O\}Si_{\text{ЭН}}$ – кислород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах кремния; ΔH_7 –энтальпия реакции (10); $(P_4O_{10})_Г$ – газообразный оксид фосфора.

Реакцию (10) можно представить как сумму следующих двух реакций:



где ΔH_8 – энтальпия реакции (11); $\Delta H_8 = -10\Delta H_0 = 4400$ кДж/моль;



где ΔH_9 – энтальпия реакции (12).

Реакцию (12) можно представить как сумму трех реакций:



где ΔH_{10} – энтальпия реакции (13), равная -2944 кДж/моль [9];



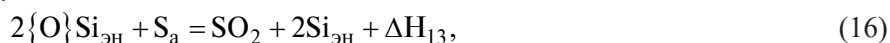
где ΔH_{11} – энтальпия реакции (14), равная -2500 кДж/моль [10];



где ΔH_{12} – энтальпия реакции (15), равная -1267 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_9 = \Delta H_{10} + \Delta H_{11} + \Delta H_{12} = -6711$ кДж/моль. Величина $\Delta H_7 = \Delta H_8 + n\Delta H_9 = -2311$ кДж/моль. Получили $\Delta H_7 < 0$. Это означает, что реакция (10) происходит, т. е. фосфор в расплаве заэвтектического силумина рафинирует $Si_{\text{ЭН}}$ от адсорбированного кислорода.

Взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарной серой (S_a) в расплаве заэвтектического силумина происходит по реакции:



где ΔH_{13} – энтальпия реакции (16).

Реакцию (16) можно представить как сумму двух реакций:

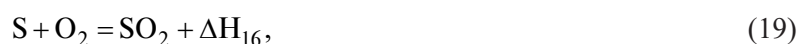


где ΔH_{14} – энтальпия реакции (17); $\Delta H_{14} = -2\Delta H_0 = 880$ кДж/моль;



где ΔH_{15} – энтальпия реакции (18).

Реакцию (18) можно представить как сумму трех реакций:



где ΔH_{16} – энтальпия реакции (19), равная -297 кДж/моль [9];



где ΔH_{17} – энтальпия реакции (20), равная -500 кДж/моль [10];



где ΔH_{18} – энтальпия реакции (21), равная -273 кДж/моль [10].

Тогда $\Delta H_{15} = \Delta H_{16} + \Delta H_{17} + \Delta H_{18} = -1070$ кДж/моль. Величина $\Delta H_{13} = \Delta H_{14} + \Delta H_{15} = -190$ кДж/моль. Получили $\Delta H_{13} < 0$. Это означает, что реакция (16) происходит, т. е. сера в расплаве заэвтектического силумина рафинирует $Si_{\text{ЭН}}$ от адсорбированного кислорода.

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



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

$$Si_{\text{СНП}} + Si_a = Si_{\text{ЦКП}} \quad (23)$$

Заканчивается процесс кристаллизации $Si_{\text{МКП}}$ по реакции:

$$Si_{\text{ЦКП}} + Si_{\text{СНП}} + Si_a = Si_{\text{МКП}} \quad (24)$$

Атомарные фосфор, водород, сера в расплаве заэвтектического силумина рафинирует $Si_{\text{ЭН}}$ от адсорбированного кислорода. В результате в расплаве увеличивается концентрация $Si_{\text{ЭН}}$. Согласно уравнениям (22) – (24), повышение в расплаве заэвтектического силумина концентрации элементарных нанокристаллов кремния 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 водородом, фосфором и серой заключается в рафинировании элементарных нанокристаллов кремния от адсорбированного кислорода, что способствует повышению концентрации $Si_{\text{ЦКП}}$ и приводит к 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. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
4. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. – М.: Металлургия, 1985. – 928 с.
6. **Лахтин, Ю. М.** Материаловедение / 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. **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.
9. Физико-химические свойства окислов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
10. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
11. Механизм сохранения структурной информации силуминов в системе «твердое – жидкое – твердое» / Е. И. Марукович [и др.]. // Цветные металлы. – 2024. – № 11. – С. 76–81.
12. Кристаллизация металлов и сплавов / Е. И. Марукович [и др.]. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2025. – 192 с.

REFERENCES

1. **Stetsenko V. Yu.** *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoy 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. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik* [Constants of interaction of metals with gases: reference book]. Pod red. B. A. Kolacheva i Yu. V. Levinskogo, Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
4. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Leningrad, Himiya Publ., 1971, vol. 1, 1072 p.
5. *Svojstva, poluchenie i primenenie tugoplavkikh soedinenij: spravochnik* [Properties, preparation and application of refractory compounds: reference book]. Pod red. T. Ya. Kosolapovoj, 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 kristallizacii metallicheskih rasplavov [On the theory of crystallization of metal melts]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*, 2025, no. 6, pp. 6–11.
8. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Termodinamika modifitsirovaniya zaevtekticheskogo silumina ceriem, berilliem, sur'moj [Thermodynamics of modification of hypereutectic silumin by cerium, beryllium, antimony] *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2025, no. 3, pp. 24–28.
9. *Fiziko-himicheskie svojstva oksislov: spravochnik* [Physicochemical properties of oxides: reference book]. Pod red. G. V. Samsonova, Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 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., Nikitin K. V., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Mekhanizm sohraneniya strukturoj informacii siluminov v sisteme «tvrdoe – zhidkoe – tvrdoe» [Mechanism to preserve silumins structural information in the “solid – liquid – solid” system]. *Cvetnye metally = Tsvetnye Metally*, 2024, no. 11, pp. 76–81.
12. **Marukovich E. I., Stecenko V. Yu., Nikitin K. V., Stecenko A. V.** *Kristallizaciya metallov i splavov* [Crystallization of metals and alloys]. Samara, Samar. State Technical Un-ty Publ., 2025, 192 p.