

УДК 621.745.55

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БАРИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КАРБОНАТА БСК-2 ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЧУГУННОГО ЛИТЬЯ\*

*Селянин И.Ф.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства*  
*Феоктистов А.В.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент, проректор по учебной работе – первый проректор (kafedra@ukid.sibsiu.ru)*  
*Деев В.Б.<sup>2</sup>, д.т.н., профессор, зам. зав. кафедрой технологии литейных процессов*  
*Модзелевская О.Г.<sup>1</sup>, старший преподаватель кафедры менеджмента качества*  
*Куценко А.А.<sup>1</sup>, к.т.н., инженер 1-ой категории УНИ*

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4)

**Аннотация.** Отсутствие однозначной интерпретации экспериментального материала по модифицированию металлов и сплавов делает актуальным поиск и доказательство гипотез, выходящих за рамки классического физико-химического подхода. Предложена квантово-механическая теория модифицирующего влияния веществ, в частности оксидов BaO, SrO, CaO в составе природного модификатора БСК-2, на металлические свойства, дополняющая классическую теорию гетерогенного зародышевания твердой фазы. Единая природа модифицирующего влияния веществ, вибрации и ультразвука на металлический расплав связана с возникновением осцилляций Фриделя. С позиции физики контактной разности потенциалов показаны особенности процесса зародышеобразования в металлических расплавах. На основе теории свободных электронов объясняется модифицирующая способность ультрадисперсных включений.

**Ключевые слова:** модифицирование, барий-стронциевый карбонат (БСК-2), ультрадисперсные включения, зародышевание, осцилляции Фриделя.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-749-755

Модифицирующая способность природного минерала БСК-2 при изготовлении отливок из чугуна была исследована в работах [1 – 3]. Исследователи отмечали увеличение жидкотекучести расплава в 1,5 – 2,0 раза, измельчение графитной составляющей микроструктуры и более равномерное ее распределение по объему отливки. Глубина отбела по клиновидной пробе уменьшается незначительно или практически не изменяется. Количество междендритного графита снижается [2].

Значительного изменения уровня механических свойств ( $\sigma_{\text{в}}$ ) модифицированного металла не замечено [3], но брак литья по короблению и трещинам снижается [4], что явно свидетельствует о равномерном распределении графита и однородности его морфологических характеристик, следовательно, механических и физических свойств в различных сечениях отливки.

На ОАО «Завод Универсал» проведены промышленные испытания минерала БСК-2 как модификатора чугунов для изготовления купальных ванн и изложниц машин центробежного литья канализационных труб с полным мониторингом микроструктуры, литейных и

механических свойств [4]. Установлен положительный эффект влияния БСК-2 на чугуны, выражающийся в повышении жидкотекучести в 1,7 раза, что приводит к уменьшению спаев и горячих трещин на ваннах, загрязненности отливок неметаллическими включениями, снижению образования газовых раковин и пузырей при эмалировании. Металл становится более пластичным, значения твердости НВ у модифицированного чугуна на 17 единиц меньше базовых. Модифицированный чугун более однородный по механическим свойствам. На это указывает уменьшение дисперсии на 155 единиц, среднеквадратичного отклонения на 2,36 единиц значений твердости по Бринеллю.

Температура модифицирующей обработки чугуна и других металлических сплавов должна превышать температуру «химического кипения» карбонатов  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (1350 – 1360 °С) в атмосфере печи и на дне ковша при обработке природным модификатором БСК-2. Необходимо учитывать, что разложение карбонатов идет с поглощением тепла при постоянной температуре. По оценке температура металлического сплава при обработке модификатором БСК-2 должна быть в пределах 1410 – 1420 °С или выше.

Химический состав модификатора БСК-2 представлен ниже:

\* Работа выполнена согласно заданию № 2014/213 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (НИР 2447).

Оксид	SiO <sub>2</sub>	BaO	CaO	SrO	MgO	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Содержание, %	24,8	16,0	21,5	5,5	0,9	3,0	18,0
Оксид	NaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Содержание, %	3,0	1,5	4,0	0,2	2,9	0,9	

В работе [1] дан обстоятельный анализ технологии получения модификаторов с барием и стронцием. Отмечается, что по раскисляющему и модифицирующему воздействию на стали и чугуны они значительно превосходят традиционно применяемые силикокальций и ферросилиций. Кроме того, высокая графитизирующая способность ферросилиция ФС75 проявляется только при определенном содержании в нем бария и стронция [1].

При интерпретации модифицирующей способности соединений бария и стронция на стали и чугуны авторы [1] придерживаются классических представлений, которые впервые были четко сформулированы почти 80 лет назад П.А. Ребиндером [5]. Все многообразие модифицирующих добавок по его гипотезе сведено к двум основным группам или родам. К модификаторам 1-го рода относятся вещества, которые образуют в металлических расплавах ультрадисперсные включения (УДВ). Частицы УДВ служат зародышами кристаллизации. Позднее было установлено, что зародышами твердой фазы могут быть также ультрадисперсные порошки (УДП) тугоплавких металлов, оксидов, боридов, нитридов и карбидов. Основное требование к УДВ и УДП – их температура плавления должна быть значительно выше температуры кристаллизации металлического расплава.

К модификаторам 2-го рода П.А. Ребиндер отнес вещества, которые могут адсорбироваться на поверхности растущего кристалла, замедлять его рост и тем самым инициировать зарождение твердой фазы в других объемах отливки и измельчать конечное зерно.

Экспериментальный материал по модифицированию металлов и сплавов, накопленный со времени опубликования классической теории, чаще всего не может однозначно интерпретироваться на основе вышеизложенных представлений. Поэтому исследователи [6, 7] предлагают свои оригинальные концепции по этой проблеме, не выходящие за рамки тех же физико-химических трактовок, которых придерживался Ребиндер.

Физико-химический подход к данной проблеме не в состоянии объяснить модифицирующий эффект различных физических воздействий (электрических и магнитных полей, вибрации, ультразвука, ТВО) на кристаллизующийся расплав.

Влияние вибрации и ультразвука связывается с простым силовым воздействием на фронт кристалли-

зации, сопровождающийся разрушением растущих дендритов. Но эксперимент показывает, что при оптимальных параметрах амплитуды и частоты колебаний кристаллизация идет полностью по объемному варианту с образованием равноосного мелкого зерна [8].

Было множество попыток объяснить модифицирующее действие различных присадок на металлические расплавы с учетом электронного строения их атомов. В этом направлении известны исследования В.К. Семенченко, Г.В. Самсонова, Б.В. Гуляева, В.М. Воздвигенского. Авторы работы [9] связывают модифицирующий эффект УДВ и УДП с возникновением контактной разности потенциалов между твердой частицей и расплавом. Та же идея несколько раньше была привлечена для объяснения<sup>1</sup> графитизирующего и отбеливающего влияния элементов на серые чугуны [10]. В более разработанном виде эта концепция опубликована в серии статей (см. ссылку [11]).

Термодинамический подход к проблеме кристаллизации металлических систем приводит к формуле, по которой определяется радиус критического зародыша:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{\rho\Delta H\Delta T}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{LS}$  – поверхностная энергия на границе жидкой ( $L$ ) и твердой ( $S$ ) фаз;  $T_m$  – температура плавления;  $\Delta T$  – температурный интервал переохлаждения;  $\rho$  – плотность;  $\Delta H$  – теплота кристаллизации.

Выражение скорости гетерогенного зародышевания можно представить в виде [12]

$$J = B \frac{D_L}{D_{LM}} \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{LS}^3 T_m^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta)\right], \quad (2)$$

где  $B$  – предэкспоненциальный множитель, который зависит от параметров  $\sigma_{LS}$  и  $r_{кр}$ ;  $D_L$  и  $D_{LM}$  – коэффициенты диффузии в жидкости при  $T > T_m$  и  $T = T_m$ ;  $V_S$  – молярный объем;  $k$  – константа Больцмана;  $f(\theta)$  – функция, определяющая смачиваемость твердой подложки через  $\cos\theta$ .

Функция  $f(\theta)$  определяется выражением [12]

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (3)$$

в котором  $\theta$  – краевой угол между смоченной поверхностью УДВ (УДП) и зарождающимся кристаллом.

Скорость гомогенного зарождения кристаллов определяется тем же выражением (2), где функция  $f(\theta)$  тождественно равна единице. При полной смачиваемости включения имеем  $\theta = 0$ ;  $f(\theta) = 0$  и экспонента (2) равна единице. Скорость зародышевания будет максимальной и пропорциональна множителю  $B \frac{D_L}{D_{LM}}$  с учетом того,

что  $\frac{D_L}{D_{LM}} \approx 1$ ,  $J \approx B$ . Для металлов  $B \approx 10^{33} \text{ с}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Селянин И.Ф. Термоэлектрические и термомагнитные свойства синтетических чугунов в зависимости от концентрации графитизирующего и отбеливающего элемента. Автореф. дисс. к-та тех. наук. Новокузнецк, 1968. 18 с.

Полная смачиваемость зародыша маточным расплавом достигается только при кристаллизации сверхчистых металлов в условиях большого переохлаждения.

В промышленных сплавах в основном осуществляется гетерогенное зарождение, когда  $\theta > 0$  и инородные мелкодисперсные включения являются малоэффективными зародышеобразователями.

При модифицировании сплавов одного вида (чугуны, стали, силумины и т.п.) в выражениях (1) и (2) остаются постоянными или практически неизменными параметры  $T_M$ ,  $V_S$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta H$ ,  $T$ . Размер критического зародыша и скорость зародышевания будут в основном определяться уменьшением межфазовой поверхностной энергии  $\sigma_{LS}$  и функции  $f(\theta)$ .

Во многих экспериментальных и теоретических работах [13] установлено, что между поверхностной энергией  $\sigma$  и работой  $W$  выхода электронов из металлов существует линейная связь:

$$\sigma = KW, \quad (4)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, который зависит от радиуса атома, числа свободных электронов, параметра решетки, плотности и атомной массы.

Плавление металлических систем сопровождается увеличением объема  $V_S$  твердой фазы на величину  $\Delta V_{LS}$ . На основе модели свободных электронов за счет роста объема уровень Ферми ( $\varepsilon_L^f$ ) жидкой фазы понижается на величину [11]:

$$\varepsilon_S^f - \varepsilon_L^f = \Delta\varepsilon_{SL}^f = \frac{2}{3} \frac{\Delta V_{SL}}{V_S} \varepsilon_S^f, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_S^f$  – уровень Ферми твердой фазы.

Работа выхода, наоборот, повышается на ту же величину (рис. 1):

$$\Delta W_{LS} = W_L - W_S = -\Delta\varepsilon_{SL}^f, \quad (6)$$

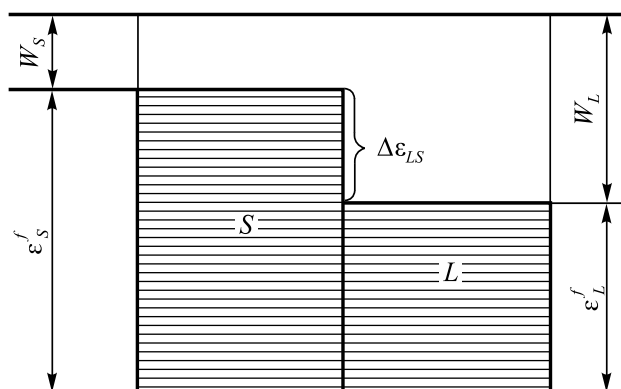


Рис. 1. Схема энергетических уровней на межфазной поверхности твердой (S) и жидкой (L) фаз

Fig. 1. Scheme of energy levels on interphase surface of solid (S) and liquid (L) phases

где  $W_L$  и  $W_S$  – работа выхода из расплава (L) и кристалла (S).

Так, для твердой меди работа выхода составит  $W_S = 4,4$  эВ, для расплавленной меди  $W_L = 5,5$  эВ,  $\Delta W_{LS} = 1,1$  эВ [13].

Для нашей задачи, когда расплав при зарождении кристалла взаимодействует с поверхностью УДВ (УДП), межфазовая поверхностная энергия определяется двумя слагаемыми:

$$\sigma_{LS^*} = \sigma_0 + \sigma_e = \sigma_0 - K(W_L - W_{S^*}); \quad (7)$$

здесь  $S^*$  – индекс для обозначения твердой поверхности УДВ (УДП);  $\sigma_0$  – избыточная свободная энергия межфазовой поверхности, связанная с физико-химическим различием (атомного объема, координационного числа, числа валентных электронов, их энергии связи) подложки и расплава;  $\sigma_e$  – электрическая часть поверхностной межфазовой энергии, обусловленной разностью работ выхода контактирующих фаз;  $K = 0,5 \text{ м}^{-2}$  для пластинчатого и  $K = 0,25 \text{ м}^{-2}$  для шаровидного включений;  $W_{S^*}$  – работа выхода из подложки; знак  $\sigma_0$  – положительный,  $\sigma_e$  – отрицательный, поэтому величина  $\sigma_e$  уменьшает общее значение  $\sigma_{LS^*}$  и способствует зарождению твердой фазы.

Для гомогенного зарождения кристаллов выражение (7) видоизменяется:

$$\sigma_{LS} = \sigma_0 + \sigma_e = \sigma_0 - K(\varepsilon_S^f - \varepsilon_L^f). \quad (8)$$

Параметры  $\varepsilon_S^f$  и  $\varepsilon_L^f$  в уравнении (8) для металлических сплавов и других сложных веществ не могут быть определены расчетным и экспериментальными методами, поэтому для прогноза эффективности модификатора следует пользоваться формулой (7), так как значения работы выхода  $W_{S^*}$  определяются экспериментально с приемлемой точностью для многих веществ и соединений [13]. В таблице приведены данные о работе выхода электронов из элементов и соединений, для которых этот параметр имеет минимальное значение.

Следует отметить, что для уменьшения работы выхода до 1,0 – 1,5 эВ вольфрамовые и ренийевые фотокатоды напыляют соединениями на основе бария и стронция [13]. Из таблицы следует, что минимальной работой выхода электрона обладают элементы Sr, Ba, Ca и сложные оксиды на основе этих элементов. Оксиды SrO, BaO, CaO входят в состав природного модификатора БСК-2 и, естественно, после разложения карбонатов выше температуры «химического кипения» ( $t > 1360$  °C) этот природный минерал является эффективным катализатором зарождения графита и аустенита в чугунах, измельчая включения графита и металлической матрицы. Экспериментально установлено модифицирующее влияние БСК-2 на стали [14].

В соответствии с выражением (7) ультрадисперсные включения на основе оксидов BaO, SrO, CaO, имея

**Работа выхода электронов  
из элементов и соединений [13]**

**Electron output work from elements and compounds [13]**

Элементы и соединения	Значения работы выхода, эВ
Элементы:	
Sr	2,35
Ba	2,49
Ca	2,70
Cs	2,70
Sm	2,70
Eu	2,50
Yb	2,50
Оксиды:	
BaO	1,00
SrO	1,27
CaO	1,32
Th <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10
Du <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,30
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,40
TiO <sub>2</sub>	2,90
Сложные оксиды:	
3BaO·WO <sub>3</sub>	1,02
(Ba, Sr, Ca)O	1,10
3BaO·Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15
(Ba, Sr)O	1,20
(Ba, Sr)·CO <sub>2</sub>	1,25
(Ca, Sr)·O	1,60
3BaO·1,5CuO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,30
3BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70
BaO + SrO	0,71
3BaO·Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,05
Yb <sub>6</sub>	1,87
Соединения:	
ScB <sub>6</sub>	2,29
LaB <sub>6</sub>	2,56
TiC	2,35
ZrC	2,10
HfC	2,04
TiN	2,92
Сплав Pt – Ba	2,20

минимальные значения работы выхода  $W_{S^*}$ , резко понижают межфазную поверхностную энергию  $\sigma_{LS^*}$ , тем самым понижают размер критического зародыша  $r_{кр}$  и скорость  $J$  зародышевания твердой фазы в чугунах и сталях.

Следует подчеркнуть, что краевой угол смачивания  $\theta$ , который определяет функцию  $f(\theta)$  по формуле (3), зависит от тех же параметров, что и  $\sigma_{LS^*}$  по формуле (7). Для него можно написать аналогичное выражение:

$$\theta_{LS^*} = \theta_0 + \theta_e = \theta_0 - K_1(W_L - W_{S^*})_1, \quad (9)$$

где  $\theta_0$  – угол, зависящий от несоответствия физико-химических параметров подложки (УДВ, УДП) и расплава (атомного объема, координационного числа, числа валентных электронов, их энергии связи);  $\theta_e$  – электростатическая часть краевого угла смачивания, обусловленная разностью работ выхода контактирующих фаз;  $K_1$  – коэффициент пропорциональности.

Параметр  $\theta_e$  уменьшает краевой угол смачивания, расплав хорошо смачивает подложку с минимальным значением  $W_{S^*}$  и способствует интенсивному зародышеванию. Маточный расплав по отношению к своему зародышу имеет минимальное значение  $\theta_0$  и  $\theta_e \geq \theta_0$ , поэтому межфазовая смачиваемость практически идеальная.

М. Флемингс [12] считает, что классическая теория гетерогенного зародышевания твердой фазы не в состоянии объяснить большое количество экспериментальных фактов, которые не соответствуют классическим представлениям этой теории. По классическим представлениям каждое зерно начинает расти от одного гетерогенного включения. При металлографическом анализе конечных микроструктур редко обнаруживаются инородные твердые частицы (УДВ, УДП) в объеме каждого зерна, поэтому автор этой работы не исключает влияния других факторов, которые не рассматриваются в классической теории, на процесс гетерогенного зародышевания.

Приближенный расчет показывает, что количество зерен при модифицировании сплавов превышает количество вводимых частиц УДП на два порядка. Размер частиц УДП составляет  $d_{УДП} = 10^{-7} - 10^{-6}$  м. Расстояние между атомами в этих частицах и в зерне порядка  $d = 10^{-10}$  м, число атомов  $n = \left(\frac{5 \cdot 10^{-7}}{10^{-10}}\right)^3 = 1,25 \cdot 10^{11}$ , добавка УДП в расплав составляет 0,01 – 0,05 % [15]. Число атомов в 1 кг-моле УДП и расплава равно числу Авогадро  $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ . Количество частиц УДП в одном кг-моле расплава составит  $n_{УДП} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,025}{1,25 \cdot 10^{11} \cdot 100} = 1,2 \cdot 10^9$ .

Минимальный размер мелкого зерна модифицированного сплава  $l \approx 10^{-6}$  м. Количество атомов в зерне  $N_{ат} = \left(\frac{10^{-6}}{10^{-10}}\right)^3 = 10^{12}$ ; количество зерен в 1 кг-моле сплава  $N_3 = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{10^{12}} = 6 \cdot 10^{11}$ .

Соотношение количества зерен и частиц УДП, добавленных в расплав металла, составляет  $\frac{N_3}{n_{УДП}} = \frac{6 \cdot 10^{11}}{1,2 \cdot 10^9} = 5 \cdot 10^2$ , что подтверждает вышеизложенное.

Кроме того, УДП вводят в расплав в виде таблеток диам. 0,8 – 20 мм, изготовленных прессованием под давлением  $10^5$  Н/см<sup>2</sup> на медной связке [15]. Ясно, что частицы УДП (карбиды, оксиды, бориды, нитриды) не

могут равномерно распределиться по всему объему расплава в течение 5 мин выдержки в ковше. Таким образом, каждая частица УДП не может быть подложкой для зарождения маточного кристалла.

Теория контактной разности потенциалов вскрывает новый квантово-механический фактор, влияющий на гетерогенное зарождение твердой фазы. Частицы УДП и УДВ (BaO, SrO), имея меньшую работу выхода, чем металлический расплав, приобретают положительный заряд за счет перетока части электронов с поверхности в окружающую жидкую фазу (рис. 2). Кулоновский потенциал положительно заряженной частицы возмущает свободный электронный газ металлического расплава, в котором на больших расстояниях возникают осцилляции избыточной электронной плотности [16]:

$$\Delta\rho(r) = A\Delta Z|e|n_0 \frac{\cos(2k_f r)}{(2k_f r)^3}, \quad (10)$$

где  $k_f = \left(\frac{2m\varepsilon_f}{\hbar^2}\right)^{1/2}$  – волновой вектор электрона на уровне Ферми;  $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона;  $n_0$  – плотность свободных электронов;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $A$  – постоянная, зависящая от параметров энергетического спектра электронов конкретного металла;  $r$  – расстояние от возмущающего потенциала.

На рис. 3 показаны плотности экранирующих свободных электронов заряда УДВ (УДП) в приближении Фриделя.

Из выражения (10) следует, что амплитуда колебаний  $\Delta\rho(r)$  пропорциональна избыточному положительному заряду включения ( $\Delta Z$ ) и плотности свободных электронов  $n_0 = N/V$ , где  $N$  – число электронов в образце объемом  $V$ .

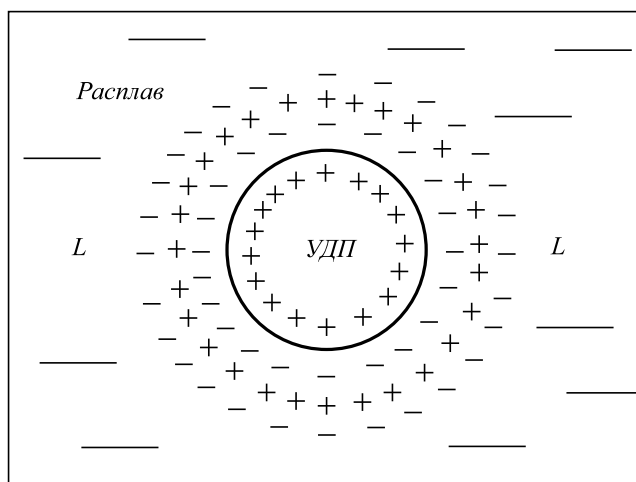


Рис. 2. Мицелльное строение зародышевого включения на основе УДВ (УДП) в металлическом расплаве

Fig. 2. Micelle construction of a germinating inclusion based on superdispersed inclusions (superdispersed powders) in metal melt

Дальнедействующий потенциал  $v(r)$  также имеет осциллирующий характер [16]:

$$v(r) = A_1\Delta Z|e| \frac{\cos(2k_f r)}{r^3}, \quad (11)$$

где  $A_1$  – постоянная, зависящая от параметров энергетического спектра конкретного металла.

В области металлического расплава, где электронная плотность максимальна, будут перемещаться положительно заряженные ионы и кластеры расплава из областей с пониженной электронной плотностью, выравнивая химический потенциал электронов ( $\mu = \varepsilon_f$ ) по всему объему расплава (рис. 4). В местах сгущения ионов и кластеров происходит гомогенное зарождение твердой фазы.

При модифицировании расплава в нем возникает множество центров возмущения электронного газа от УДВ (УДП). Волны электронной плотности в соответ-

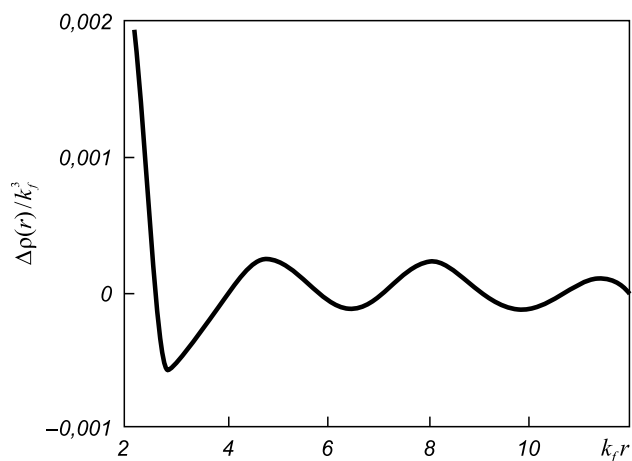


Рис. 3. Распределение плотности экранирующего заряда вокруг примеси с зарядом  $\Delta Z = |e|$  в электронном газе плотностью  $n_0 = 0,5$

Fig. 3. The density distribution of the screening charge around an impurity with the  $\Delta Z = |e|$  charge in an electron gas with density  $n_0 = 0,5$

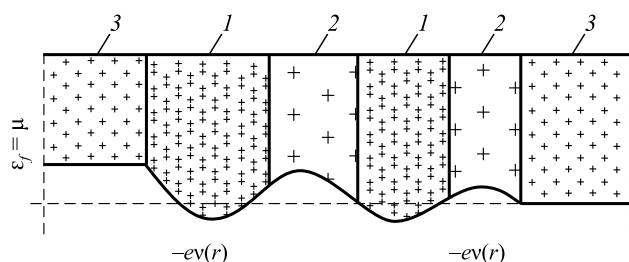


Рис. 4. Схема, показывающая постоянство электрохимического потенциала ( $\mu = \text{const}$ ):

1, 2 и 3 – области повышенной, пониженной и равновесной концентрации электронов и ионов соответственно

Fig. 4. Scheme, demonstrating the permanence of electrochemical potential ( $\mu = \text{const}$ ):

1, 2 and 3 – the areas of overstressed, reduced and steady-state concentration of electrons and ions

ствии с выражением (10) интерферируют, амплитуды  $\Delta\rho(r)$  от различных источников складываются, модифицирующий эффект возрастает.

Потенциалы типа (11) дальнедействующие. Установлено, что примеси в металле, имеющие избыточный заряд  $\Delta Z = |e|$ , взаимодействуют друг с другом на расстояниях порядка 10 параметров решетки.

Известно, что иногда достаточно ( $10^{-2} - 10^{-3}$ ) % модифицирующей добавки (В, Mg, РЗМ), чтобы получить мелкозернистую структуру отливки. Воздействие вибрации и ультразвука на кристаллизующиеся отливки аналогично воздействию от УДВ (УДП). Упругие колебания способствуют образованию областей повышенной плотности и разряжения ионов расплава. В области с повышенной плотностью стекаются свободные электроны из областей с пониженной плотностью положительного заряда, выравнивая химический потенциал электронов по объему жидкого металла. В областях с повышенной плотностью ионов и электронов возникают устойчивые зародыши твердой фазы.

При воздействии вибрации и ультразвука дополнительно действует фактор перемешивания расплава. Перемешивание приводит к обламыванию фронтальных дендритов, выравнивает температуру и концентрацию по всему объему расплава, кристаллизация идет по объемному варианту – при температуре ниже равновесного ликвидуса с образованием мелкого зерна в конечном продукте.

Предлагаемая квантомеханическая теория модифицирующего влияния веществ на металлические свойства глубже раскрывает и дополняет постулаты классической теории П.А. Ребиндера. Модифицирующая добавка должна образовывать в расплаве УДВ, имеющее минимальную работу выхода электрона (I род модификатора). Поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируясь на поверхности неактивных УДВ и первичных маточных кристаллов, понижают работу выхода электрона из них [13], резко активизируют их модифицирующую способность через осцилляции Фриделя плотности свободных электронов (II род модификатора).

Предварительно необходимо удалить из расплава кислород и серу с помощью дополнительных технологических операций. Эти элементы относятся к ПАВ, но резко повышают работу выхода электрона из гомогенного зародыша и из УДВ и УДП.

На основе модели свободных электронов исходя из выражений (4), (5) и рис. 1 следует, что металлы и сплавы, плавящиеся с максимальным увеличением объема ( $\Delta V/V \rightarrow \max$ ), при кристаллизации затвердевают мелкозернистыми. В этом случае за счет большой величины  $\Delta W_{LS}$  от одиночного гомогенного или гетерогенного зародыша вследствие большой амплитуды осцилляций электронной плотности спонтанно будут зарождаться кристаллы твердой фазы на расстоянии порядка 5 – 6 атомных параметров (примерно  $2 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$  Å) от центра возмущения.

Кроме того, осцилляции Фриделя в электронном газе расплава возникают, если частицы УДВ (УДП) приобретают отрицательный заряд за счет внешней контактной разности потенциалов с металлом расплава. Но возникающие твердые зародыши основы будут иметь работу выхода меньше, чем тот же параметр включения. Поэтому УДВ (УДП) такого класса не могут играть роль подложек при кристаллизации, слабый эффект будут давать только близлежащие положительные осцилляции электронного газа. Наследственные свойства сплавов также передаются через УДВ, уже имеющиеся в шихте. При небольших перегревах над температурой ликвидуса включения остаются в жидкости и проявляют вновь модифицирующее действие через осцилляции Фриделя.

**Выводы.** Модифицирующий эффект модификатора БСК-2 на серые чугуны обязан оксидам BaO, SrO, CaO, имеющих минимальные работы выхода электронов и входящих в его состав. Эффективность модификатора проявляется при температуре расплава выше температуры «химического кипения» карбонатов BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> (1360 °C). С учетом потерь тепла на их разложение температура должна быть в пределах 1410 – 1420 °C. Время выдержки металлического расплава после введения БСК-2 составляет 5 – 8 мин.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск: изд. ЧГУ, 2013. – 295 с.
2. Панов А.Г., Панфилов Э.В., Гуртовой Д.А. Управление качеством чугуна дуговой плавки для ответственных автомобильных отливок // Литейное производство. 2011. № 12. С. 5 – 7.
3. Панов А.Г., Чернявский М.С., Пимнев Д.Ю., Корниенко А.Б. Управление кристаллизацией чугуна ваграночной плавки при изготовлении отливок изложниц // Литейщик России. 2011. № 6. С. 25 – 27.
4. Модзелевская О.Г., Киселев Э.А., Феоктистов А.В. и др. Литье ванны из чугуна, модифицированного Ва-Sr-карбонатом // Литейное производство. 2015. № 6. С. 6 – 8.
5. Ребиндер П.А. Модифицирование металлов // Качественная сталь. 1939. № 3. С. 31 – 34.
6. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 282 с.
7. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969. – 262 с.
8. Хамитов Р.М. Комплексное исследование влияния вибрации на свойства серого чугуна с целью получения герметичных отливок: автореф. дисс. канд. тех. наук. Новокузнецк, 2004. – 17 с.
9. Tiler W.A., Takahashi T. // Acta metallurgica. 1969. Vol. 17. № 4. P. 114 – 121.
10. Храпов А.Я., Селянин И.Ф. О механизме графитизации чугунов с точки зрения зонной теории // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. № 2. С. 132, 133.
11. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И. и др. Влияние контактной разности потенциалов на зародышевание в металлических расплавах // Литейщик России. 2012. № 10. С. 22, 23.
12. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977. – 423 с.
13. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. – М.: Атомиздат, 1976. – 320 с.

14. Пимнев Д.Ю., Чернявский М.С., Фисакова О.Н. и др. Применение бариево-стронциевого модификатора БСК-2 для обработки жаропрочных сталей // Литейщик России. 2012. № 1. С. 31 – 33.
15. Кузнецов В.А. Влияние ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов: автореф. дисс. канд. тех. наук. – Красноярск, 2013. – 15 с.
16. Харрисон У. Теория твердого тела. – М.: Мир. 1972. – 616 с.

Поступила 10 июля 2015 г.

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 10, pp. 749–755.

## PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF PRACTICE MODIFYING ABILITY OF BARIUM-STRONTIUM CARBONATE BSK-2 IN CAST IRON MANUFACTURING

**I.F. Selyanin**<sup>1</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Materials, foundry and welding production”*

**A.V. Feoktistov**<sup>1</sup>, *Cand. (Eng.), Vice-Rector*

(kafedra@ukid.sibsiu.ru)

**V.B. Deev**<sup>2</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Head of Chair “Technology of foundry processes”*

**O.G. Modzelevskaya**<sup>1</sup>, *Senior Lecturer of the Chair of Quality Management*

**A.A. Kutsenko**<sup>1</sup>, *Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the first category of the Department of scientific research*

<sup>1</sup> **Siberian State Industrial University** (42, Kirov str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

<sup>2</sup> **National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)** (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

**Abstract.** The absence of unambiguous interpretation of experimental data on the modification of metals and alloys makes it relevant to search and prove hypotheses beyond the classical physical and chemical approach. The paper presents a quantum-mechanical theory of modifying influence of substances, in particular the oxides BaO, SrO, CaO in the composition of natural modifier BSK-2 to metal properties, to complement the classical theory of heterogeneous nucleation of solids. The uniform nature of the modifying influence of substances, vibration and ultrasound on the molten metal is connected with the occurrence of the Friedel oscillations. The physics of the contact potential difference shows characteristics of the nucleation process in metal melts. The modifying ability of ultrafine inclusions is explained by the theory of free electrons.

**Keywords:** modification, barium-strontium carbonate (BSK-2), superdispersed inclusions, nucleation, Friedel oscillations.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2015-10-749-755

### REFERENCES

- Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Siliceous ferroalloys and modifiers of a new generation. Production and usage]. Chelyabinsk: Izd-vo ChGU, 2013. 295 p. (In Russ.).
- Panov, A.G., Panfilov E.V., Gurtovoi D.A. Quality management of cast iron of ark melting for high-ranking automotive castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2011, no. 12, pp. 5–7. (In Russ.).
- Panov, A.G., Chernyavskii M.S., Pimnev D.U., Kornienko A.B. Crystallization management of cast iron of cupola heat when producing mould casting. *Liteishchik Rossii*. 2011, no. 6, pp. 25–27. (In Russ.).
- Modzelevskaya O.G., Kiselev E.A., Feoktistov A.V. etc. Casting of baths made of cast iron, modified with Ba-Sr-carbonate. *Liteinoe proizvodstvo*. 2015, no. 6, pp. 6–8. (In Russ.).
- Rebinder P.A. Modification of metals. *Fine steel*. 1939, no. 3, pp. 31–34. (In Russ.).
- Mal'tsev M.V. *Modifitsirovaniye struktury metallov i splavov* [Structure modification of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1964. 282 p. (In Russ.).
- Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoistva rasplavov zheleza* [Properties of iron melts]. Moscow: Nauka, 1969. 262 p. (In Russ.).
- Khamitov R.M. *Kompleksnoe issledovanie vliyaniya vibratsii na svoistva serogo chuguna s tsel'yu polucheniya germetichnykh otli-vok: avtoref. diss. kand. teh. nauk* [Complex research of vibration influence on the properties of grey cast iron in order to obtain hermetic castings. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Novokuznetsk. 2004. 17 p. (In Russ.).
- Tiler W.A., Takahashi T. *Acta metallurgica*, 1969, Vol. 17, no. 4, pp. 114–121.
- Khrapov A.Ya., Selyanin I.F. On the mechanism of cast iron graphitization from the point of energy-band theory. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1968, no. 2, pp. 132–133. (In Russ.).
- Selyanin I.F., Deev V.B., Kutsenko A.I., Kutsenko A.A., Kozyrev N.A. Influence of contact potential difference on the nucleation in metal melts. *Liteishchik Rossii*. 2012, no. 10, pp. 22–23. (In Russ.).
- Flemings Merton C. *Solifification processing*, McGraw-Hill, 1974, 364 p. (Russ.ed.: Flemings M. *Protsessy zatverdevaniya*. Moscow: Mir, 1977. 423 p.).
- Fomenko V.S., Podchernyaeva I.A. *Emissionnye i adsorbtsionnye svoistva veshchestv i materialov* [Emissive and adsorption properties of substances and materials]. Moscow: Atomizdat, 1976. 320 p. (In Russ.).
- Pimnev D.Yu., Chernyavskii M.S., Fisaikova O.N. etc. Usage of barium-strontium modifier BSK-2 for the treatment of heat-resistant steel. *Liteishchik Rossii*. 2012, no. 1, pp. 31–33. (In Russ.).
- Kuznetsov V.A. *Vliyanie ul'tradispersnykh poroshkov tugoplavkikh materialov na svoistva litykh izdelii iz chernykh i cvetnykh metallov i splavov: avtoref. diss. kand. teh. nauk* [Influence of superdispersed powders of heat-resistant materials on the properties of castings from ferrous and non-ferrous metals and alloys: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Krasnoyarsk, 2013. 145 p. (In Russ.).
- Harrison Walter A. *Solid state theory*. McGraw-Hill, New York, 1970, 554 p. (Russ.ed.: Harrison W. *Teoriya tverdogo tela*. Moscow: Mir, 1972. 616 p.).

**Acknowledgements.** The work was performed according to the task no. 2014/213 for state tasks in the sphere of scientific activity of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (NCI 2447).

Received July 10, 2015