

На правах рукописи



БАКИН Игорь Валерьевич

**РАФИНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТАЛИ  
КОМПЛЕКСНЫМИ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ СПЛАВАМИ**

Специальность 2.6.2 (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и редких  
металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:** **Михайлов Геннадий Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГАОУ ЮУрГУ (НИУ).

**Официальные оппоненты:** **Шешуков Олег Юрьевич**, доктор технических наук, профессор, директор Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

**Житенев Андрей Игоревич**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Научного центра мирового уровня «Передовые цифровые технологии», ФГАОУ ВО «СПбПУ им. Петра Великого», г. Санкт-Петербург.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» г. Магнитогорск.

Защита диссертации состоится 1 декабря 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 (Д212.298.01) при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ(НИУ), главный корпус, ауд. 1001.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ(НИУ), Ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28, e-mail: [igor.npp.bakin@gmail.com](mailto:igor.npp.bakin@gmail.com).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/bakin-igor-valerevich>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.т.н., доцент



Шабурова Наталия Александровна

### **Общая характеристика работы и ее актуальность:**

Одной из важнейших проблем в области естественных и технических наук является создание научных основ для совершенствования технологий получения качественных сталей. Согласно существующим технологиям, практически все конструкционные стали подвергаются выпечной обработке, при которой сталь раскисляется алюминием, после чего проводится модифицирующая обработка силикокальцием или феррокальцием. При обработке расплава этими материалами трудно добиться стабильного усвоения Са вследствие чего, при кристаллизации стали может возникать дефицит кальция, что способствует активизации процессов образования трудноудаляемых тугоплавких алюминатов, и затрудняет решение задачи снижения загрязнённости металла неметаллическими включениями (НВ) и повышения качества металлоизделий. Обработка металла комплексными сплавами со щелочноземельными металлами (ЩЗМ), содержащими наряду с кальцием стронций и барий позволяет облегчить решение этой проблемы.

В настоящее время, стронцийсодержащие оксидные системы, образующиеся при рафинировании стали, малоизучены. Сведения о многокомпонентных диаграммах состояния металлических и оксидных стронцийсодержащих систем в литературе отсутствуют. Это обуславливает как теоретическую (фундаментальную), так и практическую значимость работ по термодинамическому моделированию фазовых равновесий применительно к процессам раскисления стали комплексными сплавами со стронцием. Теоретические и экспериментальные исследования стронцийсодержащих систем позволяют оптимизировать разработку рациональных составов комплексных сплавов с ЩЗМ, используемых для рафинирования и модифицирования стали, а также совершенствовать технологию их производства и применения.

**Актуальность данной работы определяет** необходимость повышения качества металлопродукции за счет оптимизации составов модифицирующих и рафинирующих сплавов со стронцием; разработки эффективных способов их получения и применения.

**Цель работы:** повышение качества металлоизделий за счет получения стронцийсодержащих комплексных сплавов оптимального состава и рационального их применения для рафинирования и модифицирования стали.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся при раскислении стали стронцийсодержащими сплавами.
2. В сопоставимых условиях проведены эксперименты по изучению влияния силикокальция, силикостронция и силикобария на структуру стали и природу НВ.
3. Разработаны и внедрены эффективные составы комплексных модификаторов, обеспечивающих получение стали с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами.
4. В промышленных условиях показана более высокая эффективность комплексных сплавов со стронцием по сравнению с силикокальцием и феррокальцием.

### **Научная новизна**

1. Впервые построены диаграммы состояния двойных ( $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}-\text{SrO}$ ,  $\text{SrO}-\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ ) и тройных ( $\text{FeO}-\text{SrO}-\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) систем.
2. Впервые рассчитаны изотермы растворимости кислорода в расплавах исследуемых систем:  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{O}$ ;  $\text{Fe}-\text{Mg}-\text{Sr}-\text{O}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Al}-\text{O}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{O}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{O}-\text{C}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{O}-\text{C}$ ;  $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ .
3. На основании термодинамических расчетов впервые получены данные для прогнозирования состава и морфологии НВ, образующихся в процессе рафинирования и модифицирования стали стронцийсодержащими сплавами.
4. Экспериментально показано, что в отличие от силикокальция, обработка стали сплавами Si-Sr и Si-Ba сопровождается формированием в нем более мелких комплексных оксисульфидных НВ, получением более однородной (Si-Ba) и измельченной (Si-Sr) структуры металла.
5. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложен состав комплексных модификаторов с ЩЗМ и шихта для получения стронцийсодержащих сплавов в рудовосстановительной печи, а также определены условия восстановления Ba и Sr из сульфатов углеродом, позволяющие повысить их извлечение в сплав.
6. Промышленными испытаниями показана более высокая эффективность комплексных модификаторов в сравнении с силикокальцием СК40. При обработке стали комплексными сплавами со стронцием отмечено снижение уровня загрязненности стали по НВ, уменьшение средних размеров НВ более чем в 2,5 раза, по-

лучена более однородная и мелкозернистая структуры металла, повышена хладостойкость и коррозионная стойкость образцов.

### **Практическая значимость работы:**

Проведенное в данной работе термодинамическое моделирование в металлических и сопряженных с ними оксидных стронцийсодержащих системах позволяет прогнозировать состав и свойства НВ при раскислении и модифицировании стали комплексными сплавами, содержащими Ca, Sr, Ba. Разработанные рациональные составы модифицирующих сплавов с ЩЗМ, позволяют повысить механические и эксплуатационные свойства металлоизделий. Предложены технические решения по улучшению технико-экономических показателей получения комплексных сплавов углетермическим методом за счет использования дешевого природного сырья.

Практическую значимость работы подтверждают акт промышленных испытаний модификаторов предложенных составов на АО «Уральская сталь», акт внедрения результатов диссертации предприятием ООО НПП Технология.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой исследования послужили труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области изучения теории и практики рафинирования и модифицирования сталей и сплавов; государственные стандарты РФ.

Для достижения поставленных целей и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы:

- классические методы термодинамического моделирования;
- методика построения диаграмм состояния, позволяющая связать равновесные составы жидкого металла с образующимися неметаллическими фазами и провести расчет координат поверхности растворимости компонентов в металле;
- изготовление опытных партий модифицирующих сплавов;
- выплавка и обработка стали опытными сплавами;
- испытания на ударный изгиб при отрицательных температурах;
- испытания коррозионной стойкости в агрессивных средах по методикам «РОСНИТИ»;
- металлографические исследования с применением оптической и просвечивающей электронной микроскопии.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

Впервые построенные диаграммы растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) для систем Fe–Sr–O; Fe–Mg–Sr–O; Fe–Sr–Al–O; Fe–Sr–Ba–O; Fe–Sr–Al–O–C; Fe–Sr–Si–O–C; Fe–Sr–Ca–O–C; Fe–Sr–Ba–O–C; Fe–Sr–Ca–Al–O–C.

Результаты экспериментальных исследований раскисляющей и модифицирующей способности сплавов, содержащих стронций.

Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных комплексных сплавов со Sr в условиях реального производства.

**Достоверность** полученных выводов и рекомендаций подтверждается согласованностью результатов опытов с основными положениями химической термодинамики, проведением экспериментов по оценке сравнительной рафинирующей и модифицирующей способности сплавов Si–Ca, Si–Sr, Si–Ba при прочих равных условиях, получением результатов испытаний предложенных составов комплексных сплавов при промышленном производстве трубной стали 17Г1СУ.

### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы были доложены на: X Научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ, Челябинск, 2018; XII-я международная научно-практическая конференция, посвященная российскому станкостроению «Литейное производство сегодня и завтра», Санкт Петербург, 2018; Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии», Челябинск, 2018 г; XV Международный конгресс сталеплавателей, Тула 2018; IV-я научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы», Екатеринбург 2018; XVIII международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали - 2019», Первоуральск, 2019; Физико-химические основы металлургических процессов. Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина, г. Москва 2019; XVI Международный конгресс сталеплавателей, г. Екатеринбург 2021, Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии», г. Челябинск, 2021 г.

### **Личное участие автора:**

Автором непосредственно лично получены основные результаты диссертационной работы. При непосредственном участии автора проведены расчеты фазо-

вых равновесий в стронцийсодержащих системах. Проведен анализ полученных результатов и сформулированы рекомендации для выбора оптимального состава модификаторов со стронцием. В лабораториях кафедры материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» и ООО НПП Технология спланированы и проведены экспериментальные работы по выплавке и обработке стали сплавами с ЩЗМ, организованы и проведены испытания опытных модификаторов в условиях АО «Уральская Сталь». С 2016 по 2021 годы Бакин И.В. выступал с докладами на международных и российских конференциях. Личное участие автора в получении изложенных в диссертации результатов подтверждено соавторами и отражено в совместных публикациях.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 26 работы, из них 16 в перечне отечественных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 7 работ в изданиях, индексируемых в наукометрической базе данных Scopus и патент РФ № 2703060 «Шихта для выплавки силикокальция».

Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 152 страницы, включая 43 рисунка, 58 таблиц и библиографический список из 236 наименований.

### **Основное содержание работы**

**В первой главе** приведен литературный обзор и критический анализ существующих технологий рафинирования и модифицирования стали с применением феррокальция (ФК) и силикокальция (СК). Отмечено, что наиболее часто применяется следующая технологическая схема: выплавка металла в печном агрегате, доводка его по химическому составу, раскисление алюминием, модифицирование ФК или СК. Эффективность воздействия кальция на металл, раскисленный алюминием зависит от большого количества факторов, а именно: температуры обработки, длительности и последовательности технологических операций, степени окисленности металла и шлака, содержания серы и т.д. Необходимо учитывать качество кальцийсодержащего материала, степень его окисленности и гидратированности. Технологи в условиях реального производства вынуждены решать сложную многофакторную задачу. Также рассмотрен и проанализирован промышленный и экспериментальный опыт применения комплексных модификато-

ров, содержащих наряду с кальцием Ba и/или Sr. Анализ промышленного использования сплавов с ЩЗМ показывает, что комплексные сплавы в процессе рафинирования и модифицирования стали более эффективны по сравнению с ФК и СК.

Выполнен сопоставительный анализ различных способов производства комплексных сплавов для рафинирования и модифицирования стали.

На основании проведенного анализа сформулирована актуальность, цель и задачи работы.

**Во второй главе** диссертации рассмотрены физико-химические особенности рафинирования и модифицирования стали сплавами с ЩЗМ. Предложена классификация II группы периодической системы Д.И. Менделеева на подгруппы Be-Mg, Ca-Sr, Ba-Ra. Различные области применения этих элементов обуславливаются различием физико-химических свойств ЩЗМ и их соединений. Подробно рассмотрены физико-химические свойства ЩЗМ, сплавы которых находят применение при внепечной обработке стали. Отмечено, что Ca и Sr имеют ярко выраженные отличия от Ba: так, при температуре обработки стали Ca и Sr находятся в газообразном состоянии, а Ba – в жидком. При комплексном использовании Ca, Ba и Sr можно ожидать, что они будут дополнять друг друга. Подбором соотношения Ca, Sr и Ba можно добиться оптимальных величин парциального давления насыщенных паров на границе ЩЗМ/расплав, что облегчает взаимодействие с растворенными в жидком металле примесями.

Для оценки раскисляющей и модифицирующей способности ЩЗМ большое значение имеют физическая активность, характеризующаяся величиной потенциала ионизации атома и химическая активность, характеризующаяся теплотой образования оксида. Химическая активность в ряду Ca, Sr, Ba снижается, тогда как физическая – возрастает. Для эффективного рафинирования расплава целесообразно сочетать элементы с высокой физической и химической активностью.

Показано, что Sr и Ba не только участвует в раскислении и модифицировании стали, но, вследствие их повышенной физической активности, повышают усвоение Ca. Растворенный в металле кальций может играть роль микролегирующего элемента, а также оказывать рафинирующее и модифицирующее воздействие на поздних стадиях охлаждения и кристаллизации металла. Кроме того, положительный эффект обработки комплексными сплавами с ЩЗМ объясняется глубоким



раскислением металла, созданием благоприятных условий для формирования и удаления из расплава легкоплавких оксидных соединений.

Известно, что модифицирующий эффект усиливается по мере снижения растворимости элемента в обрабатываемом расплаве. Согласно экспериментальным данным растворимость ЩЗМ в железе последовательно уменьшается в ряду Ca – Sr – Ba и составляет для Ca -  $7,82 \cdot 10^{-2}$ ; Sr -  $1,78 \cdot 10^{-3}$  и Ba -  $1,22 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). При разработке технологий применения ЩЗМ для рафинирующей и модифицирующей обработки стали необходимо учитывать низкую растворимость этих элементов в стали.

Ряд исследователей полагает, что активность водорода у фронта кристаллизации стали может быть снижена за счет образования относительно устойчивых гидридов  $MeH_2$ ,  $MeH_3$ . Определена температура устойчивых гидридов ЩЗМ. Температура начала разложения гидридов Ca, Sr и Ba составляет соответственно 1140, 1060, 1090°C, Ce и La – 1110°C. Повышенная по сравнению с ЩЗМ растворимость Ce и La в твердом железе позволяет использовать эти элементы для уменьшения вредного влияния диффузионного водорода, насыщающего сталь в процессе эксплуатации металлоизделий в агрессивных средах, а применение ЩЗМ позволяет предотвратить окисление Ce и La.

Экспериментально изучены процессы восстановления Sr и Ba из сульфатов углеродом чугуна. Полученные данные позволяют предположить, что высокая скорость нагревания смеси  $SrSO_4$  - C позволит повысить извлечение Sr из сульфатного сырья. Производство комплексных сплавов с ЩЗМ с микрокристаллической структурой серии INSTEEL<sup>®</sup> для внепечной обработки стали освоено на предприятии ООО НПП Технология.

**В третьей главе** приведены результаты термодинамических исследований фазовых равновесий в системах, характерных для процесса модифицирования и рафинирования стали стронцийсодержащими сплавами.

Выполнен термодинамический анализ раскислительной способности стронция в присутствии активных элементов, применяемых для рафинирования и модифицирования стали. Использована методика построения диаграмм состояния, позволяющая связать равновесные составы жидкого металла с образующимися неметаллическими фазами и провести расчет координат поверхности растворимо-

сти компонентов в металле (ПРКМ). Системные сведения о таких фазовых равновесиях отсутствуют в научной литературе.

Кратко методику моделирования оксидных систем можно описать следующим образом. Согласно используемым алгоритмам расчет опирается на экспериментальные данные по координатам характерных точек фазовых диаграмм (из представленных в литературе). С учетом этих данных подбираются параметры выбранной для расчета термодинамической модели, и далее просчитывается полностью вся линия или поверхность ликвидус исследуемой системы.

Рассмотрены различные стронцийсодержащие системы, образующиеся в процессе рафинирования стали.

### **Система Fe–Sr–Si–C–O**

Результаты моделирования фазовых равновесий системы Fe-Si-Sr-O приведены на рис. 1, системы Fe-Si-Sr-O-C - на рис. 2.

Определены составы жидкого металла, в равновесии с которым в качестве продукта раскисления находятся: область I - жидкие оксидные НВ переменного состава (FeO, SrO, SiO<sub>2</sub>); II – SiO<sub>2ТВ</sub>; III – SrO<sub>ТВ</sub>; IV– Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; V –SrSiO<sub>3</sub>, VI – газовая фаза {Sr}, VII – {CO, CO<sub>2</sub>, Sr} с преобладанием {CO}, VIII –{Sr, CO, CO<sub>2</sub>} с преобладанием {Sr}, IX –{CO, CO<sub>2</sub>, Sr} переменного состава. При снижении температуры жидкого металла с 1600 до 1550 °С появляется термодинамическая вероятность образования SrSiO<sub>3</sub>. В исследуемой системе Fe–Sr–Si–C–O (рис. 2) появляется вероятность образования газообразных продуктов. При снижении температуры до 1550 °С становится возможным образование SrO<sub>ТВ</sub> и SrSiO<sub>3ТВ</sub>.

На основании проведенного моделирования определена картина фазовых равновесий при раскислении низкоуглеродистых металлических расплавов силикостронцием. Отмечено, что при значимых концентрациях Sr и Si в металлическом расплаве может быть реализован комплексный механизм раскисления. В качестве основных оксидных фаз при этом в продуктах раскисления вероятно образование жидких оксидных НВ переменного состава. Результаты термодинамического моделирования системы свидетельствуют о возможности и целесообразности рафинирования стали силикостронцием.

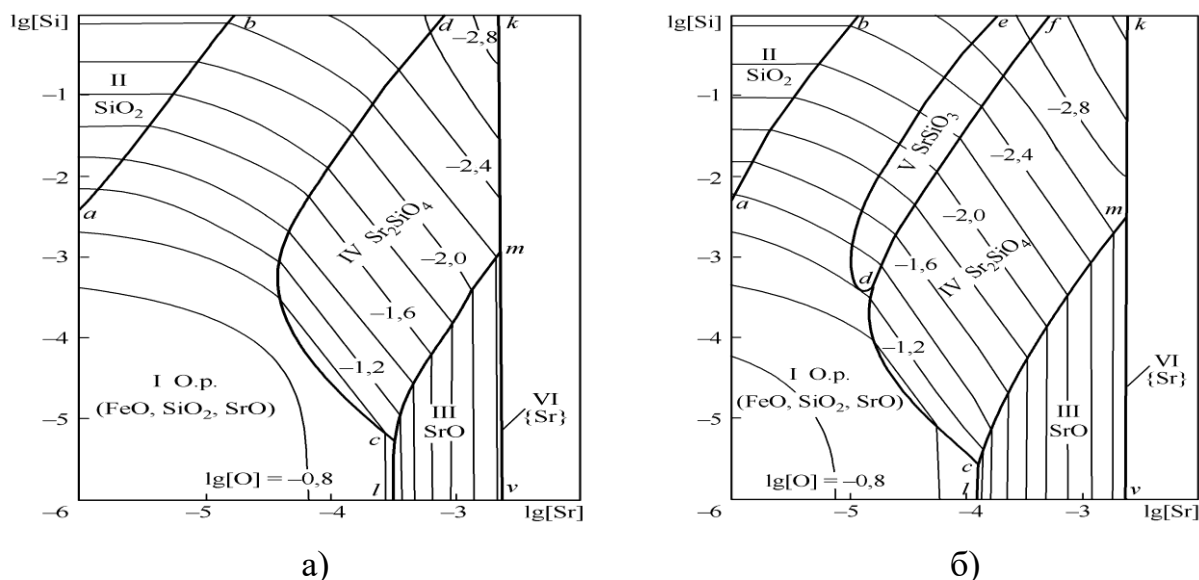


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе Fe – Sr – Si – O  
 $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ : 1600 °C (а) и 1550 °C (б)

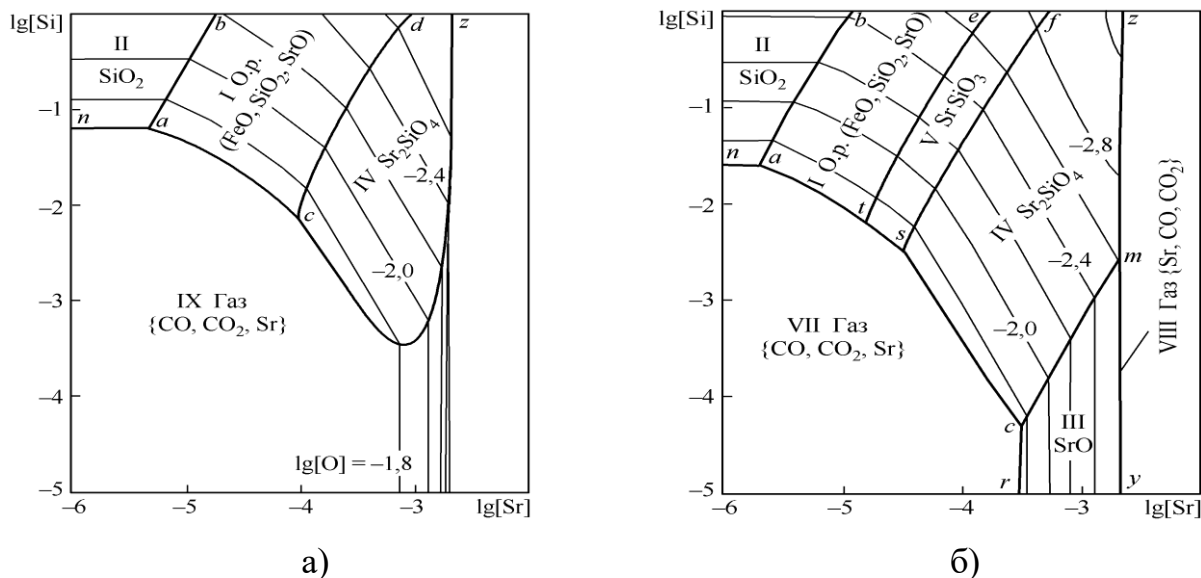


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе Fe – Sr – Si – C – O,  
 $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ , [C] = 0,1 мас. %: 1600 °C (а) и 1550 °C (б)

### Система Fe-Sr-Ca-O-C

Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe-Sr-Ca-O-C при температурах 1550 и 1600 °C.

На рис. 3 приведены изотермические сечения (1600 и 1550°C) ПРКМ системы Fe-Sr-Ca-O. Влияние углерода на фазовые равновесия в системе показано на рис. 4. Для системы Fe-Sr-Ca-O при промышленно значимых концентрациях кальция в стали основными соединениями, образующимися при взаимодействии компонентов, будут частицы  $[\text{SrO}, \text{CaO}(\text{FeO})]_{\text{ТВ.Р}}$ . Влияние углерода проявляется в

возможности образования газовой фазы VI на основе {CO} (рис. 4). Образование газовой фазы в качестве равновесной термодинамически более вероятно по сравнению с образованием жидких НВ.

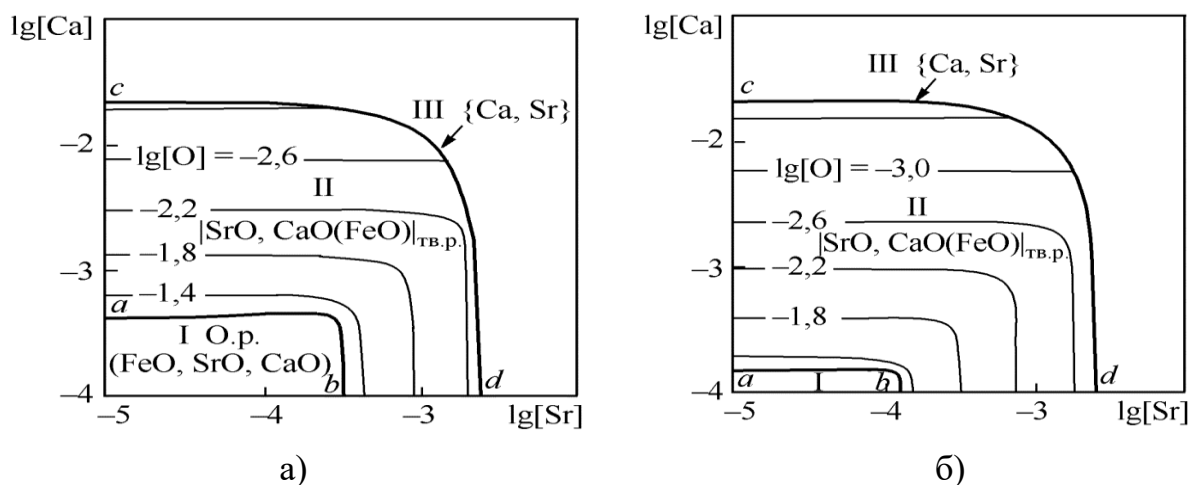


Рис. 3 ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–O,  
 $P_{\text{общ}} = 1$  атм: а)  $t = 1600$  °C; б)  $t = 1550$  °C

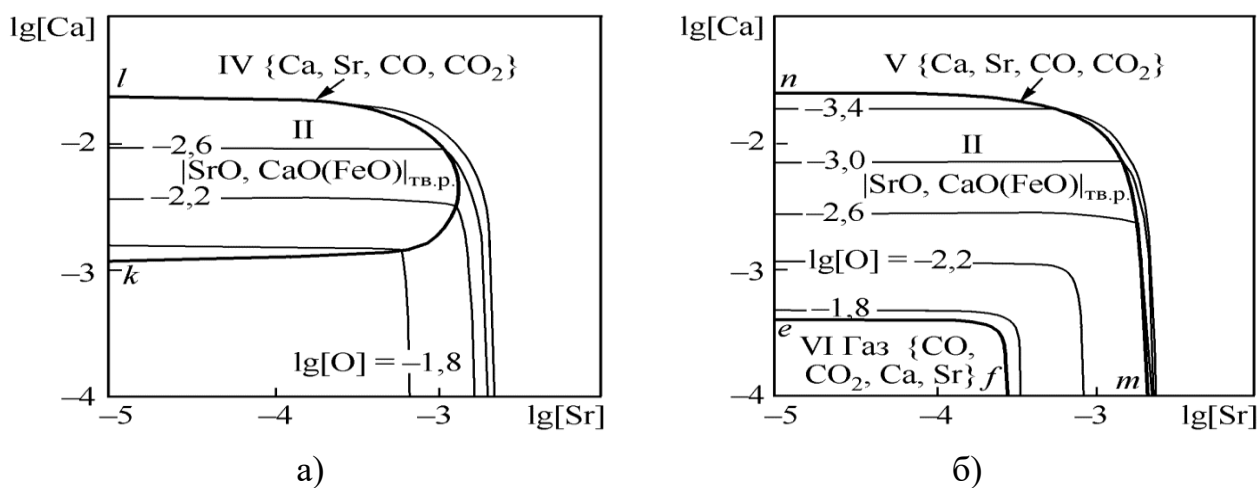


Рис. 4 ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–O–C,  
 $P_{\text{общ}} = 1$  атм, а)  $t = 1600$  °C; б)  $1550$  °C, [C] = 0,1 мас. %

### Система Fe–Al–Sr–O–C

На рис. 5 приведены изотермические сечения ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O. Согласно проведенному расчету в системе наиболее вероятно образование моноалюмината стронция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (область IV) и корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (область III).

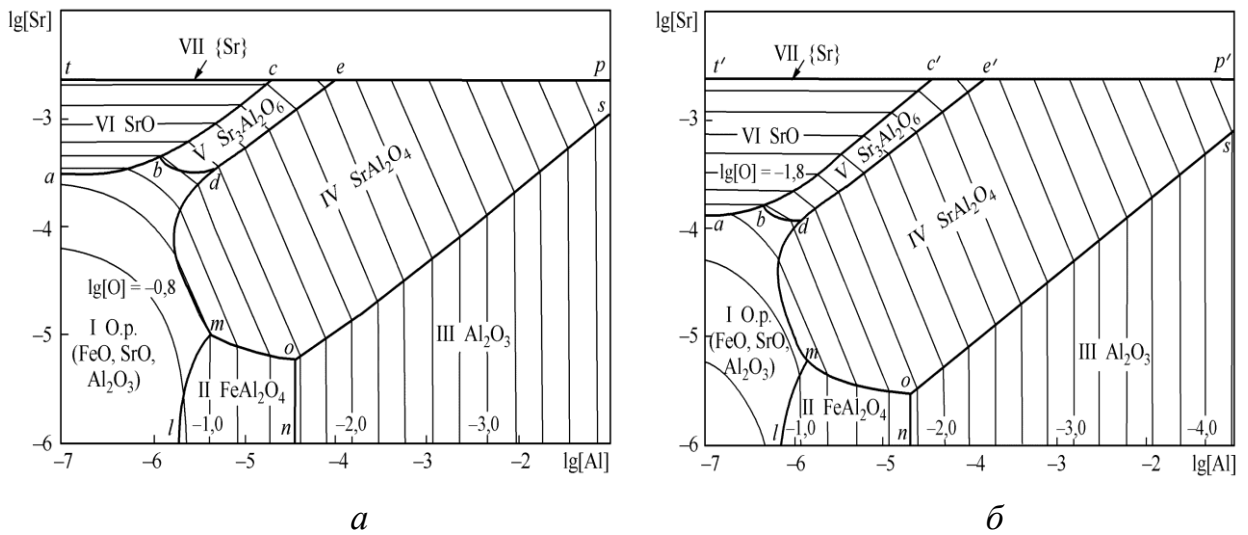


Рис. 5 ПКМ системы Fe–Al–Sr–O при температурах 1600 (а) и 1550 °С (б)

На рис. 6 показано влияние углерода. Помимо областей I – VII, совпадающих по обозначениям с рис. 5, на рис. 6 появляются области равновесия жидкого металла с газовой фазой: в области IX – на основе {CO, CO<sub>2</sub>}; в области X – на основе {Sr}, в области VIII с газовой фазой переменного состава (соотношение {Sr}/{CO} меняется от IX к X); Из сравнения рис. 5 и 6 видно, что в присутствии углерода образование жидких НВ наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При промышленно значимых концентрациях алюминия в 0,05 % (lg [Al] = –1,3) вероятна реализация комплексного раскисления алюминием и стронцием.

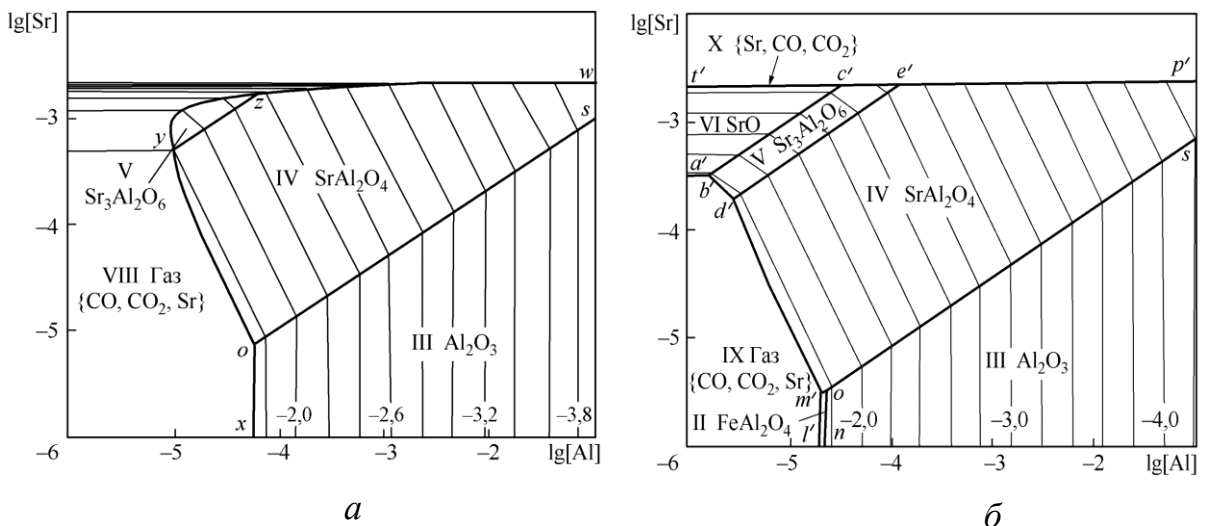


Рис. 6 ПКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при [C] = 0,1 и температуре 1600 °С и 1550 °С (а – б)

## Сравнительный анализ раскислительной способности ЩЗМ в присутствии алюминия

Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий и изокислородных сечений в системах Fe–Ca–Al–O, Fe–Sr–Al–O и Fe–Ba–Al–O для температуры 1600°C, а также дальнейшее сравнение раскислительной способности магния, кальция, стронция и бария в жидком металле в присутствии алюминия.

На основании данных термодинамического моделирования построены кривые раскислительной способности ЩЗМ при фиксированной концентрации алюминия  $[Al] = 0,01$  мас. % (рис. 7).

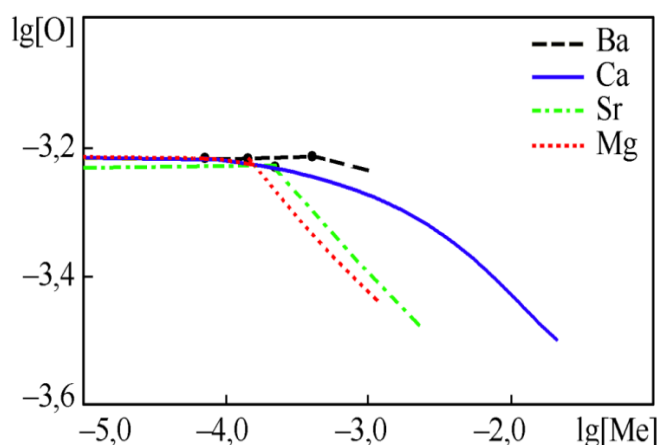


Рис. 7 Кривые раскислительной способности  $[Me]$  – ЩЗМ в присутствии алюминия при 1600 °С для  $[Al] = 0,01$  мас. %

Согласно рис. 7 максимальной раскислительной способностью при концентрациях, близких к предельной, в ряду ЩЗМ обладает кальций. Это можно объяснить достаточно большой растворимостью Ca в жидком железе. Однако при фиксированной концентрации  $[ЩЗМ]_{Fe} = 0,001$  мас. %, раскислительная способность элементов снижается в ряду  $Mg \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$ . О большей раскислительной способности стронция по отношению к кальцию свидетельствуют экспериментальные данные. Результаты термодинамических исследований показывают, что при заданных условиях раскисление стали ЩЗМ в присутствии алюминия позволяет избежать образования неблагоприятных включений  $Al_2O_3$ .

Совместное использование кальция и стронция усилит эффект от применения ЩЗМ, так как присутствие стронция и бария позволяет кальцию расходоваться не только на образование оксидных включений, но и растворяться в металле, что способствует пролонгации рафинирующего эффекта до стадий, приближенных к кристаллизации металла.

**В четвертой главе** диссертации приведены результаты экспериментальных исследований, процессов раскисления и модифицирования стали стронций содержащими сплавами. Изучалось как воздействие на сталь бинарных сплавов с ЩЗМ (Si-Ca, Si-Sr и Si-Ba) так и комплексных сплавов.

В печи Таммана проведены эксперименты, в которых в сопоставимых условиях в жидкую сталь вводили силикокальций, силикостронций и силикобарий.

Анализ микроструктуры металла показал, что наиболее мелкодисперсная структура металла и минимальная загрязненность НВ получается после обработки стали сплавом Si-Sr. Кроме того, анализ микроструктуры модифицированной стали показал, что использование Si-Ba и Si-Sr позволяет исключить выделение ферритной фазы в виде больших иглообразных включений (Видманштеттовой структуры). При помощи программно-аппаратного комплекса Thixomet проводили анализ размерного распределения частиц НВ. Показано, что наибольшая доля крупных НВ ( $S$  - более  $80 \text{ мкм}^2$ ) в стали, обработанной Si-Ca – 23 %. В металле, обработанном Si-Sr и Si-Ba, доля крупных НВ составляет 14,5 % и 17,9 % соответственно. Модифицирование стали Si-Ca приводит к формированию однотипных оксидных НВ в сульфидной оболочке. Эксперименты в печи Таммана показали, что в отличие от Si-Ca обработка стали сплавами Si-Sr и Si-Ba сопровождается формированием более мелких оксисульфидных НВ и получением более однородной (Si-Ba и Si-Sr) и измельченной (Si-Sr) структуры металла.

В ходе крупнолабораторных экспериментов подтвердились тенденции, наметившиеся при работе в печи Таммана. В индукционной лабораторной печи GWJ-0.1-100-1 проведена серия опытных плавов с целью определения эффективности обработки стали 09Г2С комплексными сплавами серии INSTEEL<sup>®</sup> с предварительным раскислением металла алюминием (0,45 % от массы обрабатываемого металла).

Состав модификаторов приведен в таблице 1.

Выбор расхода модификатора осуществляли для обеспечения одинакового количества щелочноземельных металлов на единицу обрабатываемого расплава. От залитых образцов вырезали пробы для проведения металлографического анализа. Образцы вырезались от места подвода питателя.

Таблица 1. Химический состав и расход модификаторов (мас.%).

| Модификатор               | Al   | Si   | Ca   | Ba   | Sr   | Fe   | Расход $\Sigma$ ЩЗМ,<br>% от массы металла |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|--|
| Si-Ca (СК30)              | 2,00 | 67,7 | 29,4 | -    | -    | ост. | 0,088                                      |
| Si-Ca-Ba (INSTEEL®1.3)    | 1,01 | 49,2 | 7,06 | 15,8 | -    | ост. | 0,088                                      |
| Si-Ca-Ba-Sr (INSTEEL®9.4) | 1,56 | 57,3 | 18,7 | 12,8 | 13,1 | ост. | 0,089                                      |

Анализ результатов показал, что при обработке расплава комплексными сплавами с ЩЗМ количество НВ снижалось по мере усложнения состава 525→418→290 шт/мкм<sup>2</sup> для Si-Ca, Si-Ca-Ba и Si-Ca-Ba-Sr соответственно. Оценка распределения НВ по крупности для металла, обработанного сплавами с ЩЗМ, показала, что при обработке сплавами Si-Ca-Ba и Si-Ca-Ba-Sr средняя площадь НВ составила 4,36 и 9,39 мкм<sup>2</sup> соответственно, в то время как для металла, обработанного Si-Ca, эта величина составила - 20 мкм<sup>2</sup>. Применение комплексных сплавов позволяет уменьшить как количество, так и размер НВ по сравнению с Si-Ca, измельчить зерно и снизить структурную неоднородность.

Для составов модификаторов, выбранных и опробованных в крупнолабораторных экспериментах были проведены промышленные испытания в условиях АО «Уральская Сталь».

**В пятой главе** представлены результаты промышленных испытаний микрокристаллических комплексных сплавов с ЩЗМ при выплавке трубной стали в условиях АО «Уральская Сталь». В электросталеплавильном цехе АО «Уральская Сталь» проведены опытные плавки, на которых при внепечной обработке стали 17Г1С-У применяли порошковую проволоку с силикокальцием СК40 (базовый вариант) и комплексные сплавы Si-Ca-Ba и Si-Ca-Sr-Ba с микрокристаллической структурой производства ООО НПП Технология (г. Челябинск). Микрокристаллическая структура в них получается благодаря применению запатентованной технологии разлива сплава, обеспечивающей высокую скорость кристаллизации, что способствует повышению плотности модификатора, измельчению структуры и более равномерному распределению активных элементов.

Состав опытных сплавов, мас. %:

- Si-Ca-Ba - INSTEEL® 1.5 - Si-35-40; Ca-28-32; Ba-20-25, Fe – ост.

- Si-Ca-Sr-Ba - INSTEEL® 9.4 - Si-48-51; Ca-18-22; Ba-10-15; Sr-10-15; Fe – ост.



Опытные плавки проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями по схеме дуговая сталеплавильная печь (ДСП) – установка «ковш-печь» (УКП) – установка вакуумирования стали (УВС) – машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Обработку стали на сравнительных и опытных плавках проводили по следующему технологическому режиму:

- в ходе обработки на УКП вводили алюминиевую проволоку, через 3-5 мин усреднительной продувки вводили порошковую проволоку (ПП) с силикокальцием СК40 и передавали на УВС;

- в ходе обработки на УВС вводили алюминиевую проволоку, через 2-3 мин усреднительной продувки на сравнительных плавках вводили ПП с силикокальцием СК40, на опытных - ПП с INSTEEL®.

Разливку стали проводили по стандартной технологии при регламентируемых параметрах температурно-скоростного режима.

Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778-70 (метод Ш6). Микроспектральный анализ и оценку морфологии НВ в листовом прокате осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV в комплекте с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 при увеличении x200 (количество оцененных полей зрения на образце 30 шт.). Результаты исследования образцов металлопроката из опытных и сравнительных плавков на загрязненность стали НВ и коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Загрязнённость стали 17Г1С-У неметаллическими включениями

| Сплав        | НВ по ГОСТ 1778-70    |        |                        |        |                                  |        | Средний балл КАНВ, шт/мм <sup>2</sup> |        |
|--------------|-----------------------|--------|------------------------|--------|----------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|
|              | Оксиды точечные, балл |        | Силикаты хрупкие, балл |        | Силикаты недеформирующиеся, балл |        |                                       |        |
|              | макс.                 | средн. | макс.                  | средн. | макс.                            | средн. | КАНВ 1                                | КАНВ 2 |
| СК40         | 1,0                   | 0,75   | 4,5                    | 1,3    | 4,5                              | 2,30   | 1,78                                  | 1,88   |
| INSTEEL® 1.5 | 0,50                  | 0,50   | 2,0                    | 0,40   | 3,5                              | 1,50   | 1,51                                  | 0,62   |
| INSTEEL® 9.4 | 1,0                   | 0,53   | 3,0                    | 0,77   | 4,0                              | 1,33   | 1,15                                  | 0,70   |

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение, как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по всем видам НВ.

Для иллюстрации влияния опытных сплавов на морфологию и химический состав НВ на рис. 8 приведен внешний вид характерных включений, а в таблице 3

результаты микроспектрального анализа. Сравнительный анализ состава НВ (табл. 3) дает основание заключить, что обработка стали сплавами INSTEEL® приводит к снижению содержания кислорода в НВ, что свидетельствует о более глубоком раскислении металла.

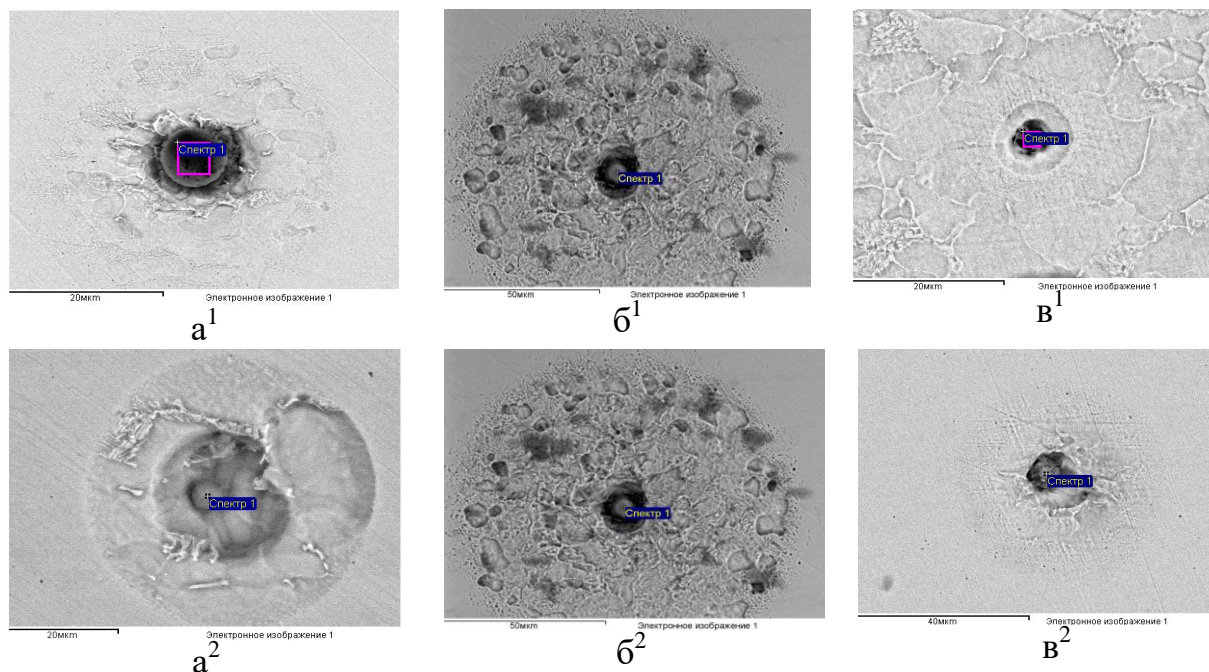


Рис. 8. Характерный вид НВ в исследуемых сталях, х200:  
 $a^{1,2}$  – CK40;  $b^{1,2}$  – INSTEEL® 1.5;  $b^{1,2}$  – INSTEEL® 9.4 (составы спектров - табл. 3)

Таблица 3 – Состав НВ, изображенных на рис. 8

| Элемент | НВ <sup>1</sup> |              |              | НВ <sup>2</sup> |              |              |
|---------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|
|         | CK40            | INSTEEL® 1.5 | INSTEEL® 9.4 | CK40            | INSTEEL® 1.5 | INSTEEL® 9.4 |
| O       | 40,42           | 34,75        | 28,09        | 23,83           | 9,94         | 13,09        |
| Mg      | 2,05            | 8,13         | 3,16         | 3,83            | -            | 1,38         |
| Al      | 24,42           | 32,59        | 28,69        | 16,0            | 0,47         | 9,31         |
| S       | -               | -            | 11,18        | 12,75           | 35,96        | 27,99        |
| Ca      | 31,17           | 20,51        | 8,04         | 12,52           | 36,73        | 28,98        |
| Mn      | -               | -            | 1,63         | -               | 7,55         | 10,07        |
| Fe      | 1,94            | 3,08         | 19,21        | 31,08           | 9,34         | 9,19         |
| Итого   | 100             | 100          | 100          | 100             | 100          | 100          |

Наряду с этим подтверждается более активное участие Ba и Sr в десульфурации металла. При использовании комплексных сплавов помимо снижения концентрации кислорода в НВ обнаруживаются соединения с серой в большем количестве, чем в металле, обработанном CK40.

Таким образом, применение комплексных сплавов обеспечивает:

- глубокое раскисление металла и повышение степени усвоения кальция;
- повышение степени десульфурации металла;

- снижение загрязненности стали оксидными НВ, как по максимальному баллу, так и по средней величине;
- снижение содержания в стали КАНВ и изменение их морфологии в сторону образования благоприятных, с точки зрения повышения коррозионной стойкости стали, оксисульфидных включений.

Дополнительно изучили изменение крупности НВ в металле до и после модифицирования. Объемную долю включений определяли при помощи программы анализатора изображений Thixomet Pro на 12 полях зрения, при увеличении  $\times 100$ . Результаты исследования приведены в таблице 4. Размер неметаллических включений после обработки стали силикокальцием практически не изменяется, тогда как комплексные сплавы позволяют снизить размер НВ практически в 3 раза, а среднюю площадь в 5-8 раз.

Таблица 4 Размер НВ в стали до ( $d_1; S_1$ ) и после ( $d_2; S_2$ ) модифицирования

| Сплав       | $d_1$ , мкм | $S_1$ , мкм <sup>2</sup> | $d_2$ , мкм | $S_2$ , мкм <sup>2</sup> |
|-------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|
| СК40        | 21,12       | 432,90                   | 23,23       | 514,35                   |
| INSTEEL®1.5 | 17,56       | 306,97                   | 6,87        | 37,97                    |
| INSTEEL®9.4 | 20,00       | 252,70                   | 8,05        | 56,91                    |

Исследование скорости коррозии в агрессивной среде проводили по методике РосНИТИ. Образцы для испытания готовили по ГОСТ 2789-73.

В основу методики положен гравиметрический метод определения скорости коррозии по ГОСТ 9.908-85, сущность которого заключается в определении потери массы образца, отнесенной к единице поверхности за время его пребывания в агрессивной среде (5% р-р HCl в воде, насыщенной CO<sub>2</sub>, T-23 °C, конечное значение pH менее 4,5, продолжительность – 96 часов, взвешивание образцов с точностью 0,0001 г). При использовании INSTEEL®1.5 и INSTEEL®9.4 скорость коррозии снизилась на 25,6 и 17,9 % соответственно.

Металлографическое исследование стали проводили на оптическом микроскопе Axio Observer D1.m, с программно-аппаратным комплексом Thixomet Pro. Оценка размеров первичных зерен проводилась методом случайных секущих в зоне столбчатых кристаллов. В макроструктуре образцов имеется две зоны – столбчатых кристаллов у поверхности слитков и равноосных зерен в центре. В микроструктуре всех образцов имеются выделения крупных ферритных зерен (8-9 балла по ГОСТ 5639) по границам первичных аустенитных зерен (рис. 9).

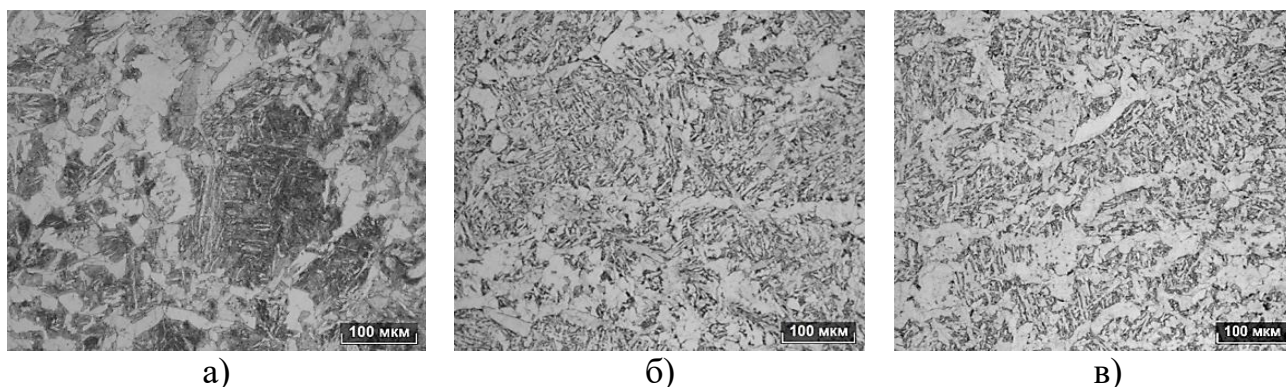


Рис. 9 Микроструктура стали 17Г1С-У, обработанной сплавами с ЩЗМх200:  
*а* – CK40; *б* – INSTEEL® 1.5; *в* – INSTEEL® 9.4

Анализ микроструктуры стали показывает преимущества металла, обработанного комплексными сплавами. При этом наиболее эффективен сплав INSTEEL®9.4 (Fe-Si-Ca-Ba-Sr), позволяющий получить однородную и более измельченную структуру металла. Размер первичного зерна при использовании INSTEEL®9.4 уменьшился на 40 % по сравнению с CK40.

Испытание образцов на ударную вязкость при низких температурах проводили по ГОСТ 9454-74. Результаты исследования влияния ЩЗМ на ударную вязкость приведены в таблице 5.

Таблица 5 Влияние сплавов с ЩЗМ на ударную вязкость стали 17Г1С-У

| Сплав        | KCV <sup>-5</sup> , кДж/м <sup>2</sup> | KCV <sup>-40</sup> , кДж/м <sup>2</sup> | KCV <sup>-60</sup> , кДж/м <sup>2</sup> |
|--------------|--|---|---|
| CK40         | 234,1                                  | 240,0                                   | 103,0                                   |
| INSTEEL® 1.5 | 168,9                                  | 194,7                                   | 130,1                                   |
| INSTEEL® 9.4 | 245,3                                  | 243,5                                   | 129,3                                   |

Из данных, представленных в таблице 5, следует, что ударная вязкость стали KCV<sup>-60</sup> при обработке INSTEEL® на 25 %. Ударная вязкость металла при -5 и -40°C после обработки INSTEEL® 9.4, также выше, чем для стандартного металла.

### Общие выводы по результатам работы

1. Обработка конструкционной стали сплавами с ЩЗМ – экономичный способ снижения микронеоднородности металлического расплава, за счет его перемешивания газообразными Sr и Ca. Эффективность опытных сплавов связана с формированием более равновесного состояния системы, большой поверхностью контакта жидкой стали с газообразным Sr, оказывающей на металл интенсивное рафинирующее и модифицирующее воздействие.
2. Проявления рафинирующей способности ЩЗМ предложено классифицировать как физическую (электронную) и химическую активность. Первая показывает готовность элемента вступить в химическую реакцию, вторая – термодинамическую

устойчивость образующихся оксидов. Параметром физической активности является потенциал ионизации атома, химической – теплота образования оксида. Заключено, что комплексные сплавы, содержащие элементы с максимальной физической и химической активностью, могут быть наиболее эффективными раскислителями и модификаторами стали.

3. Термодинамический анализ стронцийсодержащих систем с применением особой методики построения диаграмм состояния, позволяющей связать равновесные составы жидкого металла с образующимися неметаллическими фазами показал, что при использовании комплексных сплавов со Sr может реализовываться комплексный механизм раскисления. Становится возможным снижение равновесной концентраций кислорода в жидкой стали до 0,001 мас. % [O], что говорит о высоких раскислительных свойствах сплавов с ЩЗМ.

4. При крайне малой растворимости ЩЗМ в жидком железе и их высокой химической активности можно полагать, что в процессе раскисления стали они участвуют не только в виде разбавленных растворов в железе, но и в газообразном (Ca, Sr) и жидком (Ba) состоянии. Следовательно, при оценке раскислительной способности Ca и Sr нужно принимать во внимание реакции раскисления, проходящие как в разбавленных растворах, так и на границе жидкий металл – активный элемент.

5. Показано, что замена силикокальция СК40 стронцийсодержащими комплексными сплавами при внепечной обработке трубной стали приводит к измельчению зеренной структуры литого металла и существенному снижению, как количества, так и размера НВ. Ударная вязкость  $KCV^{-60}$  увеличена на 25%, скорость коррозии в агрессивной среде снижена на 20 %. Снижение загрязненности металла НВ можно объяснить относительно большой положительной энтальпией образования растворов Sr-Fe и Ba-Fe, высокой поверхностной активностью этих металлов, что приводит к их эффективному взаимодействию с примесями и быстрому удалению из металла продуктов реакции.

6. Показано, что брикетирование шихты при выплавке комплексных сплавов углетермическим методом снижает температуру восстановления металлов и энергоемкость технологического процесса. Замена извести известняком в брикетах обеспечивает возможность использования дешевых связующих на водной основе и снизить стоимость шихты.

**Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Бакин, И.В. Восстановление бария и стронция из сульфатов углеродом чугуна/ И.В. Бакин, Г.Г. Михайлов, И.В. Рябчиков// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2018. Т. 18, № 2. С. 14–20.
2. Белов, Б.Ф. Анализ структурно-химического состояния элементов II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева/ Б.Ф. Белов, А.Я. Бабанин, И.В. Бакин, И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин и др., всего 6 авторов// Сталь, 2018. № 11. С. 14-17.
3. Рябчиков, И.В. Модифицирование и микролегирование стали комплексными сплавами с химически активными элементами – эффективный метод повышения качества металлопродукции/ И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, В.Г. Мизин, В.А. Голубцов// Сталь, 2018. № 12. С. 18-21.
4. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидной системе FeO-SrO-SiO<sub>2</sub>/ О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, И.В. Бакин// Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. 2019. Т. 19. № 4. С. 10-18.
5. Голубцов, В.А. Оценка эффективности физико-химических методов улучшения качества стали/ В.А. Голубцов, И.В. Бакин, А.А. Токарев, И.В. Рябчиков, Г.Г. Михайлов// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 6. С. 695-705.
6. Бакин, И.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si-Ca, Si-Sr и Si-Ba/ И.В. Бакин, Н.А. Шабурова, И. В. Рябчиков, В.Г. Мизин, Б.Ф. Белов и др. всего 7 авторов// Сталь, 2019. № 8. С. 14-18.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе: диаграмма стабильности фаз в системах Fe-Sr-O и Fe-Mg-Sr-O/ Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, И.В. Бакин// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 12. С. 1366-1372.
8. Самойлова, О.В. Фазовая диаграмма системы FeO-SrO-BaO/ О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, И.В. Бакин// Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. 2020. Т. 20. № 3. С. 5-11.
9. Михайлов, Г.Г. Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe-Sr-Ca-O-C в условиях существования металлического распла-

ва/ Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, И.В. Бакин// Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallurgy. 2020. Т. 20. № 4. С. 5-13.

10. Рябчиков, И.В. О производстве и применении ферросплавов с РЗМ и ЩЗМ для модифицирования и микролегирования стали/ И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, И.В. Бакин, Р.Г. Усманов// Сталь. 2020. № 6. С. 21-25.

11. Белов, Б.Ф. Раскисление стали двойными и многокомпонентными сплавами щелочноземельных металлов/ Б.Ф. Белов, И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, В.Г. Мизин, А.Я. Бабанин// Сталь. 2020. № 7. С. 14-18.

12. Бакин, И.В. Промышленные испытания микрокристаллических комплексных сплавов с ЩЗМ при выплавке трубной стали/ И.В. Бакин, А.Н. Шаповалов, М.С. Кузнецов, Н.А. Шабурова, Р.Г. Усманов и др., всего 9 авторов// Сталь. 2020. № 11. С. 21-25.

13. Голубцов, В.А. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 1. Роль неметаллических включений в формировании качества стали/ В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, А.Я. Дынин, О.Н. Романов и др. всего 6 авторов// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2021. Т. 77. № 3. С. 295-309.

14. Голубцов, В.А. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента/ В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, А.Я. Дынин, О.Н. Романов и др. всего 6 авторов// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2021. Т. 77. № 4. С. 418-431.

15. Рябчиков, И.В. Внепечная обработка комплексными сплавами с ЩЗМ – экономичный способ улучшения качества стали/ И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, В.Г. Мизин, В.В. Новокрещенов, В.А. Голубцов// Сталь. 2021. № 5. С. 11-15.

16. Макровец, Л.А. Фазовые равновесия, реализующиеся при раскислении силикостронцием низкоуглеродистого расплава на основе железа/ Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, И.В. Бакин// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2021, Т. 64, № 6, С. 413-419.

**Статьи, опубликованные в научных журналах и изданиях, индексируемых в базе данных Scopus:**

17. Bakin, I.V. Methods for improving the efficiency of steel modifying/ I.V. Bakin, G.G. Mikhailov, V.A. Golubtsov, I.V. Ryabchikov, L.E. Dresvyankina// Materials Science Forum. 2019. V. 946 MSF. P. 215-222.



18. Bakin, I.V. Experimental study of refining and modification of steel with Si-Ca, Si-Sr, and Si-Ba alloys/ I.V. Bakin, N.A. Shaburova, I.V. Ryabchikov, V.G. Mizin, B.F. Belov and others 7 authors in total// Steel In Translation. 2019. V.49. № 8. P. 543-547.
19. Ryabchikov, I.V. Concerning the Production and Application of Ferroalloys with REM and AEM for Steel Modification and Microalloying/ I.V. Ryabchikov, V.G. Mizin, I.V. Bakin, R.G. Usmanov// Steel in Translation. 2020. V.50. №6, P.402–406.
20. Shapovalov, A.N. The use of complex modifiers to reduce the contamination of steel by corrosion-active non-metallic inclusions/ A.N. Shapovalov, V.A. Golubtsov, I.V. Bakin, I.V. Ryabchikov// Chernye Metally, 2020, №6, P. 4–10.
21. Belov, B.F. Deoxidation of Steel with Double and Multicomponent Alloys of Alkaline-Earth Metals/ B.F. Belov, I.V. Ryabchikov, I.V. Bakin, V.G. Mizin, A.Ya. Babanin// Steel in Translation, 2020, V.50. №7. P. 473–480.
22. Bakin, I.V. Industrial Tests of Microcrystalline Complex Alkaline Earth Metal Alloys when Casting Pipe Steel/ I.V. Bakin, A.N. Shapovalov, M.S. Kuznetsov, N.A. Shaburova, R.G. Usmanov and others 9 authors in total// Steel In Translation. 2020. V.50. № 11. P. 795-800.

**Другие публикации:**

23. Makrovets, L.A. Thermodynamic Assessment of Phase Equilibria in the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System/ L.A. Makrovets, O.V. Samoilova, I.V. Bakin// Defect and Diffusion Forum. 2021. V. 410. P. 725-729.
24. Голубцов, В.А. Роль ЩЗМ в снижении загрязненности стали неметаллическими включениями/ В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, Г.Г. Михайлов// Металлургия Машиностроения. 2018. № 6. С. 14-17.
25. Шаповалов, А. Н. Применение комплексных модификаторов для снижения загрязненности стали коррозионно-активными неметаллическими включениями/ А.Н. Шаповалов, В.А. Голубцов, И.В. Бакин, И.В. Рябчиков// Черные металлы. 2020. №6. С. 4-10.

**Патент:**

26. Дынин, А.Я. Патент RU 2 703 060. Шихта для выплавки силикокальция/ А.Я. Дынин, И.В. Бакин, В.В. Новокрещенов, Р.Г. Усманов, И.В. Рябчиков// Бюллетень № 29, 15.10.2019.