

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ)»

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»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Доктор технических наук, профессор  
Михайлов Геннадий Георгиевич

Челябинск - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Состояние вопроса и задачи исследования.....</b>	<b>12</b>
1.1. Современные способы раскисления и модифицирования стали.....	12
1.2. Модифицирование и микролегирование стали.....	15
1.3. Особенности раскисления и модифицирования стали барием и стронцием.....	19
1.4. Раскисление и модифицирования стали двойными и многокомпонентными сплавами.....	23
1.5. Влияние серы и водорода на коррозионную стойкость стали.....	25
1.6. Способы выплавки и разливки сплавов с ЩЗМ для внепечной обработки стали.....	30
<b>Глава 2 Влияние химического состава комплексного сплава на эффективность его применения.....</b>	<b>34</b>
2.1 Классификация элементов II группы периодической системы Д.И.Менделеева.....	34
2.2 Физические и физико-химические свойства ЩЗМ, их оксидов, сульфидов и гидридов.....	36
2.3 Способы повышения эффективности рафинирования, модифицирования и микролегирования стали .....	44
2.4 Восстановление бария и стронция из сульфатов углеродом.....	45
2.5 О выплавке силикокальция и комплексных сплавов из кусковой и брикетированной шихты.....	50
<b>Глава 3 Термодинамическое моделирование фазовых равновесий стронцийсодержащих систем применительно к процессу раскисления стали.....</b>	<b>56</b>
3.1 Метод исследования.....	56

3.2 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии магния: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Sr–O и Fe–Mg–Sr–O.....	57
3.3 Термодинамические равновесия в системе SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
3.4. Термодинамические равновесия в системе FeO–SiO <sub>2</sub> –SrO.....	65
3.5 Термодинамические равновесия в системе FeO–SrO–BaO.....	69
3.6 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–O–C.....	72
3.7 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии кремния: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Si–Sr–O и Fe–Si–Sr–O–C.....	78
3.8 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии кальция: диаграммы состояния стабильности фаз в системе Fe–Ca–Sr–O–C.....	81
3.9 Сравнительный анализ раскислительной способности щелочноземельных металлов в присутствии алюминия.....	86
<b>Глава 4. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba.....</b>	<b>93</b>
4.1 Опыты в печи Таммана.....	93
4.2 Опыты в индукционной печи.....	101
<b>Глава 5. Внепечная обработка стали комплексными сплавами с щелочноземельными металлами – экономичный способ получения высококачественной металлопродукции.....</b>	<b>106</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>122</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>126</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>151</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Общая характеристика работы и ее актуальность

Одной из важнейших проблем в области естественных и технических наук является создание научных основ для разработки и совершенствования технологий получения качественных сталей. Изготовление и применение новой техники, оборудования и технологических комплексов предъявляет повышенные требования к качеству металла. Материалы должны работать в условиях повышенного давления, жестких температурных режимов и агрессивных сред. Для достижения уверенно-высокого качества стали применяется широкий спектр физических и физико-химических методов обработки расплава. Выбор метода зачастую определяется технологическими возможностями конкретного производителя металлопродукции.

В настоящее время практически все конструкционные стали подвергаются внепечной обработке. Одним из наиболее важных вопросов внепечной обработки стали, требующих дальнейшего изучения, является оптимизация процессов, связанных с рафинированием и модифицированием жидкого металла. При этом стабильность, эффективность и экономичность получения стали ответственного назначения зависит, прежде всего, от качественного уровня используемых материалов. Дальнейшее развитие методов обработки стали вне печи сдерживается из-за отсутствия широкого спектра высокоэффективных и относительно дешевых комплексных сплавов, позволяющих целенаправленно управлять физико-химическим состоянием металлического расплава и, соответственно, свойствами металлоизделий [1].

Широко применяемые кальцийсодержащие материалы (Si-Ca, Fe-Ca, Al-Ca) имеют, как правило, высокий уровень окисленности и гидратируемости. При обработке ими жидкого металла, предварительно раскисленного алюминием, концентрация кальция в расплаве снижается

вследствие его испарения и вторичного окисления. При этом активизируются процессы образования тугоплавких алюминатов кальция и строчек глинозема. Решение проблемы улучшения качества стали, снижения содержания в ней высокоглиноземистых неметаллических включений (НВ) целесообразно искать в сфере производства и применения комплексных сплавов, содержащих наряду с кальцием стронций и барий [2].

Данные, полученные при изучении термодинамических свойств расплавов оксидных систем и моделировании фазовых равновесий, реализующихся при рафинировании стали комплексными сплавами, содержащими стронций, позволяют прогнозировать состав и свойства НВ, а, следовательно, влиять на качество металла. В настоящее время в научной литературе сведения о диаграммах состояния стронцийсодержащих оксидных систем отсутствуют. С практической точки зрения представляет значительный интерес изучить влияние стронцийсодержащих комплексных сплавов на свойства стали, а также изучить возможность их производства перспективным углетермическим методом. Повышение качества металлопродукции за счет оптимизации составов сплавов со стронцием и разработки эффективных способов их получения и применения **определяет актуальность данной работы.**

**Цель работы:** повышение качества металлоизделий за счет рационального применения стронцийсодержащих комплексных сплавов в качестве раскислителей и модификаторов 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 неметаллических включений.

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. На основании термодинамических расчетов с использованием теории субрегулярных ионных растворов впервые построены диаграммы состояния двойных ( $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-SrO}$ ,  $\text{SrO-BaO}$ ,  $\text{SrO-SiO}_2$ ) и тройных ( $\text{FeO-SrO-BaO}$ ,  $\text{FeO-SrO-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-SrO-Al}_2\text{O}_3$ ) систем.

2. Впервые рассчитаны изотермы растворимости кислорода в расплавах исследуемых систем:  $\text{Fe-Sr-O}$ ;  $\text{Fe-Mg-Sr-O}$ ;  $\text{Fe-Sr-Al-O}$ ;  $\text{Fe-Sr-Ba-O}$ ;  $\text{Fe-Sr-Al-O-C}$ ;  $\text{Fe-Sr-Si-O-C}$ ;  $\text{Fe-Sr-Ca-O-C}$ ;  $\text{Fe-Sr-Ba-O-C}$ ;  $\text{Fe-Sr-Ca-Al-O-C}$ .

3. На основании термодинамических расчетов впервые получены данные, для прогнозирования состава и морфологии неметаллических включений, образующихся в процессе раскисления и модифицирования стали стронцийсодержащими сплавами. Показана возможность раскисления металла газообразным кальцием и стронцием.

4. Экспериментально показано, что в отличие от силикокальция обработка стали сплавами  $\text{Sr-Si}$  и  $\text{Ba-Si}$  сопровождается формированием в нем более мелких комплексных оксисульфидных НВ, получением более однородной ( $\text{Si-Ba}$ ) и измельченной ( $\text{Si-Sr}$ ) 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 бария и стронция из сульфатов углеродом, позволяющие повысить их извлечение в сплав.

6. Промышленными испытаниями показана более высокая эффективность комплексных модификаторов в сравнении с силикокальцием СК40. Обработка стали комплексными сплавами с обеспечивает снижение уровня загрязненности стали по всем видам НВ, уменьшение средних размеров НВ более чем в 2,5 раза, оптимизацию их морфологии, получение более однородной и мелкозернистой структуры металла, повышение хладо- и коррозионной стойкости образцов в агрессивной среде.

### **Практическая значимость работы**

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Fe-Ca-Sr-O-C и Fe-Si-Sr-O-C позволяет определять агрегатное состояние реагентов и продуктов химических реакций при температурах внепечной обработки стали, прогнозировать состав и свойства неметаллических включений и газообразных продуктов, образующихся при раскислении и модифицировании металла комплексными стронцийсодержащими сплавами.

Разработаны рациональные составы сплавов с ЩЗМ, позволяющие 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 результатов диссертации АО «Уральская сталь» и 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 позволяющая провести расчет координат поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM); 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:**

Диаграммы растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) 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 комплексных сплавов со стронцием в условиях реального производства.

**В первой главе** рассмотрены современные взгляды на процессы рафинирования и модифицирования стали. Проведен критический анализ существующей технологии рафинирования и модифицирования стали с применением феррокальция (ФК) и силикокальция (СК).

Рассмотрен и проанализирован промышленный и экспериментальный опыт применения комплексных модификаторов, содержащих наряду с кальцием Ba и/или Sr. Отмечена ограниченность и противоречивость публикаций о влиянии сплавов с барием и стронцием на рафинирование и модифицирование стали. 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. Подробно рассмотрены физико-химические свойства ЩЗМ, сплавы которых находят применение при внепечной обработке стали.

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

**В четвертой главе** диссертации приведены результаты экспериментальных исследований, процессов раскисления и модифицирования стали как двойными, так и многокомпонентными, сплавами с ЩЗМ. Полученные результаты позволяют говорить о большей эффективности комплексных сплавов по сравнению с бинарными.

**В пятой главе** представлены результаты промышленных испытаний микрокристаллических комплексных сплавов с ЩЗМ при выплавке трубной стали в условиях АО «Уральская Сталь».

Экспериментальная часть работы выполнена в ООО НПП Технология, на АО «Уральская Сталь» и на кафедре материаловедения и физикохимии материалов ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

**Достоверность** полученных результатов, 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 производстве трубной стали 17Г1СУ.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы были доложены на конференциях:

1. X Научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ, 8 – 10.02.2018г., Челябинск, 2018;
2. XII-я международная научно-практическая конференция, посвященная российскому станкостроению. «Литейное производство сегодня и завтра» 12-14.09.2018 г. Санкт Петербург. 2018;
3. Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии», 1-4.10.2018 г. Челябинск, 2018;
4. XV Международный конгресс сталеплавателей. 15-19.10.2018г. Тула 2018;
5. IV-я научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы» 29.10 – 02.11.2018г. Екатеринбург 2018;
6. XVIII международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали - 2019», 24-27.09.2019. Первоуральск, 2019;
7. Физико-химические основы металлургических процессов. Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина. 25-28.11.2019 г. Москва 2019;
8. XVI Международный конгресс сталеплавателей. 25-27.05.2021 г. Екатеринбург 2021.

#### **Личный вклад соискателя.**

Автором непосредственно лично получены основные результаты диссертационной работы. При непосредственном участии автора проведены расчеты фазовых 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.** Полнота изложения материалов диссертации отражена в 26 публикациях, из них 16 - в перечне отечественных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 7 работ в изданиях, индексируемых в наукометрической базе данных Scopus и 1 патент РФ. Материалы диссертации полно представлены в опубликованных работах.

**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.

## **Глава 1. Состояние вопроса и задачи исследования**

### **1.1 Современные способы раскисления и модифицирования стали**

При получении высококачественной стали существенная роль отводится выбору рафинирующих и модифицирующих материалов, применяемых в ходе внепечной обработки расплава. В практике сталеплавильного производства широко применяется технология, при которой сталь раскисляется алюминием, после чего проводится модифицирование, позволяющее влиять на состав и морфологию НВ, облегчать их удаление и ассимиляцию шлаком. Раскислении стали алюминием позволяет существенно снизить содержание кислорода в расплаве, однако при этом образуются тугоплавкие высокоглиноземистые НВ. Со снижением температуры расплава в ковше растворимость кислорода падает, процесс раскисления и образования НВ продолжается вплоть до завершения процесса кристаллизации. Вторичные продукты раскисления, могут оставаться в затвердевшем металле. Для предотвращения образования наиболее опасных высокоглиноземистых включений необходимо наличие в нем элементов с более высокой раскислительной способностью, чем алюминий. В настоящее время наряду с алюминием для рафинирования металла используют кальцийсодержащие материалы, как в виде сплавов, так и в виде смесей, являющихся наполнителем порошковой проволоки. Применение кальцийсодержащих материалов для окончательного рафинирования и модифицирования стали позволяет влиять на состав и форму НВ, способствовать их удалению из расплава.

Термодинамические свойства расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют значительный интерес для металлургии. Для их определения проведено значительное количество экспериментальных исследований [3-6]. При температурах внепечной обработки (1550-1580 °С) алюминаты кальция могут находиться в жидком виде при соотношении  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 =$

0,8-1,6. Образование жидких алюминатов облегчает их удаление из расплава. НВ в этом случае имеют глобулярную форму и практически не влияют на механические свойства стали. Кроме того, образование легкоплавких включений снижает вероятность зарастания сталеразливочного стакана при разливке стали [7-9].

Однако, практическое достижение оптимального соотношения  $[Ca]/[Al]$  - непростая задача. В разных работах приводятся различные значения этого соотношения. Авторы [10] считают оптимальным соотношение  $[Ca]/[Al]$  более 0,1; [11-14] - 0,20-0,25. В работе [15] предложена формула для расчета оптимальной концентрации  $[Ca]$  в металле при условии, что  $[Al]$  будет в пределах 0,04-0,06 %.

$$\lg[Ca] = (0,701 \cdot \lg[Al] - 0,709) \pm 0,125. \quad 1.1$$

Расчеты показывают, что в этом случае  $[Ca]/[Al] \approx 0,3-0,6$ . Кроме того, для подбора оптимального остаточного содержания кальция необходимо учитывать содержание серы в металле [16].

При обработке расплава широко применяемыми в настоящее время кальцийсодержащими материалами (Si-Ca, Fe-Ca), кальций проявляет склонность к испарению и вторичному окислению, вследствие чего активизируются процессы образования трудноудаляемых тугоплавких алюминатов кальция. Нестабильное усвоение кальция металлом не позволяет обеспечить стабильность оптимального отношения  $[Ca]/[Al]$ , а, следовательно, получить уверенно высокое качество стали.

Применение комплексных сплавов, содержащих наряду с кальцием стронций, барий позволяет найти решение этой проблемы.

Ряд исследователей утверждает, что применение кальцийсодержащих сплавов создает условия для возникновения особого типа НВ - коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) [17]. Исследования, проведенные в условиях ОАО "Северский трубный завод" показали, что обработка расплава силикокальциевой проволокой, является основным источником происхождения КАНВ.

Следует отметить, что в оценке влияния КАНВ на коррозионную стойкость металлоизделий нет единого мнения. Так в работе [18] оценивали влияние модифицирующей обработки кальцийсодержащими материалами на коррозионную стойкость стали. Металл выплавляли по разным технологиям – углеродистые стали (Ст3, Ст3СП) без обработки кальцием, а трубные стали (20С, 20КТ), рафинировали и модифицировали кальцийсодержащими материалами. Химический состав сталей приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Химический состав исследуемых образцов

Марка стали	Содержание элементов, % масс.										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al
Ст3СП	0,21	0,20	0,63	0,018	0,015	0,05	0,03	0,03	0,040	0,002	--
Ст3	0,19	0,35	0,90	0,020	0,029	0,04	0,04	0,07	0,009	0,010	--
20С	0,18	0,26	0,49	0,009	0,007	0,02	0,09	0,10	--	--	0,04
20КТ	0,16	0,29	0,47	0,006	0,003	0,06	0,15	0,16	--	--	0,01

На образцах определили уровень загрязненности КАНВ и скорость коррозии. Результаты приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Результаты испытаний образцов

	Ст3СП	Ст3	20С	20КТ
КАНВ 1, шт/мм <sup>2</sup>	0,6	0,1	4,83	1,05
КАНВ 2, шт/мм <sup>2</sup>	0	0	0,47	0,38
Содержание S, %	0.015	0.029	0.007	0.003
<i>Коррозионные испытания образцов в растворе трихлорида железа</i>				
Глубина проникновения коррозии, мм	0,19	0,28	0,10	0,09
Коэффициент питтингообразования	32	48	23	17
<i>Коррозионные испытания в условиях байпасной линии Самотлорского месторождения</i>				
Скорость коррозии, мм/год	1,75	7,32	0,59	0,98

Выявить влияния КАНВ на скорость коррозии авторам [18] не удалось. Тем не менее, очевидно, что НВ независимо от их типа оказывают влияние на коррозионную стойкость металлоизделий.

Считается, что важным параметром, позволяющим судить об эффективности модифицирования стали кальцийсодержащими материалами является усвоение кальция. Исследования Г.С.Ершова и Л.А.Позняка [19] показали, что кальций, выделяясь в межкристаллитные зоны на глубину 10-20 нм, способствует уменьшению доли низкоэнергетического межзеренного разрушения и, следовательно, повышению пластичности и хладостойкости сталей.

## **1.2. Модифицирование и микролегирование стали**

Модифицирование - процесс обработки металлического расплава химически активными элементами с переводом всей системы в неустойчивое неравновесное состояние. В результате воздействия на расплав модифицирующих элементов меняется структура сплава, размер и форма микрзерна [20, 21, 25, 26], размер, форма и морфология НВ [22, 23, 26]. Химический состав модифицируемого сплава остается неизменным.

Измельчение структуры металла, при кристаллизации может быть достигнуто созданием концентрационного градиента, тормозящего рост кристаллов [20, 23, 24], и искусственным образованием нанодисперсных труднорастворимых частиц способных выступать в роли зародышевых центров, активизирующих процесс кристаллизации по всему объему расплава [21, 25-31].

Согласно современной классификации выделяют три вида модификаторов. [24].

Модификаторы первого рода можно разделить на:

- не влияющие на поверхностное натяжение на границе расплав – кристалл (а) [23]
- изменяющие поверхностное натяжение на поверхности кристаллизующейся фазы (б) [23, 28].

Поверхностно–активные вещества-модификаторы (а) способны создавать на границе раздела фаз слой, обогащенный элементами

модификатора. Высокая вязкость такого слоя позволяет снизить скорость диффузии атомов к кристаллизующейся поверхности [20, 21, 23, 25, 28, 29, 30].

При использовании модификатора типа (б) снижается величина поверхностного натяжения на поверхности растущего кристалла [23], уменьшается значение переохлаждения, обеспечивающего возникновение зародышей кристаллизующейся фазы [28, 30].

В сталеплавильном производстве в качестве модификаторов второго рода (тип – «б») используют сплавы ЩЗМ.

Эффект модифицирования стали сплавами ЩЗМ проявляется в том числе в изменении структуры металлического расплава. А.А. Дерябин и Е.Ю. Берестов [32] считают, что эффект модифицирования структуры можно объяснить значительной разницей в размерах атомов железа и элемента-модификатора, а также различием их электронного строения.

И. В. Рябчиков и соавторы в работе [35] показали, что значения потенциалов ионизации (ПИ) магния и ЩЗМ уменьшаются в последовательности: Mg, Ca, Sr, Ba. Следовательно, барий имеет наибольшую способность отдавать свои валентные электроны, что может оказывать влияние на его эффективность [32, 35].

В работе [33] показана, зависимость модифицирующего эффекта от растворимости элемента-модификатора в металлическом расплаве. Чем меньше растворимость, тем выше модифицирующий эффект, т.е., например, большая модифицирующая способность бария [34] может быть связана с его крайне малой растворимостью в жидком железе.

В работе [36] И.В. Гаврилин предлагает формулу для оценки влияния растворимости элемента в матрице на эффективность модифицирования:

$$\mu = (E_{\text{мат}} - E_{\text{мод}}) / C_s, \quad 1.2$$

-  $\mu$  - коэффициент модифицирующей активности;



-  $E_{\text{мат}} - E_{\text{мод}}$  - разность энергии ионизации материала матрицы и модификатора:

-  $C_s$  – растворимость элемента модификатора в твердой матрице.

В соответствии с представлениями о внутренней абсорбции в жидкости [39] магний и ЦЗМ ликвируют в разупорядоченные зоны расплава, тормозят процессы формирования и укрупнения кластеров, затрудняют процесс зародышеобразования [20]. С учетом этого, применительно к процессу модифицирования стали И. В. Рябчиков и соавторы [2] предлагают формулу 1.2 записать:

$$\mu = (E_{\text{мат}} - E_{\text{мод}}) / C_{\text{ж}}, \quad 1.3$$

-  $C_{\text{ж}}$  – растворимость модификатора в жидком железе.

Коэффициент  $\mu$  - величина относительная, он позволяет сравнивать эффективность модифицирования стали тем или иным элементом.

Таблица 1.3. Коэффициент модифицирующей способности магния и ЦЗМ в жидком железе [2]

Элемент	$C$ , ат. % при 1600°C [113]	$E_{\text{Fe}} - E_{\text{M}}$ , кДж/моль	$\mu$ , расчет по формуле 1.3
Mg	2,26	131,9	58,36
Ca	$7,82 \cdot 10^{-2}$	585,6	$77,88 \cdot 10^2$
Sr	$1,78 \cdot 10^{-3}$	706,6	$39,70 \cdot 10^4$
Ba	$1,22 \cdot 10^{-4}$	852,4	$69,86 \cdot 10^5$

Из данных табл.1.3 следует, что по модифицирующей способности и стронций и барий превосходят широко применяемый для модифицирования стали кальций. Это обусловлено низкой растворимостью Sr и Ba в жидком железе. В работе [32] приводятся следующие значения относительных показателей модифицирующей способности Mg, Ca, Sr и Ba - 1,33; 1,97; 2,15 и 2,44 соответственно. Применение различных методик для оценки видно модифицирующей способности показывает, что модифицирующая способность магния и ЦЗМ в стали увеличивается в ряду Mg, Ca, Sr, Ba [2, 32].

По данным К.В. Григоровича и соавторов [38] модифицирование колесной стали барийсодержащими сплавами способствует измельчению зеренной структуры и повышению ударной вязкости при сохранении высокой прочности и твердости. Авторы считают, что измельчение структуры металла связано с образованием дисперсных барийсодержащих НВ размером 0,02..0,10 мкм. По данным [11] использование барийсодержащего сплава при модифицировании колесной стали привело к повышению ударной вязкости опытного металла на 15% и снижению брака по УЗК (с 1,8..2,0 до 0,9..1,1%).

В литературе отмечается, что для повышения эффективности модифицирования и микролегирования стали сплавами с ЩЗМ подачу модификаторов целесообразно осуществлять как можно ближе к процессу кристаллизации металла [39-41]. Это позволяет повысить усвоение элементов (табл.1.4.)

Таблица 1.4 Эффективность модифицирования металла в процессе разливки [39].

Место введения добавок	Расход порошковой проволоки, кг/т	Скорость ввода, м/с	Содержание элементов в металле, ppm		Усвоение элементов, %	
			Ca	Se	Ca	Se
В промковш – под струю	1,3..1,4	0,6..0,7	1..2	4..5	9..18	26..33
В промковш – под стопор	1,3..1,4	0,6..0,7	2..3	6..7	18..27	40..47
В кристаллизатор	0,33	0,1..0,2	1..1,5	2..3	28..32	50..75

Для глубокой десульфурации стали наиболее эффективны комплексные сплавы типа Si-Ca-Ba-Sr-PЗМ [42]. Одновременное введение в жидкий металл ЩЗМ и РЗМ приводит к образованию оксисульфидной фазы и интенсивному удалению ее из расплава. При этом достигается более высокий уровень пластичности и вязкости литой стали, чем при отдельных присадках ЩЗМ и РЗМ. Исследование влияния РЗМ и ЩЗМ

на трещиностойкость трубных сталей в широком диапазоне температур показало [43] перспективность этого направления.

### **1.3 Особенности раскисления и модифицирования стали барием и стронцием**

Получение чистой стали значительно облегчается при использовании многокомпонентных сплавов, содержащих комплекс ЩЗМ (Ca, Ba и Sr), а в некоторых случаях и РЗМ. Следует отметить, что научно-технической информации о теоретических и экспериментальных исследованиях поведения бария и стронция в процессе рафинирования и модифицирования стали недостаточно.

Применению бария в качестве раскислителя посвящено несколько исследований. Специалисты ЮУрГУ считают [44], что барий не способен быть эффективным раскислителем из-за низкой растворимости в жидком железе. При этом высокая поверхностная активность бария позволяет рассматривать его как эффективный модификатор. К таким выводам авторы пришли на основании построенных поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для условий раскисления жидкой стали сплавами бария с алюминием и кремнием, а так же анализа состава НВ в опытных образцах, раскисленных барийсодержащими сплавами.

Необходимо отметить, что процессы раскисления термодинамически конкурируют с процессами десульфурации стали. В связи с трудностью определения параметров взаимодействия в растворах Fe–ЩЗМ и низкой растворимостью ЩЗМ в жидком железе И. В. Рябчиков и соавторы [2] предлагают оценивать рафинирующую способность этих элементов по величине  $\Delta G_T$  реакций образования соответствующих соединений. Значения  $\Delta G_T$  для реакций металлов с газообразными кислородом и серой, а также для процессов образования 1%-ных растворов алюминия, кислорода и серы в жидком железе приведены в [45], Дж:



С учетом этих данных процессы раскисления и десульфурации железа могут быть описаны реакциями [2, 45]:



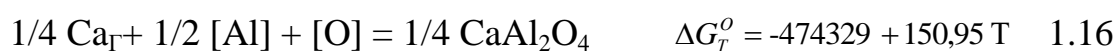
Для реакций 1.8-1.10 близкие значения  $\Delta G_T$  приводит И. С. Куликов [46]. Результаты расчетов показывают, что по раскислительной способности 1 %-ный раствор [Al] уступает не только кальцию, но также стронцию и барию. При температуре 1873К величина  $\Delta G_T$  при раскислении железа ЩЗМ больше, чем алюминием в 1,5-1,9 раза. При обработке стали ЩЗМ возможна также десульфурация металла по реакциям 1.11-1.13. Раскислительная и десульфураторная способность ЩЗМ уменьшается в последовательности Ca, Sr, Ba.

Особенность раскисления железа силикостронцием и силикобарием заключается не только в наиболее благоприятных условиях образования оксидов и сульфидов, но и в быстром их удалении из металлического расплава. Этому способствуют сильные поверхностно-активные свойства бария [47] и значительные положительные отклонения в системах Sr-Fe и

Ba-Fe от идеальных растворов [48]. Эти и другие факторы позволяют осуществить глубокую очистку жидкого железа от газов и НВ [2].

В металлургической практике ЩЗМ применяют в виде сплавов с кремнием. В связи с этим представляет интерес сравнение раскислительной способности ЩЗМ в присутствии кремния. Результаты расчетов показывают [2], что при раскислении железа кремнием и ЩЗМ наиболее вероятно образование соединений типа  $Me_2SiO_4$ , при этом максимальной раскислительной способностью обладает Sr. В случае образования соединений  $MeSiO_3$  минимальной активностью обладает Mg, максимальной - Ca и Sr. Следует отметить, что в расчетах авторов [2] допускается, что в присутствии ЩЗМ, обладающих более высокой раскислительной способностью в сравнении с кремнием, последний полностью расходуется в процессе раскисления. Такое положение не подтверждается практикой, а степень участия кремния в раскислении железа в присутствии ЩЗМ требует дополнительных теоретических исследований и экспериментального обоснования.

Авторы [2] сравнили раскислительную способность ЩЗМ в присутствии алюминия. При обработке сплавами ЩЗМ стали, предварительно обработанной алюминием возможны следующие реакции с образованием глинозема и алюмосиликатов;



При раскислении железа (рис. 1..1) магнием и ЩЗМ в присутствии алюминия (1%-ный раствор) раскислительная способность магния и ЩЗМ уменьшается в ряду Ba, Sr, Ca, Mg.

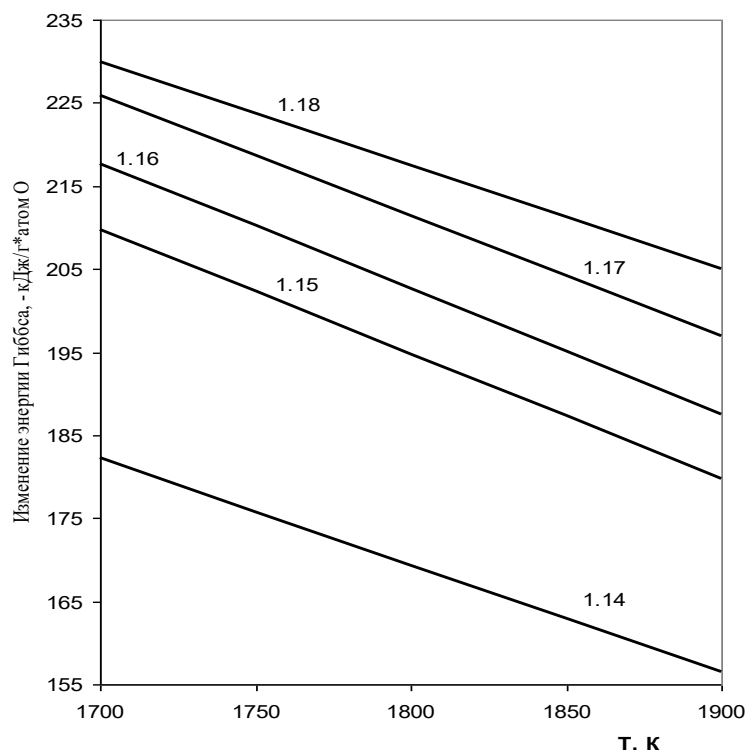


Рис 1.1 Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для совместного раскисления стали алюминием, магнием и ЦЗМ.

Таким образом, процесс раскисления стали Mg и ЦЗМ с позиции термодинамики исследователи описывают по-разному. В работах [18, 46, 49] указывается, что в раскислении участвуют только растворенные в железе Mg и ЦЗМ. В то же время Рябчиков И.В. и соавторы [2] полагают, что, эти элементы могут участвовать в процессе раскисления стали как по границе раздела фаз  $Fe_{ж} - Me_{г}$  (где Me - Mg, Ca, Sr) и  $Fe_{ж} - Ba_{ж}$ , так и в виде разбавленного раствора ЦЗМ в жидком железе.

Аналогичный механизм предлагают авторы [14] для описания процессов десульфурации чугуна порошковой проволокой с гранулированным магнием. В зависимости от технологии ввода магния в расплав, температуры чугуна, размера частиц магния и т.д., количество серы удаленной, газообразным магнием может колебаться в широких пределах и достигать 49 % от общего количества удаленной серы.

Можно предположить, что процессы раскисления стали активными элементами с низкой растворимостью в железе протекают схожим

образом. Следовательно, при расчете раскислительной способности Mg и ЩЗМ нужно учитывать не только реакции раскисления, проходящие в разбавленных растворах, но и взаимодействие растворенного кислорода с жидким или газообразным восстановителем на границе жидкий металл – активный элемент. Без учета этого взаимодействия результаты расчетов раскислительной способности магния и ЩЗМ будут иметь большую погрешность. Для оценки значимости факторов, влияющих на процесс раскисления стали по смешанному механизму необходимы дополнительные экспериментальные и термодинамические исследования.

Авторами [50] проведены экспериментальные исследования эффективности раскисления железа барийсодержащими сплавами на основе кремния и алюминия. Авторы пришли к выводу о высокой раскислительной способности сплавов с барием. НВ в металле представляли собой алюминаты и алюмосиликаты бария и имели сферическую форму. Удаление НВ из железа в случае применения бария происходило быстрее и полнее, чем в случае раскисления расплава алюминием.

#### **1.4 Раскисление и модифицирование стали двойными и многокомпонентными сплавами**

Авторы [51] считают, что использование комплексных модификаторов с кальцием и барием способствует получению мелкокристаллической структуры модифицируемых сплавов. При обработке стали 110Г13Л использовали ферроалюмосиликокальций и ферросиликобарий. Показано, что модифицирование стали кремний-алюминиевыми комплексными сплавами, содержащими кальций и барий, позволяет оказывать модифицирующее влияние на морфологию НВ. При замене ферросилиция и алюминия сплавами Si-Ca-Ba достигнута более высокая чистота по оксидным включениям с более равномерным распределением их в слитке. Также, отмечено значительное уменьшение

количества и размера карбидных включений, и повышение чистоты границ зерен.

Процесс раскисления стали стронцием и его сплавами и механизм формирования оптимального состава НВ [52] изучен недостаточно. В связи с эффективностью применения комплексных сплавов, для раскисления и модифицирования стали [11] особую актуальность приобретает разработка методов оптимизации составов комплексных модификаторов, а также разработка технологий их получения и применения.

В работах [53, 54] исследовали влияние сплавов Si-Ca, Si-Ba и Si-Ca-Sr на механические свойства и загрязненность стали 35Л, выплавленной в индукционной лабораторной печи с кислой футеровкой. Установлено, что количество НВ в металле почти в 1,5 раза меньше, чем при раскислении стали алюминием. Отмечено также, что характерной особенностью стронция и бария является, способность не только глобуляризировать, но и измельчать НВ. В сравнении с силикокальцием применение Si-Ba и Si-Ca-Sr увеличивает ударную вязкость стали на 17 и 24% соответственно. Модифицирующую способность бария и стронция авторы не обсуждают.

На ОАО “Алтайвагон” при отливках для железнодорожного транспорта из стали 20ГФЛ применяли феррокальций и сплавы серии INSTEEL<sup>®</sup> (Fe-Si-Ca-Ba и Fe-Si-Ca-Ba-Sr), производства ООО НПП Технология. Применение сплава Fe-Si-Ca-Ba и замена им феррокальция позволяет повысить ударную вязкость при низких температурах ( $KCV^{-60}$ ) на 50 %, а введение сплава со стронцием - на 64 % [55]. Замена ФК на Fe-Si-Ca-Ba-Sr позволила увеличить содержание кальция в металле на 18,5 %. Таким образом, обработка стали многокомпонентными сплавами, содержащими ЩЗМ, позволяет стабилизировать результаты внепечной обработки металла, глубоко очистить его от газов и НВ, повысить качество металлоизделий.



Удовлетворительного объяснения полученных результатов авторы [55] не приводят. Например, какова роль каждого элемента в получении положительного результата остается невыясненным.

### **1.5 Влияние серы и водорода на коррозионную стойкость стали**

Традиционный подход к решению проблем повышения качества стали состоит в снижении в ней наряду с кислородом и таких примесей, как сера и водород. Негативная роль серы широко известна [56-58]. При кристаллизации металла растворимость серы в нем скачкообразно уменьшается, а затем продолжает плавно снижаться при охлаждении твердого металла. Растворимость серы в  $\gamma$ -Fe при  $1365\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 0,055\%$ , в  $\alpha$ -Fe при  $900\text{ }^{\circ}\text{C} \leq 0,015\%$ , в  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре  $\approx 0,0001\%$  [59]. Кристаллизация и охлаждение металла с повышенным содержанием серы может привести к образованию легкоплавкой эвтектики Fe-FeS ( $T_{\text{пл}} - 985^{\circ}\text{C}$ ), кроме того, на поздних стадиях затвердевания металла сера может взаимодействовать с Mn с выпадением легкоплавких сульфидов марганца по границам зерен. Наличие жидкой фазы по границам зерен в сочетании с усадочными напряжениями, деформациямиковки и прокатки приведет к образованию трещин. Негативное влияние сера оказывает и на ударную вязкость стали при низких температурах. Повышенное содержание серы приводит к резкой анизотропии свойств в готовом металлоизделии. Анизотропия механических характеристик, зависящая от взаимной ориентации сульфидных включений, особенно проявляется на пластических свойствах металла – относительном удлинении, относительном сужении и ударной вязкости. Сульфиды марганца могут стать причиной образования разрывов в металле за счет разницы коэффициентов термического расширения (КТР) и спровоцировать выделение водорода в образующихся микрополостях [60].

В связи с тем, что термодинамическая устойчивость оксидов ЩЗМ выше, чем сульфидов, для обеспечения эффективной десульфурации

металл необходимо качественно раскислить. Влияние сульфидных и окисульфидных НВ на коррозию сталей объясняют активирующим действием продуктов растворения сульфидов и окисульфидов [61, 63].

Кроме того, вблизи НВ локальное растворение металла может происходить под влиянием растягивающих напряжений. В этом случае на границе металл/НВ происходит формирование структурно-химических дефектов, что приводит к повышению скорости ионизации атомов, по сравнению с кристаллической решеткой матрицы [62].

Результаты исследования коррозионностойких аустенитных сталей приведены в работе [62, 64]. Выявлено влияние содержания серы на склонность металла к локальной коррозии.

Известно, что сульфидные НВ присутствуют практически во всех промышленно выплавляемых сталях. Расчеты показывают, что вероятность образования сульфидов в стали уменьшается в ряду  $\text{CaS} \rightarrow \text{SrS} \rightarrow \text{BaS} \rightarrow \text{MgS} \rightarrow \text{MnS} \rightarrow \text{FeS}$  (353,26; 338,25; 312,44; 177,99; 152,65 и 49,55 кДж/моль соответственно) [45]. Максимальную растворимость в железе имеют сульфиды  $\text{CaS}$  и  $\text{MnS}$ , что повышает степень из негативного влияния на металл.

В работе [65] приводятся данные иллюстрирующие определяющее влияние на скорость локальной коррозии двух типов коррозионно-активных включений. КАНВ1 – глобулярные алюминаты кальция  $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ . КАНВ2 - алюминаты кальция в сульфидной оболочке  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ . Размер КАНВ обычно составляет 5-10 мкм.

КАНВ1 способствуют созданию вокруг себя напряженной зоны, тем самым ускоряя процесс растворения металла, по сравнению с ненапряженными участками матрицы. Активирующее действие КАНВ2 связывают с образованием при растворении ионов  $\text{HS}^-$ , запускающих механизм сероводородной коррозии [66]. Авторы [67] считают, что снизить вредное влияние КАНВ2 можно при обработке стали комплексом Ca-РЗМ. При существующей практике рафинирования и

модифицирования стали образование НВ на основе алюминатов кальция практически неизбежно. Минимизировать их отрицательное влияние проще всего с применением комплексных сплавов с ЩЗМ.

В работе [68] авторами отмечена зависимость степени десульфурации стали сплавами с ЩЗМ и РЗМ от остаточного содержания алюминия. Показано, что наиболее эффективно процессы десульфурации проходят при содержании алюминия на уровне 0,060-0,056 %. Остаточный алюминий косвенно свидетельствует о степени раскисленности стали.

Растворимость водорода в железе скачкообразно уменьшается в процессе кристаллизации, он может выделяться из металла, вызывая нарушения сплошности материала. В жидком железе при температуре 1535<sup>0</sup>С и атмосферном давлении растворимость водорода составляет 23,4 ppm, в твёрдом - 7,85 ppm [69]. С влиянием водорода на качество металлоизделий обычно связывают такие проблемы, как флокенообразование, водородное охрупчивание, сероводородное растрескивание и снижение показателей коррозионной стойкости металла [70]. Для снижения общей загазованности жидкого металла и удаления водорода, расплав подвергают вакуумированию. Модифицирование стали может минимизировать влияние вредных примесей в случае, когда вакуумная обработка металла по тем или иным причинам не применяется.

Влияние водорода на механические свойства стали неоднозначно. В зависимости от условий наводороживания, возможно как упрочнение, так и пластификация стали [71-76]. Эксплуатация низкоуглеродистых трубных сталей в сероводородных средах сопровождается развитием водородной хрупкости, образованием трещин и пор [77, 78].

Первичная водородная трещина образуется, как правило, на НВ [79, 80]. В прокате трещинообразование могут провоцировать сульфиды марганца, в более чистых по сульфидам сплавах такие включения, как TiS, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> [81].

Скорость диффузии водорода зависит от разных факторов. В работе [82] показано, что диффузия водорода замедляется с уменьшением размера зерна металла. В зависимости от структуры стали содержание водорода может меняться, так мартенсит содержит 6,9; троостит - 15,9; сорбит - 46,5; перлитно-ферритная смесь - 25,0 ppm водорода [83]. Ликвационная неоднородность, скопление НВ, феррито-перлитная полосчатость повышают вероятность развития водородных трещин [83, 84]. Химический состав стали также оказывает влияние на скорость развития коррозионных процессов. Р, S, Sn, Sb, As и соединения этих элементов усиливают наводороживание. Эти элементы способствуют диффузии водорода вдоль границ зерен [85, 86] и их содержание в стали следует ограничивать. Повышенное содержание серы также влияет на поведение водорода в стали за счет образования сульфидных включений - мест преимущественной молизации водорода [87].

Образование дефектов расслаивания и растрескивания металла может происходить при его эксплуатации в агрессивных средах вследствие диффузионного насыщения материала водородом. По данным Т.В. Тетюевой и соавторов [88] содержание водорода в стали для труб - 20, 17Г1С, 12ГБЮ возрастает в ходе эксплуатации (от 7 до 24 месяцев) с 1,7-4,5 до 4,4-15,6 ppm. Коэффициент диффузии водорода при 20<sup>0</sup>С в 10<sup>12</sup> раз превосходит соответствующую величину для углерода или азота, что определяет влияние водорода на снижение коррозионной стойкости металла.

Атомарный водород, благодаря высокой диффузионной подвижности, обычно скапливается в местах несплошностей матрицы, в микропорах, на границах НВ и т.п. Водород, диффундирующий в решётке в виде ионов или атомов, молизуется, выходя на свободные поверхности. Поскольку молекулы водорода неспособны к диффузии в решётке металла, происходит “накачка” водорода в несплошности металла. Давление водорода в таких коллекторах может достигать высоких

значений, что часто приводит к блистерингу в поверхностном слое металла и трещинообразованию внутри. Предельное давление водорода, необходимое для возникновения дефектов, зависит от формы включения-ловушки. Так, для малоуглеродистой стали оценочная величина предельного давления  $P_n$ , необходимая для зарождения трещины, составляет для сферических включений  $\approx 670$ , а для вытянутых  $\approx 180$  МПа [89].

Эти данные свидетельствуют о важной роли модифицирующей обработки жидкого металла, в частности эффективного воздействия на форму НВ. Б.Ф.Белов и соавторы показали [90], что модифицирование стали ферроцерием и силикокальцием позволяет снизить содержание водорода с 8-12 до 2-6 см<sup>3</sup>/100 г. Представляет интерес исследование эффективности применения сплавов, содержащих наряду с кальцием барий и стронций.

Существует мнение, что активность водорода у фронта кристаллизации стали может быть снижена за счет образования относительно устойчивых химических соединений – гидридов  $MeH_2$ ,  $MeH_3$ , где  $Me$  – активные элементы (РЗМ, Mg, ЩЗМ). Известно [35], что реакционная способность (физическая или электронная активность) в ряду ЩЗМ возрастает от кальция к барию. При нагревании ЩЗМ в токе сухого водорода образуются гидриды  $MeH_2$ . Температура начала присоединения водорода к металлу в ряду Ca, Sr, Ba по разным источникам составляет 250-300, 200-215, 150-170<sup>o</sup>C соответственно. При нагревании до 200<sup>o</sup>C происходит бурная реакция образования гидроксида бария. В отличие от ЩЗМ гидрид магния можно получить только при избыточном давлении водорода (10 МПа) и малой скорости реакции. Надежные данные о температуре разложения гидридов магния и ЩЗМ в литературе отсутствуют.

По мнению А.А. Дерябина с соавторами [91], влияние серы и водорода на качество металла следует рассматривать в комплексе. Так,

при содержании серы в металле до 0,010-0,012% снижается растворимость водорода в жидкой стали. Поверхность раздела фаз сульфид/матрица служит местом скопления и рекомбинации атомов водорода [70]. Это дает повод полагать [92-94], что повышение коррозионной стойкости металла не связано с получением супернизких концентраций серы в металле. Для повышения уровня коррозионной стойкости металла следует изменить дисперсность и морфологию сульфидных включений. Так, авторы [68] считают, что для предотвращения преждевременного усталостного разрушения металла и развития процессов коррозии металла необходимы не глубокая десульфурация и кардинальное снижение содержания водорода, а создание условий для образования в металле мелких включений алюминатов кальция в оболочке из сульфидов РЗМ.

Важным фактором, влияющим на механизм воздействия серы и водорода на коррозионную стойкость металла, является значение коэффициента термического расширения (КТР) НВ [95]. Зоны с повышенным уровнем механических напряжений могут возникать в процессе охлаждения вокруг включений с КТР меньшим, чем у материала матрицы. Вокруг включений с большим КТР образуются полости, в которые диффундирует водород. Совпадение значений КТР НВ и материала матрицы снижает вероятность образования микротрещин. Такими свойствами обладают включения, образующиеся при обработке стали сплавом, содержащим ЩЗМ и РЗМ. Оболочка из сульфидов РЗМ предупреждает образование надрывов металла на границе металл-НВ, выступая в роли демпфирующего слоя. [96].

#### **1.6. Способы выплавки и разливки сплавов с ЩЗМ для внепечной обработки стали**

Известно [1], что эффективность и экономичность рафинирования и модифицирования стали зависит от качества используемых сплавов. В свою очередь на качество модификаторов с ЩЗМ, особенно сложных

композиций, большое влияние оказывает способ выплавки и разлива сплавов. Развитие методов внепечной обработки стали сдерживается из-за отсутствия относительно дешевых комплексных сплавов и смесей.

При выборе рационального способа производства комплексных сплавов следует учитывать комплекс факторов, связанных с видами и стоимостью сырья, трудовыми и экономическими затратами, степенью извлечения элементов в сплав, безопасностью технологического процесса и т.д. В настоящее время для получения различных сплавов все большее применение находит углетермический метод, позволяющий расширить сырьевую базу и выплавлять сплавы в высокопроизводительных рудовосстановительных электропечах [2, 97].

Важным преимуществом углетермии является принципиальная возможность полного восстановления металлов в одну стадию, что обусловлено образованием и удалением из зоны реакции газообразного оксида углерода. Однако многочисленные попытки применения углетермического метода при выплавке силикокальция и других сплавов с ЩЗМ наталкивались на значительные трудности, связанные с образованием шлака или карбидной настыви в рабочем пространстве печи. Оба явления приводят к резкому ухудшению всех технико-экономических показателей производства. При выплавке многокомпонентных сплавов эти негативные процессы усиливаются. Причины возникновения этих нежелательных процессов изучены недостаточно.

Особенности металлотермического метода плавки (алюмо - силико - и алюмосиликотермические варианты) являются высокая скорость процесса и относительно небольшие энергетические затраты, что обусловлено протеканием низкотемпературных жидкофазных реакций и значительным выделением тепла при образовании сплава и шлака. Процессы плавки характеризуются высокой (1,5-2,5) кратностью шлака, протекают с участием флюсующих материалов и осуществляется периодически. Преимуществом металлотермии является

удовлетворительное моделирование процессов, что позволяет относительно быстро перейти от лабораторных исследований к промышленным испытаниям. Процесс характеризуется также возможностью изменения технологических параметров от плавки к плавке. Существенными недостатками металлотермического метода являются неравномерность пылегазовыделений и трудность утилизации образующихся шлаков. Это в большей степени относится к выплавке сплавов с барием. Шлаки от выплавки силикобария содержат сульфиды, оксиды и силикаты бария, которые являются токсичными веществами. Эти шлаки требуют либо последующей переработки, либо дорогостоящих способов хранения и утилизации [99].

При выплавке силикокальция СК15, СК20 с использованием относительно дешевого и доступного ферросилиция ФС65 силикотермический способ может успешно конкурировать с углетермическим. Однако силикотермическое производство высокопроцентного силикокальция (СК30) требует использования дорогостоящих восстановителей (ФС90, кремний кристаллический), что приводит к значительному превышению сквозного расхода электроэнергии в сравнении с аналогичным показателем при производстве сплава углетермическим методом. Для технико-экономической оценки метода производства сплавов с РЗМ и Sr в качестве основного показателя следует использовать степень извлечения ведущего элемента, так как стоимость оксидов РЗМ составляет до 80% себестоимости готовой продукции, а сырьевые ресурсы сульфатов и карбонатов стронция весьма ограничены.

Преимущество углетермии особенно очевидно при организации крупномасштабного производства двойных сплавов (Si-Ca, Si-Sr, Si-Ba, Si-РЗМ), на основе которых методом смешения в ковше могут быть получены различные комплексные сплавы. При малотоннажном



производстве комплексных сплавов приемлемые результаты дает метод сплавления металлов в индукционных печах.

Немаловажное значение имеет способ разливки комплексных модификаторов. На ООО НПП Технология освоен запатентованный способ получения высококачественных микрокристаллических комплексных модификаторов (МКМ) [100, 101]. Метод получения МКМ-сплавов позволяет достигать равномерного распределения фазовых структурных составляющих. Высокая скорость кристаллизации способствует повышению плотности модификатора, металлофазы, содержащие активные элементы в МКМ-сплаве имеют более мелкие (в 4-10 раз) размеры и более равномерное распределение активных элементов. Содержание растворенных газов при этом снижается в 3-10 раз.

Авторы [102] для определения свойств МКМ-сплавов исследовали структуру модификаторов, используемых для обработки стали в виде наполнителя порошковой проволоки, полученных различными способами (слиточный и МКМ) и имеющих примерно одинаковый состав.

На рисунке 1.2 представлены фотографии микрошлифов микрокристаллического (а) и слиточного (б) модификатора. Видно, что МКМ-сплав имеет измельченную структуру с равномерным распределением фаз.

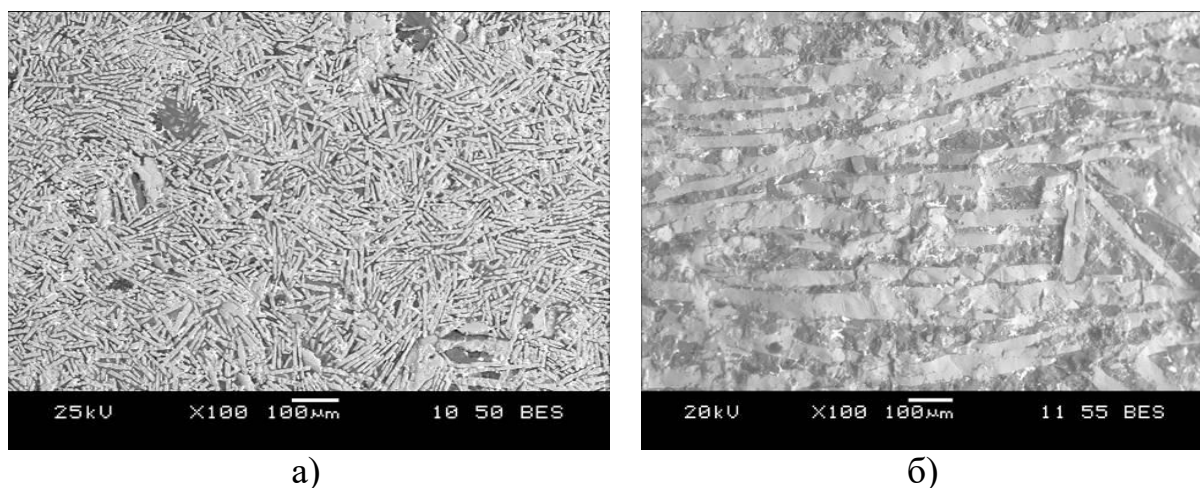


Рис.1.2 Характерная структура МКМ (а) и слиточного (б) модификатора.

Образцы модификаторов после дробления просеяли через набор сит и провели анализ фазового состава (см. рис. 1.3).

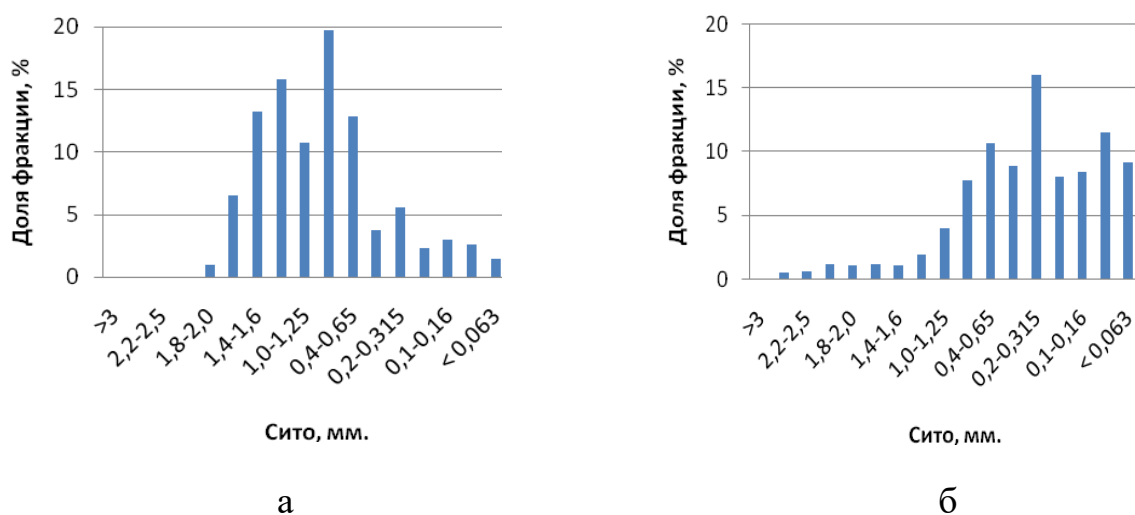


Рис.1.3 Гранулометрический состав модификаторов  
а – МКМ форма; б – Слиточная форма

Анализ полученных результатов показывает, что у МКМ модификатора вне зависимости от размера фракции, фазовый состав меняется в пределах полутора процентов. Это говорит о том, что любая фракция модификатора имеет одинаковый фазовый состав. В то же время у слиточного модификатора фазовый состав существенно меняется в зависимости от фракции. Наряду с этим в исследуемой пробе слиточного модификатора отмечено увеличенное количество азота и кислорода.

## Глава 2. Влияние химического состава комплексного сплава на эффективность его применения

### 2.1. Классификация элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева

Согласно определению IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), к щелочноземельным металлам относят бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra),

Элементы II группы периодической системы Д. И. Менделеева находят широкое применение в черной и цветной металлургии для изготовления конструкционных материалов (Be, Mg) рафинирования и модифицирования чугуна и стали при внепечной обработке железоуглеродистых расплавов (Mg, Ca, Sr и Ba).

Атомы элементов второй группы периодической системы имеют одинаковую структуру внешнего электронного слоя. Второй снаружи слой у отдельных представителей этой группы различен, что, налагает свой отпечаток на свойства соответствующих атомов и ионов. Это обуславливает разделение следующих за магнием элементов на подгруппы кальция и цинка. При этом свойства Mg и Be традиционно рассматривают как схожие. Элементы, входящие в подгруппу кальция, в свою очередь, можно условно разделить по физико-химическим свойствам на подгруппы Ca-Sr и Ba-Ra [103].

При переходе от второй (Ca-Sr) к третьей подгруппе (Ba-Ra) происходит резкое изменение физико-химических свойств ЦЗМ, их оксидов и других соединений. Действительно, в подгруппе Ca-Sr двухфазная область ( $\alpha$ Ca –  $\beta$ Sr) отсутствует, тогда, как в системе Ba-Ca и Ba-Sr эти области выражены. Имеющие при обычных условиях одинаковый тип кристаллической решетки Ca и Sr способны образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов, тогда как в системах Ca-Ba и Sr-Ba появляются области расслаивания [104, 105].

Оксид кальция и его аналоги (MeO) представляют собой белые тугоплавкие вещества, покрывающая на воздухе поверхность кальция голубовато-серая пленка довольно хорошо (но все же не полностью) защищает металл от дальнейшего окисления. Стронций активно окисляется даже на воздухе, а барий настолько активен, что его можно хранить только в защитной среде, либо в вакуумной упаковке. При этом в отличие от других щелочноземельных металлов барий, как геттер, может переходить в жидкое состояние уже при  $380^{\circ}\text{C}$  [106].

Заметное испарение оксидов ЩЗМ происходит лишь при высоких температурах. В ряду Ca-Sr-Ba летучесть оксидов возрастает, причем испарение сопровождается диссоциацией молекул на атомы. Для энергии такой диссоциации приводятся значения, кДж/моль: 418,40 (CaO), 405,85 (SrO), 556,47 (BaO) [103]. Можно отметить резкое изменение физико-химических свойств оксидов ЩЗМ при переходе от SrO к BaO. Если энергия диссоциации от CaO к SrO снижается, то уже  $E_{BaO}$  существенно превышает  $E_{SrO}$ . Поэтому в отличие от CaO и SrO оксид бария практически не диссоциирует при испарении. По данным Куликова И.С. [107] содержание в газовой фазе кислорода над CaO и SrO при 2000 К составляет соответственно 35,54 и 21,32 %, а над оксидом бария содержание атомов кислорода в газовой фазе составляет всего 0,09 %.

В противоположность ионам  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  ион  $Ba^{2+}$  ядовит. При этом  $BaSO_4$  безвреден, поскольку нерастворим ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах. Соли радия похожи на соответствующие соли бария, но медленно разлагаются под действием собственного радиоактивного излучения [103].

## **2.2 Физические и физико-химические свойства ЩЗМ, их оксидов, сульфидов и гидридов**

Согласно более распространенной классификации [103] ЩЗМ принято считать элементы группы кальция (Ca, Sr, Ba и Ra). Область применения ЩЗМ, за исключением радия, для рафинирующей и модифицирующей обработки стали представляет практический интерес.

Физические свойства, поверхностное натяжение при температуре плавления и другие свойства элементов II группы, представляющих практический интерес для сталеплавильных процессов, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Физические и физико-химические свойства элементов [45].

Элемент	Темп. плавл., $T_{пл}^{\circ}, C$	Тепл. плавл., $\Delta H_T^{\circ}, кДж$	Темп. кипения, $T_{кип}^{\circ}, C$	Плотн., $г/см^3$	Пов. натяж., $\delta, мДж/м^2$	Ионный радиус, нм
Mg	649	8,95	1090	1,74	559	0,078
Ca	839	8,54	1484	1,55	838	0,106
Sr	769	8,37	1384	2,54	303	0,127
Ba	729	7,74	1637	3,59	277	0,143

Из таблицы 2.1 видно, что магний выделяется из общего ряда по всем физико-химическим свойствам. Свойства же элементов в ряду Ca-Sr-Ba изменяется с повышением порядкового номера элемента. Так, значения плотности металлов, температуры и теплоты плавления, поверхностного натяжения и потенциала ионизации понижаются, а плотность – повышаются от кальция к барию [48, 108]. По отношению к температуре обработки стали ШЦМ имеют низкую температуру плавления.

Авторы работы [109] провели сравнительные исследования значений поверхностного натяжения для ШЦМ методом максимального давления в газовом пузыре (МДГВ) и получили результаты, существенно отличающиеся от значений, приведенных в таблице 2.1. Они составляют для Ca – 319.11, Sr – 287.59, Ba – 222.81 мДж/м<sup>2</sup>. При существенном различии абсолютных значений можно отметить, что величина поверхностного натяжения и в том и в другом случае снижается от кальция к барию.

Для оценки взаимодействия компонентов расплава в жидком состоянии В.М. Воздвиженский [110] предложил использовать фактор поверхностного натяжения и ионизационного потенциала ( $n_{\delta,U}=(\delta_1/\delta_2)/(U_1/U_2)$ , где  $\delta$  и  $U$  – поверхностное натяжение и ионизационный потенциал компонентов соответственно) и температурный фактор ( $n_T=1-T_1/T_2$ , где  $n_T$  – температурный фактор,  $T_1$  и  $T_2$  – температуры плавления компонентов). В случае, когда  $n_T + n_{\delta,U} < 1.8$  возникают неограниченные жидкие

растворы, в противном случае происходит расслоение. Увеличение поверхностного натяжения ведет к усилению тенденции к расслоению в жидком состоянии.

В работе [111] указанный метод применяется для систематизации видов взаимодействия элементов в двойных системах на основе кальция, бария и стронция. Образование металлических расплавов и твердых растворов, определяется близостью строения электронных оболочек, небольшим различием атомных размеров и изоморфностью кристаллической структуры взаимодействующих компонентов. Авторы [111] прогнозируют полную несмешиваемость бария и стронция с переходными металлами, в том числе с железом. Растворимость кальция в железе хоть и невелика, но достаточно заметна. Выводы авторов в целом подтверждаются практикой сталеплавильного производства.

Авторами [112] проведены работы по экспериментальному определению растворимости магния, кальция, стронция и бария в жидком железе и сплавах на его основе. Она последовательно уменьшается в ряду Mg-Ca-Sr-Ba и составляет 2,26;  $7,82 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,78 \cdot 10^{-3}$  и  $1,22 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) соответственно. При этом нужно отметить, что растворимость бария в жидком железе получена путем экстраполяции данных растворимости бария в сплавах Fe-Al-Ba и Fe-Si-Ba, поэтому можно говорить о растворимости бария в железе лишь условно. Результаты в целом согласуются с выводами [111]. Так, при анализе данных [111] можно увидеть, что для сплавов на основе стронция и бария железо расположено на некотором расстоянии от кривой, соответствующей равенству  $n_T + n_{\delta,U} = 1,8$ , а для сплавов на основе кальция – практически на линии. При разработке технологий применения щелочноземельных металлов для обработки стали необходимо учитывать весьма низкую растворимость этих элементов в железоуглеродистых сплавах.

И.Ю. Пашкеев и соавторы [47] исследовали поверхностное натяжение стали, обработанной барийсодержащими сплавами. При

обработке стали барийсодержащими материалами, барий концентрируется на межфазных поверхностях. В обогащенный барием поверхностном слое изменяется поверхностное натяжение стали. Авторы [47] пришли к выводу, что барий благодаря сильным поверхностно-активным свойствам и высокой раскислительной способности способен защитить поверхность разливаемой стали от взаимодействия с воздухом.

Температура кипения ЩЗМ, за исключением бария, ниже температуры обработки стали. Представляет интерес сравнение упругости пара магния и ЩЗМ при температуре жидкой стали. В таблице 2.2 приведены результаты расчета по данным [113].

Таблица. 2.2 Давление пара  $\lg P = A \cdot T^{-1} + B \cdot \lg T + D$

Элемент	Коэффициент, мм. рт. ст.			P <sub>1873 К</sub> , мПа
	A	B	D	
Mg	-7550	-1,41	12,79	1,86
Ca	-8920	-1,39	12,45	0,18
Sr	-9000	-1,31	12,63	0,46
Ba	-9340	-	7,42	0,04

Анализ результатов показывает, что при температуре сталеварения давление пара бария ниже атмосферного, а давление кальция, стронция и, особенно, магния – существенно выше.

Разностороннее применение щелочноземельных элементов обусловлено различием их химического состояния, которые определяются их квантовомеханическими свойствами. В соответствии с современными представлениями реакционная способность химических элементов зависит от электронной структуры атомов (ионов) с заданной конфигурацией внешних электронов. В работах Б.Ф. Белова и соавторов [114] рассчитаны квантовомеханические параметры, определяющие классификацию, физическую и химическую активность элементов, а также технологическую эффективность их применения при внепечной обработке стали. По мнению авторов, элементы обладают химической и физической

активностью. Первая характеризует термодинамическую устойчивость образующихся соединений, тогда как вторая – способность (готовность) элемента вступить в химическую реакцию. Параметром физической активности может быть потенциал ионизации (ПИ) атома, чем он меньше, тем активнее элемент. В таблице 2.3 представлены значения потенциала ионизации для щелочноземельных элементов.

Таблица 2.3 Энергия связи электронов в атомах элементов раскислителей и модификаторов [108]

Электрон	Потенциал ионизации атома, кДж/моль		
	Ca	Sr	Ba
1-й	589,7	549,5	502,8
2-й	1145,0	1064,2	965,1
Сумма	1734,7	1613,7	1467,9

Как видно из таблицы 2.3, суммарные значения потенциалов ионизации элементов с увеличением порядкового номера уменьшаются, что приводит к повышению их физической активности. При этом барий по значению энергии связи двух электронов (1467,9 кДж/моль) обладает максимальной физической активностью. В порядке снижения физическая активность рассматриваемых элементов образует ряд: Ba, Sr, Ca, Mg.

Для оценки химической активности элементов в отношении растворенных в стали кислорода и серы рассмотрены значения  $-\Delta G$  реакций образования оксидов из элементов.

Таблица 2.4 Изменение энергии Гиббса реакций образования оксидов и сульфидов из элементов при 1873 К [2, 45, 46].

Оксид	$-\Delta G$ , кДж/г-ат O	Сульфид	$-\Delta G$ , кДж/г-ат S
CaO	902,90	CaS	734,07
SrO	869,32	SrS	719,06
BaO	831,05	BaS	693,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	528,67		

Из данных таблицы 2.4 следует, что максимальную химическую активность по отношению к кислороду имеет кальций. Важно отметить,



что химическая активность ЩЗМ больше, чем алюминия. Для рассматриваемых элементов она снижается в ряду: Ca, Sr, Ba, Al, Химическая активность ЩЗМ по отношению к сере зависит от порядкового номера элемента схожим образом, она снижается в ряду: Ca, Sr, Ba.

Установленные закономерности могут быть использованы при разработке составов комплексных сплавов с оптимальным соотношением компонентов и совершенствовании технологии ковшевой обработки стали. В частности, снижение количества наиболее опасных высокоглиноземистых включений и общей загрязненности металла возможно за счет частичной замены алюминия комплексными сплавами, а также изменения последовательности их присадки в жидкий металл.

Для обеспечения высокой плотности стали, трещино- и коррозионной стойкости металлоизделий необходимо получить минимальную концентрацию не только кислорода, но и других газов, прежде всего, водорода в кристаллизующемся металле. В связи с этим представляет интерес поведение химически активных элементов при их взаимодействии с растворенным в стали водородом.

В процессе кристаллизации растворимость водорода в железе скачкообразно уменьшается [69], и часть его может выделяться из металла, вызывая нарушение сплошности металлоизделия. Даже после вакуумного дугового переплава водород продолжает выделяться из твердого металла во время охлаждения слитка, изготовления и транспортировки образцов для анализа [115]. Для снижения общей загазованности жидкого металла и удаления водорода, расплав подвергают вакуумированию.

Известно [35], что физическая активность в ряду ЩЗМ возрастает от кальция к барию. При нагревании ЩЗМ в токе сухого водорода образуются гидриды  $MeH_2$ . Температура начала присоединения водорода к металлу в ряду Ca, Sr, Ba по разным источникам составляет 250-300,

200-215, 150-170°C соответственно. При нагревании до 200°C происходит бурная реакция образования гидроксида бария. В отличие от ЦЗМ гидрид магния можно получить только при избыточном давлении водорода (10 МПа) и малой скорости реакции.

Поскольку надежные данные о температуре разложения гидроксида магния и ЦЗМ в литературе отсутствуют, в работе [116] исследовали термодинамическую устойчивость гидридов магния и ЦЗМ. Необходимые для расчета термодинамические константы взяты из справочников [108, 109, 113, 115]. В качестве в первого приближения величину  $\Delta G_T$  образования  $MeH_2$  из элементов определили по формуле  $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$  с учетом теплоты и энтропии плавления металлов. Результаты расчетов приведены в таблице 2.5.

Из данных таблицы 2.5 следует, что температура начала разложения гидридов рассматриваемых элементов изменяется в пределах 300-1140°C. Максимальную термическую устойчивость имеет гидрид кальция, минимальную – гидрид магния.

Таблица 2.5 Изменение энергии Гиббса образования гидридов магния и ЦЗМ и температура начала их разложения

Реакция	$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$		$S_{298Me}^0$ , Дж/(К*моль)	$T_{плMe}$ , С	$T_{н.р}$ , С
	$-\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/К*моль			
$Mg_T + H_2 = MgH_2$	75240	132,00	32,64	649	300
$Ca_ж + H_2 = CaH_2$	194537	137,94	41,59	839	1140
$Sr_ж + H_2 = SrH_2$	188100	140,90	52,25	769	1060
$Ba_ж + H_2 = BaH_2$	186219	136,18	62,36	723	1090

Магний и ЦЗМ относятся к числу адсорбционно-активных элементов по отношению к железу. Влияние магния на флокочувствительность стали 34ХНЗМ и 40ХН исследовали в работе [118]. В качестве магнийсодержащего материала авторы использовали никельмагниеую лигатуру. Зависимость флокочувствительности металла от содержания в нем магния, имеет экстремальный характер.

Минимальное значение флокеночувствительности для сталей 34ХН3М и 40ХН получено при содержании магния в металле соответственно 0,010 и 0,025%. Установлено также, что оптимальное содержание магния в металле снижает количество выделяющегося водорода при комнатной температуре на 40 %. Высокая упругость пара магния (табл. 2.3) и относительно большое содержание его в никельмагниевого лигатуре осложняет задачу обеспечения заданного содержания этого элемента в стали.

Для борьбы с флокенами в ряду ЩЗМ определенный интерес представляет кальций. Во-первых, кальций имеет большое сродство к водороду (табл. 2.5). Во-вторых, при ограниченной его растворимости в жидком железе [112] увеличить его содержание в стали выше оптимального значения вряд ли возможно. Наконец, кальций широко применяется для раскисления и модифицирования стали, но как микролегирующий металл он почти не изучен.

Ю.А. Шульте, изучая процессы раскисления стали 35Л присадками силикокальция, обнаружил, что с увеличением количества СК30 с 0,05 до 0,20% содержание кислорода и водорода в металле снизилось на 30 и 40 % соответственно. Резко снизилось также количество оксидных включений (на 88%) при незначительном снижении сульфидов в металле [119]. Полученный результат может быть связан с удалением водорода из металла с оксидными включениями. Сульфиды же при температуре ниже 300°C обладают свойствами слабых «водородных ловушек». Поэтому при очень низком содержании серы в стали водородные трещины могут встречаться при более низких содержаниях водорода, чем в стали с повышенным содержанием серы [120].

### **2.3 Способы повышения эффективности рафинирования, модифицирования и микролегирования стали**

Известно [136], что качество готового изделия в значительной степени зависит от микронеоднородности жидкого металла. На микронеоднородность расплава влияют примеси тяжелых цветных металлов, предыстории шихтовых материалов и легирующих сплавов и технология термовременной обработки (ТВО) расплава, т.е. величина и продолжительность перегрева. Параметры ТВО разных марок стали различаются, но в любом случае при их определении ориентируются на то, что в жидких металлах есть ряд значений оптимальной температуры перегрева металла, которым соответствуют структурные превращения в расплавах. Для сплавов на основе железа эти температуры соответствуют диапазонам  $\approx 1620-1640$  °С и  $\approx 1700-1720$  °С [137].

Использование сплавов с ЩЗМ позволяет отказаться от дорогостоящих технологических операций, направленных на снижение микронеоднородности, например от ТВО жидкой стали.

Для растворов ЩЗМ в жидком железе характерно ярко выраженное положительное отклонение от идеальных растворов, которое увеличивается от Са к Ва [48, 124]. Так, по данным А.С. Дубровина [48] теплота образования для сплавов Fe-Ca, Fe-Sr и Fe-Ba составляет 128, 185 и 212 кДж/моль. Это положение можно сформулировать иначе: атомы кальция, стронция и бария взаимодействуют с железом, отталкиваясь друг от друга и оказывая на металлический расплав возмущающее действие, которое распространяется на весь объем обрабатываемой стали [2].

Одновременная присадка в расплав нескольких активных элементов (ЩЗМ, РЗМ и др.) каждый из которых выполняет свою, присущую только ему специфическую функцию, позволяет более полно и с высокой эффективностью решать задачи по повышению качества металлоизделий [124]. Так, обработка стали стронцием и барием, как и ТВО расплава, способствует формированию равновесного состояния системы. Это

оказывается возможным как за счет разницы в размерах атомов бария/стронция и железа, так и благодаря большой положительной энтальпии растворения бария и стронция в жидком железе [124]. Поскольку размер равновесных кластеров в жидкой стали меньше, чем до обработки этими материалами, то кристаллизация металла начинается при более низкой температуре, т.е. при большем переохлаждении расплава. Это способствует измельчению зеренной структуры стали и повышению ее ударной вязкости [49].

Обладая повышенной физической активностью, барий и стронций способствуют увеличению доли кальция в металле в свободном состоянии. Кальций и водород, как гомофильные примеси, сосредотачиваются в разупорядоченных зонах расплава и тормозят процессы кластерообразования, а, следовательно, и зародышеобразования [20]. При этом кальций воздействует на металл как микролегирующий адсорбционно-активный элемент, обогащающий границы кристаллов. В результате флокеностойчивость и физико-механические свойства стали повышаются. [19, 116].

## **2.4 Восстановление бария и стронция из сульфатов углеродом чугуна**

Основные минералы, содержащие Ca, Sr и Ba:

$\text{CaCO}_3$ — кальцит	$\text{CaSO}_4$ — гипс
$\text{SrCO}_3$ — стронцианит	$\text{SrSO}_4$ — целестин
$\text{BaCO}_3$ — виверит	$\text{BaSO}_4$ — барит

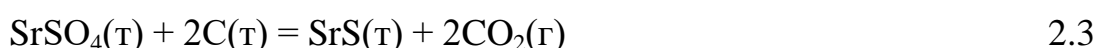
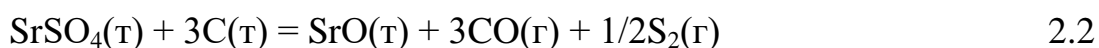
Сульфаты ЩЗМ (барит, целестин) являются наиболее доступным видом барий/стронцийсодержащего сырья [103] и широко используются при получении модификаторов и ферросплавов. Изучение механизма взаимодействия сульфатов ЩЗМ с углеродом, представляет практический интерес для совершенствования технологий переработки сульфатного сырья.

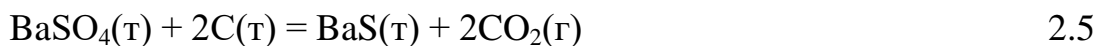
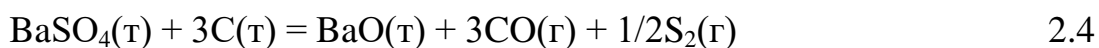
Согласно литературным данным [2], считается, что в нейтральных условиях реакция диссоциации сульфата бария начинается при температуре 1239 К и проходит в интервале температур 1200-1500 К по реакции



При использовании сульфатного сырья для производства барий/стронцийсодержащих сплавов одним из наиболее важных вопросов, является поведение серы. Согласно лабораторным исследованиям [126-129] в присутствии твердого углерода сульфаты ЩЗМ превращаются в сульфиды при сравнительно низких температурах (973-1073 К). Сульфиды ЩЗМ при дальнейшем повышении температуры остаются стабильными, что снижает извлечение ведущего элемента при выплавке барий/стронцийсодержащих сплавов [130]. Содержание серы в шлаке от производства ферросиликобария или силикостронция невысоко, что может свидетельствовать о преимущественном переходе ее в газовую фазу.

В монографии [123] выполнен термодинамический анализ реакций системы  $\text{MeSO}_4\text{-C}$  (Me - Sr, Ba), а также обсужден возможный химизм образования сульфидов и оксидов магния и ЩЗМ. Необходимые термодинамические константы взяты из справочника [113]. Результаты расчетов показали, что в присутствии углерода в зависимости от температуры сульфаты ЩЗМ могут взаимодействовать с углеродом с образованием, как оксидов, так и сульфидов. При относительно низкой температуре процесс проходит преимущественно с образованием сульфидов. С повышением температуры термодинамические преимущества имеют реакции, протекающие с образованием оксидов. Образование оксидов или сульфидов в системах  $\text{SrSO}_4\text{-C}$  и  $\text{BaSO}_4\text{-C}$  равновероятно при температурах соответственно 1470 и 1540 К (рис.2.1, 2.2).





На диаграмме можно видеть, что до температуры 1470 К значения  $\Delta G$  ниже для реакции 2.3. При повышении температуры выше 1470 К термодинамические условия делают более вероятным протекание процесса по реакции 2.2.

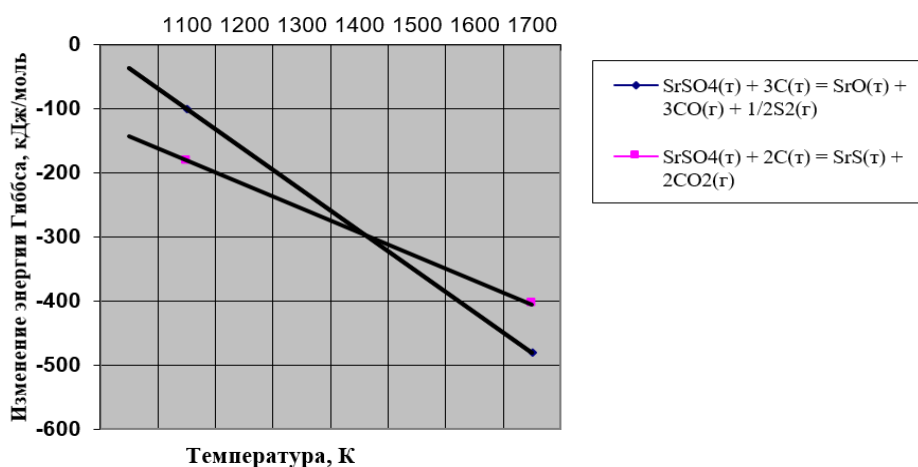


Рис. 2.1. Изменение энергии Гиббса для реакции 2.2 и 2.3

На диаграмме представлены результаты термодинамических расчетов, показывающие, что до температуры 1540 К значения  $\Delta G$  ниже для реакции 2.5. При превышении этой температуры более вероятным становится протекание реакции 2.4.

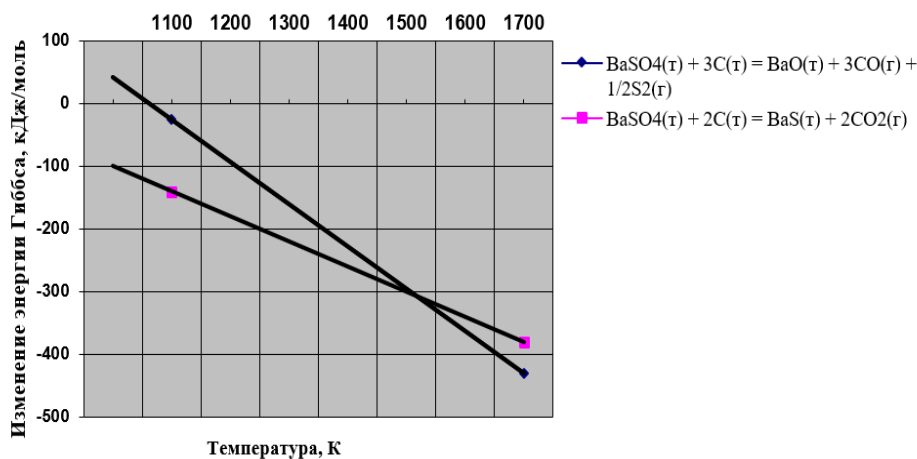


Рис. 2.2. Изменение энергии Гиббса для реакции 2.4 и 2.5

Взаимодействие сульфатов ЦЗМ с углеродом жидкого чугуна будет проходить по аналогичным механизмам. Оценить преобладающий тип реакции разложения сульфата можно по коэффициенту перехода серы в чугун. В связи с этим, было изучено поведение сульфатов бария и стронция в жидком чугуне, определены коэффициенты перехода серы в сплав. Также ставилась задача оценки взаимного влияния сульфатов стронция и бария при их совместном введении в чугун.

Для решения поставленной задачи были проведены опытные плавки в печи Таммана. В состав шихты входила следующие материалы: чугунная стружка (фракции «менее 3 мм»), сульфат бария (фракция «менее 1 мм»), сульфат стронция (фракция «менее 1 мм»). Составы шихт приведены в таблице 2.6.

Компоненты шихты взвешивались на лабораторных весах. Шихта была тщательно перемешана методом многократного пересыпания и загружена в графитовый тигель. Тигель с шихтой помещался в печь Таммана разогретую до температуры 1400 °С.

Таблица 2.6. Составы шихт опытных плавков.

Компоненты шихты	Номера плавков			
	0	1	2	3
Чугунная дробь, г	200	200	200	200
Барит, BaSO <sub>4</sub> , г	0	35	0	23
Целестин, SrSO <sub>4</sub> , г	0	0	35	12
S в сульфате, г на навеску.	-	4,80	6,10	5,25
S по отношению к массе металла, %.	-	2,40	3,05	2,62

Расплавление компонентов шихты протекало без особенностей. Жидкотекучесть шлака на поверхности расплава контролировали кварцевой трубкой. Самый вязкий шлак сформировался при



использовании шихты номер 2 (с сульфатом стронция) что можно объяснить более высокой температурой плавления. Запахов, характерных для газообразных соединений серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) не отмечено. После окончательного формирования расплава тигель извлекали из печи, расплав кристаллизовался на воздухе.

Металл был отделен от шлака и разрезан по вертикали для получения шлифа. Визуально шлиф металла выглядел плотным, однородным, без крупных неметаллических включений. При подготовке сверленной пробы на содержание серы отмечено, что пробы номер “1”, “2” и “3” отличались повышенной твердостью по сравнению с нулевой пробой.

Содержание серы определяли методом сжигания под флюсом с последующим титрованием йодным раствором. Химический анализ показал существенное снижение содержания углерода и кремния в пробах номер “1”, “2” и “3” по сравнению с нулевым образцом.

Экспериментальные данные приведены в таблице 2.7

Таблица 2.7 Результаты опытных плавов.

Контролируемый параметр	Номер плавки			
	0	1	2	3
Вес шихты, факт, г	200	235	235	235
Вес металла, фактический, г.	188,00	186,85	184,85	188,10
Содержание углерода, %	4,5	3,07	2,8	2,0
Содержание кремния, %	1,14	0,87	0,52	0,69
Содержание серы. %	0,040	0,590	2,290	1,050
Содержание серы в металле, внесенное сульфатами. %	-	0,550	2,250	1,010
Коэффициент перехода серы в чугун.	-	0,229	0,738	0,385

Коэффициент перехода серы в металл из сульфата стронция - 0.738, что существенно выше, чем из сульфата бария - 0.229. Разложение сульфата стронция в условиях эксперимента проходит преимущественно по «оксидному механизму», а разложение сульфата бария по «сульфидному». В случае использования смеси сульфатов, значение коэффициента перехода серы изменяется в соответствии с соотношением  $BaSO_4/SrSO_4$ .

Снижение содержания углерода в чугуне может означать, что углерод взаимодействует с сульфатами стронция и бария по реакциям 2.2-2.5, т.е. реакции взаимодействия сульфатов стронция и бария с твердым углеродом и углеродом жидкого чугуна осуществляются по аналогичному механизму: при более низких температурах по «сульфидному», при повышенных температурах – по «оксидному» варианту.

Полученные данные позволяют предположить, что обеспечение высокой скорости нагрева сульфатов бария и стронция в жидком металле может обеспечить протекание реакции разложения по «оксидной» схеме, что дает возможность управлять процессом восстановления сульфатов щелочноземельных элементов и создавать условия для реализации «сульфидного» или «оксидного» механизма в зависимости от поставленной задачи. Так, при выплавке барий - стронций - содержащих модификаторов, протекание процесса восстановления сульфатов по «оксидному» варианту позволит повысить извлечение ведущего элемента в металл.

## **2.5 О выплавке силикокальция и комплексных сплавов из кусковой и брикетированной шихты**

Существующие в мировой практике технологии выплавки силикокальция и других сплавов с ЩЗМ основаны на применении углетермического метода с использованием кусковой шихты. Значительная разница плотности рудной части шихты и углеродистых

восстановителей приводит к формированию в объеме печи как зон с недостатком, так и с избытком углерода. Это вызывает частые нарушения электрического и технологического режима. При этом корректировка состава шихты связана с трудоемкими операциями разовых подач шихтовых материалов [42]. Кроме того, при выплавке силикокальция для торможения негативных процессов шлакообразования в шихту вводят большой избыток (по [98] 16-20%) твердого углерода. В результате в ванне печи постепенно формируется «ложная» подина, леточное отверстие вынуждены перемещать выше и через 3-4 месяца выплавку силикокальция прекращают. Из-за неизбежного шлакообразования процесс выплавки сплава сводится к взаимодействию весьма устойчивых соединений  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{SiC}$ .

Расчетная температура реакции  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{SiC} = 2 [\text{Ca}]\text{Si} + 4\text{CO}$  превышает  $2100^\circ\text{C}$ . [2]. По мнению авторов [98] показатели углетермической технологии выплавки силикокальция могут быть существенно улучшены при использовании окускованной шихты.

Имеется опыт выплавки ферросилиция с барием с использованием кускового сырья. Ферросилиций с барием получают малошлаковым технологическим процессом. Шлак от выплавки сплава с барием содержит токсичные соединения, и его утилизация крайне затруднена. Удельный расход электроэнергии при получении ферросилиция с барием (10-20 % Ва) в печи мощностью 21 МВ×А и расчете на базовую тонну (30 % Ва) на 30-35 % больше, чем при выплавке силикобария из рудоугольных брикетов в полупромышленной печи 1,6 МВ×А [2]. Наряду с этим при производстве ферросилиция с барием из барито-кварцитовой руды сплав может содержать цинк, свинец и другие элементы – демодификаторы, что существенно снижает потребительские свойства ферросплава.

Технологические и технико-экономические показатели углетермической технологии выплавки сплавов ЩЗМ в значительной степени определяются температурой плавления оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ),

а также их склонностью к испарению. При крайне ограниченной летучести углерода скорость восстановления металлов, определяемая величиной контактной поверхности реагентов, может быть резко увеличена только за счет плавления или испарения оксида.

Температура плавления CaO, SrO и BaO составляет соответственно 2615, 2460 и 1920 °C [113]. Летучесть оксидов возрастает в той же последовательности [103]. Следовательно, кинетические условия восстановления металлов углеродом будут наиболее благоприятными в системе BaO-C. Наряду с этим можно ожидать, что энергетические затраты при выплавке силикокальция будут максимальными. На практике при выплавке силикостронция и силикобария, как правило, применяют соответствующие сульфатные руды и концентраты [2], что связано с дополнительными расходами шихтовых материалов и энергозатратами и, следовательно, технико-экономические показатели производства этих сплавов в известной степени выравниваются. Тем не менее, негативные процессы шлакообразования и трудность управления технологическим процессом характерны именно при выплавке силикокальция с использованием кусковой шихты [98]. По мнению [98] показатели выплавки силикокальция могут быть улучшены при использовании брикетированной шихты и более дешевого сырья.

Производство комплексных сплавов углетермическим методом затруднено по причине активизации шлакообразующих процессов, поэтому производство модификаторов, содержащих ЩЗМ на предприятии ООО НПП Технология, основано на сплавлении кремния или ферросилиция с металлами и сплавами в открытых индукционных печах [2, 22]. При этом силикокальций, силикобарий, металлический стронций и другие компоненты сплава комплексных модификаторов импортируются из-за рубежа, в первую очередь из Китая. Российские ферросплавные заводы эти материалы (за исключением силикокальция) не производят.

Разливку сплава производят в графитовую изложницу или на водоохлаждаемый кристаллизатор с получением слитка или пластин с микрокристаллической структурой [102, 103]. Большая скорость намораживания сплава на два валка и быстрая подача расплава из печи резко снижают потери химически активных металлов, связанные с их испарением и окислением кислородом воздуха. Снижение окисленности сплава и содержания в нем оксидов улучшает его потребительские свойства. Подача расплава из печи непосредственно в зону кристаллизации позволяет практически без потерь перерабатывать его в микрокристаллический сплав в виде пластин. Основное отличие структуры быстроохлажденных пластин заключается в резком (в 10...100 раз) измельчении фаз и равномерном их распределении в сплаве. Применение сплава с микрокристаллической структурой позволяет снизить пирроэффект, обеспечить безопасность обработки стали и стабильность полученных результатов [123].

Современные условия диктуют необходимость комплексного использования ценного сырья. Так, технология извлечения РЗМ из апатитового концентрата позволяет наряду с карбонатами РЗМ получать карбонаты стронция и кальция. Переработка 1,0-1,5 млн.т в год апатитового РЗМ-содержащего сырья позволяет извлекать 10...15 тыс.т РЗМ и 20...30 т стронция [123]. Использование  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  в качестве шихты [132] позволяет получать комплексный сплав Si-Ca-Sr, который может применяться в качестве эффективного модификатора стали [22].

Для получения силикокальция широко применяется шихта, включающая кварцит, известь, коксик, древесный уголь, каменный уголь [98]. Недостаток данной шихты - наличие в ней извести и древесного угля, являющихся относительно дорогостоящими материалами. Кроме того, древесный уголь имеет малую механическую прочность, неоднородный гранулометрический состав и способность самовозгораться, что ухудшает технико-экономические показатели процесса выплавки силикокальция:

ухудшается газопроницаемости колошника, повышается улет и угар восстановителя. При загрузке в печь шихты, состоящей из кварцита, извести и углеродистого восстановителя, создаются благоприятные условия не для восстановления кальция и кремния, а для интенсивного образования жидких силикатов кальция. Для торможения шлакообразования в шихту вводят большой избыток углерода (до 20 %), однако избыток углерода приводит к постепенному зарастанию ванны печи настылью из ортосиликатов кальция и карбида кремния, в результате чего выплавку силикокальция вынужденно прекращают. Фактический срок выплавки силикокальция при использовании шихты данного состава 3 – 4 месяца, затем печь переводят на выплавку ферросилиция для постепенного удаления настыли. Процесс выплавки силикокальция сводится к взаимодействию двух термодинамически устойчивых соединений: карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) и двукальциевого силиката ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), взаимодействие которых с образованием силикокальция протекает при температуре, превышающей  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Следствием высокой температуры процесса выплавки силикокальция является большой удельный расход электроэнергии (до  $13000\text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ ). Выплавка силикокальция при использовании шихты указанного состава является высокочрезвычайно затратной и имеющей низкие технико-экономические показатели.

За рубежом силикокальций получают из шихты, включающей кварц, карбид кальция и углеродистый восстановитель, при этом карбид кальция выплавляют в другой печи. Расход электроэнергии при выплавке силикокальция из данной шихты  $9000\text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$  [133]. Использование шихты, содержащей карбид кальция, снижает температуру выплавки силикокальция, а также обеспечивает непрерывную работу.

Однако общий расход электроэнергии с учетом расхода электроэнергии, затрачиваемой на получение карбида кальция (около  $3000\text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ ), увеличивается [134]. Наличие карбида кальция в шихте для выплавки силикокальция существенно повышает его стоимость. Кроме

того, карбид кальция опасен при перевозке и хранении, так как активно взаимодействует с водой и влагой, находящейся в воздухе, в результате их взаимодействия выделяется ацетилен – пожаро-взрывоопасный газ, что создает высокую опасность для персонала при работе с карбидом кальция. Карбид кальция необходимо хранить в герметичной упаковке и использовать сразу после получения.

По данным Рябчикова И.В. [123], недостатки двустадийного способа устраняются при использовании шихты, включающей кварцит (44%) и брикеты, содержащие известняк (24%) и газовый уголь (32%) [123]. Шихта на колошнике не спекалась, газы из печи выходили по всей его поверхности без «свищей», характерных для выплавки силикокальция по традиционной технологии [98].

С целью замены дорогостоящего газового угля, снижения стоимости рудоугольных брикетов при сохранении термической прочности с участием автора разработан состав шихты [132], включающей кусковой кварцит и брикеты, содержащие известняк и углеродистый восстановитель, при этом соотношение компонентов шихты следующее, вес %:

кремнийсодержащий материал	30-40;
известняк	10-30;
углеродистый восстановитель	25-35;
кремнийсодержащий материал, введенный в брикет	0,1-15.

В предпочтительном варианте в качестве углеродистого восстановителя применяют коксовую мелочь, а также техногенные углеродосодержащие отходы.

В брикет могут быть дополнительно введены материалы, содержащие карбонат стронция, при этом появляется возможность выплавки стронцийсодержащего комплексного сплава.

Введение в брикет кремнийсодержащего материала улучшает затвердевание брикета при использовании дешевого связующего на

водной основе, например, водного раствора силикатов натрия (жидкое стекло), что в итоге приводит к повышению прочности брикета.

В предлагаемом составе шихты нет избытка углерода, поэтому при ее использовании исключается зарастание ванны печи настылью из ортосиликатов кальция и карбида кремния, что обеспечивает ее непрерывную работу.

### **Глава 3. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий стронцийсодержащих систем применительно к процессу раскисления стали**

#### **3.1 Метод исследования**

Исследования, посвященные раскислению и рафинированию стали от НВ широко представлены в научной литературе. Однако при анализе процесса раскисления стали, как правило, рассматриваются либо взаимодействия отдельных компонентов стали с кислородом, либо свойства НВ, образовавшихся в процессе рафинирования расплава теми или иными активными элементами.

Для изучения процесса взаимодействия кислорода с элементами многокомпонентных систем авторами [137, 220] разработан метод построения и анализа диаграмм состояния, позволяющих связать состав металла и равновесных с ним оксидных фаз. Для процесса раскисления стали этот метод позволяет построить, совокупность кривых раскислительной способности, связывающих предельные концентрации кислорода и элемента раскислителя в жидком железе при различных температурах. Эта совокупность кривых образует поверхность растворимости компонентов в металле (ПРКМ), на которой задан состав металла, находящегося в равновесии с соответствующими оксидными фазами [223].

Методика построения ПРКМ, которая представляет собой диаграмму, определяющую концентрационные области стабильности фаз



в жидком металле использовалась в данной работе для термодинамического моделирования фазовых равновесий. Кратко методику моделирования оксидных систем можно описать следующим образом. Согласно используемым алгоритмам расчет опирается на экспериментальные данные (из представленных в литературе) по координатам характерных точек фазовых диаграмм. С учетом этих данных подбираются параметры выбранной для расчета термодинамической модели, и далее просчитывается полностью вся линия или поверхность ликвидус исследуемой системы. Подробно методика моделирования ПРКМ описана в монографии [137].

При моделировании фазовых равновесий в исследуемой системе использовали константы равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве. Активности элементов оксидного расплава, находящегося в равновесии с металлическим расплавом, определяли с использованием теории субрегулярных ионных растворов. Активности элементов металлического расплава рассчитывали с использованием параметров взаимодействия первого порядка по Вагнеру, активности чистых твердых веществ принимали равными единице, активности газовой фазы рассчитывали через парциальные давления.

### **3.2 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии магния: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Sr–O и Fe–Mg–Sr–O**

При расчете координат поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) систем Fe–Sr–O и Fe–Mg–Sr–O установлены химические реакции, протекающие в расплаве исследуемых систем и константы равновесия этих реакций. Далее, используя значения температурных зависимостей констант равновесия реакций (табл. 3.1), рассчитаны составы жидкого металла и сопряженных неметаллических фаз.

Таблица 3.1 Константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве систем Fe–Sr–O и Fe–Mg–Sr–O

Химическая реакция	Выражение согласно закону действующих масс	Температурная зависимость $\lg K = A/T + B$
(FeO)=[Fe]+[O]	$K_{(\text{FeO})} = \frac{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{FeO})}} = \frac{[\text{Fe}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]}{\gamma_{(\text{Fe}^{2+})}x_{(\text{Fe}^{2+})}}$	$-6320/T+4,734$ [137]
(SrO)=[Sr]+[O]	$K_{(\text{SrO})} = \frac{a_{[\text{Sr}]}a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{SrO})}} = \frac{f_{[\text{Sr}]}[\text{Sr}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]}{\gamma_{(\text{Sr}^{2+})}x_{(\text{Sr}^{2+})}}$	$-25571/T+9,493$ [данная работа]
(MgO)=[Mg]+[O]	$K_{(\text{MgO})} = \frac{a_{[\text{Mg}]}a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{MgO})}} = \frac{f_{[\text{Mg}]}[\text{Mg}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]}{\gamma_{(\text{Mg}^{2+})}x_{(\text{Mg}^{2+})}}$	$-22457/T+6,545$ [данная работа]
SrO =[Sr]+[O]	$K_{ \text{SrO} } = a_{[\text{Sr}]}a_{[\text{O}]} = f_{[\text{Sr}]}[\text{Sr}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]$	$-29800/T+11,00$ [данная работа]
FeO  <sub>тв.р</sub> = [Fe]+[O]	$K_{ \text{FeO} _{\text{тв.р}}} = \frac{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{O}]}}{a_{ \text{FeO} }} = \frac{[\text{Fe}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]}{\gamma_{ \text{Fe}^{2+} }x_{ \text{Fe}^{2+} }}$	$-8069/T+5,800$ [138]
MgO  <sub>тв.р</sub> =[Mg]+[O]	$K_{ \text{MgO} _{\text{тв.р}}} = \frac{a_{[\text{Mg}]}a_{[\text{O}]}}{a_{ \text{MgO} }} = \frac{f_{[\text{Mg}]}[\text{Mg}]f_{[\text{O}]}[\text{O}]}{\gamma_{ \text{Mg}^{2+} }x_{ \text{Mg}^{2+} }}$	$-26500/T+7,850$ [138]
{Sr} = [Sr]	$K_{\{\text{Sr}\}} = \frac{a_{[\text{Sr}]}}{P_{\{\text{Sr}\}}} = \frac{f_{[\text{Sr}]}[\text{Sr}]}{P_{\{\text{Sr}\}}}$	$+1870/T-3,650$ [данная работа]
{Mg} = [Mg]	$K_{\{\text{Mg}\}} = \frac{a_{[\text{Mg}]}}{P_{\{\text{Mg}\}}} = \frac{f_{[\text{Mg}]}[\text{Mg}]}{P_{\{\text{Mg}\}}}$	$+6670/T-6,480$ [138]

Примечание к таблице 3.1: в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза

При расчете координат ПРКМ исследуемых систем активности компонентов оксидного расплава рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. Для системы Fe–Sr–O определили фазовые равновесия и активности компонентов оксидного расплава в системе FeO–SrO, при этом получены следующие значения энергетических параметров используемой теории (Дж/моль):  $Q_{1113} = -71828$ ;  $Q_{1133} = -22026$ ;  $Q_{1333} = -20905$ . Для системы Fe–Mg–Sr–O установили данные по диаграммам состояния систем FeO–MgO, SrO–MgO, FeO–MgO–SrO. В расчетах

использовали фазовую диаграмму FeO–MgO [141], которая представляет собой систему с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии. Параметры используемой теории составили величины (Дж/моль):  $Q_{1112} = -5000$ ;  $Q_{1122} = -25000$ ;  $Q_{1222} = -15000$ . Для диаграммы состояния системы SrO–MgO энергетические параметры, полученные в ходе выполнения настоящей работы, составили (Дж/моль):  $Q_{3332} = -33055$ ;  $Q_{3322} = -25989$ ;  $Q_{3222} = -53082$ ; Для диаграммы состояния системы FeO–MgO–SrO (Дж/моль):  $Q_{1123} = -128369$ ;  $Q_{1223} = -122271$ ;  $Q_{1233} = -89298$ .

При расчетах диаграмм состояния оксидных систем принимали следующие литературные значения:

- температуры плавления FeO, SrO и MgO равны 1378 °C [113], 2532 °C [140] и 2825 °C [112];
- энтальпии плавления оксидов железа, стронция и магния составили 33470 [141], 80950 и 77400 Дж/моль [112], соответственно.

Таблица 3.2 Параметры взаимодействия первого порядка в жидком железе  $e_i^j$  (1600 °C)

$i \backslash j$	Sr	O	Mg
Sr	0 [данная работа]	-3,94 [данная работа]	0 [данная работа]
O	-0,72 [данная работа]	-0,20 [141]	-1,98 [142]
Mg	0 [данная работа]	-3,00 [142]	0 [143]

Для моделирования ПРКМ исследуемых систем активности компонентов металлического расплава определяли через параметры взаимодействия первого порядка по Вагнеру (табл. 3.2). Активность чистого твердого оксида стронция SrO принимали равной единице. Активности компонентов твердого раствора оксидов  $[\text{FeO}, \text{MgO}]_{\text{тв.р}}$  рассчитывали по теории регулярных ионных растворов, энергетический параметр которой  $Q_{12} = +3000$  Дж/моль [139]. В расчетах использовали следующие данные по растворимости элементов в жидком железе при

1600 °С: максимальная растворимость кислорода - 0,23 мас. % [137], стронция - 0,0028 мас. % [35], магния – 0,027 мас. % [141].

Согласно литературным оценочным расчетным данным [144] диаграмма состояния системы FeO–SrO является диаграммой эвтектического типа, при этом координаты точки эвтектики должны находиться по концентрации оксида стронция в пределах от 10 до 30 мол. % SrO, а по температуре – от 1050 °С до 1360 °С. Результаты моделирования фазовой диаграммы FeO–SrO, полученные в ходе настоящей работы, приведены на рисунке 3.1, фазовой диаграммы SrO–MgO в сравнении с литературными данными [146, 147] - на рисунке 3.2.

Анализ данных, приведенных на рисунке 3.2, показывает хорошую сходимость результатов с экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности выбранной модели.

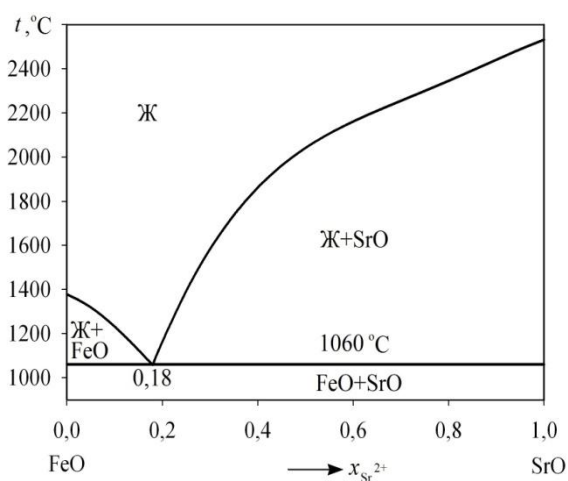


Рис. 3.1 Диаграмма состояния системы FeO–SrO

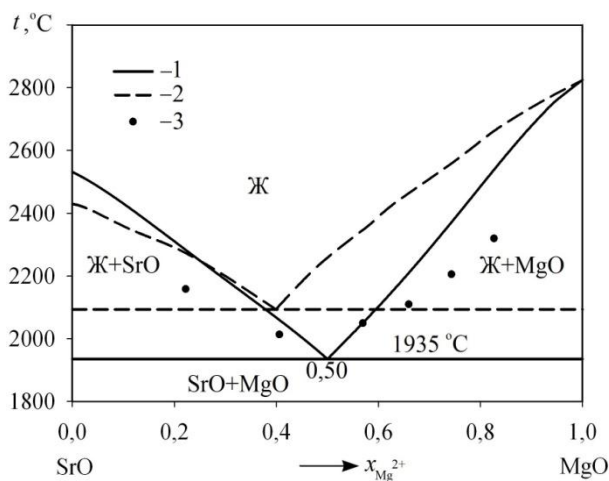


Рис. 3.2 Диаграмма состояния системы SrO–MgO:

- 1 – результаты моделирования;
- 2 – литературные расчетные данные [148];
- 3 – литературные экспериментальные данные [148]

На рисунке 3.3 приведены результаты моделирования диаграммы состояния тройной оксидной системы FeO–MgO–SrO.

На проекцию ликвидус нанесены изотермические сечения от 1400 до 2600 °С с шагом в 200 градусов. Следует отметить, что в литературе сведений об этой диаграмме состояния не встречается, и результаты о виде полной проекции поверхности ликвидус для системы FeO–MgO–SrO, полученные в ходе настоящей работы, представлены впервые.

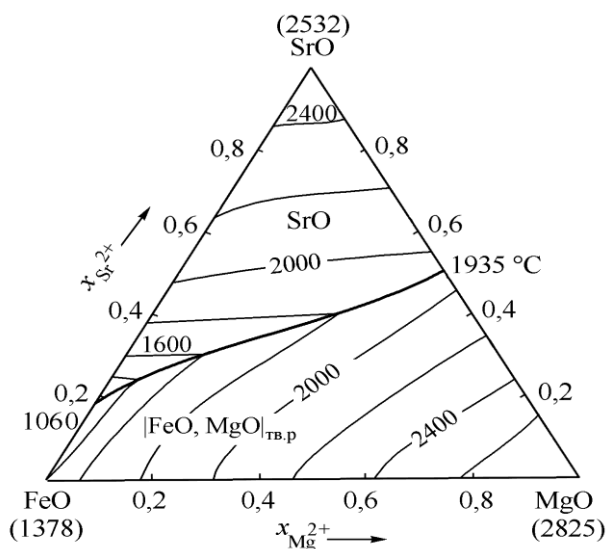


Рис. 3.3 Диаграмма состояния системы FeO–MgO–SrO.

Как следует из анализа данных, представленных на рисунке 3.3, в системе Fe–Mg–Sr–O при температуре 1600 °С возможно образование жидких неметаллических включений (оксидный расплав), частиц чистого твердого оксида стронция SrO и частиц твердого раствора оксидов [FeO, MgO]<sub>тв.р.</sub>

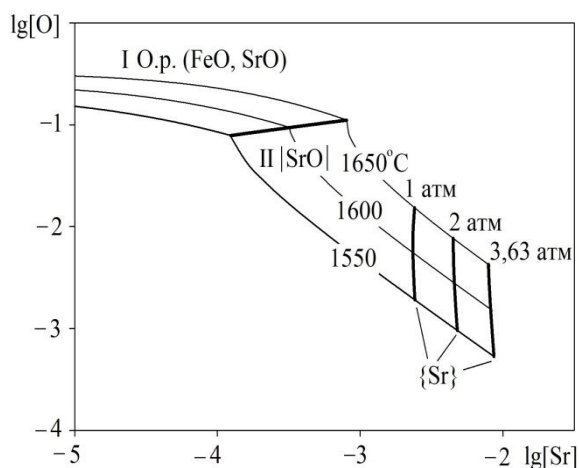


Рис. 3.4 ПРКМ системы Fe–Sr–O

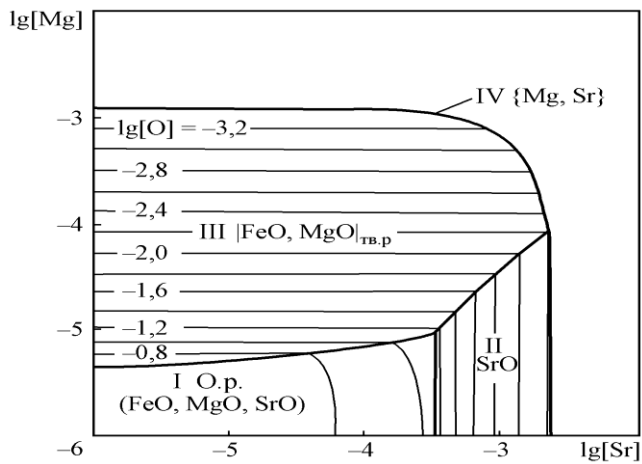


Рис. 3.5 ПРКМ системы Fe–Mg–Sr–O

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы Fe–Sr–O показаны на рисунке 3.4, на котором ПРКМ построена в логарифмических координатах, концентрации элементов взяты в массовых процентах. В области I приведены составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом переменного состава (FeO, SrO), в области II – с чистым твердым оксидом стронция SrO. На ПРКМ нанесены изобары давления газообразного стронция в 1; 2 и 3,63 атм. Максимальная растворимость стронция в жидком железе согласно расчету равна 0,0082 мас. %. При этом давление насыщенных паров стронция составляет 3,63 атм, что согласуется с данными [147]. Для температуры 1600 °C при концентрации [Sr] близкой к максимальной остаточная концентрация кислорода составит 0,0015 мас. %.

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы Fe–Mg–Sr–O приведены на рис. 3.5. В области I приведены составы жидкого металла, в равновесии с которым находится оксидный расплав переменного состава, в области II – чистый твердый оксид стронция SrO, в области III – твердый раствор оксидов  $[\text{FeO}, \text{MgO}]_{\text{тв.р}}$  с преобладанием оксида магния. Область IV ограничивает растворимость магния и стронция в жидком железе при общем давлении паров  $\{\text{Mg}, \text{Sr}\} P_{\text{общ}} = 1$  атм.

### 3.3 Термодинамические равновесия в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В литературе имеются данные по диаграмме состояния системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [148-157]. Считается, что в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются пять алюминатов стронция Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Однако в работе [153] помимо указанных соединений обсуждается возможность образования еще двух алюминатов – Sr<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>, а в работе [154] отмечено наличие только четырех соединений в исследуемой системе. Согласно сведениям из разных источников различен и характер

плавления указанных выше соединений (конгруэнтный или инконгруэнтный). Температуры плавления соединений и температуры эвтектических превращений отличаются у некоторых авторов почти на сто пятьдесят градусов. Таким образом, система SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> требует дополнительных исследований, в том числе и оценки реализующихся фазовых равновесий с позиций термодинамического анализа.

Для системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее оптимальные результаты по термодинамическому моделированию получены при использовании для расчета активностей оксидного расплава модели субрегулярных ионных растворов [137] с энергетическими параметрами  $Q_{1112} = -104\,349$ ;  $Q_{1122} = -217\,689$ ;  $Q_{1222} = -104\,436$  Дж/моль. Термодинамические данные по константам, используемым при расчете диаграммы состояния системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3 Термодинамические данные для реакций и фазовых превращений,  $K_{пл}$  – константа, характеризующая процесс перехода твердого вещества в жидкое состояние

№	Реакция	$\log K_{пл} = -A/T + B$		Источник
		A	B	
1*	$ \text{FeO}  = (\text{FeO})$	1749	1,059	[113, 158]
2*	$ \text{SrO}  = (\text{SrO})$	4229	1,507	[159]
3*	$ \text{Al}_2\text{O}_3  = (\text{Al}_2\text{O}_3)$	5683	2,447	[113]
4	$ \text{FeAl}_2\text{O}_4  = (\text{FeO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	11 366	4,568	[160]
5	$ \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7  = 4(\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	9023	-0,908	Данная работа
6	$ \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6  = 3(\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	11 797	1,020	Данная работа
7	$ \text{SrAl}_2\text{O}_4  = (\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	9101	1,533	Данная работа
8	$ \text{SrAl}_4\text{O}_7  = (\text{SrO}) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	7653	0,449	Данная работа
9	$ \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}  = (\text{SrO}) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3)$	16 523	3,546	Данная работа

\* – для чистых твердых веществ константы пересчитывались по данным о температуре и энтальпии плавления данных веществ

Результаты моделирования фазовых равновесий и диаграммы состояния системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали хорошую сходимость с литературными данными (см. табл. 3.4)

Таблица 3.4 Инвариантные точки системы SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Фазовое равновесие	Характер инвариантного превращения	Состав, ион. доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t, °C	Источник	
1	2	3	4	5	
SrO+ Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +жидкость	перитектика	0,347	1690	Massazza F. [149]	
		0,355	1765	Ye X. [152]	
		0,324	1800	Ганиц Ф. [150]	
		0,333	1880	Starczewski M. [151]	
		0,333	1880	Данная работа	
Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +жидкость	эвтектика	0,381	1630	Massazza F. [149]	
		0,392	1731	Ye X. [152]	
		0,368	1781	Shukla A. [153]	
		0,384	1687	Ганиц Ф. [150]	
		0,374	1780	Starczewski M. [151]	
		0,374	1780	Данная работа	
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +жидкость	плавление	0,400	1660	Massazza F. [149]	
			1735	Ye X. [152]	
			1782	Shukla A. [153]	
			1736	Ганиц Ф. [150]	
			1820	Starczewski M. [151]	
			1790	Данная работа	
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +жидкость	эвтектика		0,492	1505	Massazza F. [149]
			0,525	1557	Ye X. [152]
			0,496	1706	Shukla A. [153]
			0,496	1560	Ганиц Ф. [150]
			0,496	1690	Starczewski M. [151]
			0,482	1690	Данная работа
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +жидкость	плавление	0,667	1960	Massazza F. [149]	
			1960	Ye X. [152]	
			2016	Shukla A. [153]	
			1960	Ганиц Ф. [150]	
			2015	Starczewski M. [151]	
			2011	Данная работа	
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +жидкость	эвтектика		0,734	1760	Massazza F. [149]
			0,737	1660	Ганиц Ф. [150]
			0,754	1830	Shukla A. [153]
	перитектика		0,800	1664	Ye X. [152]
			0,800	1830	Starczewski M. [151]
			0,800	1830	Данная работа
SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +жидкость	перитектика		0,825	1857	Shukla A. [153]
	эвтектика		0,852	1780	Massazza F. [149]
			0,843	1704	Ye X. [152]
			0,846	1710	Ганиц Ф. [150]
			0,825	1790	Starczewski M. [151]
0,838	1790	Данная работа			



Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5
SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +жидкость	перитектика	0,874	1794	Ye X. [152]
		0,920	1962	Shukla A. [153]
		0,934	1790	Ганиц Ф. [150]
		0,922	1960	Starczewski M. [151]
		0,934	1979	Данная работа
SrO+жидкость	допол. точка	0,292	2000	Данная работа
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +жидкость	допол. точка	0,951	2000	Данная работа

Согласно проведенной термодинамической оценке наиболее стабильными в системе являются пять соединений Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, что совпадает с данными работ [148-152]. Алюминаты стронция Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеют конгруэнтный характер плавления, остальные три соединения – инконгруэнтный.

### 3.4 Термодинамические равновесия в системе FeO-SiO<sub>2</sub>-SrO

Стронцийсодержащие силикатные системы широко применяются в различных отраслях промышленности – от металлургии и стекольного производства до производства магнитных материалов [161-166]. Но, несмотря на исследования физико-химических и физических свойств, данных по диаграммам состояния оксидных стронцийсодержащих систем в литературе весьма ограниченное количество, особенно для тройных и многокомпонентных систем. Для выполнения моделирования использовали данные о температурах и энтальпиях плавления оксидов, входящих с состав исследуемых систем (табл. 3.5).

Таблица 3.5 Данные о температурах и энтальпиях плавления оксидов

Оксид	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, Дж/моль
FeO	1378 [113]	33 470 [168]
SrO	2532 [169]	80 950 [173]
SiO <sub>2</sub> тридимит	1680 [170]	9002 [170]
SiO <sub>2</sub> кристобалит	1720 [170]	7704 [170]

Для расчетов использовалась теория субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6 Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Система	Энергетические параметры $Q_{ijkl}$ , Дж/моль		
	$Q_{1112}$	$Q_{1122}$	$Q_{1222}$
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71\ 828$	$Q_{1122} = -22\ 026$	$Q_{1222} = -20\ 905$
FeO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{1113} = +2000$	$Q_{1133} = -35\ 000$	$Q_{1333} = +60\ 000$
SrO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{2223} = -165\ 338$	$Q_{2233} = -379\ 887$	$Q_{2333} = -25\ 369$
FeO–SrO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{1123} = -240\ 990$	$Q_{1223} = -380\ 450$	$Q_{1233} = -201\ 502$

Результаты расчета фазовых диаграмм систем FeO–SiO<sub>2</sub> и SrO–SiO<sub>2</sub> в сравнении с литературными данными приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7 Координаты точек невариантных равновесий в системах FeO–SiO<sub>2</sub> и SrO–SiO<sub>2</sub>

Равновесие	Координаты		Источник
	Мол. % SiO <sub>2</sub>	$t$ , °C	
Система FeO–SiO <sub>2</sub>			
1	2	3	4
Ж1 ↔ FeO + Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	27,40	1177	[171]
	25,00	1177	[173]
	25,30	1183	[175]
	24,93	1180	[настоящая работа]
Ж1 ↔ Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> (трид.)	42,30	1178	[171]
	42,80	1180	[172]
	41,00	1185	[174]
	43,89	1167	[настоящая работа]
Ж2 ↔ Ж1 + SiO <sub>2</sub> (крист.)	62,30	1690	[171]
	97,50	1690	
	58,00	1685	[174]
	98,60	1685	
	55,08	1681	[настоящая работа]
	99,02	1681	
Система SrO–SiO <sub>2</sub>			
Ж1 ↔ SrO + Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	23,00	2080	[177]
	23,00	2080	[178]
	21,01	2081	[настоящая работа]
Ж1 ↔ Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> + Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	27,00	2150	[177]
	27,00	2150	[178]
	26,00	2151	[настоящая работа]
Ж1 ↔ Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + SrSiO <sub>3</sub>	47,60	1545	[175]
	48,00	1545	[177]
	49,30	1567	[178]
	49,28	1569	[настоящая работа]

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4
Ж1 ↔ SrSiO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> (трид.)	66,50	1358	[175]
	65,80	1342	[178]
	68,83	1343	[настоящая работа]
Ж2 ↔ Ж1+ SiO <sub>2</sub> (крист.)	80,10	1694	[176]
	98,80	1694	
	73,78	1705	[настоящая работа]
	99,13	1705	

Анализ данных, приведенных в таблице 3.7, показывает хорошую согласованность полученных в ходе настоящей работы результатов с имеющимися литературными данными по двойным оксидным системам, что подтверждает адекватность выбранной термодинамической модели и проведенных расчетов. Полученные в ходе настоящего исследования сведения по температурам, энтальпиям и энтропиям образования силикатов из компонентов оксидного расплава приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 Данные о температурах, энтальпиях и энтропиях образования силикатов из компонентов оксидного расплава

Соединение	Температура, °С	Энтальпия, Дж/моль	Энтропия, Дж/(моль·К)
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1208	63 600	26,955
Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	2155	181 675	4,902
Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2337	169 576	8,040
SrSiO <sub>3</sub>	1570	155 697	34,267

Сравнительный анализ показывает, что энтальпии образования силикатов стронция в два-три раза превышают энтальпию образования силиката железа. На рисунке 3.6 представлены результаты моделирования поверхности ликвидус для системы FeO–SrO–SiO<sub>2</sub>.

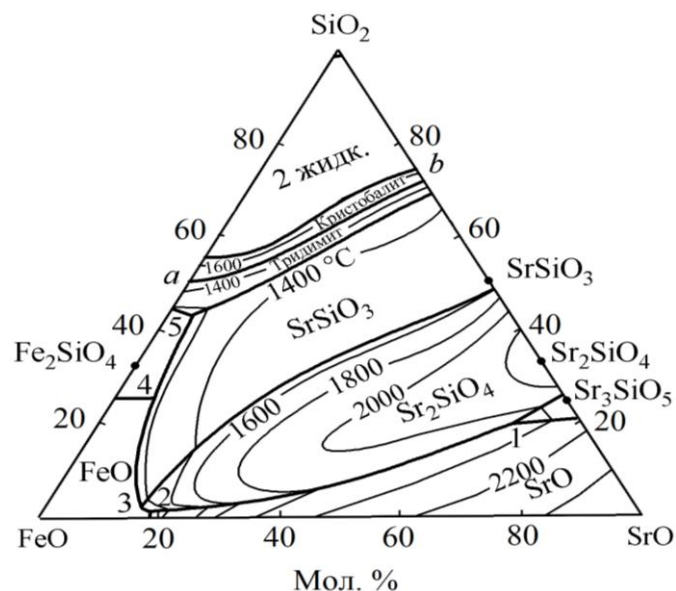


Рис. 3.6. Результаты моделирования проекции поверхности ликвидус для системы FeO–SrO–SiO<sub>2</sub>.

Линия *ab* на рисунке 3.6 соответствует границе фазового перехода оксида кремния из тридимита в кристобалит при 1470 °C. Координаты точек 1–5 приведены в табл. 3.9

На диаграмму нанесены изотермы в интервале температур 1200–2400 °C с шагом в двести градусов. В табл. 3.9 приведены координаты точек невариантных превращений в данной системе.

Диаграмма состояния системы FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> характеризуется обширными областями равновесия оксидного расплава с силикатами SrSiO<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также с оксидом стронция. Это необходимо учитывать при планировании составов, принадлежащих данной системе, так как, например, соединение Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> является тугоплавким (см. рис. 3.6 и табл. 3.9) и при попадании составов в область равновесия с этим силикатом температура плавления (температура на поверхности ликвидус) может составить достаточно высокие значения вплоть до 2337 °C.

Следует отметить, что в литературе нет сведений о диаграмме состояния системы FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> и результаты, полученные в ходе настоящей работы, представлены впервые.

Таблица 3.9 Координаты точек невариантных превращений в системе FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> (см. рис. 3.11)

№ точки	<i>t</i> , °С	FeO, мол. %	SrO, мол. %	SiO <sub>2</sub> , мол. %
1	1880	12,14	68,81	19,05
2	1058	81,27	18,18	0,55
3	1111	82,06	15,91	2,03
4	1111	68,05	6,26	25,69
5	1124	52,73	4,40	42,87

Диаграмма состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> характеризуется обширными областями равновесия оксидного расплава с силикатами SrSiO<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также с оксидом стронция. Это необходимо учитывать при планировании составов, принадлежащих данной тройной оксидной системе, так как силикат стронция Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и оксид стронция SrO являются тугоплавкими.

### 3.5 Термодинамические равновесия в системе FeO–SrO–BaO

При анализе влияния бария и стронция на процесс раскисления жидкой стали, необходимо учитывать фазовые равновесия, реализующиеся в шлаковых системах, содержащих оксиды бария и стронция.

Построена фазовая диаграмма системы FeO–SrO–BaO, выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с дальнейшим расчетом координат линий ликвидус и солидус для диаграмм состояния двойных оксидных систем FeO–SrO, FeO–BaO и SrO–BaO. С использованием полученных данных по двойным оксидным системам выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с последующим построением проекции поверхности ликвидус для диаграммы состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–BaO.

Для проведения расчетов использовались сведения о температурах и энтальпиях плавления оксидов (табл. 3.10) и данные о параметрах используемой для расчетов термодинамической модели (необходимо учитывать, что предлагаемая методика подразумевает использование для проведения моделирования нескольких теорий).

Таблица 3.10 Данные о температурах и энтальпиях плавления оксидов

Оксид	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, Дж/моль
FeO	1378 [113]	33470 [182]
SrO	2532 [183]	80950 [183]
BaO	1925 [113]	57768 [184]

Для расчета координат линий ликвидус и поверхности ликвидус в ходе настоящей работы была использована теория субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Система	Энергетические параметры $Q_{ijkl}$ , Дж/моль		
FeO–SrO [8]	$Q_{1112} = -71828$	$Q_{1122} = -22026$	$Q_{1222} = -20905$
FeO–BaO	$Q_{1113} = -22505$	$Q_{1133} = -35041$	$Q_{1333} = -27933$
SrO–BaO	$Q_{2223} = -19193$	$Q_{2233} = -36625$	$Q_{2333} = -9363$
FeO–SrO–BaO	$Q_{1123} = -139162$	$Q_{1223} = -90793$	$Q_{1233} = -101819$

Для расчета координат линий солидус, ограничивающих область существования твердого раствора оксидов SrO–BaO в системах SrO–BaO и FeO–SrO–BaO, использовалась теория регулярных ионных растворов с энергетическим параметром  $Q_{12} = +3150$  Дж/моль.

Экспериментальных сведений о виде фазовой диаграммы системы FeO–BaO, а также о возможности образования твердых растворов или соединений в данной системе в литературе не имеется. Наиболее простым алгоритмом в подобных случаях [137] является описание системы в виде диаграммы состояния эвтектического типа с одной точкой эвтектики. Координаты точки эвтектики в системе FeO–BaO согласно проведенным в ходе настоящей работы расчетам составляют 31,58 мол. % BaO и 1066 °С.

Для системы SrO–BaO имеются литературные экспериментальные данные о наличии непрерывного ряда твердых растворов при температурах выше 1083 °С [186]. Также в литературе есть результаты расчетов [187, 188], согласно которым фазовая диаграмма системы SrO–

BaO характеризуется неограниченной растворимостью, как в жидком, так и в твердом состоянии.

Результаты моделирования, проведенного в ходе настоящей работы, диаграммы состояния системы SrO–BaO представлены на рис. 3.7. Вид фазовой диаграммы хорошо согласуется с литературными расчетными данными [188], а имеющиеся различия по координатам линий ликвидус и солидус можно отнести к различиям в исходных данных по температурам плавления чистых оксидов SrO и BaO. Можно также отметить, что полученная линза ассиметрична: для больших концентраций оксида стронция двухфазная область равновесия «жидкость – твердый раствор оксидов» достаточно обширна, а при малых концентрациях оксида стронция линии ликвидус и солидус практически сливаются. Это означает, что кристаллизация в областях, обогащенных BaO, имеет практически нулевой интервал.

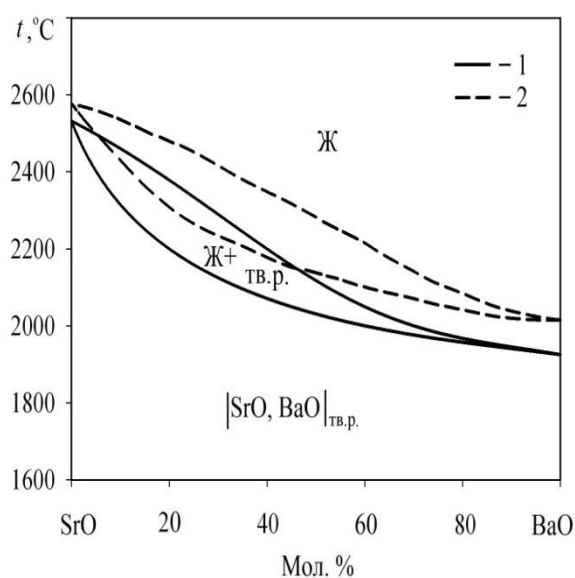


Рис. 3.7. Диаграмма состояния системы SrO–BaO: 1 – результаты моделирования; 2 – расчетные данные R. Zhang et al. [188]

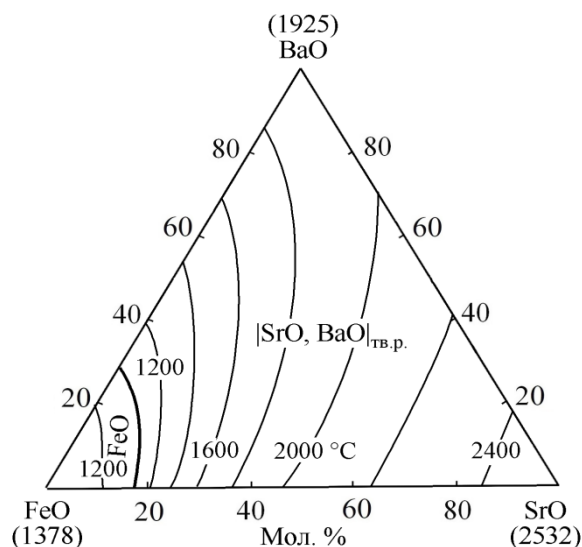


Рис. 3.8. Диаграмма состояния системы FeO–SrO–BaO: результаты моделирования поверхности ликвидус

Данные по диаграмме состояния в системе FeO–SrO–BaO в литературе не представлены. Термодинамическое моделирование поверхности ликвидус данной тройной оксидной системы в ходе

настоящей работы выполнялось на основе полученных представлений о фазовых равновесиях в двойных оксидных диаграммах состояния. Результаты моделирования поверхности ликвидус системы FeO–SrO–BaO представлены на рис. 3.8. На диаграмму нанесены изотермические сечения в интервале температур 1200–2400 °С с шагом в 200 градусов Цельсия.

Минимальная температура на поверхности ликвидус системы FeO–SrO–BaO согласно расчетам составляет 1040,6 °С для состава 74,46 мол. % FeO, 11,50 мол. % SrO и 14,04 мол. % BaO.

Диаграмма состояния данной тройной оксидной системы характеризуется обширной областью равновесия оксидного расплава с твердым раствором оксидов  $[\text{SrO}, \text{BaO}]_{\text{тв.р.}}$ . При увеличении содержания оксидов стронция и бария температура плавления в системе увеличивается.

### **3.6 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–O–C**

Проведен термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия с последующим построением диаграмм стабильности фаз в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O при температурах 1550 и 1600 °С.

Для построения ПРKM необходимо определить фазовые равновесия, реализующиеся в системе FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температурах 1550 и 1600 °С. В литературе фазовая диаграмма данной тройной оксидной системы отсутствует. Поэтому на первом этапе настоящего исследования проведено термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласно приведенной в работе [137] методике расчета.

На основании литературных данных о диаграммах состояния двойных оксидных систем FeO–SrO [180], FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [189-191] и SrO–



$\text{Al}_2\text{O}_3$  [192-194] определено, что в системе  $\text{FeO-SrO-Al}_2\text{O}_3$  нет твердых растворов оксидов. Однако должны существовать герцинит  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  ( $t_{\text{пл}} = 1780$  °C) и пять алюминатов стронция  $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  ( $t_{\text{пл}} = 1880$  °C),  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $t_{\text{пл}} = 1790$  °C),  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ( $t_{\text{пл}} = 2011$  °C),  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  ( $t_{\text{пл}} = 1830$  °C),  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $t_{\text{пл}} = 1960$  °C).

Таблица 3.12 Параметры теории субрегулярных ионных растворов [137] для расчета диаграммы состояния системы  $\text{FeO-SrO-Al}_2\text{O}_3$

Система	Энергетические параметры, Дж/моль		
FeO – SrO	$Q_{1112} = -71\ 828$	$Q_{1122} = -22\ 026$	$Q_{1222} = -20\ 905$
FeO – $\text{Al}_2\text{O}_3$	$Q_{1113} = 212$	$Q_{1133} = -21\ 502$	$Q_{1333} = -11\ 091$
SrO – $\text{Al}_2\text{O}_3$	$Q_{2223} = -104\ 349$	$Q_{2233} = -217\ 689$	$Q_{2333} = -104\ 436$
FeO – SrO – $\text{Al}_2\text{O}_3$	$Q_{1123} = -200\ 000$	$Q_{1223} = -253\ 200$	$Q_{1233} = -263\ 800$

Расчет поверхности ликвидус системы  $\text{FeO-SrO-Al}_2\text{O}_3$  проводили с использованием теории субрегулярных ионных растворов [137], энергетические параметры которой приведены в табл. 3.12. Для моделирования тройной оксидной системы необходимы все двенадцать параметров из этой таблицы.

Таблица 3.13 Параметры взаимодействия компонентов жидкого железа  $e_i^j$  при 1600 °C

$i \backslash j$	Sr	Al	O	C
Sr	0 [182]	0*	-3,940 [182]	0*
Al	0*	+0,045 [200]	-1,980 [200]	+0,091 [201]
O	-0,720 [182]	-1,170 [202]	-0,200 [201]	-0,450 [201]
C	0*	+0,043 [201]	-0,340 [201]	+0,140 [201]

\* – данные получены в ходе настоящей работы

Таблица 3.14 Температурные зависимости константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Al–Sr–C–O в интервале температур 1550 – 1600 °С [137, 180, 197, 198]

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$
(FeO) = [Fe] + [O]	$-6320/T + 4,734$
(SrO) = [Sr] + [O]	$-25\,571/T + 9,493$
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[Al] + 3[O]	$-58\,383/T + 18,063$
SrO  = [Sr] + [O]	$-29\,800/T + 11,000$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[Al] + 3[O]	$-64\,000/T + 12,000$
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	$-76069/T + 27,365$
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  * = [Sr] + 2[Al] + 4[O]	$-93\,055/T + 29,089$
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  * = 3[Sr] + 2[Al] + 6[O]	$-146\,893/T + 47,562$
{Sr} = [Sr]	$1870/T - 3,650$
{CO} = [C] + [O]	$-1168/T - 2,070$
{CO <sub>2</sub> } = [C] + 2[O]	$-9616/T + 2,510$

Примечание: в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза.

\* – данные получены в ходе настоящей работы

Для расчета ПРKM необходимы данные по параметрам взаимодействия элементов в жидком железе (табл. 3.13), а также данные по константам равновесия реакций образования оксидов и их соединений из компонентов металлического расплава (табл. 3.14),

В расчетах использовали следующие данные по растворимости элементов в жидком железе при 1600 °С: растворимость кислорода - 0,23 мас.% [137], растворимость стронция - 0,008 мас. % [118, 158, 191]. В системе Fe – Al в интервале температур 1550 – 1650 °С существует металлический расплав с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии для всего интервала концентраций [195]. Расчет произведен для промышленно значимых концентраций алюминия (до 0,1 %). Концентрацию растворенного в железе углерода в системе Fe – Al – Sr – C – O фиксировали для значений [C] = 0,1; 0,4 %. При расчетах составов газовой фазы общее давление в системе принимали равным 1 атм. При

моделировании ориентировались на данные по системе Fe – С – О, приведенные в работе [196].

Таблица 3.15 Инвариантные точки системы FeO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ точки	Равновесие	Состав, ион. доли			t, °С
		$x_{\text{Fe}^{2+}}$	$x_{\text{Sr}^{2+}}$	$x_{\text{Al}^{3+}}$	
1	2	3	4	5	6
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> + жидкость	0,0005	0,1655	0,8340	1796
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + жидкость	0,0263	0,1710	0,8027	1745
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0,1411	0,1394	0,7195	1651
4	SrO + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0,7652	0,1920	0,0428	1075
5	SrO + FeO + FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0,7840	0,1841	0,0319	1047
6	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SrO + жидкость	0,3920	0,3590	0,2491	1361
7	Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SrO + жидкость	0,0540	0,6286	0,3660	1766
8	Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + SrO + жидкость	0	0,6670	0,3330	1880
9	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + жидкость	0	0,6260	0,3740	1780
10	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0	0,5180	0,4820	1690
11	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + жидкость	0	0,2000	0,8000	1830
12	SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> + SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + жидкость	0	0,1620	0,8380	1790
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> + жидкость	0	0,0649	0,9340	1979
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0,2760	0	0,7240	1765
15	FeO + FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + жидкость	0,9310	0	0,0690	1335
16	FeO + SrO + жидкость	0,8200	0,1800	0	1060

На рис. 3.9 приведена расчетная диаграмма состояния системы FeO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В табл. 3.15 приведены расчетные инвариантные точки данной системы.

Из диаграммы состояния системы FeO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует, что при температурах 1550-1600°С при взаимодействии алюминия и стронция с кислородом в жидком железе возможно образование следующих неметаллических фаз: оксидов стронция и алюминия, герцинита, алюминатов стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и оксидного расплава переменного состава.

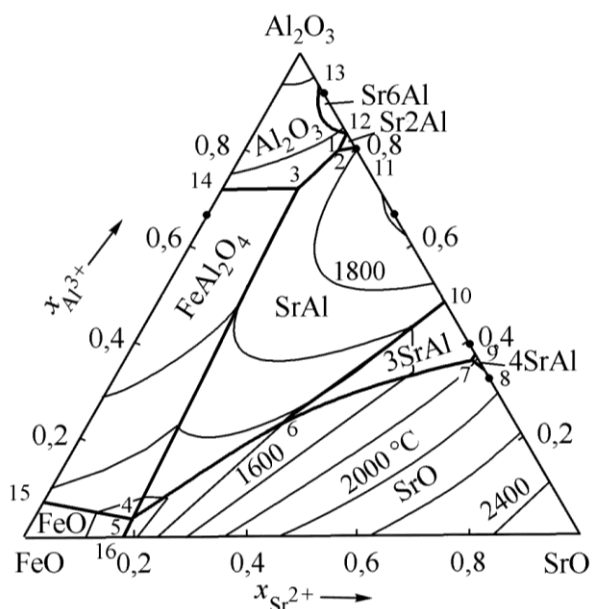


Рис. 3.9. Расчетная диаграмма состояния системы FeO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
 4SrAl – Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3SrAl – Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl – SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
 Sr<sub>2</sub>Al – SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>6</sub>Al – SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

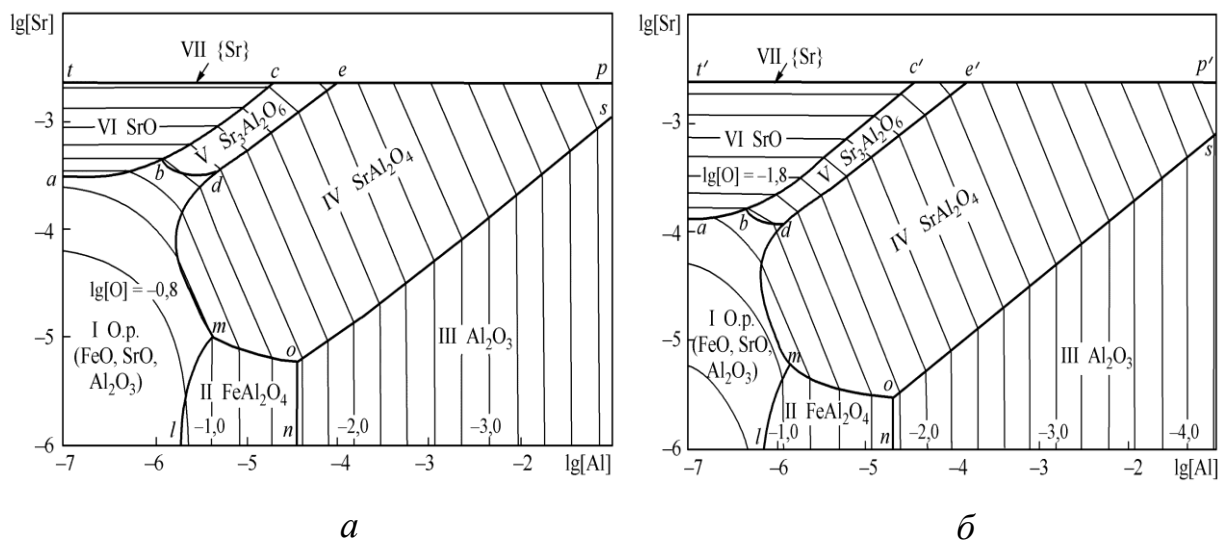


Рис. 3.10. ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O при температурах  
 1600 (а) и 1550 °С (б)

На рис. 3.10 приведены изотермические сечения ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O. Согласно проведенному расчету наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (область IV) и корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область III) в качестве продуктов взаимодействия в исследуемой системе. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее.

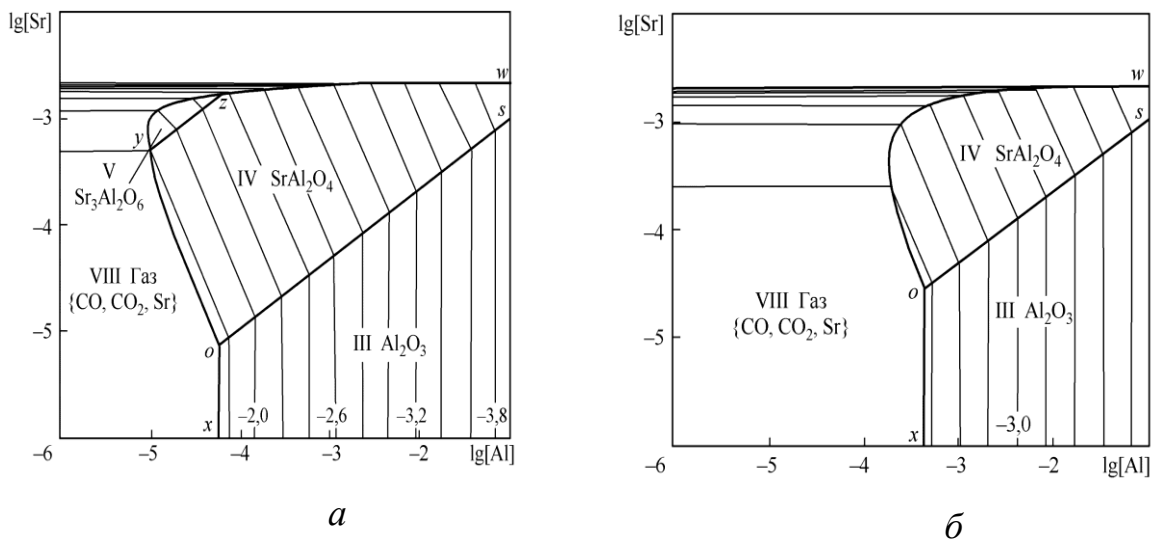


Рис. 3.11. ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1600 °C и [C] = 0,1; 0,4 % (a – б)

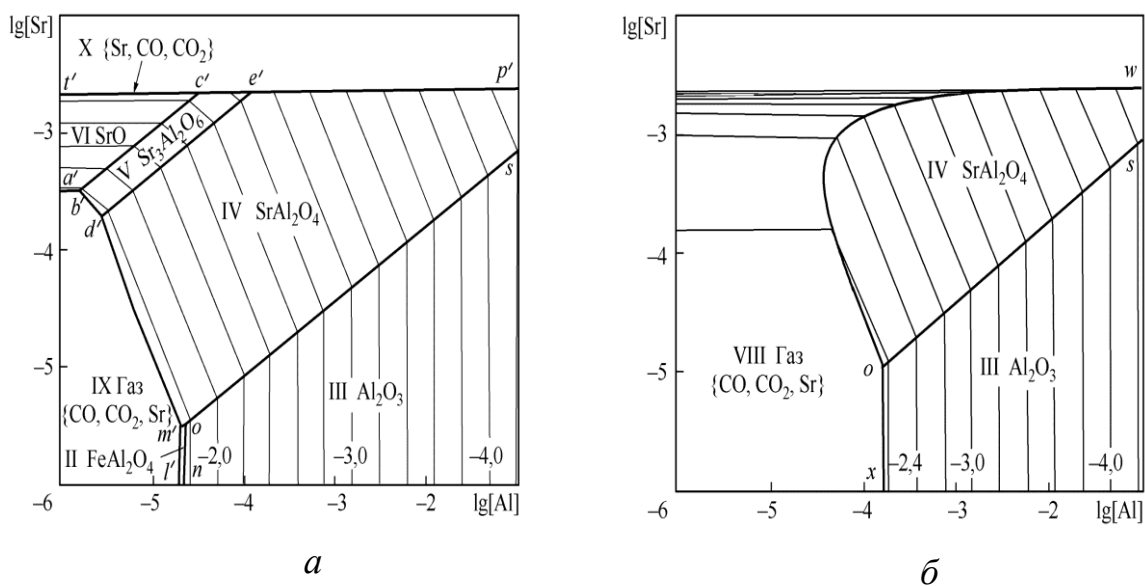


Рис. 3.12. ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1550 °C и [C] = 0,1; 0,4 % (a – б)

На рис. 3.11 и 3.12 показано влияние углерода (0,1 и 0,4 %) на фазообразование в системе Fe – Al – Sr – O. Помимо областей I – VII, совпадающих по обозначениям с рис. 3.10, на рис. 3.11 и 3.12 появляются области равновесия жидкого металла с газовой фазой: в области IX – на основе {CO, CO<sub>2</sub>} с минимальным парциальным давлением стронция; в области X – на основе газообразного стронция (с минимальным

парциальным давлением монооксида углерода), в области VIII в равновесии с жидким металлом находится газовая фаза переменного состава (соотношение газообразного стронция и монооксида углерода меняется от IX к X); Согласно расчету состав газовой фазы VIII меняется от практически чистого монооксида углерода (парциальное давление варьируется  $p_{CO} = 0,9832 - 0,9948$ ) при концентрации стронция  $[Sr] = 10^{-6}$  % до практически чистого газообразного стронция (парциальное давление варьируется  $p_{Sr} = 0,9894 - 0,9947$ ) при концентрации стронция выше 0,001 % (близкой к его предельной растворимости в жидком железе).

Из сравнения рис. 3.11 – 3.12 видно, что в присутствии углерода образование жидких НВ и герцинита термодинамически маловероятно, при этом наиболее вероятно образование моноалюмината стронция  $SrAl_2O_4$  и корунда  $Al_2O_3$  в качестве продуктов взаимодействия. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее. В системе Fe–Al–Sr–O–C при концентрации алюминия в металле до 0,0001 – 0,001 % возможно образование газовой фазы. Это согласуется с реальным технологическим процессом, когда концентрация  $[Al] = 0,005 - 0,009$  % может свидетельствовать о недостаточной раскисленности металла. При промышленно значимых концентрациях алюминия в 0,05 % ( $\lg [Al] = -1,3$ ) область комплексного раскисления алюминием и стронцием (равновесие жидкого металла с соединением  $SrAl_2O_4$ ) смещается к концентрациям стронция близким к его предельной растворимости в жидком железе.

### **3.7 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии кремния: диаграммы состояния стабильности фаз в системах Fe–Si–Sr–O и Fe–Si–Sr–O–C**

Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Fe–Sr–Si–O и Fe–Sr–Si–C–O ( $[C]=0,1$  мас. %) при температурах 1550 и 1600 °C. Концентрация кремния варьировалась от  $10^{-6}$  до 1 мас. %,

концентрация стронция изменялась от  $10^{-6}$  мас. % до предельной растворимости стронция в жидком железе, которая по данным работ [111, 147, 180] не превышает 0,008 мас. %. При расчетах составов газовой фазы общее давление в системе принимали равным 1 атм. Данные для термодинамических расчетов приведены в таблицах 3.16-3.18

Таблица 3.16 Константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Sr–Si–C–O

Химическая реакция	Температурная зависимость $\lg K$
(FeO) = [Fe] + [O]	$-6320/T+4,734$ [137]
(SrO) = [Sr] + [O]	$-25571/T+9,493$ [180]
(SiO <sub>2</sub> ) = [Si] + 2[O]	$-30698/T+11,798$ [данная работа]
SrO  = [Sr] + [O]	$-29800/T+11,000$ [180]
SiO <sub>2</sub>   = [Si] + 2[O]	$-31100/T+12,000$ [137]
Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>   = 3[Sr] + [Si] + 5[O]	$-116901/T+40,533$ [данная работа]
Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   = 2[Sr] + [Si] + 4[O]	$-90698/T+31,204$ [данная работа]
SrSiO <sub>3</sub>   = [Sr]+[Si]+3[O]	$-64402/T+23,081$ [данная работа]
{Sr} = [Sr]	$+1870/T-3,650$ [180]
{CO} = [C] + [O]	$-1168/T-2,070$ [201]
{CO <sub>2</sub> } = [C] + 2[O]	$-9616/T+2,510$ [201]

Примечание: в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза

Таблица 3.17 Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава по данным работы [202]

Система	Энергетические параметры $Q_{ijkl}$ , Дж/моль		
	$Q_{1112}$	$Q_{1122}$	$Q_{1222}$
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71828$	$Q_{1122} = -22026$	$Q_{1222} = -20905$
FeO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{1113} = +2000$	$Q_{1133} = -35000$	$Q_{1333} = +60000$
SrO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{2223} = -165338$	$Q_{2233} = -379887$	$Q_{2333} = -25369$
FeO–SrO–SiO <sub>2</sub>	$Q_{1123} = -240990$	$Q_{1223} = -380450$	$Q_{1233} = -201502$

Таблица 3.18 Параметры взаимодействия первого порядка в жидком железе  $e_i^j$  (1600 °C)

Элемент $i$	Элемент $j$			
	Sr	Si	O	C
Sr	0 [180]	0 [данная работа]	$-3,940$ [180]	0 [данная работа]
Si	0 [данная работа]	$+0,132$ [203]	$-0,230$ [204]	$+0,180$ [143, 205]
O	$-0,720$ [180]	$-0,131$ [204, 206]	$-0,200$ [142]	$-0,450$ [142]
C	0 [данная работа]	$+0,077$ [данная работа]	$-0,340$ [142]	$+0,140$ [142]

На рис. 3.13 и 3.14 приведены результаты моделирования фазовых равновесий в виде поверхности растворимости компонентов в металле для систем Fe–Sr–Si–O и Fe–Sr–Si–C–O.

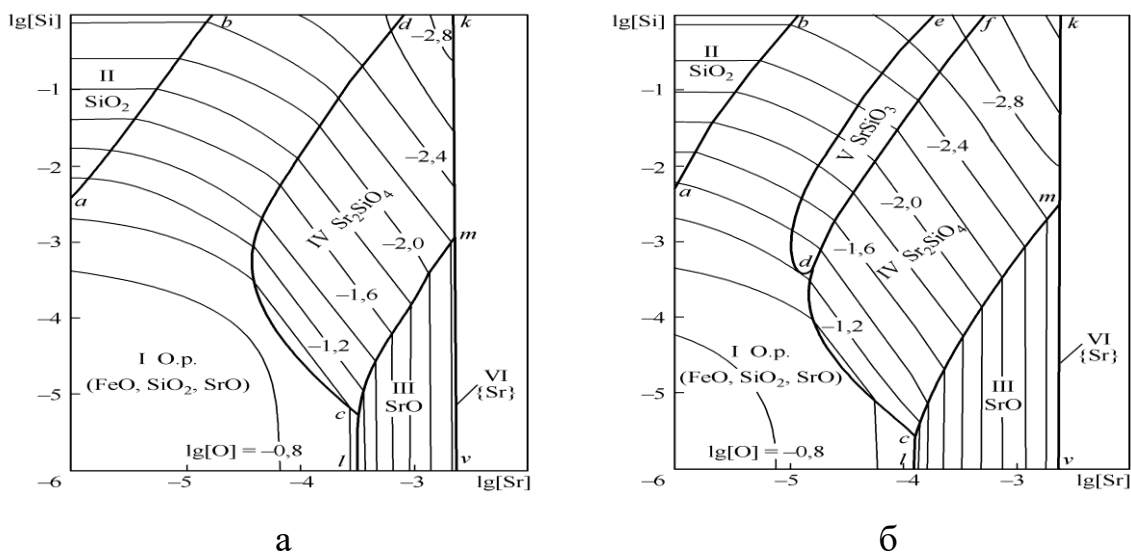


Рис. 3.13. Фазовые равновесия в системе Fe–Sr–Si–O,  $P_{\text{общ}} = 1$  атм: 1600 °C (а) и 1550 °C (б)

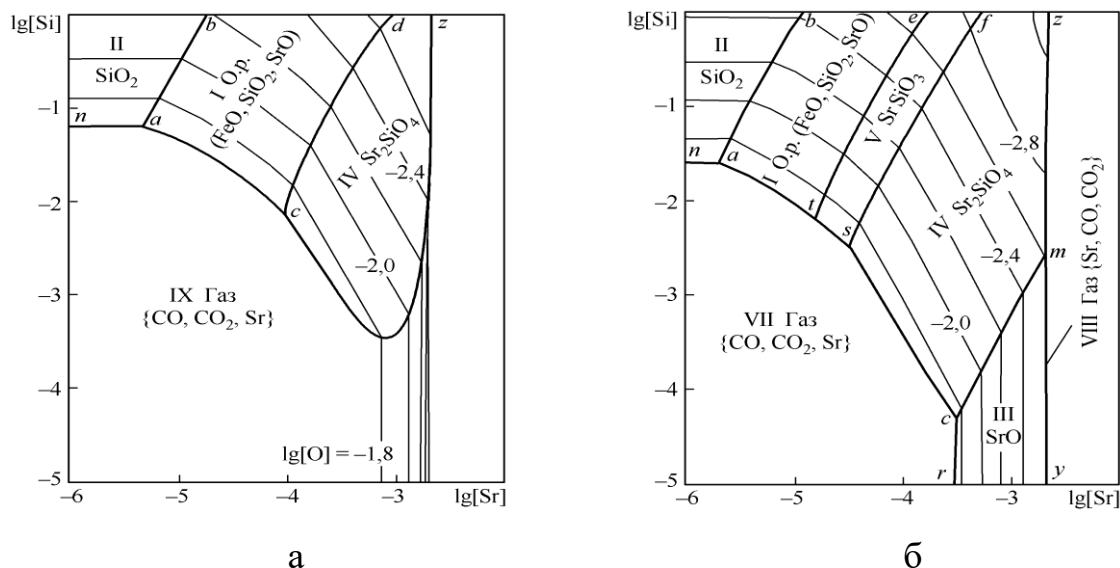


Рис. 3.14. Фазовые равновесия в системе Fe–Sr–Si–C–O,  $P_{\text{общ}} = 1$  атм,  $[C] = 0,1$  мас. %: 1600 °C (а) и 1550 °C (б)

Как следует из сравнения рис. 3.13 и рис. 3.14 присутствие в системе углерода (0,1 мас. %) значительно изменяет картину фазовых равновесий и смещает области возможного образования конденсированных фаз в сторону больших концентраций, расширяя области составов металла, равновесного с газовыми фазами (области VII и IX на рис. 3.14).



Образование обширной области существования газовой фазы CO, Sr, CO<sub>2</sub> с преобладанием в ней монооксида углерода и газовой фазы с преобладанием стронция свидетельствует о возможной реализации смешанного механизма раскисления стали, т.е. с участием в процессе, как газообразного стронция, так и доли стронция, растворенного в металле. Кроме того, существование области IX (рис. 3.14а) подчеркивает важную роль монооксида углерода в процессе раскисления стали для увеличения поверхности контакта газообразного стронция с металлом. При этом состав газовой фазы в области IX (см. рис. 3.14а) изменяется от  $p_{\text{CO}} = 0,9834$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 0,0162$ ;  $p_{\text{Sr}} = 0,0003$  атм (в равновесии с SiO<sub>2</sub>) до  $p_{\text{CO}} = 0,0604$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 0,0001$ ;  $p_{\text{Sr}} = 0,9395$  атм (в равновесии с Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). При [Si] =  $5 \cdot 10^{-4}$ , [Sr] =  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , [O] = 0,01 мас. % в равновесии с Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> газовая фаза (область IX) имеет состав  $p_{\text{CO}} = 0,498$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 0,004$ ;  $p_{\text{Sr}} = 0,498$  атм.

При снижении температуры до 1550 °С становится возможным образование оксида стронция и метасиликата стронция SrSiO<sub>3</sub> в качестве неметаллических включений (см. рис. 3.149б).

Минимальная концентрация кислорода (порядка 0,001 мас. %) достигается в области IV (область равновесия жидкого металла с ортосиликатом стронция Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) при концентрации стронция в 0,001 мас. % (близкой к пределам его растворимости в жидком железе) и достаточно высокой концентрации кремния (около 1 мас. %). Это указывает на то, что Sr является более сильным раскислителем по сравнению с Si.

### **3.8 Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии кальция: диаграммы состояния стабильности фаз в системе Fe–Ca–Sr–O–C**

Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe–Sr–Ca–O–C при температурах 1550 и 1600 °С и различных содержаниях углерода (0,1 и 0,4 мас. %).

Для расчета координат ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–O необходимы данные по диаграмме состояния системы FeO–SrO–CaO, которые до настоящего времени не были известны. К рассчитанным с участием автора диаграммам состояния систем FeO–SrO [180] и FeO–CaO [208] необходимо получить термодинамические параметры для системы SrO–CaO. В литературе [113, 209-213] имеются данные о наличии ряда твердых растворов в системе SrO–CaO, однако только в работе [214] приводится вид данной диаграммы состояния с неограниченной растворимостью оксидов, как в жидком, так и в твердом состоянии.

Для моделирования использовали данные по температуре плавления и энтальпии плавления оксида железа FeO 1378 °C [112] и 33 470 Дж/моль [215]; оксида стронция SrO 2532 °C [140] и 80 950 Дж/моль [140]; оксида кальция CaO 2613 °C [216] и 52 300 Дж/моль [217] соответственно.

Активности компонентов оксидного расплава как в системе SrO – CaO, так и в системе FeO–SrO–CaO рассчитывали с использованием теории субрегулярных ионных растворов, учитывающей зависимость координационного числа раствора от состава [137]. Активности оксидного расплава рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов (энергетические параметры теории приведены в табл. 3.19), активности компонентов твердого раствора оксидов – по теории регулярных ионных растворов.

Таблица 3.19 Параметры теории субрегулярных ионных растворов FeO–SrO–CaO (оксидный расплав)

Система	Энергетические параметры, Дж/моль			Источник
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71\ 828$	$Q_{1122} = -22\ 026$	$Q_{1222} = -20\ 905$	[180]
FeO–CaO	$Q_{1113} = 22\ 505$	$Q_{1133} = -35\ 041$	$Q_{1333} = -27\ 933$	[208]
SrO–CaO	$Q_{2223} = -19\ 193$	$Q_{2233} = -36\ 625$	$Q_{2333} = -9363$	данная работа
FeO–SrO–CaO	$Q_{1123} = -139162$	$Q_{1223} = -139\ 162$	$Q_{1233} = -101819$	данная работа

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали с использованием параметров взаимодействия первого порядка (табл. 3.20).

Активности компонентов газовой фазы рассчитывали с использованием парциальных давлений с учетом того, что общее давление в системе равняется 1 атм.

Таблица 3.20 Параметры взаимодействия первого порядка компонентов в жидком железе  $e_i^j$  при 1600 °С

$i \backslash j$	Sr	Ca	O	C
Sr	0 [180]	0	-3,94 [180]	0
Ca	0	-0,002 [142]	-3,62 [207]	-0,34 [142]
O	-0,72 [180]	-1,41 [207]	-0,2 [142]	-0,45 [142]
C	0	-0,097 [142]	-0,34 [142]	+0,14 [142]

Для расчета поверхности растворимости компонентов в металле использовали данные по значениям констант равновесия реакций из таблицы 3.21.

Таблица 3.21 Температурные зависимости константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Ca–Sr–C–O

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$	Источник
(FeO) = [Fe] + [O]	-6320/T+4,734	[137]
(SrO) = [Sr] + [O]	-25 571/T+9,493	[180]
(CaO) = [Ca] + [O]	-31 368/T+12,515	[208]
FeO  <sub>тв.р.</sub> = [Fe] + [O]	-8069/T+5,800	[137]
SrO  <sub>тв.р.</sub> = [Sr] + [O]	-29 800/T+11,000	[180]
CaO  <sub>тв.р.</sub> = [Ca] + [O]	-34 100/T+13,460	[208]
{Sr} = [Sr]	1870/T-3,650	[180]
{Ca} = [Ca]	1912/T-2,690	[208]
{CO} = [C] + [O]	-1168/T-2,070	[218]
{CO <sub>2</sub> } = [C] + 2[O]	-9616/T+2,510	[218]

Примечание: в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза

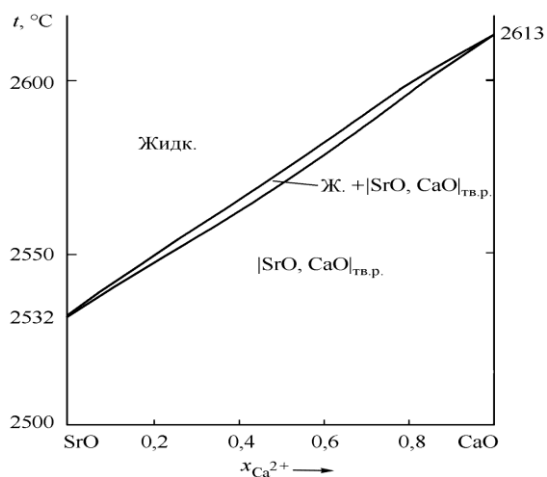


Рис. 3.15. Диаграмма состояния системы SrO–CaO

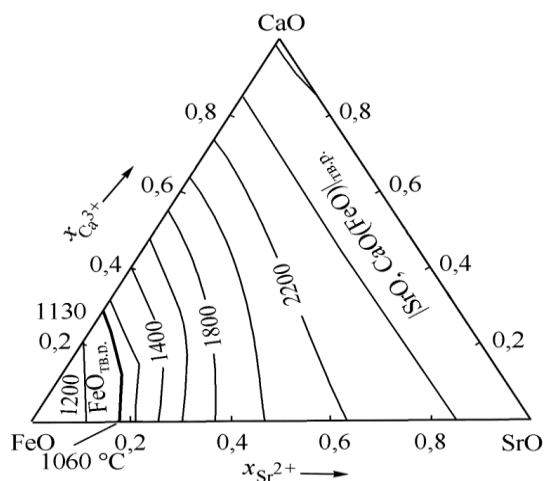


Рис. 3.16. Диаграмма состояния системы FeO–SrO–CaO

На рис. 3.15 приведена расчетная диаграмма состояния системы SrO – CaO. В целом результаты расчета соответствуют литературным данным [225], некоторые отклонения можно считать зависящими от принимаемой исследователями температуры плавления оксида кальция. На рис. 3.16 приведены результаты расчета диаграммы состояния системы FeO–SrO–CaO. Из анализа данных, представленных на рисунке 3.16 видно, что на диаграмме присутствует два вида твердых растворов:  $|\text{FeO}, \text{CaO}|_{\text{тв.р.}}$  на основе оксида железа и  $|\text{SrO}, \text{CaO}(\text{FeO})|_{\text{тв.р.}}$ , в котором в CaO частично растворяется FeO. Причем последний из этих твердых растворов существует в интересующем нас интервале температур 1550–1600 °C.

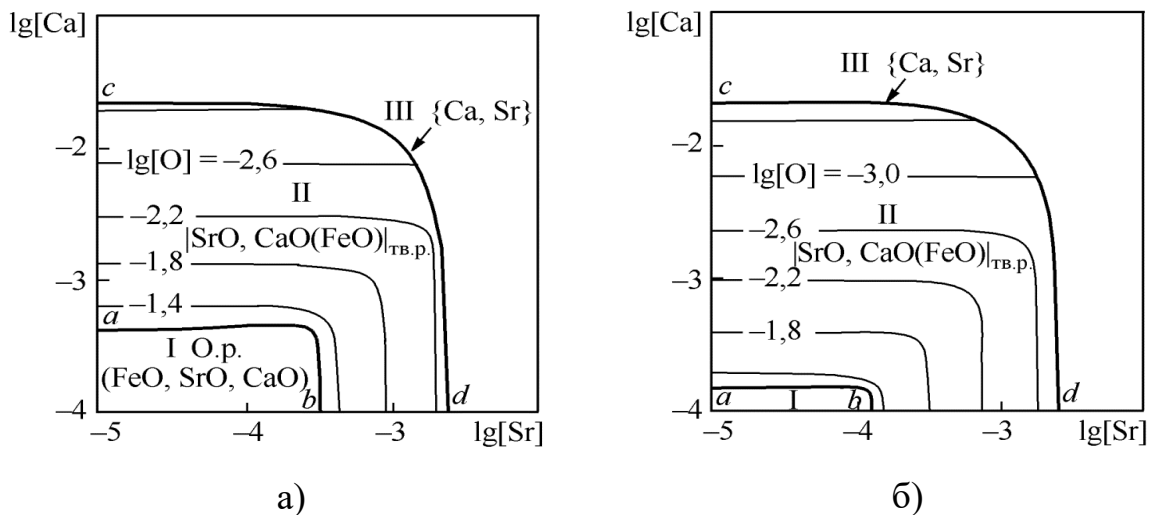


Рис. 3.17. ПКМ системы Fe–Sr–Ca–O,  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ :  
а)  $t = 1600$ ; б)  $t = 1550 \text{ °C}$

На рис. 3.17 приведены изотермические сечения (1600 и 1550 °С) поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) системы Fe–Sr–Ca–O. Влияние углерода на вид этой диаграммы показано на рисунке 3.18.

В области I представлены составы жидкого металла, сопряженного с жидкими неметаллическими включениями (FeO, SrO, CaO), в области II – с частицами твердого раствора оксидов  $|\text{SrO}, \text{CaO}(\text{FeO})|_{\text{тв.р.}}$ , в области III – с газовой фазой {Ca, Sr}, в области IV – с газовой фазой {Ca, Sr, CO, CO<sub>2</sub>} переменного состава (от практически чистого газообразного Ca до практически чистого CO), в области V – с газовой фазой {Ca, Sr, CO, CO<sub>2</sub>} переменного состава (от практически чистого газообразного Ca до практически чистого газообразного Sr со следами CO и CO<sub>2</sub>) и в области VI – с газовой фазой {CO, CO<sub>2</sub>, Ca, Sr} на основе CO.

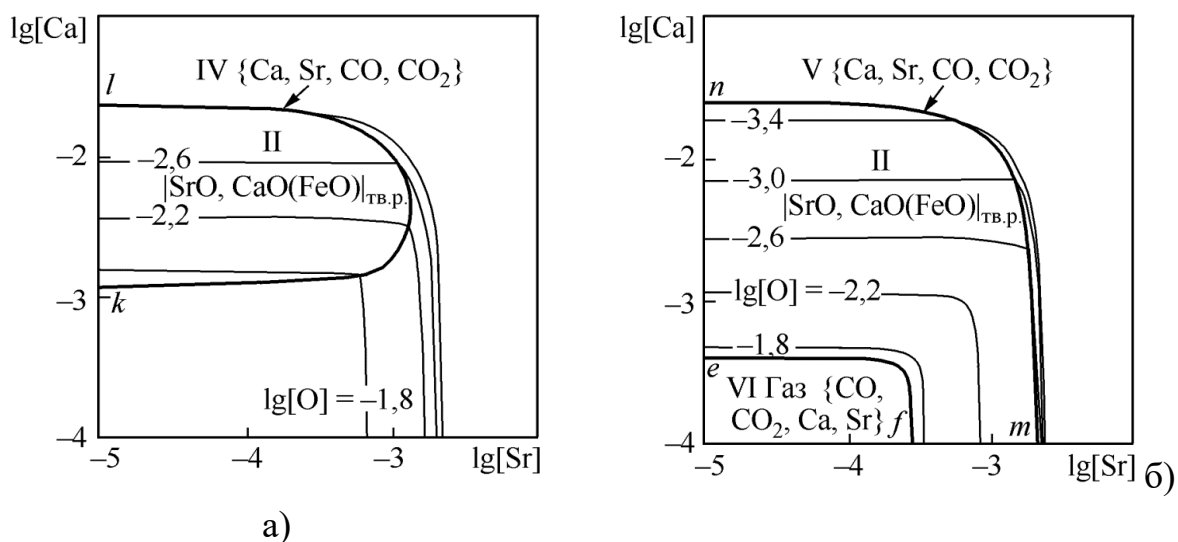


Рис. 3.18. ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–O–C,  $P_{\text{общ}} = 1\text{ атм}$ ,  $[\text{C}] = 0,1$ ,  
а)  $t = 1600\text{ }^\circ\text{C}$  б)  $t = 1550\text{ }^\circ\text{C}$ :

Согласно проведенному моделированию для системы Fe–Sr–Ca–O при концентрациях кальция в железе (0,001 и 0,005 мас. %) основными включениями, образующимися при взаимодействии компонентов исследуемой системы, будут частицы твердого раствора оксидов  $|\text{SrO}, \text{CaO}(\text{FeO})|_{\text{тв.р.}}$  вплоть до предельной растворимости кальция и стронция в

жидком металле. Состав твердого раствора меняется от практически чистого CaO (точка *n*) до практически чистого SrO (точка *m*), FeO следы – не более 0,001 мас. % растворяется в CaO.

Влияние углерода проявляется в возможности образования газовой фазы (VI) на основе монооксида углерода CO (рис. 3.18а) и газовой фазы (IV, V) переменного состава (рис. 3.18), равновесие с которой будет осуществляться только при концентрациях кальция в металле меньше, чем 0,001 мас. %. Концентрация стронция при этом не влияет на термодинамическую возможность образования данной газовой фазы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при обработке стали кальций - стронцийсодержащими сплавами раскисление металла возможно как растворенным в металлическом расплаве Ca и Sr, так и этими металлами в газообразном состоянии. Именно смешанный механизм раскисления в совокупности может обеспечить низкие концентрации кислорода в металле.

### **3.9 Сравнительный анализ раскислительной способности щелочноземельных металлов 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.

Для расчета координат ПРKM необходимы данные по константам равновесия реакций образования неметаллических включений в жидком металле (табл. 3/22). Для каждой реакции из табл. 3/22 константу равновесия можно определить согласно закону действующих масс через активности реагирующих веществ. Активности компонентов металлического расплава выражаются через параметры взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе (табл. 3.23) и

равновесные концентрации компонентов жидкого металла. Для расчета активностей компонентов расплава оксидных систем использовалась теория субрегулярных ионных растворов [226, 227], энергетические параметры которой приведены в табл. 3.24; для активностей компонентов твердого раствора оксидов – теория регулярных ионных растворов [227] (для твердого раствора  $[\text{FeO}, \text{MgO}]_{\text{тв.р}}$  энергетический параметр  $Q_{12} = +3000$  Дж/моль [197], для твердого раствора  $[\text{FeO}, \text{CaO}]_{\text{тв.р}}$   $Q_{12} = +33\ 362$  Дж/моль [208]), для активностей компонентов твердого раствора шпинелей  $[\text{FeAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4]_{\text{тв.р}}$  – теория совершенных ионных растворов [227]. Активность газовой фазы выражается через парциальные давления компонентов газовой фазы. Активности чистых твердых веществ принимаются равными единице.

Составы металлического и неметаллического расплавов, а также парциальные давления компонентов газовой фазы определяются в ходе численного решения систем полученных уравнений. При этом учитываются условия нормировки по составам жидкого металла, оксидного расплава, твердого раствора оксидов или шпинелей и газовой фазы. При моделировании учитывали, что в системе Fe–Al для температуры 1600°C существует металлический расплав с неограниченной растворимостью жидкого алюминия в жидком железе для всего интервала концентраций [195]. Для расчета ПРKM принимали, что растворимость кислорода в жидком железе составляет при 1600°C величину порядка 0,23 мас. % [197]; растворимость магния – не превышает 0,025 мас. % [141]; растворимость кальция – порядка 0,0463 мас. % [26]; растворимость стронция – не более, чем 0,008 мас. % [112, 147, 180]; растворимость бария – порядка 0,001 мас. % [229].

Таблица 3.22 Температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве систем Fe–ЩЗМ–Al–O, где ЩЗМ – это Mg, Ca, Sr, Ba [44, 180, 197, 208]

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$
(FeO) = [Fe] + [O]	-6320/T + 4,734
(MgO) = [Mg] + [O]	-22 457/T + 6,545
(CaO) = [Ca] + [O]	-31 368/T + 12,515
(SrO) = [Sr] + [O]	-25 571/T + 9,493
(BaO)* = [Ba] + [O]	-20 382/T + 7,357
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[Al] + 3[O]	-58 383/T + 18,063
FeO  <sub>тв.р</sub> = [Fe] + [O]	-8069/T + 5,800
MgO  <sub>тв.р</sub> = [Mg] + [O]	-26 500/T + 7,850
CaO  <sub>тв.р</sub> = [Ca] + [O]	-34 100/T + 13,460
SrO  = [Sr] + [O]	-29 800/T + 11,000
BaO  = [Ba] + [O]	-23 400/T + 8,730
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[Al] + 3[O]	-64 000/T + 20,480
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   <sub>тв.р</sub> = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	-76 069/T + 27,365
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   <sub>тв.р</sub> = [Mg] + 2[Al] + 4[O]	-91 239/T + 27,940
CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>   = [Ca] + 12[Al] + 19[O]	-426 453/T + 138,178
CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>   = [Ca] + 4[Al] + 7[O]	-161 795/T + 52,367
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Ca] + 2[Al] + 4[O]	-95 258/T + 31,064
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  * = [Sr] + 2[Al] + 4[O]	-93 055/T + 29,089
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  * = 3[Sr] + 2[Al] + 6[O]	-146 893/T + 47,562
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  * = [Ba] + 2[Al] + 4[O]	-84 063/T + 25,803
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>  * = [Ba] + 12[Al] + 19[O]	-402 722/T + 126,247
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  * = 3[Ba] + 2[Al] + 6[O]	-127 856/T + 40,981
{Mg} = [Mg]	6670/T - 6,480
{Ca} = [Ca]	1912/T - 2,700
{Sr} = [Sr]	1870/T - 3,650

Примечание: в круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза.

\* – данные получены в ходе настоящей работы

Таблица 3.23 Параметры взаимодействия компонентов жидкого железа  $e_i^j$  при 1600 °C в системах Fe–ЩЗМ–Al–O, где ЩЗМ – это Mg, Ca, Sr, Ba

$i \backslash j$	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	O
Mg	0 [199]	Не исп.	Не исп.	Не исп.	-0,0170 [223]	-3,000 [143]
Ca	Не исп.	-0,002 [142]	Не исп.	Не исп.	-0,0720 [142]	-3,620 [207]
Sr	Не исп.	Не исп.	0 [180]	Не исп.	0*	-3,940 [180]
Ba	Не исп.	Не исп.	Не исп.	0*	-0,0802 [224]	-5,580*
Al	-0,0195 [223]	-0,047 [142]	0*	-0,0123 [224]	+0,0450 [225]	-1,980 [199]
O	-1,9800 [143]	-1,410 [207]	-0,720 [180]	-0,6500*	-1,1700 [202, 236]	-0,200 [142]

\* – данные получены в ходе настоящей работы. Не исп. – не использовались при расчетах



Таблица 3.24 Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для расчета активностей компонентов жидких неметаллических включений (оксидного расплава) в системах Fe–ЩЗМ–Al–O, где ЩЗМ – это Mg, Ca, Sr, Ba

Система	Энергетические параметры, $Q_{ijkl}$ Дж/моль		
FeO–MgO [197]	–5000	–25 000	–15 000
FeO–CaO [208]	–25 767	–56 788	–26 522
FeO–SrO [180]	–71 828	–22 026	–20 905
FeO–BaO [226]	–22 505	–35 041	–27 933
FeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [197]	+ 212	–21 502	–11 091
MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [197]	–35 361	–64 760	+8618
CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [208]	–51 474	–172 657	–97 668
SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–104 349	–217 689	–104 436
BaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–88 680	–42 147	–135 547
FeO–MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [197]	–50 915	–103 336	–56 854
FeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaO [208]	–145 150	–233 108	–200 814
FeO–SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–200 000	–253 200	–263 800
FeO–BaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–117 158	–163 302	–199 832

\* – данные получены в ходе настоящей работы

На рис. 3.19-3.22 представлены результаты расчета ПРКМ системы Fe–Mg–Al–O [9], Fe–Ca–Al–O, Fe–Sr–Al–O, Fe–Ba–Al–O.

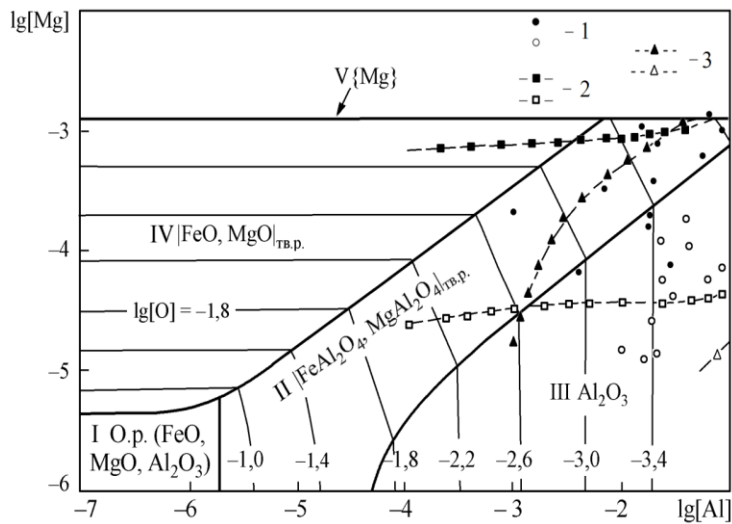


Рис. 3.19. Фазовые равновесия в жидком металле системы Fe–Mg–Al–O при температуре 1600 °С [197]. На рисунке приведены литературные данные: 1 – Seo J.D. и Kim S.H. [230], 2 – Jung I.H. и др. [231], 3 – Fujii K. и др. [232]. Закрашенные символы соответствуют трехфазному равновесию «жидкий металл–MgO–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>»; незакрашенные символы – «жидкий металл–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>»

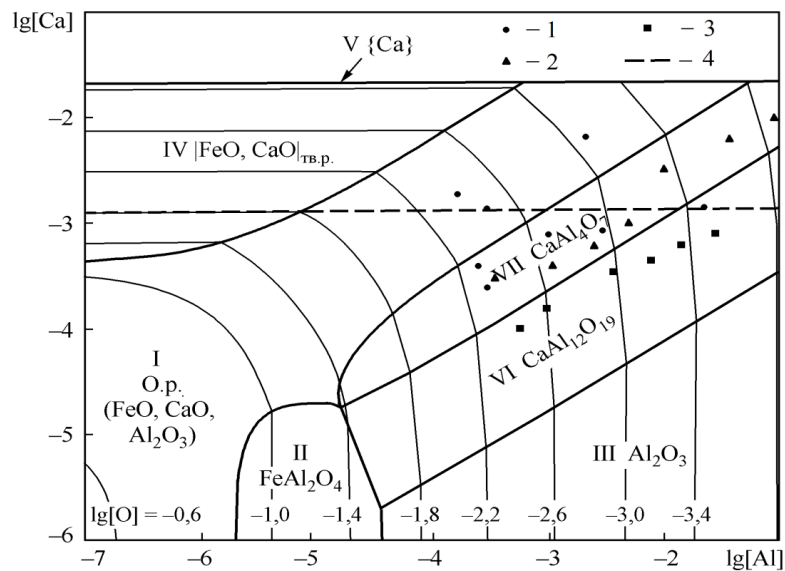


Рис. 3.20 Фазовые равновесия в жидком металле системы Fe–Ca–Al–O при температуре 1600 °С. На рисунке приведены литературные данные для фазового равновесия «жидкий металл–CaO–оксидный расплав»: 1 – Schürmann E. и др. [233], 2 – Zheng H.-Y. и др. [236], 3 – Taguchi K. и др. [6], 4 – Jung I.-H. и др. [234]

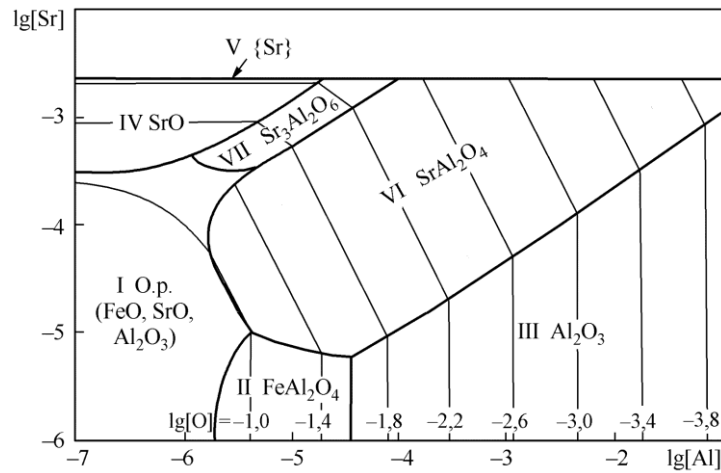


Рис. 3.21 Фазовые равновесия в жидком металле системы Fe–Sr–Al–O при температуре 1600 °С

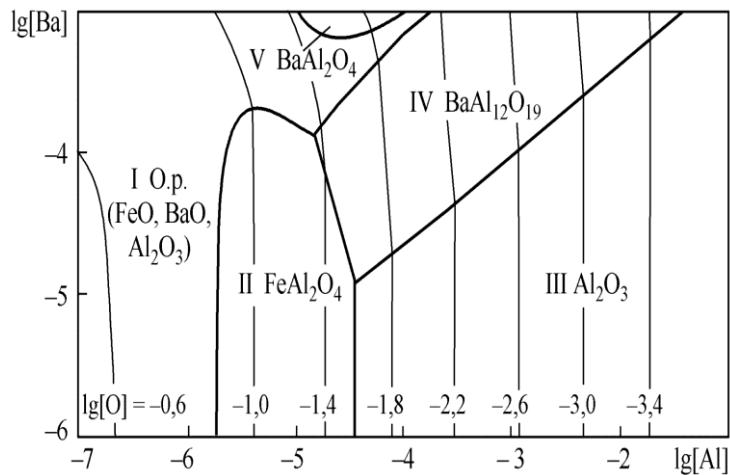


Рис. 3.22 Фазовые равновесия в жидком металле системы Fe–Ba–Al–O при температуре 1600 °С

Для сравнения состава образующихся продуктов раскисления (см. рис. 3.19–3.22) фиксировали концентрацию алюминия в 0,01 мас. %, а концентрацию ЦЗМ в 0,001 мас. %. Для системы Fe–Mg–Al–O при таких концентрациях в качестве равновесных с жидким металлом НВ будут включения  $|\text{FeAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4|_{\text{ТВ.Р}}$  с преобладанием в составе магнезиальной шпинели; для системы Fe–Ca–Al–O – включения  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ; для системы Fe–Sr–Al–O – включения  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ; для системы Fe–Ba–Al–O (такая концентрация бария является его предельной растворимостью в жидком Fe) – включения  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Таким образом, при заданных

условиях при раскислении стали ЩЗМ в присутствии алюминия реализуется комплексный механизм раскисления.

Используя данные из рис. 3.19–3.22, можно построить кривые раскислительной способности ЩЗМ при фиксированной концентрации алюминия  $[Al] = 0,01$  мас. %. Согласно рис. 3.23 максимальной раскислительной способностью при концентрациях, близких к предельной, в ряду ЩЗМ обладает кальций, по большей части благодаря тому, что среди всех ЩЗМ кальций обладает наибольшей растворимостью в жидком железе. Но если зафиксировать концентрацию растворенного в жидком железе  $[Me] - ЩЗМ$  в  $0,001$  мас. %, то можно отметить следующий ряд раскислительной способности (от большего к меньшему)  $Mg$  (наибольшая)  $\rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$  (наименьшая). О большей раскислительной способности стронция по отношению к кальцию свидетельствуют экспериментальные данные работы [235], в которой указывается, что при одновременном использовании стронция и кальция при раскислении кальций в большей мере уходит в металл, а не в оксиды.

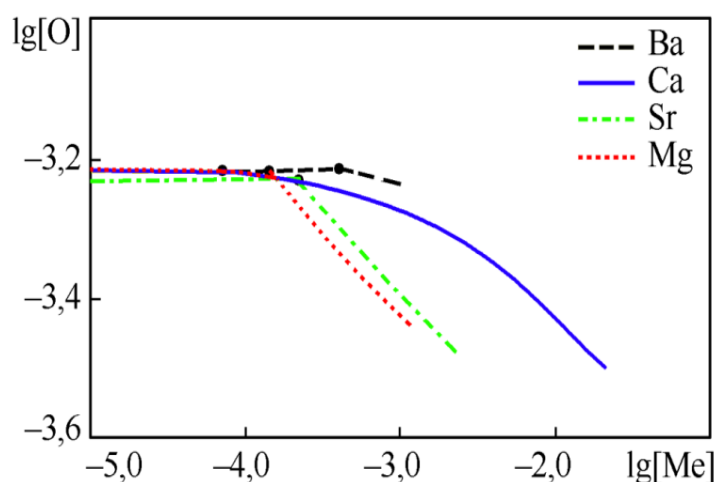


Рис. 3.23. Кривые раскислительной способности  $[Me] - ЩЗМ$  в присутствии алюминия при  $1600$  °С для  $[Al] = 0,01$  мас. %

Таким образом, при заданных условиях раскисление стали ЩЗМ в присутствии алюминия позволяет избежать образования неблагоприятных включений  $Al_2O_3$ .

Согласно результатам расчета кривых раскислительной способности щелочноземельных металлов в присутствии алюминия (для фиксированной концентрации  $[Al] = 0,01$  мас. %) в жидком железе можно определить следующий ряд раскислительной способности ЩЗМ (от большего к меньшему)  $Mg \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$ .

Наибольший эффект среди всех ЩЗМ при раскислении можно ожидать от кальция вследствие его наибольшей растворимости в жидком железе, в то же время при разработке комплексных модификаторов рекомендуется совместное использование кальция, стронция и бария. Кальций и стронций будут способствовать понижению концентрации кислорода в стали с образованием глобулярных включений алюминатов, барий будет усиливать рафинирующий и модифицирующий эффект, а также способствовать быстрому удалению НВ из расплава.

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

## **Глава 4. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si-Ca, Si-Sr и Si-Ba**

### **4.1. Опыты в печи Таммана**

Анализ опыта применения кремнистых сплавов с ЩЗМ и результаты проведенного в данной работе термодинамического моделирования фазовых равновесий позволяют прогнозировать поведение активных элементов в процессе внепечной обработки стали. В то же время, экспериментальные исследования влияния на свойства сталей сплавов Si-Sr и Si-Ba ограничены [220].

В данной работе в сопоставимых условиях исследовали влияние силикокальция, силикостронция и силикобария на структуру стали и природу неметаллических включений.

Для проведения опытных плавов использовали печь Таммана. Алундовый тигель поместили в графитовый тигель, пространство между стенками тиглей заполнили магнезитовым порошком. В алундовый тигель поместили навеску стальной шихты в количестве 200 г.

Тигли с шихтой поместили в печь, разогретую до температуры 1600°С. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20 с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Термопару подключали к высокоомному цифровому мультиметру. После достижения указанной температуры и выдержки в течение 5 минут задали шлакообразующую смесь  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  в соотношении 1,0:1,0:0,1 в количестве 40 г. Сталь предварительно раскисляли алюминиевой фольгой 0,35 % от массы металла.

Сплавы (табл. 4.1) крупностью менее 1 мм в количестве 0,6 г., упакованные в медную фольгу, подали на расплав через воронку.

Таблица 4.1 Химический состав сплавов,

№ опыта	Сплав	Содержание элементов, мас. %					
		Ca	Ba	Sr	Al	Si	Fe
1	Si-Ca	30,8	—	—	0,7	50,2	ост.
2	Si-Sr	2,2	—	26,9	1,6	62,6	ост.
3	Si-Ba	1,9	32,2	—	1,7	50,7	ост.

После минутной выдержки графитовый тигель извлекли из печи и охладили на воздухе. Металл, шлак и алундовый тигель взвешали.

Алундовый тигель и шлак измельчили на виброистирателе и отобрали пробы для химического анализа. Химический анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой OPTIMA 2000.

Слиток металла разрезали вдоль по диаметру для изготовления микрошлифов. Исследование структуры образца проводилось на

инвертированном металлографическом микроскопе Axio Observer D1.m. Травление образца проводилось в 4-х % растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Оценка количественных показателей элементов структуры проводилось при помощи программно-аппаратного комплекса Thixomet. Определение размеров макрозерен проводили методом случайных секущих: анализировались 6 полей зрения в верхней и нижней частях каждого слитка при увеличении 100 крат. Объемную долю неметаллических включений определяли при помощи программы анализатора изображений Thixomet Pro, при увеличении x 100.

Металл исследовали на электронном микроскопе Jeol JSM-6460LV с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments. Используемый метод позволяет провести локальный элементный анализ структурных составляющих с разрешением порядка 1 мкм.

Результаты химического анализа продуктов реакций показали, что щелочноземельные элементы переходят в шлак. Содержание этих элементов в металле и в алундовом тигле на уровне следов.

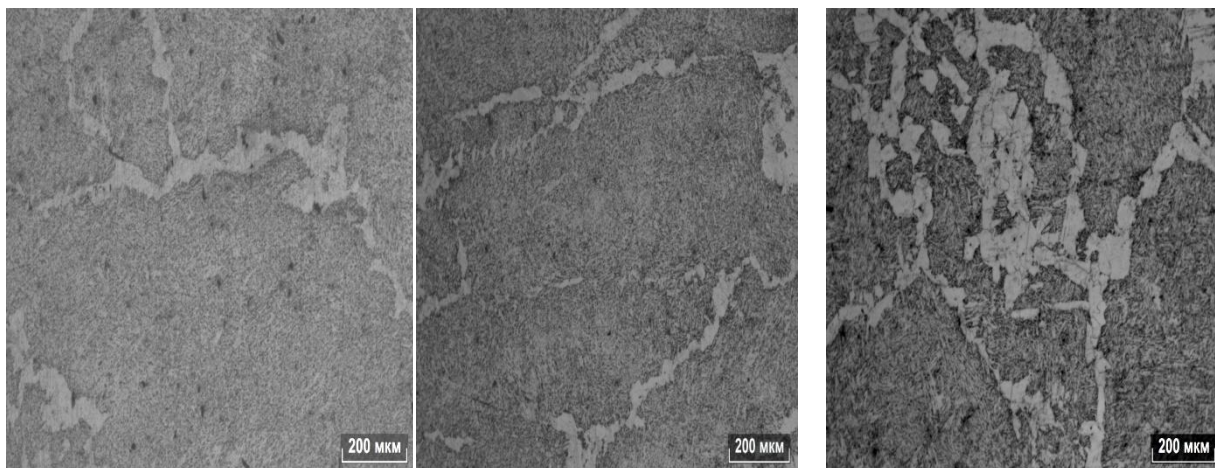
Химический состав опытных образцов после модифицирования приведен в табл. 4.2. Здесь и далее номер образца соответствует номеру опыта.

Таблица 4.2 Химический состав образцов

№ образца	Содержание элемента, вес %							
	Al	Cr	Cu	Mn	Ni	Si	S	C
1	0.07	0.07	0.10	0.48	0.06	0.37	0.009	0.16
2	0.09	0.08	0.10	0.49	0.06	0.44	0.006	0.14
3	0.06	0.08	0.10	0.48	0.06	0.40	0.008	0.15

Структура образцов стали имеет дендритный характер. По границам дендритов наблюдаются выделения феррита, в виде ферритной сетки, в осях дендритов феррито-карбидная смесь (рис.4.1).

Результаты замера зернистости металла приведены в табл. 4.3.



а) б) в)

Рис.4.1 Структура стали, обработанной сплавами  
а - СК30, б – ФС65Ba32, в – ССт20.

Как видно из данных, представленных в таблице 4.3, наиболее мелкодисперсная структура металла получается после обработки стали силикостронцием. При обработке металла силикокальцием получить однородную структуру по высоте слитка не удалось.

Таблица 4.3 Величина зерна в нижней и верхней части образца

№ образца		Средний размер макрозерна, мкм	Балл зерна по ГОСТ 5639
1	Низ	798	-3
	Верх	439	-1
2	Низ	479	-1
	Верх	431	-1
3	Низ	695	-2
	Верх	673	-2

Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями показала близкие значения при обработке всеми сплавами, что может быть связано с высокой скоростью кристаллизации металла в условиях опытов. При этом доля НВ в верхней части образцов во всех случаях больше, чем в центре. Эта разница особенно заметна при модифицировании стали силикостронцием (табл. 4.4).





называемыми коррозионно-активными НВ типа КАНВ I.

Практически равномерное распределение кислорода внутри включения и наличие серы только по его краям однозначно свидетельствует об образовании оксидных включений с сульфидной оболочкой при обработке стали силикокальцием (рис. 4.3).

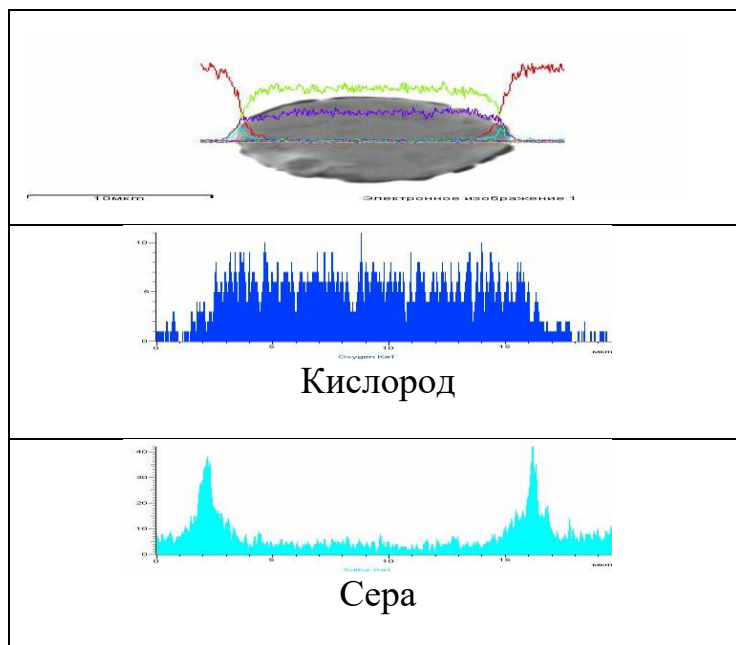
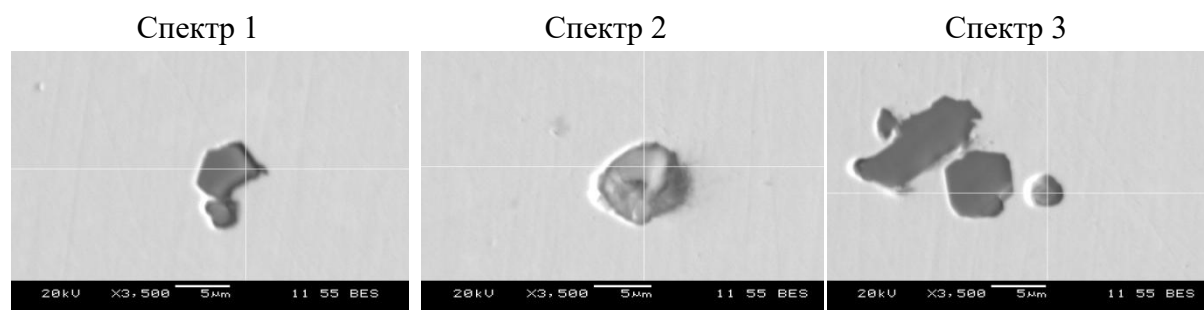


Рис. 4.3 Распределение кислорода и серы в НВ при обработке стали СК30

В отличие от силикокальция силикостронций образует как глобулярные, так и остроугольные включения продолговатой формы (рис.4.4).



Спектр	O	Al	S	Ca	Mn	Sr
Спектр 1	32,80	60,46	0,50	5,80	-	0,44
Спектр 2	27,20	37,50	-	3,64	-	31,67
Спектр 3	34,88	50,50	4,02	4,21	2,09	4,29

Рис 4.4 Неметаллические включения в стали при обработке силикостронцием и спектры их химического состава, мас. %

Содержание стронция в остроугольных НВ незначительно (спектр 1). В НВ глобулярной формы содержание стронция соответствует алюминату стронция (спектр 2). Модифицирование стронцием приводит к образованию как оксидных, так и оксисульфидных НВ, содержащих MnS (спектр 3).

При модифицировании стали силикостронцием распределение серы и кислорода в НВ иное: отсутствие кислорода только в узком месте включений и наличие здесь серы (рис 4.5). Приведенные данные свидетельствуют о том, что обработка металла силикостронцием приводит к формированию как оксидных, так и оксисульфидных НВ.

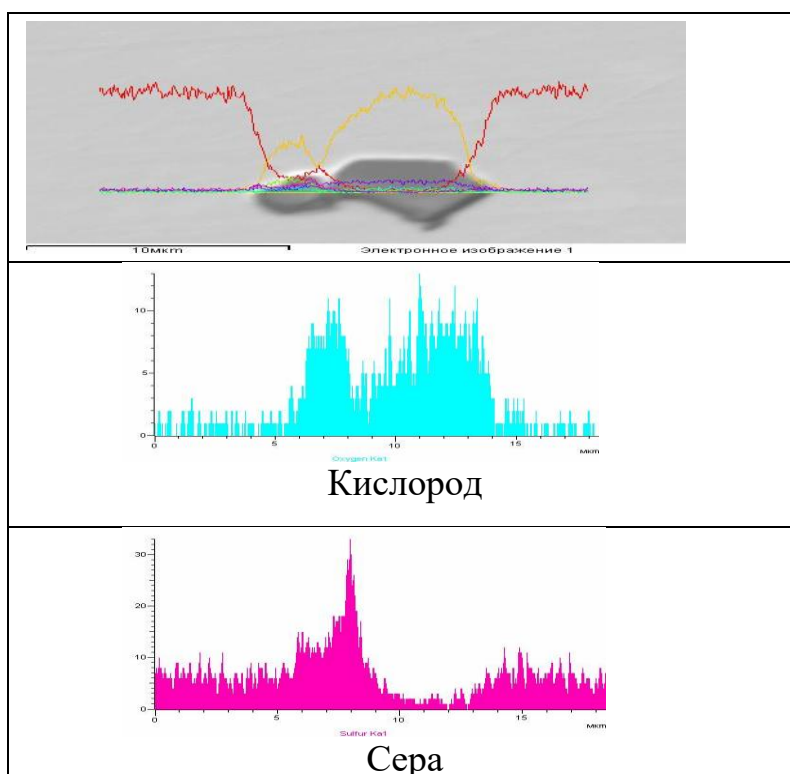
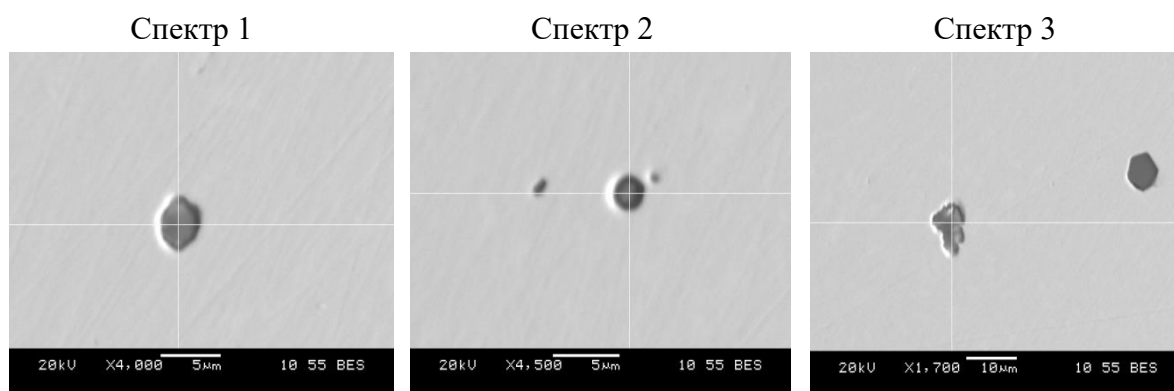


Рис. 4.5 Распределение кислорода и серы в НВ при обработке стали ССт20

При модифицировании силикобарием в стали образуются включения преимущественно глобулярной формы (рис 4.6).

Содержание бария в них находится в пределах 0,89-3,63 %. В отличие от обработки стали силикостронцием и, особенно, силикокальцием силикобарий образует в основном не оксидные, а комплексные оксисульфидные НВ, содержащие MnS (спектры 1-3).



Спектр	O	Al	S	Ca	Mn	Ba
Спектр 1	38,00	50,90	2,13	6,14	1,80	1,02
Спектр 2	29,48	46,92	7,39	8,07	7,11	1,03
Спектр 3	33,08	53,60	3,36	4,75	1,57	3,63

Рис 4.6 Неметаллические включения в стали при обработке силикобарием и спектры их химического состава, мас. %

Практически равномерное распределение кислорода и серы в НВ (Рис. 4.7), подтверждает преимущественное образование окисульфидных включений при обработке стали силикобарием.

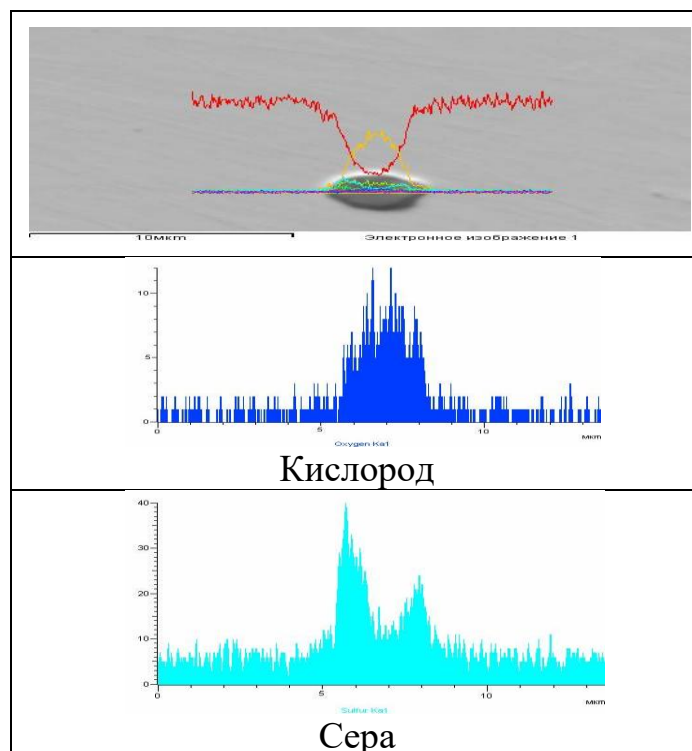


Рис. 4.7 Распределение кислорода и серы в НВ при обработке стали ФС65Ба32

Таким образом, в отличие от силикокальция обработка стали силикостронцием и силикобарием приводит не только к раскислению, но и

к более активной десульфурации металла. Это обусловлено тем, что стронций и барий, уступая кальцию по химической активности и термодинамической устойчивости сульфидов, обладают более высокой физической (электронной) активностью, измеряемой величиной потенциала ионизации атома [19, 37].

#### **4.2. Опыты в индукционной печи**

На основании результатов опытов, проведенных на печи Таммана, спланировали и провели эксперименты в индукционной лабораторной печи GWJ-0.1-100-1 ЛМЛ с набивным магнетитовым тиглем емкостью до 100 кг.

Провели серию плавов трубной стали 09Г2С. Металлический расплав обрабатывали двухкомпонентными сплавами СК30, ФС55Ba32 и ССт20 без предварительного раскисления алюминием. В качестве шихты использовали трубную сталь 09Г2С. При обработке стали использовали навески модификаторов из расчета 0,13% активного элемента (Ca, Ba, Sr) от массы жидкого металла. Сплавы ЩЗМ задавали в расплав с помощью колокольчика.

Для обеспечения чистоты эксперимента перед экспериментальными плавками проведена прокалочная/промывочная плавка добавлением шлакообразующих добавок (плавиковый шпат), для лучшего растворения гарнисажа и шлакового пояса в верхней части тигля;

Для обеспечения лучшей заливаемости формы, металл перед выпуском нагревали до 1580-1600°C и в ходе заливки удерживали шлак скребком. Для снижения риска образования усадочных дефектов в теле отливки, связанных с перегревом стали, над каждой заготовкой установили закрытую прибыль (рис. 4.8).

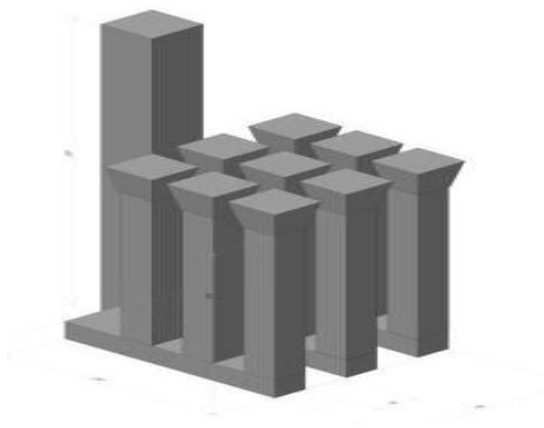


Рис. 4.8 Изображение модельного блока для заливки образцов методом ЛГМ.

Проведено три плавки по схеме: получение расплава, удаление шлака при помощи стальной полосы, замер температуры, отбор пробы стали с помощью пробоотборника HERAEUS electro-nite. обработка металл сплавом ЩЗМ, заливка формы в ЛГМ Плавки проведены в одинаковых условиях, отмечены небольшие (в пределах точности измерений  $\pm 15^{\circ}\text{C}$ ) различия в температуре обработки. Результаты химического анализа модификаторов, использованных при обработке стали представлены в таблице 4.1.

Модификатор задавали в расплав с помощью колокольчика. Температура обработки –  $1550-1570^{\circ}\text{C}$ , Из залитого модельного блока вырезали образцы для металлографического анализа (рис. 4.9).

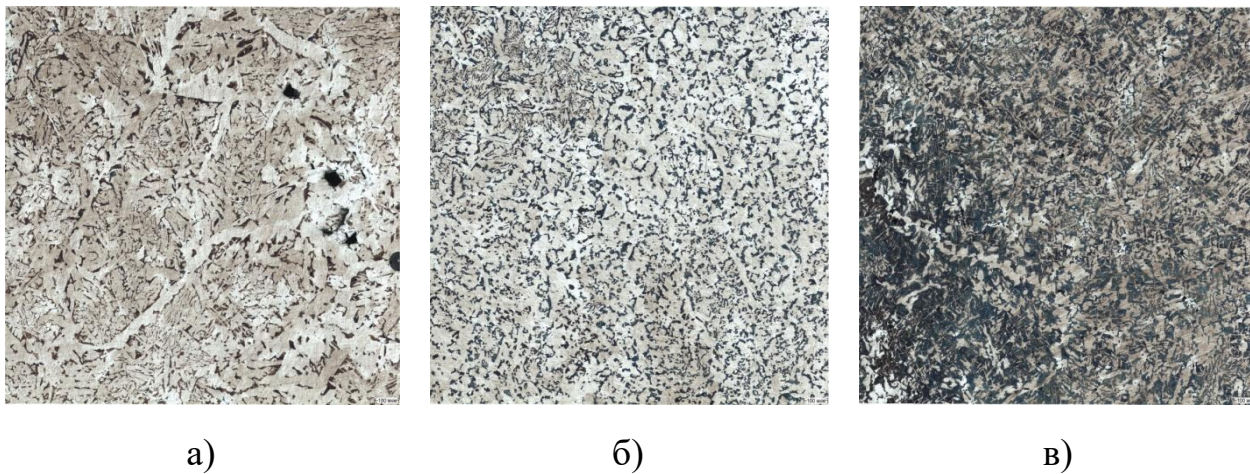


Рис.4.9 Структура стали 09Г2С, обработанного сплавами х200  
а - СК30, б – ФС65Ба32, в – ССт20.

Таблица 4.8. Влияние вида модификатора на загрязненность металла и величину зерна.

Марка	$S_{AVE}$ , мкм <sup>2</sup>	$\Delta$ , %	$S_{MAX}$ , мкм <sup>2</sup>	Неметаллические включения, %				$\Delta$ , %
				оксиды	силикаты	нитриды	всего	
СК30	623,99	-	45049,6	0,19	0,04	0,12	0,38	-
ФС65Ba32	647,66	-3,8	31757,5	0,47	0,07	0,15	0,71	-87,2
ССт20	521,08	16,5	18780,9	0,19	0,03	0,05	0,28	26,5

В таблице 4.8 приведены данные по чистоте опытного металла, средней ( $S_{AVE}$ ) и максимальной ( $S_{MAX}$ ) площади зерна.

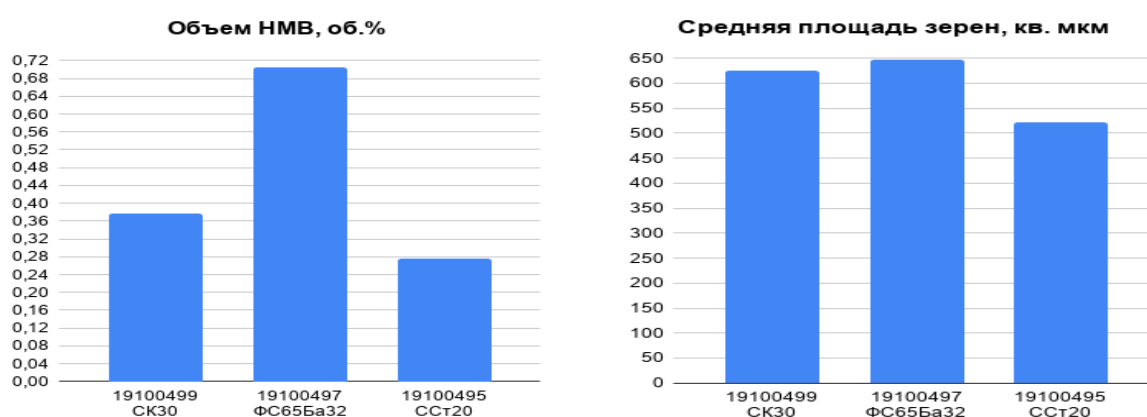


Рис. 4.10 Влияние типа модификатора на загрязненность металла по НВ и средний размер зерна.

В результате анализа микроструктуры модифицированной стали можно сделать вывод, что использование ФС55Ba32 и ССт20 позволяет исключить выделение ферритной фазы в виде больших иглообразных включений (Видманштеттовой структуры) (рис. 4.9). Обработка стали стронцийсодержащим сплавом позволила получить более мелкую зеренную структуру и наибольшую чистоту по НВ (табл.4.8, рис. 4.10).

В этой же печи проведена серия опытных плавов с целью определения эффективности обработки стали 09Г2С комплексными сплавами серии INSTEEL® с предварительным раскислением металла алюминием (0,45 % от массы обрабатываемого металла).

Состав модификаторов приведен в таблице 4.9.



Таблица 4.9. Химический состав и расход используемых модификаторов.

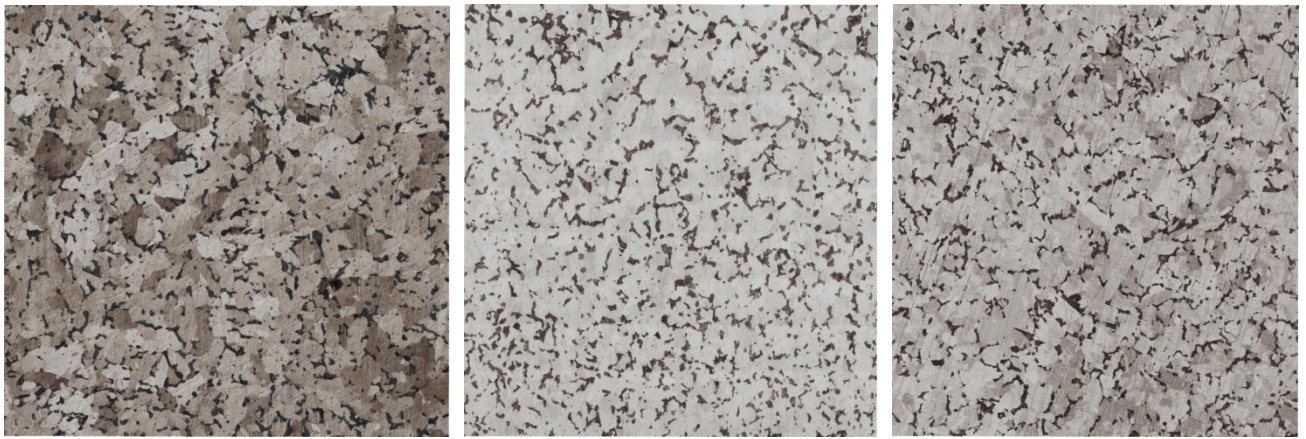
Модификатор	Al	Si	Ca	Ba	Sr	Fe	Расход $\Sigma$ ЩЗМ, % от массы металла
Si-Ca (СК30)	2,00	67,7	29,4	-	-	ост.	0,088
Si-Ca-Ba (INSTEEL®1.3)	1,01	49,2	7,06	15,8	-	ост.	0,088
Si-Ca-Ba-Sr (INSTEEL®9.4)	1,56	57,3	18,7	12,8	13,1	ост.	0,089

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.

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>. Таким образом, применение комплексных сплавов позволяет существенно уменьшить как количество, так и размер неметаллических включений по сравнению с силикокальцием. На рисунке 4.11 и в таблицах 4.10 и 4.11 представлены результаты металлографических исследований опытных образцов.





Si-Ca

Si-Ca-Ba

Si-Ca-Ba-Sr

Рис. 4.11 Изображения микрошлифов опытных образцов, обработанных сплавами с ЦЗМ x200

Таблица 4.10 Параметры микроструктуры литого металла, обработанного сплавами с ЦЗМ.

Сплав	Металл. основа	Анизотропия $Ny/Nz$	1- $Ny/Nz$	Размер зерна, мкм		
				min	max	aver
Si-Ca	П20(Ф80)	0,71	0,29	8,03	92,9	86,6
Si-Ca-Ba	П20(Ф80)	1,03	-0,03	63,2	75,4	69,3
Si-Ca-Ba-Sr	П20(Ф80)	1,14	-0,14	75,8	86,0	80,9

Анализ полученных данных показывает, что обработка стали комплексными сплавами позволяет получить более чистый металл по НВ, измельчить зерно и снизить структурную неоднородность.

Таблица 4.11 Параметры микроструктуры металла после термической обработки (выдержка при 920°C в течение 30 минут, закалка в воду, отпуск при 560°C в течение 2 часов)

Сплав	Металл. основа	Анизотропия $Ny/Nz$	1- $Ny/Nz$	Метод секущих, мкм		
				min	max	aver
Si-Ca	П60(Ф40)	0,71	0,29	14,9	19,0	17,5
Si-Ca-Ba	П70(Ф30)	1,44	-0,44	21,4	31,0	26,2
Si-Ca-Ba-Sr	П70(Ф30)	0,81	0,19	11,2	30,8	19,2

Положительный эффект обработки стали комплексными сплавами можно объяснить не только глубоким раскислением металла, но и

благоприятными условиями образования и удаления из металлического расплава легкоплавких оксидных композиций [55]. При этом барий и стронций вследствие их повышенной физической (электронной) активности обеспечивает защиту кальция, который при концентрации более 0,006 % может проявлять в стали микролегирующее действие [19].

## **Глава 5. Внепечная обработка стали комплексными сплавами со щелочноземельными металлами – экономичный способ получения высококачественной металлопродукции**

Анализ действующей на АО «Уральская Сталь» технологии показал, что она не обеспечивает стабильно-оптимальные концентрации кальция в металле. Большие колебания [Ca] в маркировочной пробе стали (7-43 ppm) приводят к образованию тугоплавких алюминатов кальция, плохо удаляемых из металла. Кроме того, не удастся обеспечить условия, для получения металла с регламентированным уровнем НВ (в том числе коррозионноактивных), количество которых должно быть в пределах от 1 до 6 шт/мм<sup>2</sup>.

Основными причинами значительных колебаний качества проката по неметаллическим включениям являются:

- переокисление стального полупродукта на выпуске из ДСП, обуславливающая необходимость перерасхода раскислителей и науглероживателей;
- нестабильная окисленность стального полупродукта на выпуске из дуговых печей, приводящая к значительным колебаниям усвоения раскислителей и модификаторов, что влияет на состав, свойства и поведение НВ;
- колебания параметров ковшевой обработки (продувка инертным газом, продолжительность и глубина вакуумирования);
- разливка стали с повышенным перегревом.

С целью снижения загрязненности металла НВ, в том числе КАНВ, были проведены опытные работы с применением порошковой проволоки (ПП) с различными наполнителями.

Цели модифицирующей обработки:

- получение глобулярных НВ быстро удаляющихся из жидкого металла;
- оптимизация параметров кристаллизации, получение необходимой макро- и микроструктуры литого и деформированного металла;
- снижение развития ликвационных явлений;

Для повышения эффективности воздействия модификатора на качество стали предложены специально разработанные составы комплексных сплавов, содержащие кроме кальция Ва и Sr. В процессе испытаний исследовали влияние состава комплексных сплавов с ЩЗМ на структуру трубной стали, на количество, размер и морфологию НВ, механические и коррозионные свойства металла.

В электросталеплавильном цехе АО «Уральская Сталь» проведены опытные плавки стали 17Г1С-У, на которых применяли ПП комплексные сплавы Si-Ca-Ba и Si-Ca-Sr-Ba с микрокристаллической структурой производства ООО НПП Технология (г. Челябинск). В качестве базового модификатора применяли ПП с силикокальцием СК40.

Состав опытных сплавов:

- Si-Ca-Ba - INSTEEL<sup>®</sup> 1.5 - Si-35-40; Ca-28-32; Ba-20-25, Fe – ост.
- Si-Ca-Sr-Ba - INSTEEL<sup>®</sup> 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.

Технологический режим опытных и сравнительных плавков:

- на УКП вводили алюминиевую проволоку, через 3-5 мин усреднительной продувки вводили ПП с силикокальцием СК40 и передавали на УВС;
- на УВС вводили алюминиевую проволоку, через 2-3 мин усреднительной продувки на сравнительных плавках вводили ПП с силикокальцием СК40, на опытных - ПП с INSTEEL<sup>®</sup>.

Разливку стали проводили по стандартной технологии, что позволяет исключить влияние условий разливки на качество металла..

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.).

Анализ производственных данных по опытным и сравнительным плавкам показал, что их внепечная обработка и разливка прошли без замечаний. Технологические параметры производства и качества листового проката на сравнительных и опытных плавках стали 17Г1С-У с использованием порошковой проволоки с наполнителями INSTEEL® 1.5 и INSTEEL® 9.4 представлены в табл. 5.1-5.10.

Таблица 5.1 – Параметры обработки стали на выпуске из ДСП

Параметр	Значения параметров на плавках						
	Опытные плавки					Сравнительные плавки (СК 40)	
	INSTEEL® 1.5		INSTEEL® 9.4.				
	Z84999	Z86051	V84237	Z85534	Z85535	Z85002	V84737
Масса металла, т	125,78	121,63	122,89	113,69	120,1	136,32	115,38
Хим. анализ печной пробы, %							
С	0,05	0,05	0,06	0,07	0,09	0,05	0,08
Mn	0,05	0,04	0,04	0,1	0,13	0,04	0,1
P	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,002	0,003
S	0,024	0,037	0,034	0,027	0,025	0,022	0,027
Температура перед выпуском, °С	1655	1650	1659	1661	1661	1660	1651
Отдано в ковш во время выпуска, кг							
FeSi	157	183	101	106	114	94	92
SiMn	2117	2208	1813	2104	2100	1864	2082
флюс ожел. магнизиально-известковый (ФОМИ)	128	100	0	123	125	108	100
Известь	300	500	900	300	300	300	300

Данные о температуре и составе металла на выпуске опытных и сравнительных плавков (табл. 5.1) колеблются в узких пределах, что свидетельствует об идентичных условиях проведения плавки в ДСП. При

этом на большинстве плавов, во избежание получения повышенного содержания углерода, изначально проводят процесс окислительного рафинирования на пониженное содержание углерода (на 0,03-0,05 % ниже заданного) с последующим науглероживанием в ковше. В результате, полупродукт из ДСП на большинстве анализируемых плавов содержит 0,05-0,07 % углерода, что ведет к повышенной окисленности металла и, как следствие, является причиной повышенного угара раскислителей в ковше. Колебания окисленности выпускаемого металла и усвоения элементов-раскислителей, вводимых в ковш на выпуске, находят свое отражение при обработке стали на установке «ковш-печь» (табл. 5.2). Так, на плавках с минимальным содержанием углерода на выпуске (№№ Z84999, Z86051 и Z85002) в процессе ковшевой обработки производили науглероживание антрацитом и углеродистой проволокой. Кроме того, с понижением содержания углерода и ростом окисленности металла возникает необходимость в увеличении расходов ферросилиция и силикомарганца. Отклонение от этой тенденции, наблюдаемое на плавке № Z86051, было компенсировано повышенным расходом алюминия, который обеспечил раскисление как металла, так и шлака, восстановив из него марганец и кремний.

На плавке № V84237, при пониженном расходе алюминия, функцию раскислителей в большей мере выполняли марганец и кремний, что привело к понижению их усвоения. Таким образом, между исходной окисленностью стали, расходами раскислителей и их усвоением, наблюдается тесная корреляция. Дополнительным подтверждением является уровень содержания алюминия в ковшевой пробе на УКП, который повышается с ростом расхода алюминия, но в различной степени. Усвоение алюминия при этом, во многом определяется уровнем окисленности ковшевого шлака (FeO) и содержанием в нем оксидов марганца (табл. 5.2), поскольку на этом этапе обработки алюминий выполняет функцию раскислителя шлака.

Таблица 5.2 – Технологические параметры обработки стали на установке "ковш-печь"

Параметр	Значения параметров на плавках						
	Опытные плавки с обработкой ПП с наполнителем					Сравнительные плавки (СК 40)	
	INSTEEL® 1.5		INSTEEL® 9.4.				
	Z84999	Z86051	V84237	Z85534	Z85535	Z85002	V84737
1	2	3	4	5	6	7	8
Масса металла, т	125,78	121,63	122,89	113,69	120,1	136,32	115,38
Общая длительность обработки на УКП, мин	70	63	79	27	38	167	85
Длительность УКП под током, мин	25	20	22	14	10	51	25
Расход аргона на УКП, м <sup>3</sup>	24,32	10,96	22,57	7,47	10,67	62,25	29,56
Темп. металла перед УКП, град.	1570	1618	1590	1565	1620	1607	1578
Темп. металла после обработки на УКП, °С	1620	1621	1621	1612	1610	1621	1612
Расход материалов на УКП, кг							
FeSi	208	87	274	126	33	189	151
SiMn	336	112	689	292	34	355	335
Антрацит/С проволока	13,1	11	0	0	0	12	0
Al проволока	50	90	110	110	110	80	87
Al в гранулах	0	60	0	80	80	0	80
FeNb	95	91	98	95	95	50	95
CaO	1490	1577	1314	1102	1358	1644	1158
CaF <sub>2</sub>	189	92	233	235	95	180	87
Состав шлака УКП, %							
SiO <sub>2</sub>	22,8	22,9	21,1	22	25,6	18,8	20,6
CaO	49,2	46,5	49,3	45,1	53,1	51,2	48,6
FeO	0,84	1,23	0,96	0,67	0,89	1,04	0,50
MnO	2	3	3	2	2	2	2
MgO	12,1	11,2	11,7	13,1	10	11,9	15,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,3	15,2	15	14,5	5,8	18,8	17,7
основность	2,16	2,03	2,34	2,05	2,07	2,72	2,36
Хим.анализ ковшевой пробы на УКП, %							
C	0,076	0,072	0,064	0,085	0,075	0,069	0,079
Si	0,34	0,27	0,21	0,25	0,28	0,21	0,25
Mn	1,43	1,3	0,76	1,17	1,3	0,61	1,12
P	0,043	0,011	0,01	0,009	0,014	0,009	0,009
S	0,025	0,026	0,035	0,021	0,017	0,021	0,029
Cr	0,04	0,06	0,03	0,06	0,09	0,03	0,07
Ni	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,08	0,07
Cu	0,09	0,11	0,08	0,1	0,09	0,08	0,09
Al	0,009	0,023	0,004	0,025	0,023	0,004	0,014

Поскольку температурные условия обработки металла на установке «ковш-печь» на опытных и сравнительных плавках были идентичны, то главным фактором, влияющим на усвоение раскислителей и легирующих при ковшевой обработке, является начальная окисленность стального полупродукта.

Таблица 5.3 – Технологические параметры обработки на установке вакуумирования стали (УВС)

Параметр	Значения параметров на плавках						
	Опытные плавки с обработкой ПП с наполнителем					Сравнительные плавки (СК 40)	
	Insteel® 1.5		Insteel® 9.4.				
	Z8499 9	Z8605 1	V8423 7	Z8553 4	Z8553 5	Z8500 2	V8473 7
Масса металла, т	125,8	121,6	122,9	113,7	120,1	136,32	115,4
Длительность обработки на УВС, мин.							
общая	54	40	46	28	34	45	37
вакуумирования	37	16	18	15	15	21	23
глуб. вакуум.	7	11	11	11	11	15	11
Мин.давление в вакуум камере, мбар	4,4	1,2	4,2	2	1,8	1,1	1,8
Расход аргона, л	11059	4752	7929	2118	3360	17645	3770
Замеры температуры на УВС, °С							
перед УВС	1620	1621	1621	1612	1607	1621	1612
первая на УВС	1614	1611	1610	1604	1607	1590	1598
посл.на УВС	1548	1556	1559	1549	1555	1556	1556
снижение темп. на УВС	66	55	51	55	52	34	42
Расход материалов на УВС, кг							
FeSi	0	0	0	0	41	31	0
SiMn	0	0	62	71	52	0	0
Al проволока	55	45	47	55	47	47	35
SiCa ПП (по нап.)	0	0	0	0	0	54,4	21,8
Insteel® ПП (по нап.)	49,94	50,6	50	32,1	32,1	0	0
Расход Insteel® ПП, м	227	230	224	144	144	-	-
Время от дачи модиф. до промковша, мин	32	40	41	34	36	31	30
Содержание Са в наполнителе, %	30,5		20,7			40	
Отдано Са с ПП, кг	15,23	15,43	10,34	6,65	6,65	21,76	8,73
Усвоение Са, % <sup>*2</sup>	4,13	3,15	13,07	13,68	10,84	6,26	7,93

Таким образом, переокисление стального полупродукта в ДСП, обуславливающее необходимость перерасхода раскислителей и

науглероживателей в ковше, определяет усвоение элементов-раскислителей, и требует корректирующих действий при обработке стали на УВС (табл. 5.3). Так, на плавках №№ V84237, Z85534, Z85535 и Z85002 потребовалось дополнительное введение кремний и марганецсодержащих ферросплавов, а вводимый в металл алюминий, совместно с модификаторами обеспечил дополнительное раскисление стали. Поэтому усвоение кальция из СК40 и из опытных модификаторов определялось окисленностью металла и шлака, а также продолжительностью выдержки металла в ковше от окончания модифицирования до начала разливки.

Таблица 5.4 – Состав стали в процессе вакуумной обработки

Параметр	Значения параметров на плавках						
	Опытные плавки с обработкой ПП с наполнителем					Сравнительные плавки (СК 40)	
	Insteel® 1.5		Insteel® 9.4.				
	Z84999	Z86051	V84237	Z85534	Z85535	Z85002	V84737
Масса металла, т	125,8	121,6	122,9	113,7	120,1	136,3	115,4
Хим. анализ ковшевой пробы до модифицирования, %							
C	0,077	0,088	0,084	0,083	0,079	0,086	0,091
Si	0,35	0,37	0,37	0,39	0,30	0,24	0,33
Mn	1,43	1,38	1,37	1,33	1,35	1,06	1,40
P	0,015	0,013	0,013	0,010	0,013	0,010	0,011
S	0,004	0,003	0,005	0,002	0,002	0,003	0,005
Al	0,007	0,022	0,040	0,025	0,021	0,022	0,029
Nb	0,049	0,054	0,051	0,058	0,055	0,032	0,057
Ca	0,0005	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0008	0,0006
Хим. анализ ковшевой пробы после модифицирования, %							
C	0,073	0,095	0,08	0,087	0,08	0,092	0,09
Si	0,36	0,39	0,4	0,41	0,35	0,27	0,36
Mn	1,43	1,38	1,36	1,36	1,38	1,06	1,4
P	0,015	0,013	0,013	0,012	0,014	0,011	0,011
S	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004
Al	0,035	0,042	0,040	0,043	0,042	0,034	0,037
Nb	0,049	0,055	0,052	0,057	0,056	0,033	0,057
Ca	0,0008	0,0009	0,0017	0,0013	0,0012	0,0018	0,0012

Анализ экспериментальных данных опытных и сравнительных плавков показал, что усвоение кальция, вводимого в процессе



модифицирования с порошковой проволокой, зависит от совокупности таких параметров как:

- содержание алюминия в металле, определяющее уровень окисленности металла;

- содержание FeO в ковшевом шлаке перед модифицированием, определяющее окислительную способность шлака;

- продолжительность выдержки металла в ковше от окончания модифицирования до разливки. При этом усвоение кальция при обработке стали на УВС (табл. 5.3), определяемое содержанием кальция в металле до и после модифицирования (табл. 5.4), зависит, главным образом, от окисленности ковшевого шлака и содержание алюминия в металле до модифицирования.

Общее усвоения кальция, определяемое по маркировочной пробе (табл. 5.5), зависит, в первую очередь, от содержания алюминия в маркировочной пробе. При этом влияние продолжительности выдержки металла в ковше после модифицирования не выявлено.

Таблица 5.5 – Маркировочный состав стали (на разливке), %

Параметр	Значения параметров на плавках						
	Опытные плавки с обработкой ПП с наполнителем					Сравнительные плавки (СК 40)	
	Insteel® 1.5		Insteel® 9.4.				
	Z84999	Z86051	V84237	Z85534	Z85535	Z85002	V84737
C	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,1	0,09
Si	0,37	0,39	0,41	0,41	0,35	0,36	0,36
Mn	1,41	1,38	1,37	1,37	1,39	1,36	1,41
P	0,017	0,013	0,014	0,010	0,014	0,010	0,010
S	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004
Cr	0,03	0,06	0,04	0,07	0,09	0,08	0,09
Cu	0,09	0,11	0,08	0,1	0,09	0,08	0,09
Ti	0,014	0,018	0,020	0,017	0,018	0,016	0,017
Al	0,030	0,037	0,032	0,034	0,039	0,034	0,036
N <sub>2</sub>	0,009	0,009	0,009	0,007	0,005	0,005	0,006
Nb	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,03	0,06
Ca	0,0006	0,0007	0,0012	0,0009	0,0008	0,0015	0,0010
водород, ppm	4,1	2,6	2,8	2,4	2,4	1,9	2,3

В таблице 5.6 приведены сводные технологические параметры обработки стали и результаты расчёта усвоения кальция металлом.

При анализе данных таблицы 5.6 следует особо отметить повышенное содержание FeO в шлаке и заниженное содержание остаточного алюминия в металле перед модифицированием сплавом INSTEEL<sup>®</sup> 1.5, что не позволило получить оптимальное значение усвоения кальция на этом типе модификатора. При использовании модификатора INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 усвоение кальция металлом увеличилось на 76,5 % (см. табл. 1). Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778-70 (метод Ш6). Микроспектральный анализ и оценку КАНВ в листовом прокате из стали опытных и сравнительных плавов 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.).

Таблица 5.6 – Усредненные данные обработки металла.

Параметр	Insteel <sup>®</sup> 1.5	Insteel <sup>®</sup> 9.4.	СК40	
Масса годного металла, т	123,71	118,89	125,85	
Основность ковшевого шлака.	2,09	2,15	2,54	
Содержание FeO в ковшевом шлаке, %	1,04	0,84	0,77	
Темп. перед модифицированием, °С	1560	1562	1558	
Содержание элементов в металле до модифицирования, %	C	0,08	0,09	0,08
	S	0,004	0,004	0,003
	Al	0,015	0,026	0,029
	Ca	< 0,0005	0,0007	0,0006
Содержание элементов в металле после модифицирования, %	C	0,08	0,09	0,08
	S	0,003	0,003	0,002
	Al	0,039	0,036	0,042
	Ca	0,0009	0,0015	0,0014
Маркировочная проба, %	C	0,09	0,10	0,09
	S	0,003	0,003	0,002
	Al	0,034	0,034	0,035
	Ca	0,0007	0,0013	0,0010
Введено кальция, кг	15,33	7,88	15,24	
Время от начала обработки до разливки, мин	36,0	37,0	30,5	
Усвоение Ca, %	3,64	12,53	7,10	

Результаты исследования образцов металлопроката из опытных и сравнительных плавок на загрязненность стали НВ (по ГОСТ 1778-70) и КАНВ приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Загрязнённость стали 17Г1С-У НВ

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 <sup>®</sup> 1.5	0,50	0,50	2,0	0,40	3,5	1,50	1,51	0,62
INSTEEL <sup>®</sup> 9.4	1,0	0,53	3,0	0,77	4,0	1,33	1,15	0,70

Из данных таблицы 5.7 следует, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение, как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. При этом наиболее существенное снижение НВ наблюдается по силикатам хрупким. Это положительно влияет на механические характеристики, поскольку этот вид включений имеет остроугольную форму и является концентратором напряжений. При этом загрязненность металла КАНВ 1 в сравнении с базовым вариантом снижена на 15,0 (INSTEEL<sup>®</sup> 1.5) и 35,4 % (INSTEEL<sup>®</sup> 9.4) %. По КАНВ 2 снижение загрязненности на 68 и 62,8 %, соответственно.

Таким образом, использование комплексных сплавов INSTEEL<sup>®</sup> обеспечивает значительное снижение загрязненности стали неметаллическими включениями всех видов, включая коррозионно-активные.

Для иллюстрации влияния опытных сплавов на морфологию и химический состав КАНВ на рис. 5.1 и 5.2 приведен внешний вид характерных включений, а в табл. 5.7 результаты микроспектрального анализа проб листового проката от сравнительных и опытных плавок.

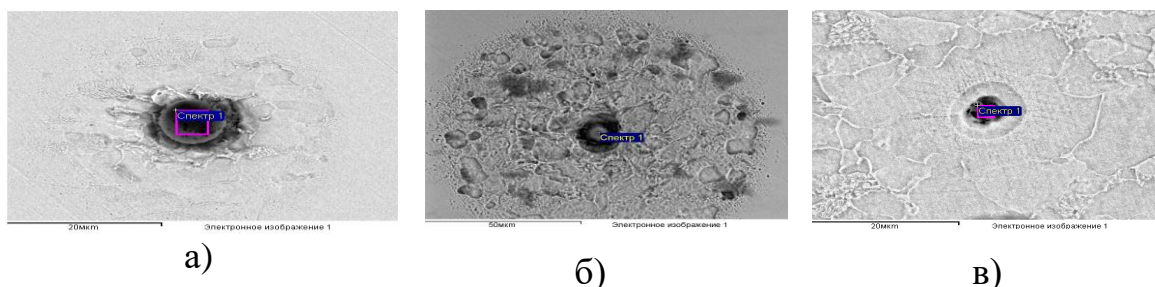


Рис. 5.1. Характерный вид КАНВ1 в исследуемых сталях, х200:  
*a* – CK40; *б* – INSTEEL<sup>®</sup> 1.5; *в* – INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 (составы спектров приведены  
 в табл. 3)

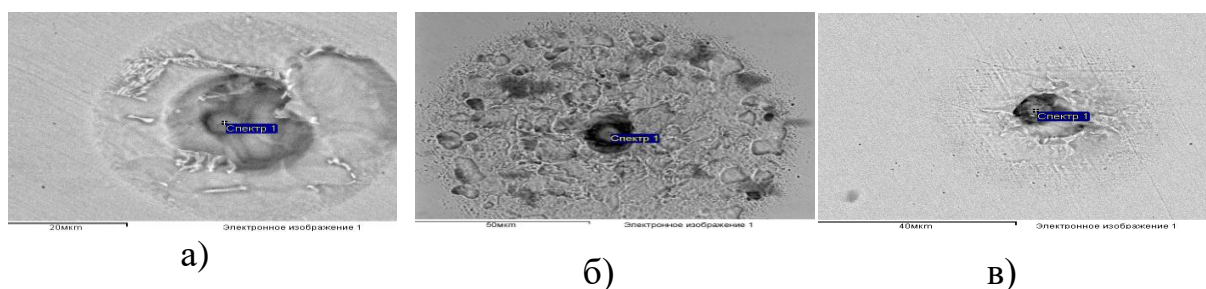


Рис. 5.2. Характерный вид КАНВ 2 в исследуемых сталях, х200:  
*a* – CK40; *б* – INSTEEL<sup>®</sup> 1.5; *в* – INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 (составы спектров приведены  
 в табл. 3)

Таблица 5.8 – Состав КАНВ, изображенных на рис. 5.1 и 5.2

Элемент	КАНВ 1 вида			КАНВ 2 вида		
	CK40	Insteel <sup>®</sup> 1.5	Insteel <sup>®</sup> 9.4	CK40	Insteel <sup>®</sup> 1.5	Insteel <sup>®</sup> 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

Сравнительный анализ состава КАНВ (табл. 5.8) дает основание заключить, что обработка стали сплавами INSTEEL<sup>®</sup> приводит к снижению содержания кислорода как в КАНВ 1, так и в КАНВ 2, что свидетельствует о получении более глубоко раскисленного металла. Наряду с этим подтверждается ранее отмеченное участие бария и стронция в десульфурации металла.

При изучении химического состава КАНВ 2 в металле после использования комплексных сплавов помимо снижения концентрации кислорода обнаруживаются соединения с серой в большем количестве по сравнению с металлом, модифицированным СК40.

Таким образом, применение комплексных сплавов с ЦЗМ взамен СК40 обеспечивает:

- более 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, окисульфидных 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 5.9.

Таблица 5.9 Величина НВ в исследуемых образцах стали до ( $d_1$ ;  $S_1$ ) и после ( $d_2$ ;  $S_2$ ) модифицирования

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

Видно, что 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.

Исследование скорости коррозии в агрессивной среде проводили по методике РосНИТИ [221]. Образцы для испытания представляли собой плоские пластины с шероховатостью не более 0,63 мкм по ГОСТ 2789-73.

В основу методики положен гравиметрический метод определения скорости коррозии по ГОСТ 9.908-85. Сущность метода заключается в определении потери массы образца, отнесенной к единице поверхности за время его пребывания в агрессивной среде (5% раствор HCl в воде, насыщенной CO<sub>2</sub>, температура 23 °С, конечное значение pH не превышает 4,5, продолжительность – 96 часов, взвешивание образцов с точностью 0,0001 г).

Скорость общей коррозии ( $\omega$ , мм/год) рассчитывали по формуле:

$$\omega = 87600 \cdot \Delta m / S \cdot t \cdot \rho, \text{ где}$$

87600 – коэффициент для перевода размерности показателя скорости равномерной коррозии в мм/год;

$\Delta m$  – потеря массы, г;

$S$  – площадь поверхности образца, подвергшейся коррозионному воздействию, см<sup>2</sup>;

$t$  – время коррозионного воздействия, ч;

$\rho$  – плотность материала г/см<sup>3</sup>.

Результаты расчета показывают, что скорость общей коррозии в агрессивной среде при использовании INSTEEL<sup>®</sup> 1.5 и INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 снизилась на 25,6 и 17,9 % соответственно.

Металлографическое исследование стали проводили на оптическом микроскопе Axio Observer D1.m, оснащенном программно-аппаратным комплексом для анализа изображений Thixomet Pro.

В макроструктуре образцов имеется две зоны – столбчатых кристаллов у поверхности слитков и равноосных зерен в центре. Микроструктура образцов от слитка показана на рис. 5.3. В микроструктуре образцов, обработанных всеми модификаторами, имеются выделения крупных ферритных зерен (8-9 балла по ГОСТ 5639) по

границам первичных аустенитных зерен. В теле этих зерен находится грубая перлитно-бейнитная структура, в металле, модифицированном СК40 и грубая бейнитная структура в металле, модифицированном добавками INSTEEL<sup>®</sup> 1.5 и INSTEEL<sup>®</sup> 9.4.

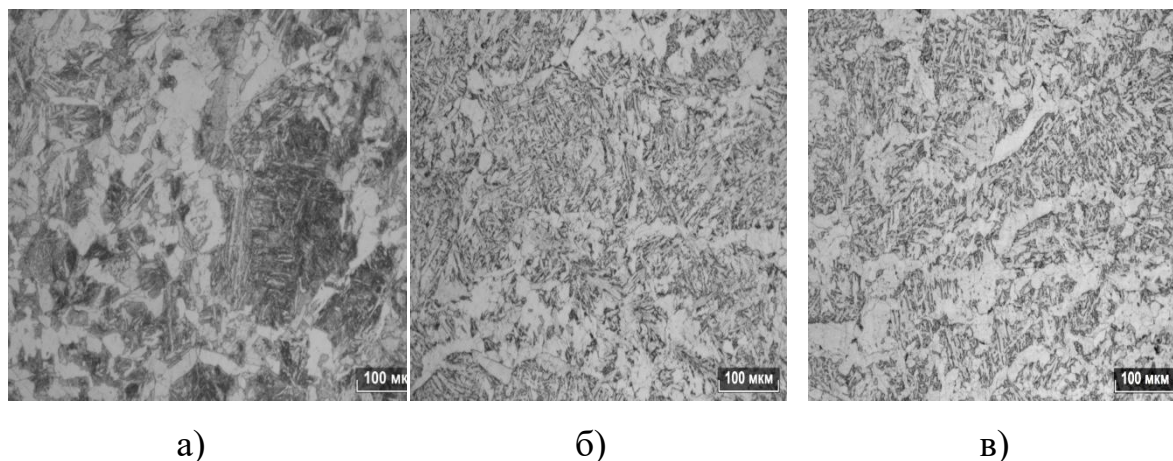


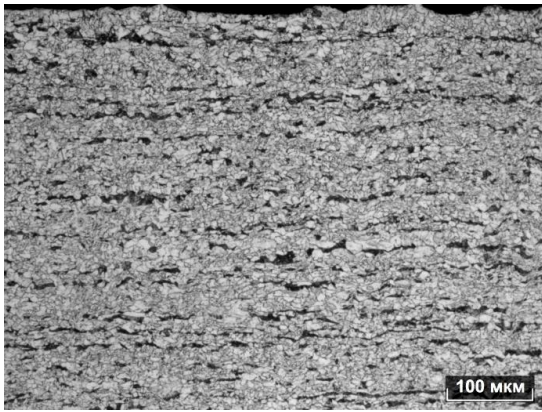
Рис. 5.3. Микроструктура стали 17Г1С-У, обработанных модификаторами разного состава  $\times 200$ :  
*a* – СК40; *б* – INSTEEL<sup>®</sup> 1.5; *в* – INSTEEL<sup>®</sup> 9.4

Оценка размеров первичных зерен (макрозерна) проводилась методом случайных секущих в зоне столбчатых кристаллов.

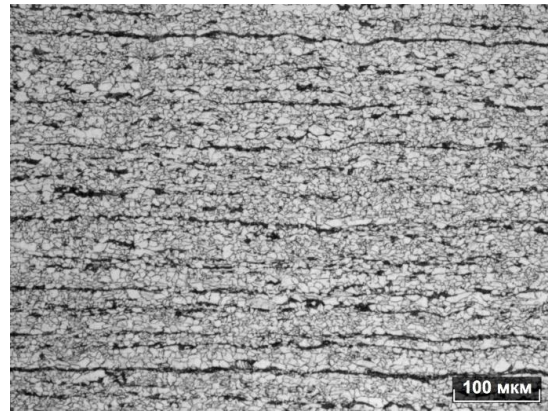
Анализ микроструктуры стали показывает очевидные преимущества металла, обработанного комплексными сплавами. При этом наиболее эффективен сплав INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 (Fe-Si-Ca-Ba-Sr), позволяющий получить однородную и более измельченную структуру металла. Размер первичного зерна при использовании INSTEEL<sup>®</sup> 9.4 уменьшился на 40 % по сравнению с СК40.

Микроструктура образцов проката показана на рис. 5.4 - 5.6.





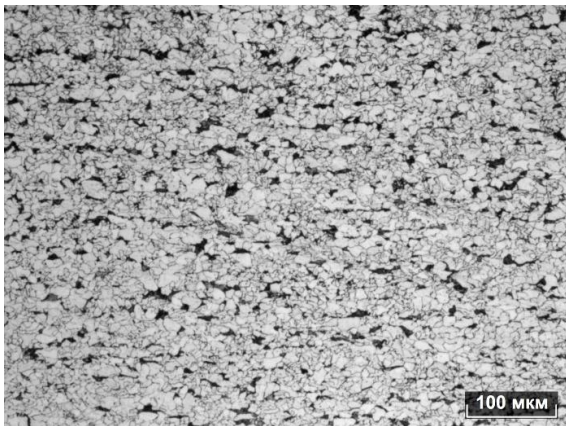
а



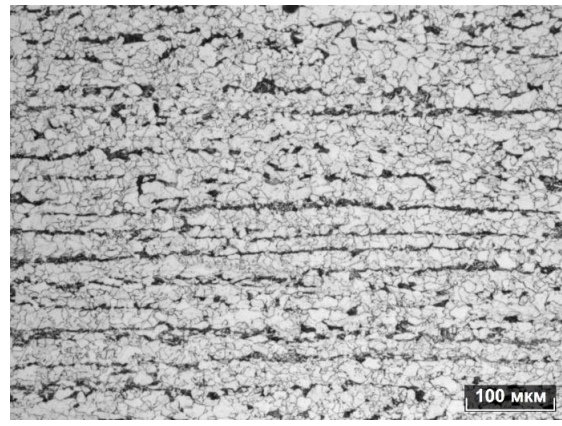
б

Рис. 5.4. Микроструктура образца проката (СК40), х200

Образец имеет полосчатую ферритно-перлитную структуру (рис. 5.4). Балл зерна 11-12 по ГОСТ 5639 по всей толщине проката, полосчатость 1 балл по ГОСТ 5640 у поверхности (см. рис. 5.4а) и 3 балла в центре (см. рис. 5.4б).



а



б

Рис. 5.5. Микроструктура образца проката (Insteel®1.5), х200

Образец имеет полосчатую ферритно-перлитную структуру (рис. 5.5). Балл зерна 9,5 по ГОСТ 5639 по всей толщине листа, полосчатость 0 балла у поверхности (см. рис. 5.5,а) и 3 балла по ГОСТ 5640 в центральной части проката (см. рис. 5.5,б).



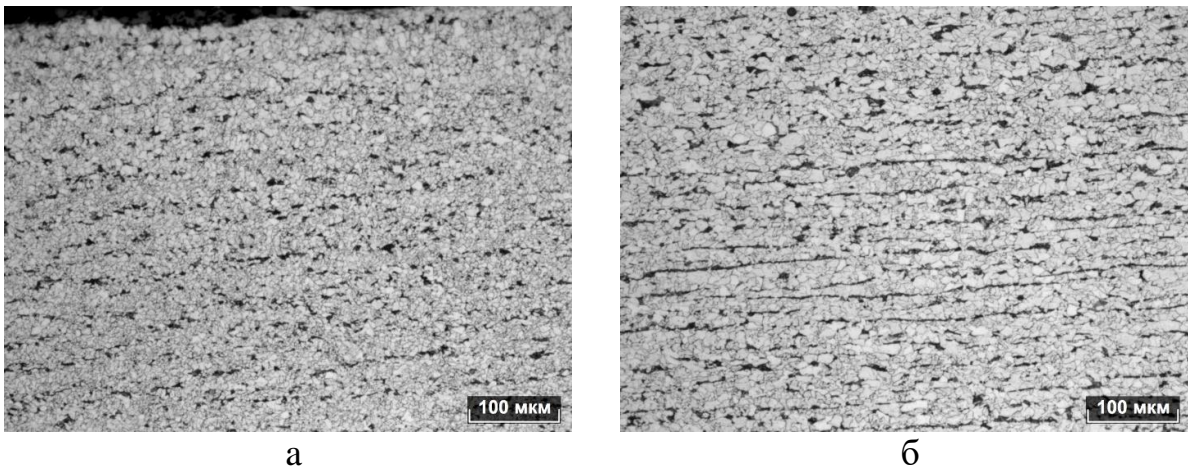


Рис. 5.6. Микроструктура образца проката (Insteel®9.4) x200

Образец имеет полосчатую ферритно-перлитную структуру (рис. 5.6). Балл зерна 11-12 по ГОСТ 5639 у поверхности и 10 балла в центре, полосчатость 0 балла у поверхности (см. рис. 5.6,а) и 3 балл по ГОСТ 5640 в центральной части проката (см. рис. 5.6,б). Анализ микроструктуры изделий опытных плавов показывает, что опытные модификаторы позволяют получить более однородную структуру металла, а при добавлении стронция проявляется тенденция к измельчению зерна. Причем эффект выравнивания структуры проявляется и в металле, подвергнутом термомеханической обработке. Испытание образцов на ударную вязкость при низких температурах проводили по ГОСТ 9454-74. Результаты исследования влияния ЦЗМ на ударную вязкость приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 Влияние сплавов с ЦЗМ 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>
СК40	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 табл. 5.10 следует, что ударная вязкость стали при низких температурах KCV<sup>-60</sup> при обработке комплексными сплавами увеличилась на 25 %. Следует отметить, что ударная вязкость металла при -5 и -40 °С после обработки INSTEEL ®9.4, так же выше, чем для стандартного металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы, на базе современных научных подходов, взаимодополняющих методик исследования и анализа большого объема экспериментальных данных, решены поставленные автором задачи, а именно:

- определена раскисляющая и модифицирующая способность сплавов Si-Ca, Si-Sr, Si-Ba в сопоставимых условиях проведения эксперимента, показаны преимущества модифицирующей способности стронция и бария в сравнении с кальцием;

- с использованием оригинальной методики разработаны рациональные составы стронцийсодержащих комплексных сплавов с ЩЗМ, обеспечивающие, по сравнению с силикокальцием, более высокую эффективность рафинирования и модифицирования металлического расплава и получение металлоизделий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Предложен новый состав шихты для экономичной выплавки силикокальция, как компонента комплексного сплава с ЩЗМ для внепечной обработки стали, получен патент Российской Федерации № 2703060 от 15.10.2019 г.

С использованием метода ПРКМ применительно к процессу раскисления стали впервые рассчитаны изотермы растворимости кислорода в железоуглеродистых расплавах, находящихся в равновесии со сложными стронцийсодержащими системами, образующимися в процессе рафинирования стали. Согласно результатам расчета кривых раскислительной способности щелочноземельных металлов в присутствии 1-% ного раствора алюминия раскислительная способность магния и ЩЗМ уменьшается в ряду  $Mg \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$ .

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Fe-Ca-Sr-O-C и Fe-Si-Sr-O-C позволило определить агрегатное состояние реагентов и продуктов химических реакций при температурах внепечной обработки стали, прогнозировать состав и свойства неметаллических

включений и газов, образующихся при раскислении и модифицировании металла комплексными стронцийсодержащими сплавами. Образование обширной области существования газовой фазы {CO, CO<sub>2</sub>, Sr} в системе Fe-Si-Sr-O-C с преобладанием в ней монооксида углерода и газовой фазы с преобладанием стронция свидетельствуют о возможной реализации смешанного механизма раскисления стали. При этом {CO} может играть роль переносчика газообразного стронция к поверхности раздела газовая фаза/металлический расплав. Аналогичные области газовой фазы получены в системе Fe-Ca-Sr-O-C. С учетом более высокой растворимости кальция в жидком железе в сравнении со стронцием доля растворенного кальция в смешанном механизме будет больше. Именно реализация смешанного механизма раскисления стали кальцием и стронцием может обеспечить высокую эффективность обработки металлического расплава, поэтому при разработке комплексных модификаторов рекомендуется совместное использование кальция, стронция и бария.

Совместное использование кальция, стронция и бария усилит эффект от применения ЩЗМ. Присутствие стронция позволяет кальцию расходоваться не только на образование оксидных включений, но и растворяться в металле, что позволяет продлить рафинирующий эффект до стадий, приближенных к кристаллизации металла, а барий усиливает рафинирующий и модифицирующий эффект, а также способствует быстрому удалению НВ из расплава..

Совместно с Беловым Б.Ф. и Рябчиковым И.В. автором предложена классификация элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева. Элементы подразделяются на подгруппы: Be-Mg, Ca-Sr, Ba-Ra. Физико-химические свойства элементов в подгруппах имеют ряд схожих признаков, тогда как при переходе от первой группы ко второй и далее к третьей происходит резкое изменение свойств. Близкие свойства в подгруппах и, наоборот, отличия между различными подгруппами наблюдаются как между элементами, так и между их соединениями.

По мнению автора, химические элементы обладают химической и физической активностью. Первая характеризует термодинамическую устойчивость образующихся соединений, тогда как вторая – способность (готовность) элемента вступить в химическую реакцию. Параметром химической активности по отношению к кислороду может быть теплота или энергия Гиббса образования оксида из элементов, параметром физической – потенциал ионизации атома, чем он меньше, тем активнее элемент. Физическая активность в ряду ЩЗМ возрастает от кальция к барию, тогда как химическая активность наоборот уменьшается. Следовательно, комплексные сплавы, содержащие элементы с максимальной физической и химической активностью могут быть наиболее эффективными при раскислении и модифицировании стали. Это положение данной работе использовано при разработке рациональных составов комплексных сплавов для внепечной обработки стали.

Показано, что замена силикокальция стронцийсодержащими комплексными сплавами рационального состава при обработке трубной стали приводит к измельчению зеренной структуры литого металла и существенному снижению, как количества, так и размера НВ.

Замена силикокальция СК40 комплексными сплавами Fe-Si-Ca-Ba и Fe-Si-Ca-Sr-Ba при выплавке трубной стали позволяет снизить загрязненность металла по основным видам неметаллических включений, в том числе коррозионно-активных. Обработка стали комплексными сплавами сопровождаются формированием мелких оксидных и оксисульфидных включений получением более однородной и мелкозернистой структуры стали, снижением микронеоднородности металлического расплава, получением более равновесного состояния системы и, как следствие, повышения качества металлопродукции. При этом наиболее эффективен сплав со стронцием. Это связано с изменением структурного состояния жидкой стали, вызванного положительным отклонением растворов Fe-Sr и Fe-Ba от идеальных, а также

перемешиванием металлического расплава парами газообразного стронция, оказывающими на металл интенсивное рафинирующее и модифицирующее воздействие. В результате наиболее полно реализуются физические и химические свойства комплекса ЩЗМ при обработке жидкой стали.

Для обеспечения высокой плотности стали, трещино- и коррозионной стойкости металлоизделий необходима минимальная концентрация не только кислорода, но и других газов, прежде всего водорода. Модифицирование стали комплексными сплавами в некоторых случаях может быть альтернативой длительной вакуумной обработки. Температура разложения гидридов ЩЗМ и РЗМ на несколько сотен градусов меньше, температуры жидкой стали. Следовательно, существование гидридов ЩЗМ и РЗМ в жидком металле маловероятно. Однако повышенная по сравнению с ЩЗМ растворимость Се и La в твердом железе позволяет использовать эти элементы для снижения вредного воздействия диффузного водорода, насыщающего металл в процессе эксплуатации в агрессивной среде. Сплавы, содержащие РЗМ наиболее эффективны в сочетании с комплексом ЩЗМ.

Промышленные испытания комплексных модификаторов, разработанных с использованием результатов диссертации, показали, что в сравнении с силикокальцием применение комплексных модификаторов позволяет повысить чистоту металла по всем видам НВ, включая коррозионно-активные, увеличить ударную вязкость  $KCV^{60}$  на 25%, снизить скорость коррозии в агрессивной среде на 20%.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рябчиков И.В. Критерии оценки качества раскислителей и модификаторов для стали/ И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, Р.Г. Усманов и др.// Сталь. 2015. №2. С. 24-27.
2. Рябчиков И.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение/ И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, В.В. Андреев// Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та. 2013. 295 с.
3. Тюрин А.Г. Моделирование термодинамических свойств известково-глиноземистых расплавов/ А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова// Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. № 1, С.29-34
4. Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ процессов комплексного раскисления стали сплавами, содержащими кальций// Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2002. С. 114-129.
5. Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ процессов раскисления стали кальцием и алюминием/ Г.Г.Михайлов, Л.А.Чернова// Электromеталлургия. 2008. № 3. С. 6 - 8.
6. Taguchi K.. Complex Deoxidation Equilibria of Molten Iron by Aluminum and Calcium/ K.Taguchi, H.Ono-nakazato, T.Usui and oth // ISIJ Int. Vol. 45. 2005. No. 11. P. 1572-1578.
7. Лукавая М.С. Анализ процесса затягивания погружных стаканов при непрерывной разливке стали/ М.С. Лукавая, Г.Г Михайлов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». Т. 7. № 10. 2006. С.69-72,
8. Гаук Ф. Износ погружных стаканов и образование отложений глинозема при непрерывной разливке стали/ Ф. Гаук, Ю. Петшке// Огнеупоры для МНЛЗ: Труды конференции. М.: Metallurgia. 1986. С.62-75.
9. Pfyl A. Operation of a 3-plate tundish gate for slab casters with non-stop SNchange at ISPAT Mexicana in Lazaro Cardenas/ Mexico Pfyl A.,

Fernandez J., Nieto J// Proceedings 3rd European Conference of Continuous Casting. Madrid Spain. October 20-23. 1998. Madrid: 1998. P.667-667.

10. Трубар В.П. Влияние модифицирования кальцием на качество колесной стали/ В.П. Трубар, Д.М. Гаркаленко, Л.В. Таболаева и др.// Металл и литье Украины. №4-5. С. 55-57.

11. Голубцов В.А. Использование комплексных барийсодержащих модификаторов для улучшения качества колесного металла/ В.А. Голубцов, Р.Г. Усманов, И.В. Рябчиков и др.// Сталь. 2009. № 12. С. 17-22.

12. Голубцов В. А. Пути снижения вероятности затягивания сталеразливочных стаканов при разливке стали/ В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков// Бюл. науч.-техн. информ. Сер. Черная металлургия. 2011. № 12. С. 50-53.

13. Кусано Е. Технология обработки специальных сталей кальцием/ Е. Кусано, Ю. Каваути, М. Кадзусима и др.// Новости черной металлургии за рубежом. 1996. № 1. С. 64–66.

14. Дюдкин Д.А. Особенности комплексного воздействия кальция на свойства жидкой и твердой стали// Сталь. 1999. – № 1. – С. 20–25.

15. Казаков А.А. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей// А.А. Казаков, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук и др.// Черные металлы. 2009. № 12. С. 5–11.

16. Дюдкин Д.А. Внепечная обработка стали порошковыми проволоками/ Д.А. Дюдкин, В.П. Онищук, А.Г. Ковалев// Донецк, ДонНТУ Серия: металлургия. 1999. № 14, С. 38-42

17. Зайцев А.И. Разработка рекомендаций по освоению производства в ОАО «Северский трубный завод» стальных труб повышенной стойкости против локальной коррозии/ А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова и др.// сб. «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях», М.: Металлургиздат, 2005, с. 67-81.

18. Пышминцев И. Ю. Влияние неметаллических включений на стойкость нефтепромысловых трубопроводов к локальной коррозии/ И.Ю. Пышминцев, И. В. Костицин, Д. А. Мананников и др.// Труды XVII Международной научно-технической конференции «Трубы – 2009», Сборник докладов. Челябинск. ОАО «РосНИТИ», С. 182-190.

19. Ершов Г.С. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов/ Г.С. Ершов, Л.А. Позняк// Киев: Наукова Думка, 1993. - 386 с.

20. Новохатский И. А. О механизме влияния различных добавок на переохлаждение жидкого железа/ И. А. Новохатский, А. И. Погорелов, В. В. Кисунько и др. // Известия АН СССР Металлы. 1984 . №1 С. 50-57.

21. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов// М.: «Металлургия», М.: 1964. – 214 с.

22. Голубцов В.А. Микроструктурные комплексные модификаторы в производстве стали/ В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, Р.Г. Усманов// Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2017. 137 с.

23. Ефимов В.А. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов/ В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов// М.: Metallurgy. 1995. – 272 с.

24. Ребиндер П.А. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно активными примесями/ П.А. Ребиндер, М.С. Липман// Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. М. Л. 1936.

25. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов 2-е изд.// М.: Metallurgy. 1970. 364 с.

26. Ефимов В.А. Современные технологии разлива и кристаллизации сплавов/ В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов// М. Машиностроение. 1998. 360 с.

27. Задиранов А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учеб. пособие/ А.Н. Задиранов, А.М. Кац.// М.: 2008. – 188с.



28. Строганов Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием/ Г.Б. Строганов, Г.Б. Гершман, В.А. Ротенберг// М.: Metallurgy. 1977. 272 с.
29. Альтман М.Б. Повышение свойств стандартных алюминиевых сплавов/ М.Б. Альтман, Н.П. Стромская// М.: Metallurgy. 1984. 129 с.
30. Archer R.S. Chem. and Met. Eng./ R.S. Archer,S, J.D. Edwards,// 1924. V. 31, P. 504-505.
31. Курдюмов А.В. Литейное производство отливок из цветных и редких металлов 2-е изд./ А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин// М.: Metallurgy. 1982. 352 с.
32. Дерябин А.А. К вопросу о механизме модифицирования стали щелочноземельными металлами/ А. А. Дерябин, Е. Ю. Берестов// Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Междунар. конф.: в 2 ч. Ч. 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. С. 187-191.
33. Чернов В.С. О механизме модифицировании металлов/ В.С. Чернов, Ф. И. Бусол// Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1975. № 2. С. 71-77.
34. Дерябин А.А. Эффективность нанотехнологий модифицирования рельсовой стали барием/ А. А. Дерябин, В. В. Павлов, В. В. Могильный [и др.] // Сталь. 2007. № 11. С. 134-141.
35. Рябчиков, И. В. О качественных характеристиках модификаторов / И. В. Рябчиков, А. Г. Панов, А. Э. Корниенко // Сталь. 2007. № 6. С. 18-22.
36. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В. Гаврилин./ Владимир. Изд-во Владимир, гос. университета, 2000. 260 с.
37. Архаров, В. И. О внутренней адсорбции в расплавах/В.И. Архаров, И.А. Новохатский // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 5. С. 1069.
38. Григорович, К. В. Совершенствование технологии выплавки рельсовой стали с применением современных методов контроля неметаллических включений: сб. науч. докл. / К. В. Григорович, А. К. Гарбер, С. С. Шibaев и др./ Екатеринбург: УИМ, 2008. С. 150-168.

39. Белов, Б. Ф. Улучшение качества непрерывнолитой стали путем микролегирования плакированными порошковыми модификаторами / Б.Ф. Белов, Г.А. Николаев, Л.А. Позняк и др. // Сталь. 1992. №1. С. 24-27.

40. Способ введения жидких присадок в кристаллизатор для непрерывного литья заготовок: а. с. 1133022 СССР. 1985. Бюл. № 1.

41. Зинченко В. Г. Внепечная обработка валковой стали комплексными модификаторами / В.Г. Зинченко, И.В. Судоргин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XII Междунар. конф. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. С. 127-128.

42. Лунев В. В. Применение комплексных лигатур с РЗМ и ЩЗМ для улучшения свойств литых и деформированных сталей /В.В. Лунев, Ю.А. Шульте // Влияние комплексного раскисления на свойства сталей: темат. отраслевой сб. М-ва черных металлов СССР. М.: Metallurgia, 1982. С. 33-50.

43. Макаренко В. Д. Влияние неметаллических включений на хладостойкость и коррозионную стойкость трубных сталей нефтяного назначения / В.Д. Макаренко, С.П. Шатило // Коррозионноактивные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях. М.: Metallurgizdat, 2005. С. 172-182.

44. Михайлов Г. Г. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали/ Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Д.А. Выдрин// Вестник ЮУрГУ, серия Metallurgia, 2013. т 13, № 1, С. 45-49.

45. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. пер. с англ./ Е.Т. Туркдоган. М.: Metallurgia, 1985. 344 с.

46. Куликов И.С. Раскисление металлов/ М: Metallurgia, 1975. 504 с.

47. Пашкеев И. Ю. Влияние бария на контактное взаимодействие стали X18H10T с оксидными материалами./ И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов/ Вестник ЮУрГУ, Серия Metallurgia, Выпуск 5 № 3, 2005. С. 42-45.

48. Дубровин А. С. Металлотермия специальных сплавов/ А.С. Дубровин// Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. - 2002. – 254 с.

49. Григорович К. В. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла / К.В. Григорович, К.Ю.Демин, А.М.Арсенкин и др.// Металлы. 2011. № 5. С. 146-156.

50. Yufang Shi. Experimental Study on Deoxidization of Barium and Barium Alloy/ Yufang Shi, Woping Chen, Jie Fu, Tarek El Gammal. / J.Mater.Sci.Technol., 1999. V.15. N5. p.400-404.

51. Ильясов А. Э. Раскисляющие и модифицирующие свойства щелочноземельных металлов в составе сплавов ферросиликоалюминия и ферросиликобария/ А. Э. Ильясов, С. Н. Шаркаев, А. Б. Ахметов и др/ Бюллетень «Черная металлургия» №9, 2018 С. 58-64.

52. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. // Л.: Наука, 1972. – 448 с.

53. Ярковой В.К. Применение лигатур со щелочноземельными для повышения механических свойств литых сталей / В.К. Ярковой, С.Г. Горяев, В.В. Лунев и др. // Известия вузов. Черная металлургия, 1970. № 8. С. 139-142.

54. Ярковой В.К, Неметаллические включения в литой стали, содержащей барий и стронций/ В.К. Ярковой, Ю.А. Шульте, Н.Н. Шаломеев и др. // Технология и организация производства. 1971. №3. С 103-105.

55. Рябчиков И.В. Влияние комплексных сплавов со щелочноземельными металлами на механические характеристики стали транспортного назначения / И.В. Рябчиков, В.А. Голубцов, Р.Г. Усманов и др. // Литейщик России 2017. №1. С 8-11.

56. Гольдштейн Я. Е. Металлургические аспекты повышения долговечности деталей машин./ Я. Е. Гольдштейн, В. Я. Гольдштейн/ Челябинск: Сетако, 1995. -512 с.

57. Смирнова А. В. Влияние неметаллических включений на свойства и характер разрушения стали для газопроводных труб./ А.В. Смирнова, З.В. Баранцева, В.А. Баранцева В.А. и др./ Сталь и неметаллические включения: Темат. отрасл. сб. МЧМ СССР. -М.: Metallurgia, 1980. №4. С.50-57.

58. Малиночка Я.Н. Сульфиды в сталях и чугунах./ Я.Н Малиночка, Г.З Ковальчук/ -М: Metallurgia, 1988. - 244 с.

59. Савельев М.В. Распределение серы по переделам металлургического производства АО «ЕВРАЗ НТМК» / М. В. Савельев, А. С. Ткачев, О. Ю. Шешуков и др. // Промышленное производство и металлургия: материалы международной научно-технической — Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2020. — С. 259-265.

60. Мирзаев Д.А. Термодинамический аспект выделения растворенного водорода в микропорах металла/ Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев/ Челябинск, Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия», выпуск 7. 2006. С. 117-123

61. Колотыркин, Я. М. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я.М. Колотыркин, Л.И. Фрейман // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии – М.:ВНИИТИ, 1978.-Т.6.-с.3-52.

62. Родионова, И.Г. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов /И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, А.В. Амежнов и др.// Сталь 2017. №10, С. 41-48.

63. Кузнецов Ю. И. О пассивирующих слоях на сплаве Fe-Cr, образующихся в нейтральных средах / Ю.И. Кузнецов, В.Н. Алексеев, И.А. Валуев // Защита металлов.-1994.-Т. 30.-№4.-с. 352-356.

64. Родионова, И.Г. К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию /И. Г. Родионова и др.// Сб. тр. «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях».-М.: Металлургиздат, 2005. -с. 15-36.

65. Сб. тр. «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях» / под ред. И. Г. Родионовой А.И., Зайцева, О. Н. Баклановой. - М.: Метталургиздат, 2005. – 184 с.

66. Завьялов, В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В. В. Завьялов.- М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005.-332 с.

67. Тюрин, А. Г. Термодинамические особенности рафинирования стали при продувке порошками силикокальция / А.Г. Тюрин, Г.Г. Михайлов//Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – № 1. – с. 20–24.

68. Голубцов В.А. О целесообразности десульфурации и вакуумирования при производстве стали труб/ В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков / Челябинск. Изд. центр ЮУрГУ. 2005 г. Материалы XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». С. 35-41.

69. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. -М.: Metallurgiya, 1968. - 283с.

70. Яндос Ф. Повышение технологических свойств и микрочистоты стали для крупных поковок ответственного назначения с использованием внепечного рафинирования. //Электрометаллургия. 2007.№7. С.23-27.

71. Иоффе А.В. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтегазовых труб /Тольятти, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. 2018. С. 362.

72. Lee T.D. Effect of hydrogen on fracture of U-notched spicemens of spheroidized AISI 1095 steel /T.D. Lee, T. Goldenberg, J.P. Hirth // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10A. № 2. P. 199-208.

73. Lin J.K. The effect of hydrogen on the initiation of shear localization in plain-carbon steels / J.K. Lin, R.A. Oriani // Acta Metallurgica. 1983. V. 31 №7. P.1071-1077

74. Reddy K.G. Hydrogen embrittlement of maraging steel / K.G. Reddy, S. Arumugam, T.S. Lakshmanan // Journal of material science. 1992. V. 27. №19. P.5159- 5162.

75. Sojka J. Effects of internal hydrogen on behavior of A508.3 steel at low temperatures / J. Sojka, J. Galland, L. Hyspecka, M. Tvrdy // Mechanisms and Mechanics of Damage and Failure. Proceedings of the 1th Biennial European Conference on Fracture. ECF 11-ed. 1996. V. 2. P. 1563 -1568.

76. Chen S. Hydride formation and decomposition in electrically charged metastable austenitic stainless steel / S. Chen, M. Gao, R.P. Wei // Metallurgical and Material Transactions. - A., 1996. V.27A. №1. P. 29-40.

77. Карпенко Г. В. Влияние водорода на структуру и свойства стали / Г.В. Карпенко, Р.И. Крипякевич. - М. : Metallurgizdat, 1962. - 198 с.

78. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. - М.: Metallurgiya, 1974. - 272 с.

79. Iino M. The extension of hydrogen blister-crack array in linepipe steels // Metall. Trans. A. 1978. Vol. 9, № 11. P. 1581-1590.

80. Ju C. P. The role of microstructure for hydrogen-induced blistering and stepwise cracking in a plain medium carbon steel / C. P. Ju, J. M. Rigsbee // Mater. Sci. Eng. 1985. Vol. 74, № 1. P. 47-53.

81. Ren X. C. A nucleation mechanism of hydrogen blister in metals and alloys / X. C. Ren et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2008. Vol. 39, № 1. P. 87-97.

82. Гудремон Э. Специальные стали Т.2. / Э. Гудремон - М: Metallurgizdat, 1960.

83. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. /А.Я Сокол, Е.А. Ульянин, Э.Г. Фельдгандлер и др./ М.,Металлургия, 1989. - 400с.

84. Карпенко Г.В. Коррозионное растрескивание сталей./ Г.В. Карпенко, И.И. Василенко/К., Техника, 1971. - 192 с.

85. Вороненко Б.И. Коррозионное растрескивание под напряжением низколегированных сталей. П.Влияние легирующих элементов / Б.И. Вороненко // Защ. Мет. 1997. Т.33. №5. С.472-488.

86. Joshi A. Influence of density and distribution of intergranular sulfides on the sulfide stresscracking properties of high strength steels / A. Joshi // Corros. 1978. V.34. №2. P. 47-52.

87. Василенко И.И. Коррозионное растрескивание сталей/ И.И. Василенко, Р.К. Мелехов / К., Наук. думка, 1977. -264 с.

88. Тетюева Т. В. Исследование причин преждевременного выхода из строя стальных нефтегазопроводных труб./ Т. В. Тетюева, А. В. Иоффе/ Научно-технический вестник ЮКОС. № 8.С. 2-7.

89. Куслицкий А. Б.. Неметаллические включения и усталость стали/ М.: Техника, 1976. – 128 с.

90. Белов Б. Ф. Разработка оптимальных составов лигатур на основе щелочно- и редкоземельных металлов для дегидрогенизации стали. / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий и др./ ОАО «Черметинформация» Бюллетень «Черная металлургия». №9. 2007 г. С. 47-49.

91. Дерябин А.А. Влияние химического состава металла на содержание водорода и флокеночувствительность рельсовой стали / А.А. Дерябин, И.Г. Горшенин, В.В. Матвеев, и др. / Электрометаллургия. 2003. №9. С.10-18.

92. Kameda J. McManon C.J. Solute segregation and hydrogen-induced intergranular fracture in an alloy steel. Metall. Transaction, 1983, v. 14A, № 5, p.903-911.

93. Speich G.R., Spitig W.A. Effect of volume fraction and shape of sulfide inclusion on through-thickness ductility and impact energy of high-strength 4340 plate steel. Metal. Transaction, 1982, v. 13A, № 12b, p. 2239-2258.

94. Филиппов Г.А. Коррозионная стойкость стальных трубопроводов. / Г.А. Филиппов, И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова и др. / Технология металлов. 2004. №2. С.24-27.

95. Шуб Л. Г. Десульфурация стали 25Л с помощью комплексных модификаторов с РЗМ / Л. Г. Шуб, В. В. Макаров, О. Л. Ляпин и др./ Литейное производство. 2003 С. 30-31.

96. Спектор Я. И. Исследование усталостных микротрещин у неметаллических включений./ Я. И. Спектор, В. П. Лященко, А. Н. Самсонов//Сталь и неметаллические включения: Тем отр. сб. № 4. МЧМ СССР. -М.: Металлургия. 1980. С.30-38.

97. Рябчиков И.В. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, Н.П. Лякишев и др./ М.: Металлургия, 1983, 272 с.

98. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс - М.: Металлургия, 1985. - 346 с.

99. Шапиро А.Ш., Голик И.Л., Грекова Э.Н. - Черная металлургия Бюл. НТИ 1974. Т.17 С. 59-60

100. Патент 2116864 РФ. Способ непрерывной разливки ферросплава. Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. / Оpubл. 10.08.1998. Бюл. № 22.

101. Патент 2101131 РФ. Устройство для непрерывной разливки сплава. Дынин А.Я., Мельчин С.С., Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. / Оpubл. 10.01.1998. Бюл. № 1.

102. Жучков В.И. Структура и свойства ферросплавов/ В.И. Жучков, М.И. Гасик, О.Ю. Шешуков/ Сб.докладов Литейного консилиума №2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве



отливок из чёрных сплавов» - Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007 - с. 84.

103. Некрасов Б.В. Основы общей химии т. 2. - М.: Химия, 1973. - 688 с.,

104. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем./ Справочник в 3 томах: том 1 /М: Машиностроение 1996г. 992 с.

105. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем./ Справочник в 3 томах: том 3 книга 2 /М: Машиностроение 1996г. 448 с.

106. Gibbs D.S., Svec H.J., Harrington R.E. Purification of the Rare Gases // Industrial and Engineering Chemistry/ 1956, 48 (2). p. 289-296

107. Куликов И.С. Термодинамика оксидов/ М.: Metallurgy, 1986. - 344с.

108. Эмсли Дж. Элементы. пер. с англ. М: Мир. 1993. 256 с.

109. Bohdanky J., Schins H.E.J. Inorg. Nuclear Chem., 1968, v. 30, N 9, p. 2331

110. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М: Metallurgy. 1975. 224 с.

111. Вахабов А.В. Систематизация видов взаимодействия в двойных системах на основе кальция, стронция, бария./ А.В. Вахабов, В.Н. Вигдорович, Е.Д. Джураев // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. –Изд-во «Наука», М. - 1973. –С. 121-124.

112. Агеев Ю.А. Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе. /А.Ю. Агеев, С.А. Арчугов/ Журнал физической химии. Т. LIX. 1985. №4 С. 838-841

113. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Metallurgical thermochemistry. Пер с англ. М.; Metallurgy, 1982. - 392 с.

114. Белов Б.Ф. Анализ структурно-химического состояния элементов II группы таблицы Д.И. Менделеева./ Б.Ф. Белов, А.Я. Бабанин., И.В. Рябчиков и др. / Сталь. № 11. 2018. С.14-17.

115. Швед Ф. И. Слиток вакуумного дугового переплава./Ф. И. Швед - Челябинск. Издательство Татьяны Лурье, 2009. - 426 с.

116. Рябчиков И.В. Модифицирование и микролегирование стали комплексными сплавами с химически активными элементами – эффективный метод повышения качества металлопродукции. / И. В. Рябчиков, И. В. Бакин, Г. Г. Мизин, и др. / Сталь. № 12. 2018 с. 18-21.

117. Антонова М. М. Свойства гидридов. / М. М. Антонова // Киев,: Наукова думка, 1965. 63 с.

118. Мороз Т. Т. Влияние магния на флокеночувствительность конструкционных сталей. / Т. Т. Мороз, И. А. Новозхатский, В. И. Архаров и др.// Физика металлов и металловедение. 1974. Том 37. вып. 4. С. 796-802

119. Шульте Ю.А. ЭлектрOMETаллургия стального литья // М: METаллургия, 1970. 224 с.

120. Камеда Дж. Влияние ликватов и водорода на образование межзеренных трещин в легированных сталях. / Дж. Камеда, Си. Дж МакМанон //Metal. Transaction. 1983. V. 14A. №5. P. 903-911

121. Salina V.A. Technology of production of new complex ferroalloy based on manganese for non-furnace treatment of steel./ V.A. Salina, S.O. Baisanov, I.V. Ryabchikov and other // 22<sup>nd</sup> International Conference on Metallurgy and Materials «MeTal 2013» Location: Brno, Czech Republic. 15<sup>th</sup> - 17<sup>th</sup> may 2013. Conference Proceedings. Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU. P. 104.

122. Салина В.А. Получение комплексного ферросплава на основе марганца с повышенным содержанием бария. /В.А. Салина, С.О. Байсанов, И.В. Рябчиков // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 1-4 октября 2013. – С. 115-117.

123. Рябчиков И. В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов.// М: Экомет, 2008.400 с.

124. Плетнева Е. Д. Энтальпия смешения щелочноземельных металлов с железом и никелем. / Е. Д. Плетнева, Ю. О. Есин, В. В. Литовский и др. // Известия ВУЗов Сер. Черная металлургия. 1985. №8. С. 10-12

125. Гринвуд Н. Химия элементов. пер. с англ./ Н. Гринвуд, А. Эрншо / М.: БИНИМ. 2015. 607 с.

126. Агеев Ю.А. Поведение серы в углетермическом процессе выплавки ферросилиция с барием из сульфатного сырья. / Ю.А. Агеев, Ю.Е. Козлов, И.В. Рябчиков И.В.и др. // Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов, Ч; Металлургия, 1999 – 61-66.

127. Ченцов В.Н. Термодинамическое исследование процесса восстановительного разложения сульфата кальция. / В.Н. Ченцов, Т.В. Олейникова, В.С. Епифанов// Журнал прикладной химии. 1983. Т. LVI №5 С. 983-986.

128. Алексеев В.И. Исследование процесса десульфурации  $SrSO_4$  при восстановительном обжиге целестиновой руды в смеси с доменным коксом / В.И. Алексеев, Э.Б. Гиттис, Л.П. Шахунов// Журнал прикладной химии. 1983 Е. LVI №5 986-989.

129. Ахметов Т.Г. Дифференциально-термогравиметрическое исследование процесса восстановления сульфата бария / Т.Г. Ахметов, А.З. Самиев/ Журнал прикладной химии. 1972. Т. 65 Вып.12 С.2728-2732.

130. Рябчиков И.В. Особенности превращений баритовой руды при нагревании и вязкость барийсодержащих силикатных расплавов / Н.Л. Жило, Ю.А. Агеев, И.В. Рябчиков и др. / Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов, Ч; Металлургия, 1999 – 33-40.

131. 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 и др./ “Сталь”, 2019. № 8 С. 14-18

132. Патент 2703060 РФ. Шихта для выплавки силикокальция./ Дынин А.Я. Бакин И. В., Новокрещенов В. В. и др. / 2019. Бюл. № 29.
133. Кожевников Г Н. Электротермия лигатур щелочноземельных металлов с кремнием/ Г.Н Кожевников, В.П. Зайко, М.А. Рысс/, М.: Наука, 1978, 224 с..
134. Щедровицкий Я.С. Сложные кремнистые ферросплавы. М: Металлургия, 1966. 176 с.
135. Баум Б.А. Жидкая сталь./ Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. // М. Металлургия. 1984.208 с.
136. Скребцов А. М. Оптимальные температуры нагрева жидкого металла в плавильных агрегатах. Две температуры сплавов на основе железа./ Процессы литья. 2011. № 1 (85) С. 3-9.
137. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Издательский Дом МИСиС. 2009. 520 с.
138. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия лантана с компонентами металлических расплавов на основе железа // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 12. С. 877–883.
139. Самойлова О.В., Макровец Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм оксидных систем FeO–MgO, FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO–MgO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2019. Т. 19. № 1. С. 18–25.
140. Иргашов Х., Тарасов В.Д., Чеховской В.Я. Термодинамические свойства оксида стронция в твердой и жидкой фазах // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 1. С. 86–91
141. Du Y., Zhao J.R., Zhang C. etc. Thermodynamic Modeling of the Fe–Mg–Si System // J. Min. Metall. Sect. B. 2007. V. 43 B. P. 39–56.
142. Sigworth G.K., Elliott J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys // Metal Science. 1974. V. 8. P. 298–310

143. Steelmaking Data Sourcebook, Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking. – New York: Gordon and Breach Science Publishers. 1988. P. 284–288.
144. Revzin B., Pelleg J. Model Evaluations of Phase Diagrams of the Systems SrO–(Mn, Fe, Co, Ni)O // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1996. V. 398. P. 649–654.
145. Shukla A., Deckerov S.A., Pelton A.D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the SrO–MgO, SrO–SiO<sub>2</sub> and SrO–MgO–SiO<sub>2</sub> Systems // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. P. 615–629.
146. Wartenberg H.V., Prophet E. Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxide. V. Systeme mit MgO // Z. Anorg. U. Allg. Chem. 1932. V. 208. P. 369–379.
147. Куликов И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами // Металлы. 1985. № 6. С. 9–15.
148. Tang K., Jakobsson L.K., Hildal K. Thermodynamic evaluation of Sr-containing Si metals and silicate melts for Si–Sr alloy production // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2018. Vol. 118. No. 6. pp. 601–605.
149. Massazza F. The System SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Chim. Ind. (Milan). 1959. Vol. 41. pp. 108–115 (in Italian)
150. Ganits F., Chemekova T.Yu., and Udalov Yu.P. The System SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Zh. Neorg. Khim. 1979. Vol. 24. No. 2. pp. 471–475 (in Russian) - Ганиц. Ф, Чемникова Т.Ю., Удалов Ю.П. Система SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал неорганической химии, 1979, Т. XXIV, Вып. 2. С. 471–475.
151. Starczewski M. Treatise on Solid State Reactions in the Ternary System SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // Zeszyty Nauk. Politech. Slask. Chem. 1964. Vol. 22. pp. 5–75.
152. Ye X., Zhuang W., Wang J., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic description of SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and comparison with other systems. //J. Phase Equilib. Diffus. 2007. Vol. 28. pp. 362–368.

153. Shukla, A. Development of a Critically Evaluated Thermodynamic Database for the Systems Containing Alkaline-Earth Oxides (PhD thesis, École Polytechnique de Montréal). 2012. – 321 p.

154. Sung Y.-M., Kim S. Sintering and crystallization of off-stoichiometric  $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  glasses // *Journal of Materials Science*. 2000. Vol. 35. No. 17. P. 4293–4299.

155. Capron M., Douy A. Strontium Dialuminate  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ : Synthesis and Stability // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. Vol. 85. No. 12. pp. 3036–3040.

156. Корогодская А.Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // 36. наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». 2012. № 112. С. 208–213.

157. Ito S., Banno S., Suzuki K., Inagaki M. Phase Transition in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 1977. Vol. 105. No. 3–4. pp. 173–178.

158. L.S. Darken, R.W. Gurry, The system iron–oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 798-816.

159. Irgashov X., Tarasov V.D., Chekhovskoy V.Ya. Thermodynamic Properties of Strontium Oxide in Solid and Liquid Phases // *High Temperature*. 1985. Vol. 23. No. 1. pp. 86–91. (in Russ.)

160. Samoilova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the  $\text{FeO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$  System // *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 989. pp. 3–9.

161. Zhang, G.H. Correlation between viscosity and electrical conductivity of aluminosilicate melts / G.H. Zhang, K.C. Chou // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2012. – Vol. 43B, no. 4. – P. 849–855.

162. Tang, K. Thermodynamic evaluation of Sr-containing Si metals and silicate melts for Si–Sr alloy production / K. Tang, L.K. Jakobsson, K.

Hildal // The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2018. – Vol. 118. – P. 601–605.

163. Use barium–strontium modifier in manufacturing welding flux based on silicomanganese slag for welding and surfacing mining equipment / N.A. Kozyrev, A.R. Mikhno, R.E. Kryukov et al. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 206. – P. 012033.

164. Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов в системе  $\text{SrO–MnO}_x\text{–SiO}_2\text{–La}_2\text{O}_3$  / С.Е. Кушнир, А.В. Васильев, Д.Д. Зайцев и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 1. – С. 38–41.

165. Влияние добавок  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  на кристаллизационную способность стронцийалюмосиликатного стекла / Н.Е. Щеголева, Д.В. Гращенко, П.Д. Саркисов и др. // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 2–7.

166. Preparation and characterization of  $\text{SrO–Na}_2\text{O–Fe}_2\text{O}_3\text{–FeO–P}_2\text{O}_5\text{–SiO}_2$  ferrimagnetic glass-ceramics for hyperthermia application / J.A. Liu, X. Yang, M.M. Zhang, W. He // Advanced Materials Research. – 2012. – Vols. 557–559. – P. 1612–1617.

167. Revzin, B. Model evaluations of phase diagrams of the systems  $\text{SrO–(Mn, Fe, Co, Ni)O}$  / B. Revzin, J. Pelleg // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1996. – Vol. 398. – P. 649–654.

168. Darken, L.S. The system iron–oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases / L.S. Darken, R.W. Gurry // Journal of American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68. – P. 798–816.

169. Иргашов, Х. Термодинамические свойства оксида стронция в твердой и жидкой фазах / Х. Иргашов, В.Д. Тарасов, В.Я. Чеховской // Теплофизика высоких температур. – 1985. – Т. 23, № 1. – С. 86–91.

170. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова и др.; под. ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
171. Bowen, N.L. The system, FeO–SiO<sub>2</sub> / N.L. Bowen, J.F. Schairer // American Journal of Science. – 1932. – Vol. XXIV, no. 141. – P. 177–213.
172. Schuhmann, R. Thermodynamics of iron-silicate slags: slags saturated with gamma iron / R. Schuhmann, P.J. Ensio // Transactions AIME. Journal of Metals. – 1951. – No. 3. – P. 401–411.
173. Allen, W.C. The orthosilicate – iron oxide portion of the system CaO–“FeO”–SiO<sub>2</sub> / W.C. Allen, R.B. Snow // Journal of the American Ceramic Society. – 1955. – Vol. 38, no. 8. – P. 264–280.
174. Romero-Serrano, A. Thermodynamic analysis of binary and ternary silicate systems by a structural model / A. Romero-Serrano, A.D. Pelton // ISIJ International. – 1999. – Vol. 39, no. 5. – P. 399–408.
175. Eskola, P. The silicates of strontium and barium / P. Eskola // American Journal of Science. – 1922. – Vol. IV, no. 23. – P. 331–375.
176. Greig, J.W. Immiscibility in silicate melts / J.W. Greig // American Journal of Science. – 1927. – Vol. XIII, no. 73. – P. 1–44.
177. Fields, J.M. Phase equilibria in the system BaO–SrO–SiO<sub>2</sub> / J.M. Fields, P.S. Dear J.J. Brown // Journal of the American Ceramic Society. – 1972. – Vol. 55, no. 12. – P. 585–588.
178. Huntelaar, M.E. Phase relations in the SrO–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system. I. The system SrO–SiO<sub>2</sub> / M.E. Huntelaar, E.H.P. Cordfunke, A. Scheele // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 191, no. 1. – P. 87–90.
179. Lin, P.L. A structural model for binary silicate systems / P.L. Lin, A.D. Pelton // Metallurgical Transactions B. – 1979. – Vol. 10B, no. 4. – P. 667–675.
180. 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. 1366–1373.

181. 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 «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 4. – С. 10–18

182. Darken, L.S. The system iron–oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases / L.S. Darken, R.W. Gurry // Journal of American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68. – P. 798–816.

183. Иргашов, Х. Термодинамические свойства оксида стронция в твердой и жидкой фазах / Х. Иргашов, В.Д. Тарасов, В.Я. Чеховской // Теплофизика высоких температур. – 1985. – Т. 23, № 1. – С. 86–91.

184. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.

185. Revzin, B. Model evaluations of phase diagrams of the systems SrO–(Mn, Fe, Co, Ni)O / B. Revzin, J. Pelleg // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1996. – Vol. 398. – P. 649–654.

186. Jacob, K.T. Solid-state miscibility gap and thermodynamics of the system BaO–SrO / K.T. Jacob, V. Varghese // Journal of Materials Chemistry. – 1995. – Vol. 5, no. 7. – P. 1059–1062.

187. Binary alkaline earth oxide mixtures: estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams / W.J.M. van der Kemp, J.G. Blok, P.R. van der Linde et al. // Calphad. – 1994. – Vol. 18, no. 3. – P. 255–267.

188. Zhang, R. Thermodynamic descriptions of the BaO–CaO, BaO–SrO, BaO–SiO<sub>2</sub> and SrO–SiO<sub>2</sub> systems / R. Zhang, H. Mao, P. Taskinen // Calphad. – 2016. – Vol. 54. – P. 107–116.

189. Fischer W.A., Hoffmann A. Das zustandsschaubild eisenoxydul – aluminiumoxyd // Arch. Eisenhüttenwes. 1956. Vol. 27. P. 343 – 346.

190. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im dreistoffsystem eisen (II)-oxid – chrom (III)-oxid – tonerde // Arch. Eisenhüttenwes. 1974. Vol. 45. P. 843 – 847.
191. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995. P. 40 – 43.
192. Ганиц Ф., Чемникова Т.Ю., Удалов Ю.П. Система SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал неорганической химии. 1979. Т. XXIV. Вып. 2. С. 471 – 475.
193. Massazza F. The system SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Chim. Ind. (Milan). 1959. Vol. 41. P. 108 – 115.
194. Starczewski M. Treatise on solid state reactions in the ternary system SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // Zeszyty Nauk. Politech. Slask., Chem. 1964. Vol. 22. P. 5 – 75.
195. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis // Int. J. Mater. Res. 2007. Vol. 98. No. 7. P. 580 – 588.
196. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgia. 1967. – 792 с.
197. Михайлов Г.Г., Самойлова О.В., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe – Mg – Al – O // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. № 8. С. 639 – 645.
198. Fuwa T., Chipman J. The carbon – oxygen equilibria in liquid iron // Trans. AIME. 1960. Vol. 218. P. 887 – 891.
199. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel inclusions in stainless steels // ISIJ Intern. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333 – 1346.
200. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron // Tetsu-to-Hagané. 1997. Vol. 83. No. 12. P. 773 – 778.

201. Fuwa T., Chipman J. The Carbon–Oxygen Equilibria in Liquid Iron // *Trans. AIME*. 1960. Vol. 218. P. 887 – 891.
202. Самойлова О.В., Макровец Л.А., Бакин И.В. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидной системе FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2019. Т. 19. № 4. С. 10 – 18.
203. Li J., Cheng G. Effect of CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> Slags with Different CaF<sub>2</sub> Contents on Inclusions in Ti-Stabilized 20Cr Stainless Steel // *ISIJ Intern.* 2019. Vol. 59. No 11. P. 2013 – 2023.
204. Li S., Cheng G., Yang L., Chen L., Yan Q., Li C. A Thermodynamic Model to Design the Equilibrium Slag Compositions during Electroslag Remelting Process: Description and Verification // *ISIJ Intern.* 2017. Vol. 57. No 4. P. 713 – 722.
205. Hou D., Jiang Z.H., Dong Y.W., Gong W., Cao Y.L., Cao H. Effect of Slag Composition on the Oxidation Kinetics of Alloying Elements during Electroslag Remelting of Stainless Steel: Part-1 Mass-transfer Model // *ISIJ Intern.* 2017. Vol. 57. No 8. P. 1400 – 1409.
206. Yoshioka T., Nakahata K., Kawamura T., Ohba Y. Factors to Determine Inclusion Compositions in Molten Steel during the Secondary Refining Process of Case-Hardening Steel // *ISIJ Intern.* 2016. Vol. 56. No 11. P. 1973 – 1981.
207. Mikhailov G.G., Zherebtsov D.A. On the Interaction of Calcium and Oxygen in Liquid Iron // *Mater. Sci. Forum.* – 2016. – Vol. 843. – P. 52–61.
208. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в жидкой стали, комплексно раскисленной алюминием и кальцием в присутствии магния / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, Л.А. Смирнов // *Электрометаллургия.* – 2019. – № 12. – С. 9–18.
209. Jacob, K. T., Raj, P. M., Waseda, Y. The CaO–SrO–CuO–O<sub>2</sub> system: Phase equilibria and thermodynamic properties at 1123 K // *Journal of Phase Equilibria,* – 1995. – Vol. 16, no. 2. – P. 113–120.

210. Risold, D., Hallstedt, B., Gauckler, L. J. Thermodynamic Modeling and Calculation of Phase Equilibria in the Strontium-Calcium-Copper-Oxygen System at Ambient Pressure // Journal of the American Ceramic Society, – 1997. – Vol. 80, no. 3. – P. 537–550.

211. Kitaguchi, H., Takada, J., Oda, K., Miura, Y. Equilibrium phase diagrams for the systems PbO–SrO–CuO and PbO–CaO–SrO // Journal of Materials Research, – 1990. – Vol. 5, no. 7. – P. 1397–1402.

212. Urusov V.S., Petrova T.G., Eremin N.N. Simulation of the local structure and properties of the CaO–SrO and SrO–BaO solid solutions // Doklady Physics, – 2003. – Vol. 48, no. 9. – P. 469–473.

213. Kuroki, T., Saito, Y., Matsui, T., Morita, K. Evaluation of Phase Diagrams for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–SrO System by In-Situ Observation Using Confocal Laser Microscope // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50, no. 2. – P. 254–260.

214. Van der Kemp, W. J. M., Blok, J. G., van der Linde, P. R., Oonk, H. A. J., Schuijff, A., Verdonk, M. L. Binary alkaline earth oxide mixtures: Estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams // Calphad, – 1994. – Vol. 18, no. 3, – P. 255–267.

215. Darken, L.S. The system iron–oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases / L.S. Darken, R.W. Gurry // Journal of American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68. – P. 798–816.

216. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1985. – Vol. 6, no 4. – P. 337–342.

217. Schenck, H., Froberg, M. G., Nünninghoff, R. Das System MnO(-FeO)-MgO(-CaO) und seine Verteilungsgleichgewichte mit flüssigem Mangan und Eisen – Mangan – Legierungen // Archiv Für Das Eisenhüttenwesen. – 1964. – Vol. 35, no. 4. – P. 269–277.

218. Fuwa T., Chipman J. The Carbon–Oxygen Equilibria in Liquid Iron // Trans. AIME. – 1960. – Vol. 218. – P. 887–891.

219. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий // М.: Metallurgy, 1993. – 144 с.
220. Аксельрод А.Е. Влияние обработки редко- и щелочноземельными металлами на неметаллические включения, дендритную структуру и характер разрушения литых низкоуглеродистых сталей/ А.Е. Аксельрод, В.В. Попов// Изв. ВУЗов черная металлургия. – 1986 - №12 - С. 59-64.
221. СТО РосНИТИ 00190420-001-2007 «Метод определения стойкости трубных сталей к равномерной коррозии» // 2007
222. Трофимов Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические расплавы. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Дата защиты 18.06.2014//Челябинск. 2014. 364 с..
223. Itoh H. Thermodynamics on the formation of non-metallic inclusion of spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) in liquid steel/ H. Itoh, M. Hino M., Van-Ya S. // Tetsu-to-Hagané. 1998. Vol. 84. No. 2. P. 85 – 90.
224. Балковой, Ю.В. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. / Ю.В. Балковой, Р.А. Алеев, В.К. Баканов. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
225. Cho S.W. Assessment of Calcium-Oxygen Equilibrium in Liquid Iron/ S.W. Cho, H. Suito // ISIJ International, 1994, Vol. 34, No. 3, pp. 265–269.
226. Самойлова О.В. Фазовая диаграмма системы FeO–SrO–BaO/ О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, И.В. Бакин// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 5–11.
227. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы системы  $Cu_2O-Na_2O-K_2O$ / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Е.А. Трофимов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2018. – Т. 59. – № 3. – С. 196–204.
228. Berg M. Study on the Equilibrium between Liquid Iron and Calcium Vapor/ M. Berg, J. Lee, D. Sichen // Metall. Mater. Trans. B. 2017. V. 48 (3). P. 1715–1720.

229. Song B. Solubility of Ba in Liquid Iron and Interaction Effect of the Third Elements/ B. Song, Q. Han, C. Zhang// Journal of University of Science and Technology Beijing. 2000, Vol. 7, No. 2, P. 82–85.
230. Seo J.D. Thermodynamic assessment of Mg deoxidation reaction of liquid iron and equilibria of [Mg]-[Al]-[O] and [Mg]-[S]-[O]/J.D Seo, S.H. Kim// Steel Res. 2000. Vol. 71. No. 4. P. 101–106.
231. Jung I.H. Computer applications of thermodynamic databases to inclusion engineering/ I.H. Jung, S.A. Deckerov, A.D. Pelton // ISIJ International. 2004. Vol. 44. No. 3. P. 527–536.
232. Fujii K. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / K. Fujii, T. Nagasaka, M. Hino// ISIJ International. 2000. Vol. 40. No. 11. P. 1059–1066.
233. Schürmann E. Investigations on the equilibria between Al–Ca–O-containing iron melts and CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO<sub>n</sub> slags/ E. Schürmann, U. Braun, W. Pluschkell// Steel Research. Vol. 69 (1998) No. 9. P. 355–358.
234. Jung I.-H. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel/ I. –H. Jung, S.A. Deckerov, A.D. Pelton // Metallurgical and Materials Transactions B. 2004, Vol. 35B, pp. 493–507.
235. Bakin I.V. Methods for Improving the Efficiency of Steel Modifying/ I.V. Bakin, G.G. Mikhailov, V.A. Golubtsov and others// Materials Science Forum, 2019, Vol. 946, P. 215–222.
236. Zheng H.-Y. Study on the modification of inclusions by Ca treatment in GCr18Mo bearing steel/ H.-Y. Zheng, S.-Q. Guo, M.-R. Qiao, and others // Advances in Manufacturing. 2019, Vol. 7, No. 4, pp. 438–447.



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

А.И. Бедринов

2021



АКТ

**об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Бакина Игоря Валерьевича**

Результаты диссертационной работы Бакина Игоря Валерьевича на тему **«РАФИНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ СПЛАВАМИ»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в ходе опытно-промышленных испытаний в условиях АО «Уральская Сталь» при рафинировании и модифицировании стали 17Г1С-У методом внепечной обработки порошковой проволокой.

Использование указанных результатов позволяет оптимизировать технологию внепечной обработки стали с применением комплексных стронцийсодержащих модификаторов: повысить, качество обрабатываемого металла, снизить себестоимость и повысить технологичность внепечной обработки стали.

Результат были апробированы при выполнении НИОКР по теме: «Разработка технологии производства стали, обеспечивающей снижение загрязненности металла коррозионноактивными неметаллическими включениями» (Гос.рег. № АААА-А18-118092490026-2 по договору № УС/18-759 от 30.05.2018 г.). На основании полученных результатов разработаны технологические рекомендации по выбору марок модификаторов и технологии их применения в условиях АО «Уральская Сталь»

Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых составов комплексных модификаторов основан на более высоком усвоении кальция при одновременном улучшении качества металла по НВ. Возможно проведение модифицирования при пониженных расходах опытных модификаторов (на 40-50 % в сравнении с СК40) без ухудшения качества стали при одновременном снижении издержек по её производству.

Технический директор  
Начальник УТССП

Г.А. Куницын  
М.С. Кузнецов

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО НПП «Технология»

Дынин А.Я.

2021 г.



**АКТ**  
об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Бакина Игоря Валерьевича

Комиссия в составе:

**Председатель:** генеральный директор ООО НПП Технология Дынин Антон Яковлевич

**Члены комиссии:** технический директор Усманов Ринат Гилемович, начальник  
технологического отдела Рысс Олег Григорьевич

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы  
**«РАФНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ  
СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ СПЛАВАМИ»** представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук, использованы в деятельности ООО НПП Технология при  
разработке оптимальных составов комплексных модификаторов отработке технологии их  
изготовления и применения.

По результатам совместных разработок получен 1 патент, разработана линейка  
модифицирующих составов для рафинирования сталей различного сортамента.

Использование указанных результатов позволяет оптимизировать технологию внепечной  
обработки стали с применением комплексных стронцийсодержащих модификаторов;  
расширить область применения модификаторов с ЦЗМ; повысить качество обрабатываемого  
металла.

Стронцийсодержащие комплексные сплавы производства ООО НПП Технология  
поставляются и применяются на АО «Уральская Сталь», ПАО «Русполимет», ООО «ОМЗ-  
Спецсталь», АО «Алтайвагонзавод» и др.

Технический директор ООО НПП Технология \_\_\_\_\_

Усманов Р.Г.

Начальник технологического отдела ООО НПП Технология \_\_\_\_\_

Рысс О.Г.