



Оригинальная статья

УДК 669.18+544.015.3

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-768-777



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СТРОНЦИЯ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ

Л. А. Макровец<sup>1</sup>, О. В. Самойлова<sup>1</sup>, Г. Г. Михайлов<sup>1</sup>, И. В. Бакин<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)<sup>2</sup> ООО НПП Технология (Россия, 454901, Челябинск, п. Водрем 40, 25)

**Аннотация.** Впервые построена диаграмма состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой могут образовываться следующие соединения: герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 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>. Согласно проведенным расчетам в этой системе не образуются твердые растворы оксидов, что подтверждается литературными данными. В ходе моделирования подобраны оптимальные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для компонентов оксидного расплава (FeO, SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия проведен с использованием методики построения поверхности растворимости стронция и алюминия в металле для температур сталеварения (1550 и 1600 °C) и концентраций углерода 0,1 и 0,4 %. Рассчитаны константы равновесия реакций образования алюминатов стронция Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из компонентов металлического расплава для интервала температур 1550 – 1650 °C. Установлено, что остальные алюминаты стронция могут образовываться в жидком металле только при температурах выше 1750 °C. Приводится база термодинамических данных для изучаемых систем: температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих между компонентами; значения параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) для элементов в жидком железе; значения энергетических параметров теории субрегулярных ионных растворов (для оксидного расплава). Из расчетов следует, что в качестве продуктов взаимодействия в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** термодинамика, раскисление, стронций, алюминий, диаграмма состояния, моделирование

**Финансирование:** Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

**Для цитирования:** Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 768–777.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-768-777>

Original article

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF STRONTIUM DEOXIDIZING ABILITY IN LIQUID IRON AT PRESENCE OF ALUMINUM

L. A. Makrovets<sup>1</sup>, O. V. Samoilova<sup>1</sup>, G. G. Mikhailov<sup>1</sup>, I. V. Bakin<sup>1,2</sup><sup>1</sup> South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)<sup>2</sup> LLC SPE Technology (25 Vodrem Vil. – 40, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

**Abstract.** Phase diagram of the ternary oxide system FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was constructed for the first time. In this system, the following compounds can be formed: hercynite FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and five strontium aluminates – 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>. According to the calculations performed, solid solutions of oxides are not formed in the system, as it is confirmed by the literature data. In the course of modeling, the optimal energy parameters of the theory of subregular ionic solutions were selected for the components of the oxide melt (FeO, SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid iron at presence of aluminum was carried out using the technique for constructing the surface of solubility of strontium and aluminum in metal for steelmaking temperatures (1550 and 1600 °C) and carbon concentrations of 0.1 and 0.4 %. The equilibrium constants of the reactions of formation of strontium aluminates Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from the components of the metal melt were calculated for the temperature range of 1550 – 1650 °C. It was found that the rest of strontium aluminates can be formed in liquid metal only at temperatures above 1750 °C. The base of thermodynamic data for the studied systems is given: temperature dependences of equilibrium constants for reactions occurring between components; values of interaction parameters of the first order (according to Wagner) for elements in liquid iron; values of energy parameters of the theory of subregular ionic solutions (for oxide melt). It follows from the calculations that the formation of strontium monoaluminate SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is most probable as the interaction products in Fe–Al–Sr–O and Fe–Al–Sr–C–O systems.

**Keywords:** thermodynamics, deoxidation, strontium, aluminum, phase diagram, modeling

**Funding:** The work was supported by the Government of the Russian Federation (Resolution No. 211 of March 16, 2013), agreement No. 02.A03.21.0011.

**For citation:** Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid iron at presence of aluminum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 768–777. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-768-777>

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших операций металлургической технологии является раскисление, которое позволяет в значительной степени обеспечить качество выплавляемого металла путем формирования рационального состава неметаллических включений и понижения степени окисленности металла. Один из наиболее распространенных раскислителей расплавов на основе железа – алюминий, благодаря его сравнительной доступности и возможности получения глубоко раскисленного металла [1 – 3]. Однако форму, расположение и размер образующихся корундовых включений при использовании алюминия нельзя считать оптимальными для достижения необходимых свойств выплавляемой стали. Вследствие этого в практику металлургического производства активно внедряются технологии рафинирования и микролегирования сталей на заключительных стадиях плавки. С этой целью используются многокомпонентные сплавы, которые позволяют совершенствовать структуру кристаллизующейся стали, измельчать первичные кристаллы, способствуют глобуляризации, уменьшению количества и размеров неметаллических включений. Для достижения указанных выше целей постоянно разрабатываются новые, все более сложные по составу композиции, включающие высокоактивные щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные (РЗМ) элементы. Доказано, что особенно эффективны при рафинировании сплавы, которые содержат в своем составе комплекс ЩЗМ (не только кальций, но и барий). Также в последнее время разрабатываются сплавы, включающие и стронций.

Влияние добавок стронция на процессы раскисления и модифицирования жидкой стали и, как следствие, на качество выпускаемой металлопродукции активно обсуждается в научной литературе [4 – 9]. Часть авторов считает, что стронций в составе кальцийсодержащих лигатур, прежде всего, оказывает модифицирующее действие, благодаря чему удается уменьшить количество и размеры неметаллических включений, изменить их морфологию. Отмечается измельчение структуры металла и увеличение значений механических характеристик отливок [4 – 6]. Некоторые авторы рассматривают возможность использования стронция в качестве раскисляющего агента [7 – 9]. Кроме того, в работе [9] показано, что обработка стали сплавами Si–Sr и Si–Ba сопровождается не только раскислением, но и десульфурацией металла, формированием в нем комплексных оксисульфидных неметаллических включений микронных размеров.

Таким образом, кальций, барий и стронций попадают в жидкий металл после предварительного раскисления алюминием. Но если для систем Fe–Al–Ca–O и Fe–Al–Ba–O имеются данные по фазообразованию и термодинамике взаимодействия элементов в жидком железе [10 – 14], то для системы Fe–Al–Sr–O такие сведения в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является 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 °C.

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) (диаграммы, связывающей количественные изменения в составе жидкого металла с изменениями в фазовом составе образующихся неметаллических включений). Подробно методика расчета ПРKM приведена в монографии [14]. Кратко суть методики можно описать следующим образом. Для моделирования фазовых равновесий в жидком металле необходимо определить химические реакции, которые могут происходить в металлическом расплаве исследуемых систем. Для термодинамического описания этих химических реакций используются выражения (согласно закону действующих масс), связывающие константы равновесия реакций с активностями компонентов металлического и неметаллического (в случае его наличия) расплавов, активностями компонентов газовой фазы, а также с активностями образующихся твердых веществ. Активности компонентов металлического расплава выражаются через параметры взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе и равновесные концентрации компонентов жидкого металла. Активности компонентов неметаллического расплава определяются в соответствии с выбранной термодинамической моделью, при этом активности связаны с равновесными концентрациями компонентов такого расплава. 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

Т а б л и ц а 1

Параметры теории субрегулярных ионных растворов для расчета диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 1. Parameters of the theory of subregular ionic solutions for calculating phase diagram of FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

Система	Значения энергетических параметров, Дж/моль		
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71\,828$	$Q_{1122} = -22\,026$	$Q_{1222} = -20\,905$
FeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Q_{1113} = 212$	$Q_{1133} = -21\,502$	$Q_{1333} = -11\,091$
SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Q_{2223} = -104\,349$	$Q_{2233} = -217\,689$	$Q_{2333} = -104\,436$
FeO–SrO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Q_{1123} = -200\,000$	$Q_{1223} = -253\,200$	$Q_{1233} = -263\,800$

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 и шпинелей (при наличии) и газовой фазы.

Для построения ПРКМ необходимо определить фазовые равновесия, реализующиеся в системе FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при интересующих температурах 1550 и 1600 °С. В литературе фазовая диаграмма такой тройной оксидной системы отсутствует. Поэтому на первом этапе настоящего исследования было проведено термодинамическое моделирование поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласно приведенной в работе [14] методике расчета.

На основании литературных данных о диаграммах состояния двойных оксидных систем FeO–SrO [15], FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16–18] и SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19–21] было определено, что в системе FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нет твердых растворов оксидов, однако должны существовать герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $t_{пл} = 1780$  °С) и пять алюминатов стронция Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $t_{пл} = 1880$  °С), Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ( $t_{пл} = 1790$  °С), SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $t_{пл} = 2011$  °С), SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ( $t_{пл} = 1830$  °С), SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( $t_{пл} = 1960$  °С).

Расчет поверхности ликвидуса системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили с использованием теории субрегулярных ионных растворов [14], энергетические параметры которой приведены в табл. 1. Отметим, что для моделирования тройной оксидной системы необходимы все двенадцать параметров.

Непосредственно для расчета ПРКМ необходимы значения констант равновесия реакций образования оксидов и их соединений из компонентов металлического расплава (табл. 2), а также значения параметров взаимодействия элементов в жидком железе (табл. 3).

В расчетах использовали следующие данные по растворимости элементов в жидком железе при 1600 °С: максимальная растворимость кислорода составляет 0,23 % (здесь и далее по массе) [14]; растворимость стронция не превышает 0,008 % [15, 27, 28]. В систе-

ме Fe–Al в интервале температур 1550–1650 °С существует металлический расплав с неограниченной растворимостью жидкого алюминия в жидком железе для всего интервала концентраций [29], однако расчет проведен 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 и 0,4 %. При расчетах составов газовой фазы общее давление в системе принимали равным 1 атм. (101,3 кПа). При моделировании также

Т а б л и ц а 2

Температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Al–Sr–C–O в интервале температур 1550–1600 °С [14, 15, 22, 23]

Table 2. Temperature dependences of the equilibrium constants of chemical reactions occurring in the metal melt of Fe–Al–Sr–C–O system in temperature range of 1550–1600 °С [14, 15, 22, 23]

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]	$-9616/T + 2,510$

П р и м е ч а н и е. 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.

Т а б л и ц а 3

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

Table 3. Interaction parameters of liquid iron  
components  $e_i^j$  at 1600 °C

$i \backslash j$	Sr	Al	O	C
Sr	0 [15]	0*	-3,940 [15]	0*
Al	0*	+0,045 [24]	-1,980 [24]	+0,091 [25]
O	-0,720 [15]	-1,170 [26]	-0,200 [25]	-0,450 [25]
C	0*	+0,043 [25]	-0,340 [25]	+0,140 [25]

П р и м е ч а н и е. \* – данные получены в ходе настоящей работы.

ориентировались на данные по системе Fe–C–O, приведенные в работе [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена расчетная диаграмма состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В табл. 4 приведены расчетные инвариантные точки данной системы.

Из диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует, что при температурах сталеварения при взаимодействии алюминия и стронция с кислородом в жидком

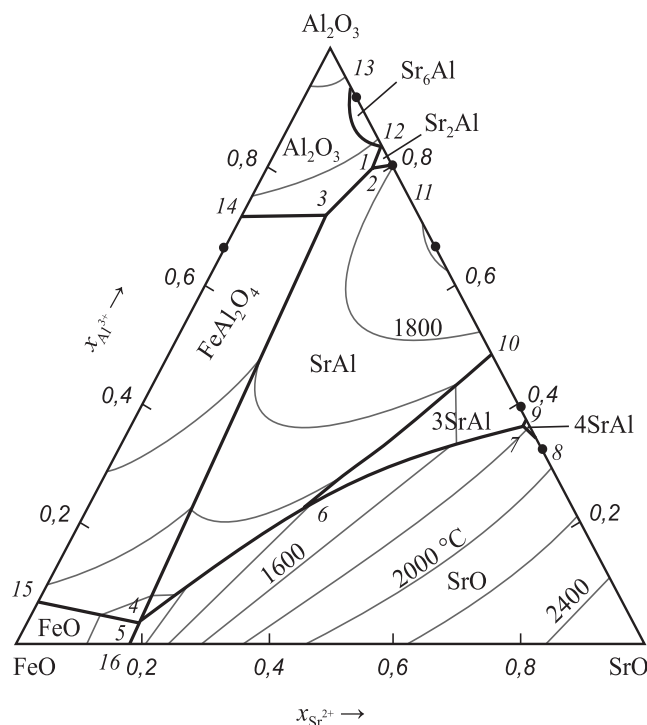


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
4SrAl–Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 3SrAl–Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; SrAl–SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  
Sr<sub>2</sub>Al–SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; Sr<sub>6</sub>Al–SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Fig. 1. Calculated phase diagram of FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system:  
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>

Т а б л и ц а 4

Инвариантные точки системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1)

Table 4. Invariant points of FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system (Fig. 1)

№ точки	Равновесие	Состав, ион. доли			t, °C
		$x_{Fe^{2+}}$	$x_{Sr^{2+}}$	$x_{Al^{3+}}$	
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

железе возможно образование следующих неметаллических фаз: оксидов стронция и алюминия, герцинита, алюминатов стронция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и оксидного расплава ( $\text{FeO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) переменного состава. Образование других алюминатов стронция возможно при перегреве металла до температур выше  $1750^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведены изотермические сечения ПРКМ системы  $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{O}$ . Согласно проведенному расчету наиболее вероятно образование моноалюмината стронция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (область IV) и корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (область III) в качестве продуктов взаимодействия в исследуемой системе. При этом с увеличением концент-

рации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее. Жидкие неметаллические включения (область I) могут образовываться только при очень низких (менее  $10^{-5}\%$ ) концентрациях алюминия. А образование чистого твердого оксида стронция  $\text{SrO}$  (область VI) возможно только при концентрациях стронция, близких к его предельной растворимости в жидком железе, и при достаточно низких (менее  $10^{-5}\%$ ) концентрациях алюминия. Получение частиц  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (область V) в качестве неметаллических включений также маловероятно, так как для этого необходимо попасть в очень узкий интервал концент-

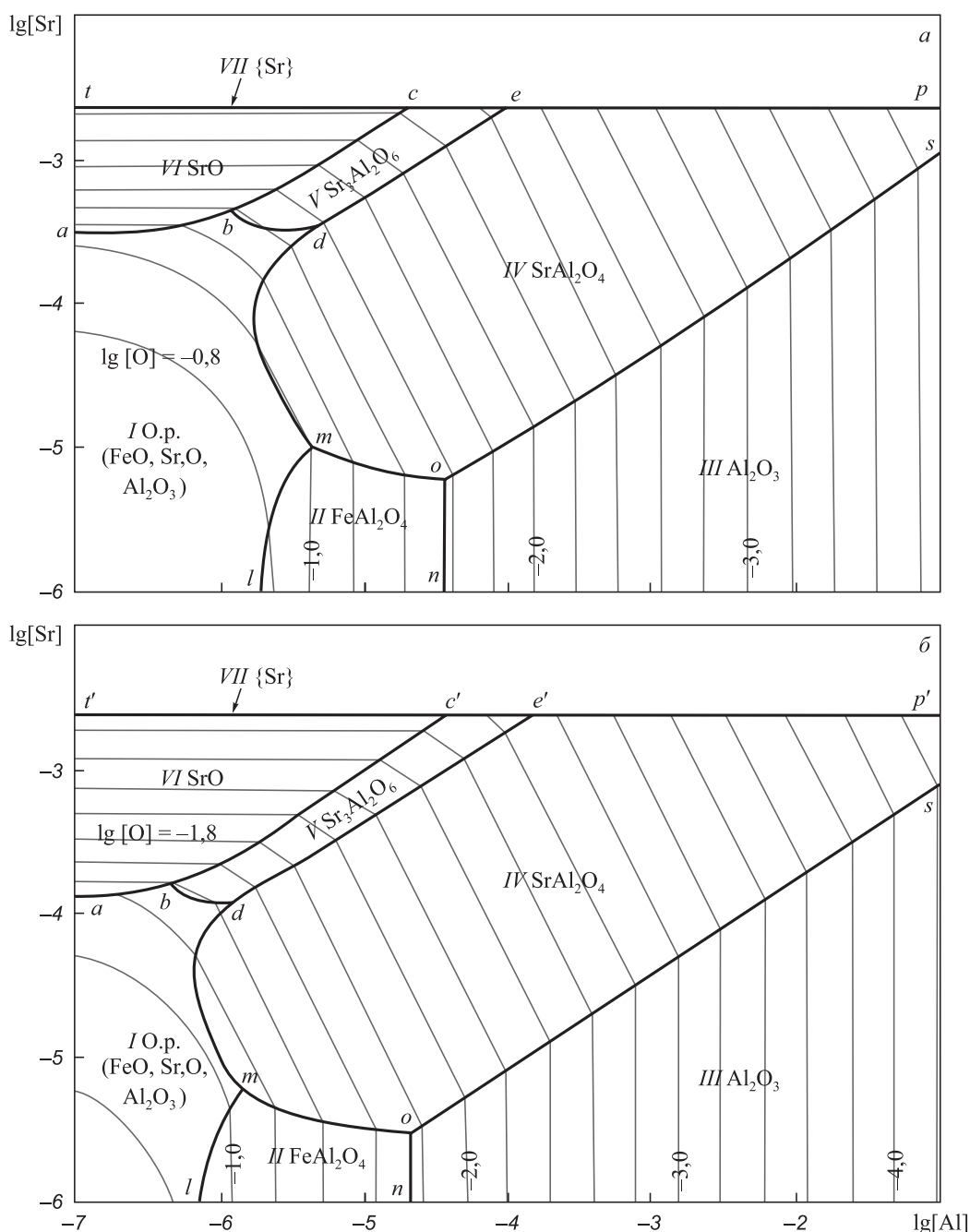


Рис. 2. Изотермические сечения ПРКМ системы  $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{O}$  при температурах  $1600^\circ\text{C}$  (а) и  $1550^\circ\text{C}$  (б)

Fig. 2. Solubility surface of components in the metal (SSCM) of  $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{O}$  system at  $1600^\circ\text{C}$  (a) and  $1550^\circ\text{C}$  (b)



раций алюминия (рис. 2), что на практике весьма трудоемко. Так как металл предварительно раскисляется алюминием, а только потом в него вводится стронций, то возможно образование и герцинита  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (область II). Область VII показывает равновесие с газообразным стронцием при предельной растворимости стронция в жидком железе.

На рис. 3 и 4 показано влияние углерода (0,1 и 0,4 %) на фазообразование в системе Fe–Al–Sr–O при 1600 и 1550 °C. Помимо областей I – VII (совпадающих по обозначениям с рис. 2) появляются области равновесия жидкого металла с газовой фазой: в области VIII в рав-

новесии с жидким металлом находится газовая фаза переменного состава; в области IX – на основе  $\{\text{CO}, \text{CO}_2\}$  (с минимальным парциальным давлением стронция); в области X – на основе газообразного стронция (с минимальным парциальным давлением оксида углерода CO). Согласно расчету состав газовой фазы VIII меняется от практически чистого оксида углерода CO (парциальное давление  $p_{\{\text{CO}\}}$  варьируется в пределах 0,9832 – 0,9948) при концентрации стронция  $[\text{Sr}] 10^{-6} \%$  до практически чистого газообразного стронция (парциальное давление  $p_{\{\text{Sr}\}}$  варьируется в пределах 0,9894 – 0,9947) при концентрации стронция выше 0,001 % (близкой к его

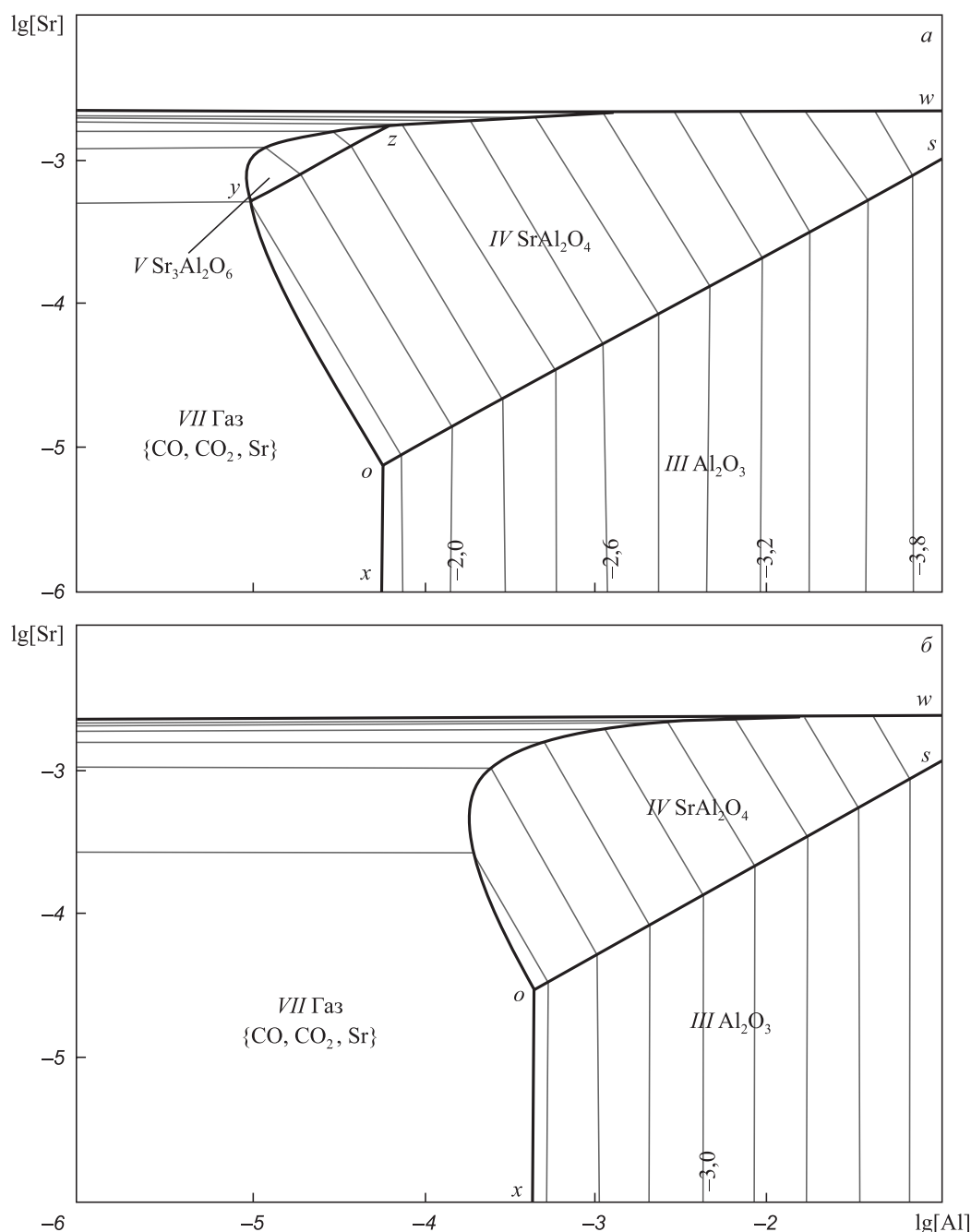


Рис. 3. Изотермическое сечение ППКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1600 °C и  $[\text{C}] = 0,1 \%$  (а) и  $[\text{C}] = 0,4 \%$  (б)

Fig. 3. SSCM of Fe–Al–Sr–O–C system at 1600 °C and  $[\text{C}] = 0.1 \%$  (a) and  $[\text{C}] = 0.4 \%$  (b)

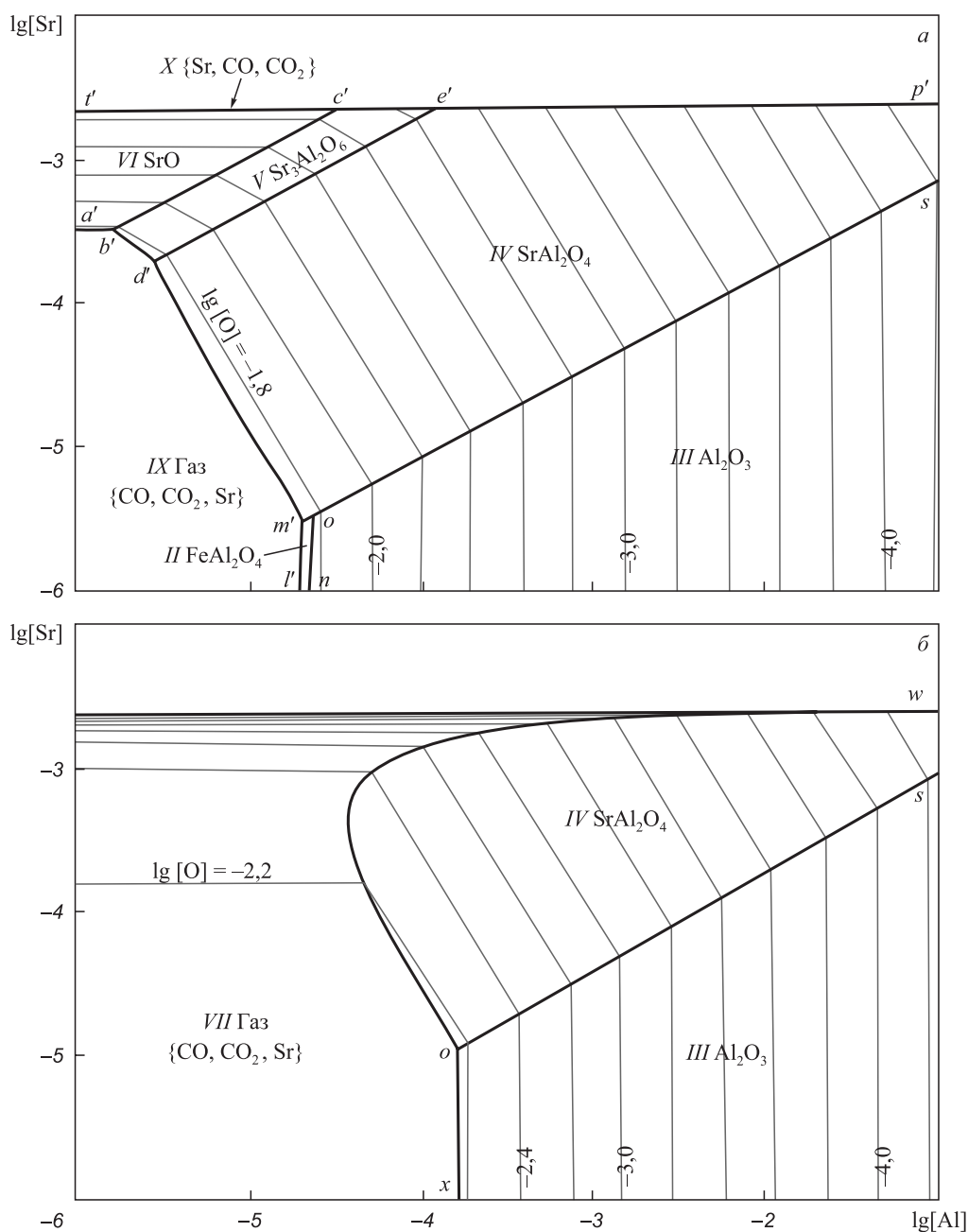


Рис. 4. Изотермическое сечение ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1550 °C и  $[\text{C}] = 0,1 \%$  (а) и  $[\text{C}] = 0,4 \%$  (б)

Fig. 4. SSCM of Fe–Al–Sr–O–C system at 1550 °C and  $[\text{C}] = 0.1 \%$  (a) and  $[\text{C}] = 0.4 \%$  (b)

предельной растворимости в жидком железе).

Из сравнения рис. 2 – 4 видно, что в присутствии углерода образование жидких неметаллических включений и герцинита термодинамически маловероятно. Снижение температуры с 1600 до 1550 °C при  $[\text{C}] = 0,1 \%$  приводит к возможности образования оксида стронция, но при достаточно низких (менее 0,00002 %) концентрациях алюминия (из сравнения рис. 3, а и 4, а). При концентрации углерода 0,4 % оксид стронция в жидком металле не образуется.

Таким образом, в присутствии углерода также наиболее вероятно образование моноалюмината стронция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве продуктов взаимо-

действия. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее, а раскислительная способность стронция в присутствии алюминия уменьшается. В системе Fe–Al–Sr–O–C (более приближенной к реальным сталям) при концентрации алюминия в металле до 0,0001 – 0,001 % возможно образование газовой фазы, что нежелательно. Это согласуется и с реальным технологическим процессом, когда оптимальным считается содержание алюминия в стали перед модифицирующей обработкой 0,04 – 0,05 %, а концентрация алюминия  $[\text{Al}]$  0,005 – 0,009 % считается низкой. Состав стали перед внепечной обработкой в таком случае требует до-

работки.

## Выводы

На основании литературных данных по диаграммам состояния бинарных оксидных систем FeO–SrO, FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> смоделирована диаграмма состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Построены поверхности растворимости стронция и алюминия в металле для температур сталеварения (1550 и 1600 °C) и концентраций углерода 0,1 и 0,4 %. Согласно проведенному расчету наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и корунда

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве продуктов взаимодействия в исследуемой системе. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее. При промышленно значимых концентрациях алюминия 0,05 % ( $\lg[Al] = -1,3$ ) область комплексного раскисления алюминием и стронцием (равновесие жидкого металла с соединением SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) смещается к концентрациям стронция, близким к его предельной растворимости в жидком железе. При концентрациях алюминия в металле менее 0,0001 – 0,001 % в системе Fe–Al–Sr–O–C (более приближенной к реальным сталям) возможно образование газовой фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

- Gokcen N.A., Chipman J. Aluminium-oxygen equilibrium in liquid iron // *JOM*. 1953. No. 5. P. 173–178. <https://doi.org/10.1007/BF03397469>
- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirkonium in Eisenschmelzen bei 1600 °C // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1976. Vol. 47. No. 4. P. 195–198. <https://doi.org/10.1002/srin.197603805>
- Paek M.K., Jang J.M., Kang Y.B., Pak J.J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental // *Metallurgical Materials Transactions B*. 2015. Vol. 46. No. 4. P. 1826–1836. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
- Скок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ШЦМ и РЗМ // *Процессы литья*. 2010. Т. 81. № 3. С. 8–12.
- Проворова И.Б., Розенберг Е.В., Барановский К.Э., Волосатиков В.И., Розум В.А., Карась А.Н., Чернявский М.С. Модификатор для внепечной обработки стали, содержащий щелочноземельные металлы // *Литье и металлургия*. 2016. Т. 83. № 2. С. 14–18.
- Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Сумин С.И. Неметаллические включения → модифицирование → качество металла // *Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. Материалы XXIV Уральской школы металловедов-термистов (19 – 23 марта 2018 года, Магнитогорск) / Отв. ред. М.В. Чукин, А.Н. Емелюшин. Магнитогорск: изд. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. С. 222–229.*
- Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь*. 2007. № 6. С. 18–23.
- Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying // *Material Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
- Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Белов Б.Ф., Михайлов Г.Г., Сенин А.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si – Ca, Si – Sr и Si – Ba // *Сталь*. 2019. № 8. С. 14–18.
- Шахпазов Е.Х., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г., Родионова И.Г., Рыбкин Н.А. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием // *Металлы*. 2006. № 2. С. 1–14.
- Faulring G.M., Ramalingam S. Inclusion precipitation diagram for the Fe – O – Ca – Al system // *Metallurgical Transactions B*. 1980. Vol. 11. No. 1. P. 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF02657181>
- Taguchi K., Ono-Nakazato H., Usui T., Marukawa K., Katogi K., Kosaka H. Complex deoxidation equilibria of molten iron by aluminum and calcium // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. No. 11. P. 1572–1576. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1572>
- Gokcen N.A., Chipman J. Aluminium-oxygen equilibrium in liquid iron. *JOM*. 1953, no. 5, pp. 173–178. <https://doi.org/10.1007/BF03397469>
- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirkonium in Eisenschmelzen bei 1600 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1976, vol. 47, no. 4, pp. 195–198. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.197603805>
- Paek M.K., Jang J.M., Kang Y.B., Pak J.J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental. *Metallurgical Materials Transactions B*. 2015, vol. 46, no. 4, pp. 1826–1836. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
- Skok Yu.Ya. Deoxidizing ability of complex alloys containing alkaline earth metals and rare earth metals. *Protsessy lit'ya*. 2010, vol. 81, no. 3, pp. 8–12. (In Russ.).
- Provorova I.B., Rozenberg E.V., Baranovskii K.E., Volosatnikov V.I., Rozum V.A., Karas' A.N., Chernyavskii M.S. Modifier for steel out-of-furnace treatment containing alkaline earth metal. *Lit'e i metallurgiya*. 2016, vol. 83, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.).
- Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Sumin S.I. Non-metallic inclusions → modification → metal quality. In: *Actual Tasks of Physical Metal Science of Steels and Alloys. Materials of the XXIV Ural School of Metal Scientists-Heat-Treaters (March 19 – 23, 2018, Magnitogorsk)*. Chukin M.V., Emelyushin A. N. eds. Magnitogorsk: MSTU im. G.I. Nosova, 2018, pp. 222–229. (In Russ.).
- Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kornienko A.E. Characteristics of modifiers. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, pp. 516–521. <https://doi.org/10.3103/S0967091207060113>
- Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying. *Material Science Forum*. 2019, vol. 946, pp. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
- Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Belov B.F., Mikhailov G.G., Senin A.V. Experimental study of refining and modification of steel with Si–Ca, Si–Sr, and Si–Ba alloys. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 8, pp. 543–547. <https://doi.org/10.3103/S0967091219080023>
- Shakhpazov E.Kh., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G., Rodionova I.G., Rybkin N.A. Physicochemical prediction of the types of nonmetallic inclusions: Complex deoxidation of steel with aluminum and calcium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 2, pp. 99–107. <https://doi.org/10.1134/S0036029506020017>
- Faulring G.M., Ramalingam S. Inclusion precipitation diagram for the Fe – O – Ca – Al system. *Metallurgical Transactions B*. 1980, vol. 11, no. 1, pp. 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF02657181>
- Taguchi K., Ono-Nakazato H., Usui T., Marukawa K., Katogi K., Kosaka H. Complex deoxidation equilibria of molten iron by aluminum and calcium. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 11, pp. 1572–1576. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1572>



13. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Выдрин Д.А. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 45–50.
14. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: ИД МИСиС, 2009. 520 с.
15. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В. и др. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе: диаграмма стабильности фаз в системах Fe – Sr – O и Fe – Mg – Sr – O // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 12. С. 1366–1373. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
16. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1956. Vol. 27. No. 5. P. 343–346. <https://doi.org/10.1002/srin.195601412>
17. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid-Chrom (III)-oxid-Tonerde // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1974. Vol. 45. No. 12. P. 843–847. <https://doi.org/10.1002/srin.197403968>
18. Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995. P. 40–43.
19. Ганиц Ф., Чемеркова 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.
20. Massazza F. Il sistema SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // La chimica E L'industria (Milan). 1959. Vol. XLI. No. 2. P. 108–115.
21. Starczewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trójskładnikowym SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> // Politech. Śląska, Habil.-Schr. Gliwice, 1964. Vol. 106. No. 35. P. 5–75.
22. 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. Т. 62. № 8. С. 639–645. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
23. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron // Transactions of AIME. 1960. Vol. 218. P. 887–891.
24. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel inclusions in stainless steels // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333–1346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal Science. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298–310. <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
26. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron // Tetsu-to-Hagane. 1997. Vol. 83. No. 12. P. 773–778. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.83.12\\_773](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.83.12_773)
27. Куликов И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами // Металлы. 1985. № 6. С. 9–15.
28. Агеев Ю.А., Арчугов С.А. Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе // Журнал физической химии. 1985. Т. LIX. № 4. С. 838–841.
29. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis // International Journal of Materials Research. 2007. Vol. 98. No. 7. P. 580–588. <https://doi.org/10.3139/146.101512>
30. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. 792 с.
13. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Vydrin D.A. Barium as a deoxidizer and modifier of liquid steel. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 45–50. (In Russ.).
14. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems*. Moscow: PH MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
15. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of deoxidizing ability of strontium in liquid iron: Phase stability diagram in Fe – Sr – O and Fe – Mg – Sr – O systems. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2019, vol. 75, no. 12, pp. 1366–1373. (In Russ.). <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
16. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1956, vol. 27, no. 5, pp. 343–346. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.195601412>
17. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid-Chrom (III)-oxid-Tonerde. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1974, vol. 45, no. 12, pp. 843–847. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.197403968>
18. *Slag Atlas*. 2<sup>nd</sup> Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995, pp. 40–43. (In Germ.).
19. Ganits F., Chemekova T.Yu., Udalov Yu.P. SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1979, vol. XXIV, no. 2, pp. 471–475. (In Russ.).
20. Massazza F. Il sistema SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *La chimica E L'industria (Milan)*. 1959, vol. XLI, no. 2, pp. 108–115. (In Ital.).
21. Starczewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trójskładnikowym SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. *Politech. Śląska, Habil.-Schr. Gliwice*, 1964, vol. 106, no. 35, pp. 5–75. (In Pol.).
22. Mikhailov G.G., Samoilova O.V., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of isotherms of oxygen solubility in liquid metal of Fe – Mg – Al – O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 8, pp. 639–645. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
23. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron. *Transactions of AIME*. 1960, vol. 218, pp. 887–891.
24. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science*. 1974, vol. 8, no. 1, pp. 298–310. <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
26. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagane*. 1997, vol. 83, no. 12, pp. 773–778. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.83.12\\_773](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.83.12_773)
27. Kulikov I.S. Iron deoxidation with alkaline earth metals. *Metally*. 1985, no. 6, pp. 9–15. (In Russ.).
28. Ageev Yu.A., Archugov S.A. Alkaline earth metals solubility in liquid iron and iron-based alloys. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1985, vol. LIX, no. 4, pp. 838–841. (In Russ.).
29. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis. *International Journal of Materials Research*. 2007, vol. 98, no. 7, pp. 580–588. <https://doi.org/10.3139/146.101512>
30. Yavoiskii V.I. *Theory of Steel Production Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1967, 792 p. (In Russ.).

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Лариса Александровна Макровец**, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет  
**ORCID:** 0000-0001-8581-1475  
**E-mail:** makrovetccla@susu.ru

**Larisa A. Makrovets**, Engineer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University  
**ORCID:** 0000-0001-8581-1475  
**E-mail:** makrovetccla@susu.ru

**Ольга Владимировна Самойлова**, к.х.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

**ORCID:** 0000-0002-9514-3201

**E-mail:** samoylova\_o@mail.ru

**Геннадий Георгиевич Михайлов**, д.т.н., профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

**ORCID:** 0000-0001-5535-4875

**E-mail:** mikhailovgg@susu.ru

**Игорь Валерьевич Бакин**, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП Технология

**ORCID:** 0000-0003-0825-717X

**E-mail:** igor.npp.bakin@gmail.com

**Ol'ga V. Samoiloa**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Assist. Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

**ORCID:** 0000-0002-9514-3201

**E-mail:** samoylova\_o@mail.ru

**Gennadii G. Mikhailov**, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

**ORCID:** 0000-0001-5535-4875

**E-mail:** mikhailovgg@susu.ru

**Igor' V. Bakin**, Postgraduate of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC SPE Technology

**ORCID:** 0000-0003-0825-717X

**E-mail:** igor.npp.bakin@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2020

После доработки 14.01.2021

Принята к публикации 25.02.2021

Received 16.11.2020

Revised 14.01.2021

Accepted 25.02.2021