



Оригинальная статья

УДК 669.18+544.015.3

DOI 10.17073/0368-0797-2022-12-895-903

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2455>

ВЛИЯНИЕ СТРОНЦИЯ НА ПРИРОДУ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ КАЛЬЦИЙ И АЛЮМИНИЙ

Г. Г. Михайлов¹, Л. А. Макровец¹, И. В. Бакин^{1,2}¹ Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. В.И. Ленина, 76)² ООО НПТ Технология (Россия, 454901, Челябинск, п. Водрем 40, 25)

Аннотация. Применение комплексных стронцийсодержащих сплавов со щелочноземельными металлами для внепечной обработки стали позволяет повысить эффективность процесса рафинирования и модифицирования стали. На основании бинарных диаграмм состояния двойных систем SrO – CaO, SrO – Al₂O₃, Al₂O₃ – CaO и данных о возможности образования твердых растворов смоделирована диаграмма состояния системы SrO – Al₂O₃ – CaO в интервале температур 1600 – 2600 °С. При построении линий ликвидуса для расчета активностей компонентов использованы теории совершенных растворов (для твердых растворов алюминатов стронция и кальция), регулярных растворов (для твердых растворов оксидов) и субрегулярных ионных растворов (для оксидного расплава). Проведен термодинамический анализ системы Fe – Sr – Ca – Al – O применительно к процессам рафинирования стали сплавами с кальцием и стронцием при температуре 1600 °С. Результаты моделирования показали, что в процессе рафинирования стали, раскисленной алюминием, будет реализовываться комплексный механизм взаимодействия активных элементов с кислородом. При этом взаимодействие кальция и стронция с кислородом происходит как для растворенных в железе элементов, так и по границе газовой фазы, содержащей кальций и стронций, с расплавом жидкого железа. В результате взаимодействия кальция и стронция с кислородом в присутствии алюминия (0,05 %) высока вероятность образования жидких оксидных расплавов SrO – Al₂O₃ – CaO, что существенно облегчает удаление продуктов реакции из расплава. Образующиеся неметаллические включения с наибольшей вероятностью являются сложными алюминатами кальция и стронция, которые благодаря наличию стронция легко ассимилируются шлаком. Образование нежелательных включений корунда при обработке металла комплексными сплавами со стронцием и кальцием маловероятно.

Ключевые слова: термодинамика, моделирование, диаграмма состояния, стронций, алюминий, кальций

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

Для цитирования: Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Бакин И.В. Влияние стронция на природу фазовых равновесий в жидком металле, содержащем кальций и алюминий // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 12. С. 895–903.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-12-895-903>

Original article

STRONTIUM EFFECT ON THE NATURE OF PHASE EQUILIBRIA IN LIQUID METAL CONTAINING CALCIUM AND ALUMINUM

G. G. Mikhailov¹, L. A. Makrovets¹, I. V. Bakin^{1,2}¹ South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)² NPP Technology (Vodrem Settlement 40–25, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

Abstract. The use of complex strontium-containing alloys with alkaline earth metals for ladle refining of steel allows the efficiency of steel refining and modifying to be improved. Based on binary state diagrams of double systems SrO – CaO, SrO – Al₂O₃, Al₂O₃ – CaO and data on the possibility of formation of solid solutions, the state diagram of the SrO – Al₂O₃ – CaO system in the temperature range of 1600 – 2600 °C was simulated. Theories of perfect solutions (for solid solutions of strontium and calcium aluminates), regular solutions (for solid oxide solutions) and subregular ionic solutions (for oxide melt) were used to build the liquidus lines. The thermodynamic analysis of the Fe – Sr – Ca – Al – O system as applicable to steel refining processes with calcium and strontium alloys at 1600 °C was carried out. Simulation results show that the complex mechanism of interaction of active elements with oxygen will be implemented in the process of refining steel deoxidized with aluminum. In this case calcium and strontium interaction with oxygen occurs both for elements dissolved in iron, and at the boundary of the gas phase containing calcium and strontium with molten liquid iron. The interaction of calcium and strontium with oxygen in the presence of aluminum (0.05 %) results in a high probability of formation of SrO – Al₂O₃ – CaO liquid oxide melts. This greatly facilitates the removal of reaction products from the

melt. The resulting non-metallic inclusions are most likely complex calcium and strontium aluminates which are easily assimilated by slag due to the presence of strontium. The formation of undesirable corundum inclusions when treating metal with complex alloys containing strontium and calcium is unlikely.

Keywords: thermodynamics, modeling, phase diagram, strontium, aluminium, calcium

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: Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Bakin I.V. Strontium effect on the nature of phase equilibria in liquid metal containing calcium and aluminum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 12, pp. 895–903. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-12-895-903>

ВВЕДЕНИЕ

Снижение загрязненности стали неметаллическими включениями (НВ) позволяет существенно повысить эксплуатационные свойства металлоизделий. Одним из вопросов, требующих дальнейшего изучения, является оптимизация процессов, связанных с рафинированием жидкого металла в процессе внепечной обработки стали. Эффективность и экономичность получения стали ответственного назначения зависит, прежде всего, от свойств применяемых материалов, позволяющих управлять физико-химическим состоянием металлического расплава [1].

Применение кальцийсодержащих материалов для модифицирования позволяет влиять на степень загрязненности металла по НВ, а также на состав и форму неметаллических включений. Применение силикокальция и феррокальция при внепечной обработке связано с рядом технологических сложностей. Кальций проявляет склонность к испарению и вторичному окислению, вследствие чего при кристаллизации стали возникает его дефицит, активизируются процессы образования трудноудаляемых тугоплавких алюминатов кальция и стрончяных включений Al_2O_3 . При низком и нестабильном усвоении кальция металлом обеспечение оптимального отношения $[Ca]/[Al]$, а, следовательно, получение уверенно высокого качества стали является сложной задачей [2].

В настоящее время для рафинирования металла, раскисленного алюминием, все шире применяются модификаторы, содержащие наряду с кальцием стронций. Влияние добавок стронция на процессы раскисления и модифицирования жидкой стали активно обсуждается в научной литературе. Применение сплавов, содержащих комплекс щелочноземельных металлов (ЩЗМ), для обработки стали марки 17Г1С-У позволило повысить чистоту металла по НВ, а также коррозионную стойкость и ударную вязкость [3]. Применение стронцийсодержащих модификаторов способствует измельчению как структуры металла, так и НВ, что приводит к увеличению показателей механических характеристик отливок [4–6]. Данные по использованию стронция в качестве рафинирующего агента также представлены в работах [7, 8]. Для систем Fe–Al–Ca–O [9–12] и Fe–Al–Sr–O [13, 14] имеются некоторые литературные данные по фазообразованию и термодинамике взаимодействия элементов в жидком железе [15–18].

Значительный интерес также представляет система Fe–Sr–Ca–Al–O, для которой термодинамические параметры в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является термодинамический анализ системы Fe–Sr–Ca–Al–O в процессе рафинирования жидкого железа сплавами с кальцием и стронцием при температуре сталеварения 1600 °С.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для расчета поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) системы Fe–Sr–Ca–Al–O необходимо иметь термодинамические данные по тройной диаграмме состояния оксидной системы $SrO - Al_2O_3 - CaO$. В работе [17] приведена диаграмма состояния лишь со схематичным разделением. Показано наличие твердых растворов: оксидов и алюминатов кальция и стронция. В работе [18] была построена расчетная диаграмма состояния этой системы на основании работы [17].

В настоящей работе на основании бинарных диаграмм состояния $SrO - CaO$ [19], $SrO - Al_2O_3$ [20] и $Al_2O_3 - CaO$ [21] и данных о возможности образования твердых растворов [17] была смоделирована диаграмма состояния системы $SrO - Al_2O_3 - CaO$ в интервале температур 1600–2600 °С. При построении линий ликвидуса для расчета активностей компонентов были использованы теории совершенных растворов (для твердых растворов алюминатов стронция и кальция), регулярных растворов (для твердых растворов оксидов) и субрегулярных ионных растворов (для оксидного расплава).

На рис. 1 приведена рассчитанная диаграмма состояния системы $SrO - Al_2O_3 - CaO$. Диаграмма состоит из восьми областей устойчивости следующих фаз: *I* – области жидких оксидов (SrO , Al_2O_3 , CaO); *II* – твердого раствора $[SrO, CaO]$ с неограниченной растворимостью друг в друге; *III* – твердого раствора $(Sr, Ca)_3Al_2O_6$ на основе алюмината стронция; *IV*, *V* и *VI* – твердых растворов моно-, би- и гексаалюминатов стронция и кальция; *VII* – корунда; *VIII* – $Sr_4Al_2O_7$. В рассматриваемой системе не обнаружено тройных соединений. Видно, что на диаграмме присутствуют широкие области твердых растворов (оксидов и различных алюминатов кальция и стронция).

В табл. 1 (K – константа плавления оксидов и их соединений) приведены термодинамические данные, ис-

Т а б л и ц а 1

Термодинамические данные для реакций
фазовых превращений

Table 1. Thermodynamic data for phase
transition reactions

Реакция	$\lg K = -A/T + B$		Источник
	A	B	
$ \text{SrO} = (\text{SrO})$	4229	1,507	[19]
$ \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Al}_2\text{O}_3)$	5683	2,447	[22]
$ \text{CaO} = (\text{CaO})$	2732	0,945	[19]
$ \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 = 4(\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	9023	–0,908	[20]
$ \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = 3(\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	11 797	1,020	[20]
$ \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = 3(\text{CaO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	10 260	1,570	[21]
$ \text{SrAl}_2\text{O}_4 = (\text{SrO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	9101	1,533	[20]
$ \text{CaAl}_2\text{O}_4 = (\text{CaO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$	5507	0,482	[21]
$ \text{SrAl}_4\text{O}_7 = (\text{SrO}) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	7653	0,449	[20]
$ \text{CaAl}_4\text{O}_7 = (\text{CaO}) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	13 661	3,726	[21]
$ \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = (\text{SrO}) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3)$	16 523	3,546	[20]
$ \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} = (\text{SrO}) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3)$	44 787	17,285	[21]

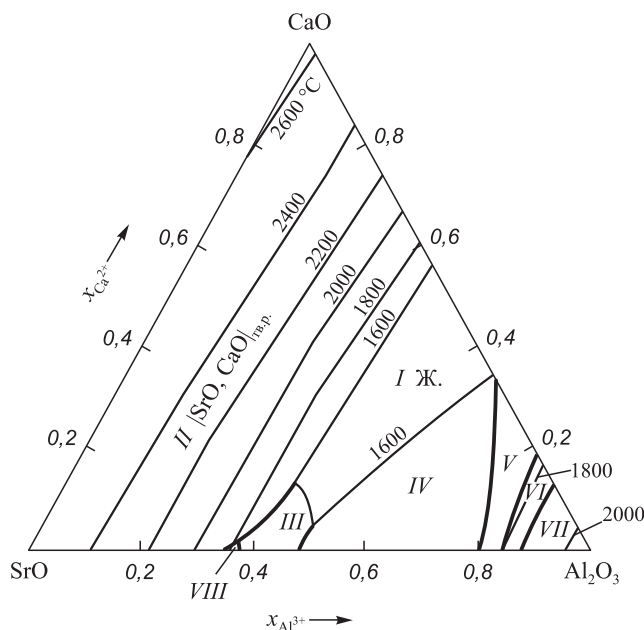


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы SrO – Al₂O₃ – CaO

Fig. 1. Calculated diagram of the SrO – Al₂O₃ – CaO system

пользуемые при расчете диаграммы состояния системы SrO – Al₂O₃ – CaO. Прямые скобки в этой таблице соответствуют твердым оксидам и соединениям, круглые скобки – компонентам оксидного расплава.

Теория субрегулярных ионных растворов, учитывающая зависимость координационного числа от состава шлама, и методика подбора энергетических параметров для оксидного расплава описаны в работе [21]. В табл. 2 представлены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидной системы SrO – Al₂O₃ – CaO. Активности компонентов твердого раствора SrO – CaO рассчитывали с приме-

нением теории регулярных растворов [21] (энергетический параметр теории 28 568 Дж/моль [19]). Активности компонентов твердых растворов алюминатов стронция и кальция приравнивали к их молярным долям [21].

При рассмотрении взаимодействия кальция, стронция и алюминия с кислородом в жидком железе необходимо рассмотреть двойные и тройные оксидные диаграммы состояния (табл. 2), но основной диаграммой, определяющей неметаллические включения в рассмат-

Т а б л и ц а 2

Параметры теории субрегулярных ионных растворов (FeO, SrO, CaO, Al₂O₃)

Table 2. Parameters of the theory of subregular ionic solutions (FeO, SrO, CaO, Al₂O₃)

Система	Энергетические параметры, Дж/моль			Источник
FeO – SrO	–71 828	–22 026	–20 905	[19]
FeO – CaO	–25 767	–56 788	–26 522	[23]
FeO – Al ₂ O ₃	+212	–21 502	–11 091	[25]
SrO – CaO	–22 505	–35 041	–27 933	[19]
SrO – Al ₂ O ₃	–104 349	–217 689	–104 436	[20]
CaO – Al ₂ O ₃	–51 474	–172 657	–97 668	[23]
FeO – SrO – CaO	–139 162	–90 793	–101 819	[19]
FeO – SrO – Al ₂ O ₃	–200 000	–253 200	–263 800	[24]
FeO – CaO – Al ₂ O ₃	–145 150	–200 814	–233 108	[23]
SrO – CaO – Al ₂ O ₃	–234 938	–185 780	–367 940	настоящая работа

риваемой системе, будет диаграмма $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рис. 1).

В табл. 3 представлены все возможные реакции, которые могут протекать в системе $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}$, но в зависимости от состава жидкого металла, температуры и общего давления возможно протекание только некоторых реакций. Квадратные скобки в табл. 3 соответствуют металлическому расплаву, фигурные скобки – газовой фазе, круглые и прямые скобки – оксидному и металлическому расплавам. Здесь же приведены температурные зависимости константы равновесия химических реакций, протекающих в рассматриваемой системе.

Оксиды стронция и кальция образуют непрерывный ряд твердых растворов [19], а оксид железа FeO растворяется только в оксиде CaO (при температуре 1600°C не более 0,05). Для раствора FeO в CaO энергетический параметр теории регулярных растворов составляет 33 362 Дж/моль.

В табл. 4 приведены параметры взаимодействия первого порядка, необходимые для расчета активности компонентов металлического расплава.

Проекция поверхности растворимости на плоскости может быть построена только для двух компонентов (содержание кислорода задается изокислородными сечениями), поэтому в системе $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}$ один из компонентов металлического расплава необходимо фиксировать. В настоящей работе были выполнены расчеты для фиксированных концентраций алюминия (рис. 2) и кальция (рис. 3) при температуре 1600°C и общем давлении 101,3 и 202,6 кПа (штриховая и штрихпунктирная линии). При расчете системы $\text{Fe}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ необходимо фиксировать еще и содержание углерода (рис. 4, 5). На поверхности растворимости компонентов в металле нанесен конечный состав металла после завершения процесса рафинирования. Тонкие линии – это изокислородные сечения поверхности растворимости. На контрастных линиях нанесены составы жидкого металла, равновесного с двумя оксидными фазами. В областях, ограниченных контрастными линиями, показаны составы жидкого металла, равновесного с одной оксидной фазой. В областях I нанесены составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом (О.р.), II – с твердыми раство-

Т а б л и ц а 3

Температурные зависимости константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{O}-\text{C}$

Table 3. Temperature dependences of equilibrium constants of chemical reactions in the metal melt of the $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{O}-\text{C}$ system

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$	Источник
$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-6320/T + 4,734$	[21]
$(\text{SrO}) = [\text{Sr}] + [\text{O}]$	$-25\,5719/T + 9,493$	[19]
$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$-31\,368/T + 12,515$	[23]
$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$-58\,383/T + 18,063$	[23]
$ \text{SrO} _{\text{тв.р.}} = [\text{Sr}] + [\text{O}]$	$-29\,800/T + 11,000$	[19]
$ \text{CaO} _{\text{тв.р.}} = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$-34\,100/T + 13,460$	[23]
$ \text{FeO} _{\text{тв.р.}} = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-8069/T + 5,800$	[21]
$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$-64\,000/T + 20,480$	[23]
$ \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 _{\text{тв.р.}} = 3[\text{Sr}] + 2[\text{Al}] + 6[\text{O}]$	$-146\,893/T + 47,562$	[20]
$ \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 _{\text{тв.р.}} = 3[\text{Sr}] + 2[\text{Al}] + 6[\text{O}]$	$162\,747/T + 48,112$	[21]
$ \text{SrAl}_2\text{O}_4 _{\text{тв.р.}} = [\text{Sr}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$-93\,055/T + 29,089$	[20]
$ \text{CaAl}_2\text{O}_4 _{\text{тв.р.}} = [\text{Ca}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$-95\,258/T + 31,064$	[21]
$ \text{SrAl}_4\text{O}_7 _{\text{тв.р.}} = [\text{Sr}] + 4[\text{Al}] + 7[\text{O}]$	$-149\,990/T + 46,068$	[24]
$ \text{CaAl}_4\text{O}_7 _{\text{тв.р.}} = [\text{Ca}] + 4[\text{Al}] + 7[\text{O}]$	$-161\,795/T + 52,367$	[21]
$ \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} _{\text{тв.р.}} = [\text{Sr}] + 12[\text{Al}] + 19[\text{O}]$	$-398\,189/T + 124,493$	[24]
$ \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} _{\text{тв.р.}} = [\text{Ca}] + 12[\text{Al}] + 19[\text{O}]$	$-426\,453/T + 138,178$	[21]
$\{\text{Sr}\} = [\text{Sr}]$	$1870/T - 3,650$	[19]
$\{\text{Ca}\} = [\text{Ca}]$	$1912/T - 2,690$	[23]
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$-1168/T - 2,070$	[26]
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$-9616/T + 2,510$	[26]

Параметры взаимодействия компонентов жидкого железа e_i^j при температуре 1600 °С

Table 4. Parameters of interaction of liquid iron components e_i^j at 1600 °С

$i \backslash j$	Sr	Al	Ca	O	C
Sr	0 [19]	0 [24]	0 [19]	-3,94 [19]	0 [19]
Al	0 [24]	0,045 [28]	-0,047 [27]	-1,98 [28]	0,091 [27]
Ca	0 [19]	-0,072 [27]	-0,002 [27]	-3,62 [19]	-0,340 [27]
O	-0,72 [19]	-1,170 [28]	-1,410 [29]	-0,20 [27]	-0,450 [27]
C	0 [19]	0,043 [27]	-0,097 [27]	-0,34 [27]	0,140 [27]

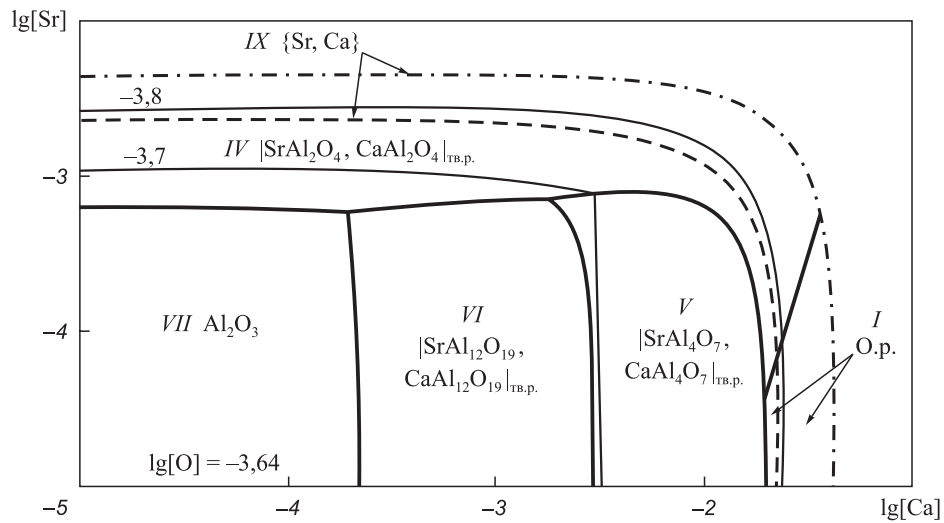


Рис. 2. ПКМ системы Fe–Sr–Ca–Al–O ($t = 1600$ °С, $[Al] = 0,05$ %)

Fig. 2. SSCM of the Fe–Sr–Ca–Al–O system ($t = 1600$ °С, $[Al] = 0.05$ %)

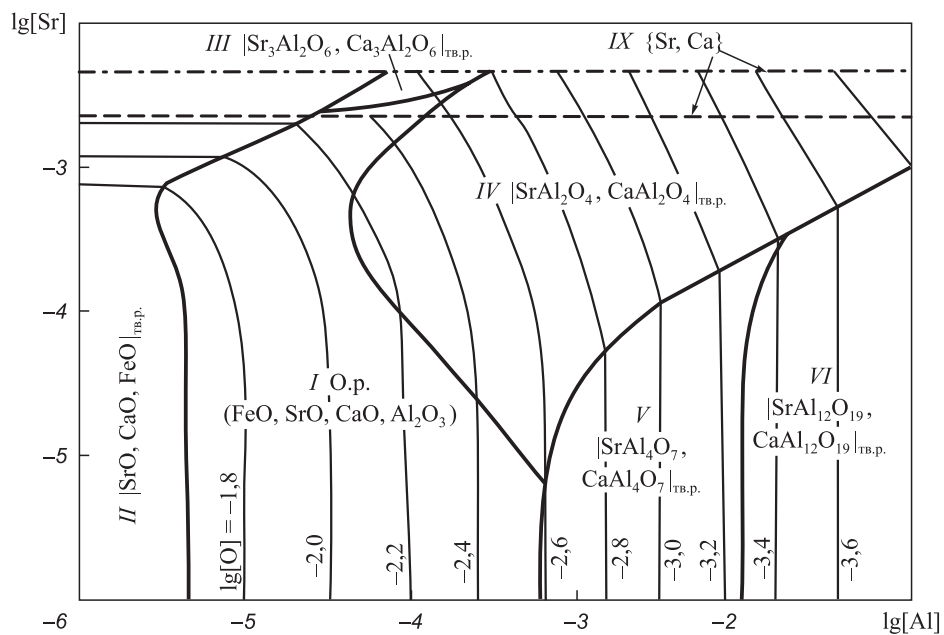


Рис. 3. ПКМ системы Fe–Sr–Ca–Al–O ($t = 1600$ °С, $[Ca] = 0,001$ %)

Fig. 3. SSCM of the Fe–Sr–Ca–Al–O system ($t = 1600$ °С, $[Ca] = 0.001$ %)

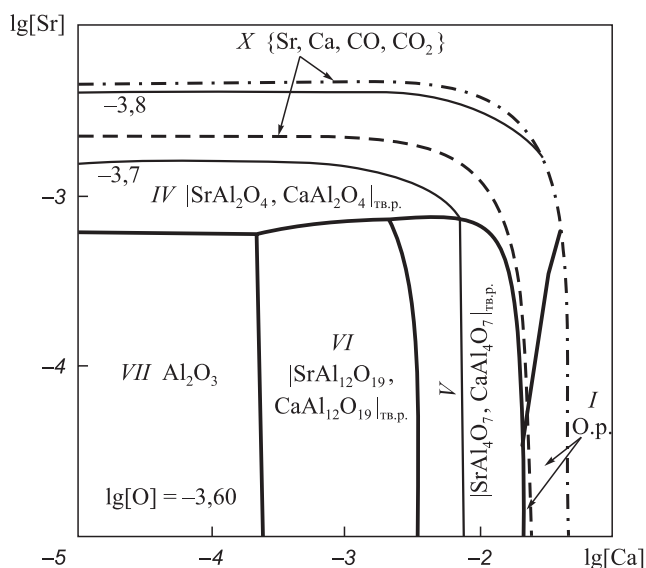


Рис. 4. ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–Al–O–C ($t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Al}] = 0,05\text{ }\%$, $[\text{C}] = 0,1\text{ }\%$)

Fig. 4. SSCM of the Fe–Sr–Ca–Al–O–C system ($t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Al}] = 0.05$, $[\text{C}] = 0.1\text{ }\%$)

рами оксидов, III – с твердым раствором $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ на основе алюмината стронция, IV, V и VI – с твердыми растворами моно-, би- и гексаалюминатов стронция и кальция, VII – с корундом, IX – с газовой фазой $\{\text{Sr}, \text{Ca}\}$, X – с газовой фазой $\{\text{Sr}, \text{Ca}, \text{CO}, \text{CO}_2\}$ со следами CO , CO_2 , XI – с газовой фазой $\{\text{Sr}, \text{Ca}, \text{CO}, \text{CO}_2\}$ переменного состава. Все номера областей на рис. 1 (кроме VIII) и на рис. 2 – 5 соответствуют друг другу. Области VIII на рис. 2 – 5 нет, так как в этой области должны быть нанесены составы металла, равновесного с $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, но его образование при заданных концентрациях кальция или алюминия и температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ маловероятно.

На рис. 2 – 4 и 5, б область газовой фазы проецируется в линию, так как она расположена перпендикулярно плоскости рисунков. На рис. 5, а ($202,6\text{ кПа}$) область составов жидкого металла, равновесного с газовой фазой, достаточно широкая. В табл. 5 приведены содержания стронция, алюминия и кислорода в жидком железе и соответствующие им парциальные давления $\{\text{Sr}, \text{Ca}, \text{CO}, \text{CO}_2\}$. Видно, что состав газовой фазы меняется от $96,24\text{ кПа}$ для CO до $96,24\text{ кПа}$ для стронция. При этом давление кальция в газовой смеси практически остается неизменным (примерно $4,05\text{ кПа}$), независимо от концентраций стронция и алюминия.

Образование твердого раствора алюминатов на основе $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (область III) возможно только при повышенном давлении (выше 1 атм) и концентрациях стронция выше $0,003\text{ }\%$ (здесь и далее по массе) в системе Fe–Sr–Ca–Al–O (рис. 3). В присутствии минимальных концентраций углерода ($0,1\text{ }\%$) в изучаемой системе также практически невозможно образование рассматриваемого твердого раствора (рис. 5, а) при ат-

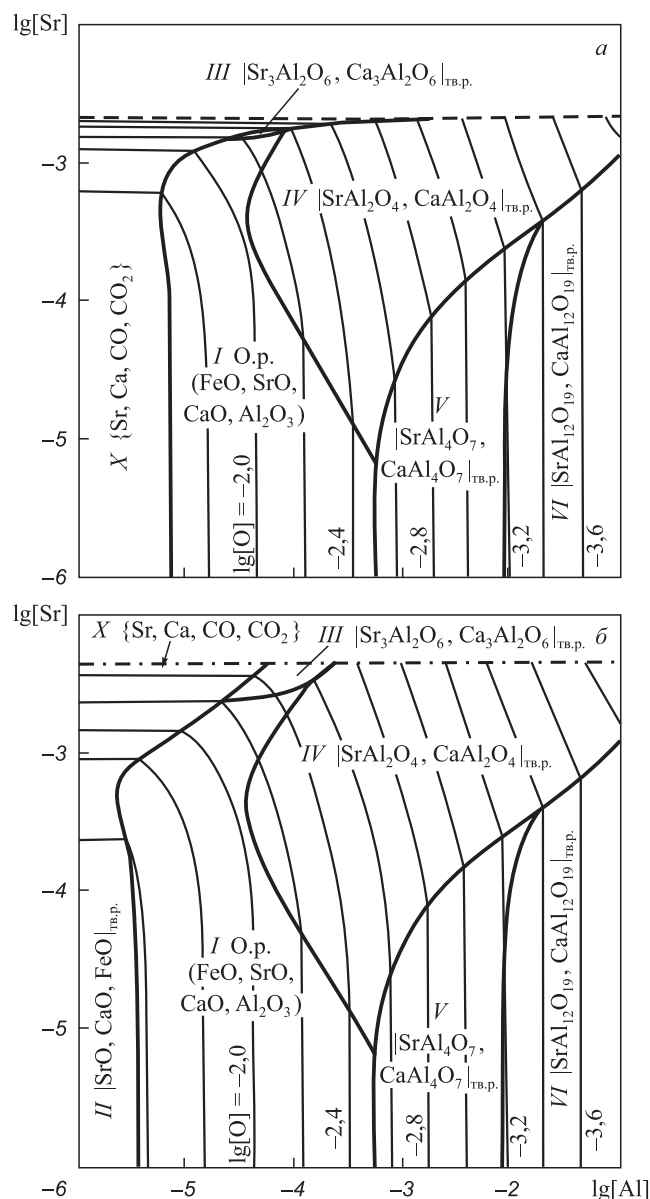


Рис. 5. ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–Al–O–C ($t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}] = 0,001\text{ }\%$, $[\text{C}] = 0,1\text{ }\%$ и $P_{\text{общ}} = 1$ (а) и 2 атм (б))

Fig. 5. SSCM of the Fe–Sr–Ca–Al–O–C system ($t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ca}] = 0.001$, $[\text{C}] = 0.1\text{ }\%$ and $P_{\text{tot}} = 1$ (a) and 2 atm (b))

мосферном давлении, но возможно – при повышенном давлении (рис. 5, б).

Моноалюминат кальция имеет температуру плавления $1601\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21], поэтому он практически не выделяется в виде неметаллических включений. Но в присутствии стронция он проявляется на ПРКМ системы Fe–Sr–Ca–Al–O (рис. 2 – 5) в виде твердого раствора с алюминатом стронция. Исходя из расчетов, наиболее вероятно образование моно- и биалюминатов стронция и кальция.

С большой вероятностью можно говорить о возможности образования жидких оксидных включений в глубине металла (давление более $101,3\text{ кПа}$), что позволяет прогнозировать высокие рафинирующие свойства

Состав жидкого металла и газовой фазы (рис. 5, а, [Ca] = 0,001 %)

Table 5. Composition of liquid metal and gas phase (Fig. 5, a, [Ca] = 0.001 %)

Состав металла			Состав газовой фазы, атм			
lg[Sr, %]	lg[Al, %]	lg[O, %]	$P_{\{CO\}}$	$P_{\{CO_2\}}$	$P_{\{Sr\}}$	$P_{\{Ca\}}$
–5,00	–5,15	–1,68	0,945	0,015	0,004	0,036
–3,00	–5,12	–1,90	0,550	0,050	0,401	0,039
–2,92	–5,00	–1,98	0,474	0,004	0,482	0,040
–2,80	–4,50	–2,20	0,286	0,001	0,672	0,041
–2,69	–3,00	–2,94	0,053	Менее 10^{-5}	0,904	0,043
–2,67	–1,00	–3,83	0,005	Менее 10^{-5}	0,953	0,042

комплексных сплавов с кальцием и стронцием в металле, раскисленном алюминием.

Выводы

В процессе рафинирования стали, раскисленной алюминием, вероятно, будет реализовываться комплексный механизм взаимодействия активных элементов с кислородом. Взаимодействие с кислородом происходит как для растворенных в железе элементов, так и по границе газовой фазы, содержащей кальций и стронций, с расплавом жидкого железа. В результате взаимодействия кальция и стронция с кислородом при характерных для промышленных технологий со-

держаниях алюминия возможно образование жидких оксидных расплавов $SrO - Al_2O_3 - CaO$, что существенно облегчает удаление продуктов реакции из расплава. Образующиеся НВ с наибольшей вероятностью являются сложными алуминатами кальция и стронция, которые благодаря наличию стронция легко удаляются из расплава. Образование нежелательных включений корунда Al_2O_3 при обработке металла комплексными сплавами со стронцием и кальцием маловероятно. Термодинамический анализ процесса обработки стали, раскисленной алюминием, комплексными сплавами, содержащими кальций и стронций, позволяет прогнозировать высокую рафинирующую способность таких сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Усманов Р.Г., Голубцов В.А., Милуц В.Г. Критерии оценки качества раскислителей и модификаторов для стали // Сталь. 2015. № 2. С. 24–27.
2. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Подобаев А.Н. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 498–504.
3. Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kuznetsov M.S., Shaburova N.A., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Panov V.N. Industrial tests of microcrystalline complex alkaline earth metal alloys when casting pipe steel // Steel in Translation. 2020. Vol. 50. No. 11. P. 795–800. <https://doi.org/10.3103/S0967091220110030>
4. Скок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЦЗМ и РЗМ // Процессы литья. 2010. Т. 81. № 3. С. 8–12.
5. 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.
6. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Сумин С.И. Неметаллические включения → модифицирование → качество металла. В кн.: 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.
1. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Milyuts V.G. Criteria for assessing the quality of deoxidizers and modifiers for steel. *Stal'*. 2015, no. 2, pp. 24–27. (In Russ.).
2. Reformatzkaya I.I., Rodionova I.G., Beilin Yu.A., Nisel'son L.A., Podobaev A.N. The effect of nonmetal inclusions and microstructure on local corrosion of carbon and low-alloyed steels. *Protection of Metals*. 2004, vol. 40, no. 5, pp. 447–452. <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000043062.19272.c5>
3. Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kuznetsov M.S., Shaburova N.A., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Panov V.N. Industrial tests of microcrystalline complex alkaline earth metal alloys when casting pipe steel. *Steel in Translation*. 2020, vol. 50, no 11, pp. 795–800. <https://doi.org/10.3103/S0967091220110030>
4. Skok Yu.Ya. Investigation of deoxidizing ability of complex alloys containing alkaline earth metals and rare earth metals. *Protessy lit'ya*. 2010, vol. 81, no. 3, pp. 8–12. (In Russ.).
5. Provorova I.B., Rozenberg E.V., Baranovskii K.E., Volosatikov V.I., Rozum V.A., Karas' A.N., Chernyavskii M.S. Modifier for out-of-furnace treatment of steel containing alkaline earth metals. *Lit'e i metallurgiya*. 2016, vol. 83, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.).
6. 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.).

7. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь*. 2007. № 6. С. 18–22.
8. Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
9. Wang L., Li J., Yang S., Chen C., Jin H., Li X. Coarsening behavior of particles in Fe–O–Al–Ca melts // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Article 3670. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40110-x>
10. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2004. Vol. 35. No. 3. P. 493–507. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
11. 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>
12. Cho S.-W., Suito H. Assessment of calcium-oxygen equilibrium in liquid iron // *ISIJ International*. 1994. Vol. 34. No. 3. P. 265–269. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.265>
13. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция // *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2012. № 112. С. 208–213.
14. Калинина Н.Е., Кавац О.А., Федючук А.К. Микролегирование стронцием литейных алюминиевых сплавов, применяемых в ракетно-космической технике // *Вестник двигателестроения*. 2006. № 1. С. 147–149.
15. Schürmann E., Braun U., Pluschkell W. Investigations on the equilibria between Al–Ca–O containing iron melts and CaO–Al₂O₃–FeO_n slags // *Steel Research*. 1998. Vol. 69. No. 9. P. 355–358. <https://doi.org/10.1002/srin.199805564>
16. Zheng H.-Y., Guo S.-Q., Qiao M.-R., Qin L.-B., Zou X.-J., Ren Z.-M. Study on the modification of inclusions by Ca treatment in GCr18Mo bearing steel // *Advances in Manufacturing*. 2019. Vol. 7. No. 4. P. 438–447. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00266-1>
17. Massazza F., Sirchia E. Equilibria at the temperature of fusion in the ternary system SrO–Al₂O₃–CaO // *Annali di Chimica*. 1959. Vol. 49. P. 1352–1370.
18. Kuroki T., Saito Y., Matsui T., Morita K. Evaluation of phase diagrams for the SrO–Al₂O₃–CaO system by in-situ observation using confocal laser microscope // *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50. No. 2. P. 254–260. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mra2008352>
19. Михайлов Г.Г., Вяткин Г.П., Макровец Л.А., Самойлова О.В., Бакин И.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe–Sr–Ca–O–C в условиях существования металлического расплава // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2020. Т. 20. № 4. С. 5–13.
20. Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic assessment of phase equilibria in the SrO–Al₂O₃ system // *Defect and Diffusion Forum*. 2021. Vol. 410. P. 725–729. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.725>
21. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. Москва: ИД МИСиС, 2009. 520 с.
22. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия. Пер. с англ. Москва: Металлургия. 1982. 392 с.
23. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В., Смирнов Л.А. Фазовые равновесия в жидкой стали, комплексно раскисленной алюминием и кальцием в присутствии магния // *Электрометаллургия*. 2019. № 12. С. 9–18. <https://doi.org/10.31044/1684-5781-2019-0-12-9-18>
24. Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Термодинамический анализ раскислительной способности
7. Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kornienko A.E. Characteristics of modifiers. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no 6, pp. 516–521. <https://doi.org/10.3103/S0967091207060113>
8. Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying. *Materials Science Forum*. 2019, vol. 946, pp. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
9. Wang L., Li J., Yang S., Chen C., Jin H., Li X. Coarsening behavior of particles in Fe–O–Al–Ca melts. *Scientific Reports*. 2019, vol. 9, article 3670. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40110-x>
10. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2004, vol. 35, no. 3, pp. 493–507. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
11. 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>
12. Cho S.-W., Suito H. Assessment of calcium-oxygen equilibrium in liquid iron. *ISIJ International*. 1994, vol. 34, no. 3, pp. 265–269. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.265>
13. Korogodskaya A.N., Shabanova G.N. Thermodynamic database of refractory strontium aluminates. *Zbirnik naukovikh prats' PAT "UkrNDIVognetriviv im. A.S. Berezhnogo"*. 2012, no. 112, pp. 208–213 (In Russ.).
14. Kalinina N.E., Kavats O.A., Fedyuchuk A.K. Microalloying with strontium of cast aluminum alloys used in rocket and space industry. *Vestnik dvigatelestroeniya*. 2006, no. 1, pp. 147–149. (In Russ.).
15. Schürmann E., Braun U., Pluschkell W. Investigations on the equilibria between Al–Ca–O containing iron melts and CaO–Al₂O₃–FeO_n slags. *Steel Research*. 1998, vol. 69, no. 9, pp. 355–358. <https://doi.org/10.1002/srin.199805564>
16. Zheng H.-Y., Guo S.-Q., Qiao M.-R., Qin L.-B., Zou X.-J., Ren Z.-M. Study on the modification of inclusions by Ca treatment in GCr18Mo bearing steel. *Advances in Manufacturing*. 2019, vol. 7, no. 4, pp. 438–447. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00266-1>
17. Massazza F., Sirchia E. Equilibria at the temperature of fusion in the ternary system SrO–Al₂O₃–CaO. *Annali di Chimica*. 1959, vol. 49, pp. 1352–1370.
18. Kuroki T., Saito Y., Matsui T., Morita K. Evaluation of phase diagrams for the SrO–Al₂O₃–CaO system by in-situ observation using confocal laser microscope. *Materials Transactions*. 2009, vol. 50, no. 2, pp. 254–260. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mra2008352>
19. Mikhailov G.G., Vyatkin G.P., Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of the interaction processes of components in the Fe–Sr–Ca–O–C system under the conditions of the metal melt existence. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2020, vol. 20, no. 4, pp. 5–13. (In Russ.).
20. Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic assessment of phase equilibria in the SrO–Al₂O₃ system. *Defect and Diffusion Forum*. 2021, vol. 410, pp. 725–729. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.725>
21. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems*. Moscow: MISiS, 2009. 520 p. (In Russ.).
22. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York: Pergamon Press, 1967. (Russ. ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).
23. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V., Smirnov L.A. Phase equilibria in the liquid steel deoxidized with aluminum and calcium in the presence of magnesium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020, vol. 2020, no. 6, pp. 640–648. <https://doi.org/10.1134/S0036029520060130>
24. Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid

- 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>
25. Samoilova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃ system // Materials Science Forum. 2020. Vol. 989. P. 3–9.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.989.3>
 26. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron // Transactions of AIME. 1960. Vol. 218. P. 887–891.
 27. 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>
 28. Park J. H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333–1346.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
 29. 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>
 - 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>
 25. Samoilova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃ system. *Materials Science Forum*. 2020, vol. 989, pp. 3–9.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.989.3>
 26. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron. *Transactions of AIME*. 1960, vol. 218, pp. 887–891.
 27. 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>
 28. Park J. H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
 29. 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>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

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

Игорь Валерьевич Бакин, начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП Технология, преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0003-0825-717X
E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Igor' V. Bakin, Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC RPE Technology, Lecturer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University
ORCID: 0000-0003-0825-717X
E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Г. Г. Михайлов – постановка задачи, обсуждение результатов.
Л. А. Макровец – проведение расчетов, обсуждение результатов.
И. В. Бакин – литературный обзор, обсуждение результатов.

G. G. Mikhailov – problem statement, discussion of the results.
L. A. Makrovets – conducting calculations, discussion of the results.
I. V. Bakin – literary review, discussion of the results.

Поступила в редакцию 29.12.2021
После доработки 01.02.2022
Принята к публикации 07.02.2022

Received 29.12.2021
Revised 01.02.2022
Accepted 07.02.2022