

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.18 + 544.015.3

DOI: 10.14529/met200301

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ FeO–SrO–BaO

О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, И.В. Бакин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В настоящее время все активнее внедряется в производство сталей и сплавов технология рафинирования с использованием лигатур, содержащих щелочноземельные металлы, в частности, барий и стронций. Построение диаграммы состояния системы FeO–SrO–BaO представляет интерес с точки зрения анализа фазовых равновесий, реализующихся в оксидной системе, сопряженной с расплавленным металлом. В ходе настоящей работы было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с последующим 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 было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с последующим построением проекции поверхности ликвидус для диаграммы состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–BaO. Для каждой из исследуемых систем были определены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, описывающей активности компонентов оксидного расплава. Также был определен энергетический параметр теории регулярных ионных растворов, описывающей активности компонентов твердого раствора оксидов $|\text{SrO}, \text{BaO}|_{\text{тв.р.}}$. Диаграммы состояния систем FeO–SrO и FeO–BaO представляют собой диаграммы эвтектического типа с одной точкой эвтектики с координатами 18,00 мол. % SrO и 1060 °C; 31,58 мол. % BaO и 1066 °C, соответственно. Система SrO–BaO характеризуется неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии. Для фазовой диаграммы системы FeO–SrO–BaO отмечается обширная область равновесия оксидного расплава с твердым раствором оксидов $|\text{SrO}, \text{BaO}|_{\text{тв.р.}}$.

Ключевые слова: система FeO–SrO–BaO, термодинамическое моделирование, фазовые равновесия, фазовые диаграммы.

Применение барий- и стронцийсодержащих лигатур для рафинирования стали достаточно активно обсуждается в современной научной литературе [1–8]. Широкое использование данных щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и их композиций сдерживается различными факторами, в том числе неопределенностью количественного состава сплавов с ЩЗМ, которые планируется использовать при плавках. Эти проблемы могут быть решены в рамках научного моделирования процессов взаимодействия ЩЗМ с растворами неметаллических веществ в стали с образованием в качестве продуктов взаимодействия карбидов, сульфидов или, наиболее вероятно, оксидов. Но для понимания происходящих физико-химических процессов необходимы сведения по диаграммам состояния систем, включающих оксиды бария и стронция в качестве компонентов. В литературе приводится огра-

ниченное количество данных о таких оксидных системах, а для многих систем информации не имеется совсем. Ранее нами были построены диаграммы состояния для систем FeO–BaO–SiO₂ [3], FeO–BaO–Al₂O₃ [3], FeO–MgO–SrO [8], FeO–SrO–SiO₂ [9].

Целью настоящей работы является построение фазовой диаграммы системы FeO–SrO–BaO. Для этого было 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 было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий с последующим построением проекции поверхности ликвидус для диаграммы состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–BaO.

Физическая химия и физика металлургических систем

Подробно методика термодинамического моделирования фазовых равновесий в оксидных системах приведена в монографии [10]. Для проведения расчетов необходимы сведения о температурах и энтальпиях плавления оксидов (табл. 1), а также данные о параметрах используемой для расчетов термодинамической модели (необходимо учитывать, что предлагаемая методика подразумевает использование для проведения моделирования нескольких теорий). Для расчета координат линий ликвидус и поверхности ликвидус в ходе настоящей работы была использована теория субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 2. Для расчета координат линий солидус, ограни-

чивающих область существования твердого раствора оксидов $|\text{SrO}, \text{BaO}|_{\text{тв.р}}$ в системах $\text{SrO}-\text{BaO}$ и $\text{FeO}-\text{SrO}-\text{BaO}$, использовалась теория регулярных ионных растворов с энергетическим параметром $Q_{12} = +3150$ Дж/моль.

Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{SrO}$ (рис. 1) была построена нами ранее [8, 9] и хорошо согласуется с литературными данными [15]. Это диаграмма эвтектического типа с одной точкой эвтектики с координатами 18,00 мол. % SrO и 1060 °C (см. рис. 1).

Экспериментальных сведений о виде фазовой диаграммы системы $\text{FeO}-\text{BaO}$, а также о возможности образования твердых растворов или соединений в данной системе в литературе не имеется. Наиболее простым алго-

Таблица 1

Данные о температурах и энтальпиях плавления оксидов

Оксид	Температура плавления, °C	Энтальпия плавления, Дж/моль
FeO	1378 [11]	33 470 [12]
SrO	2532 [13]	80 950 [13]
BaO	1925 [11]	57 768 [14]

Таблица 2

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Система	Энергетические параметры Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO–SrO [8]	$Q_{1112} = -71\ 828$	$Q_{1122} = -22\ 026$	$Q_{1222} = -20\ 905$
FeO–BaO	$Q_{1113} = -22\ 505$	$Q_{1133} = -35\ 041$	$Q_{1333} = -27\ 933$
SrO–BaO	$Q_{2223} = -19\ 193$	$Q_{2233} = -36\ 625$	$Q_{2333} = -9363$
FeO–SrO–BaO	$Q_{1123} = -139\ 162$	$Q_{1223} = -90\ 793$	$Q_{1233} = -101\ 819$

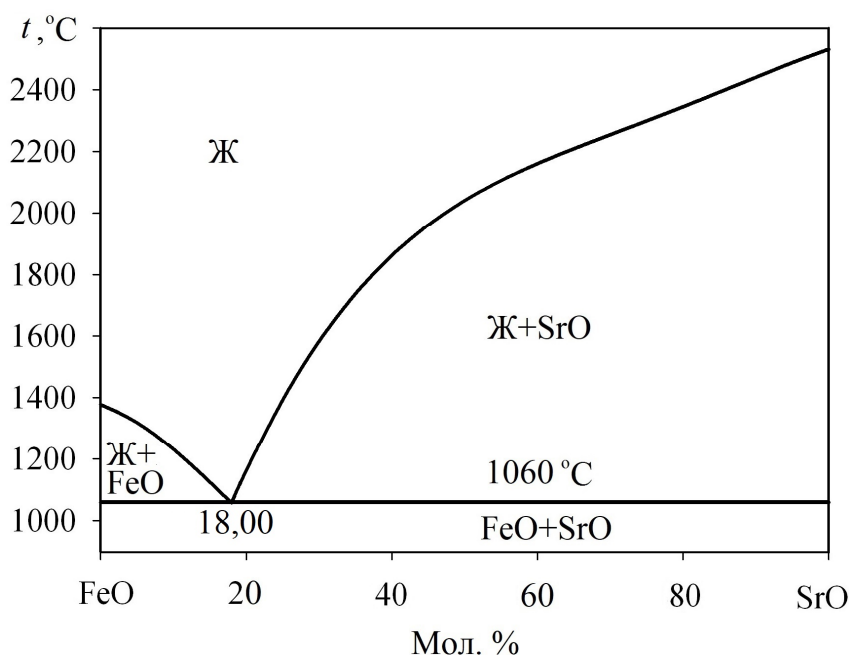


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{SrO}$: результаты моделирования [8]

ритмом в подобных случаях [10] является описание системы в виде диаграммы состояния эвтектического типа с одной точкой эвтектики (рис. 2). Координаты точки эвтектики в системе FeO–BaO согласно проведенным в ходе настоящей работы расчетам составляют 31,58 мол. % BaO и 1066 °C (см. рис. 2).

Для системы SrO–BaO имеются литературные экспериментальные данные о наличии непрерывного ряда твердых растворов при

температурах выше 1083 °C [16]. Также в литературе есть результаты расчетов [17, 18], 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. Вид фазовой диаграммы хорошо согласуется

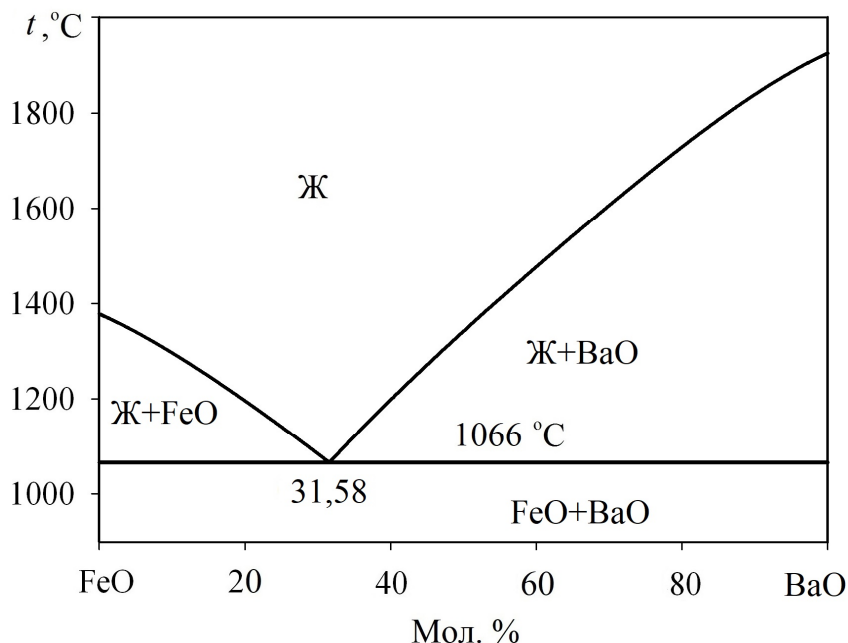


Рис. 2. Диаграмма состояния системы FeO–BaO: результаты моделирования

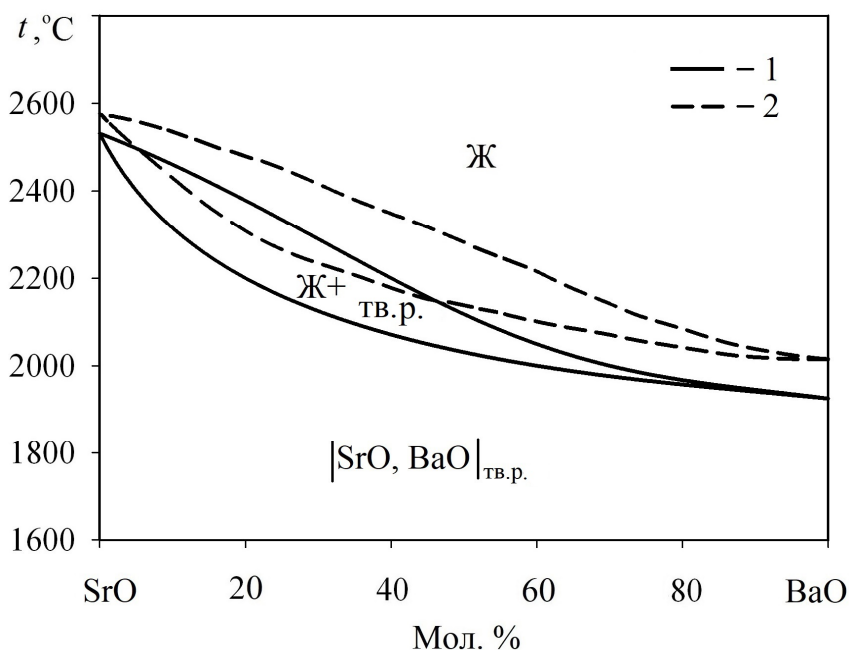


Рис. 3. Диаграмма состояния системы SrO–BaO: 1 – результаты моделирования; 2 – расчетные данные R. Zhang et al. [18]

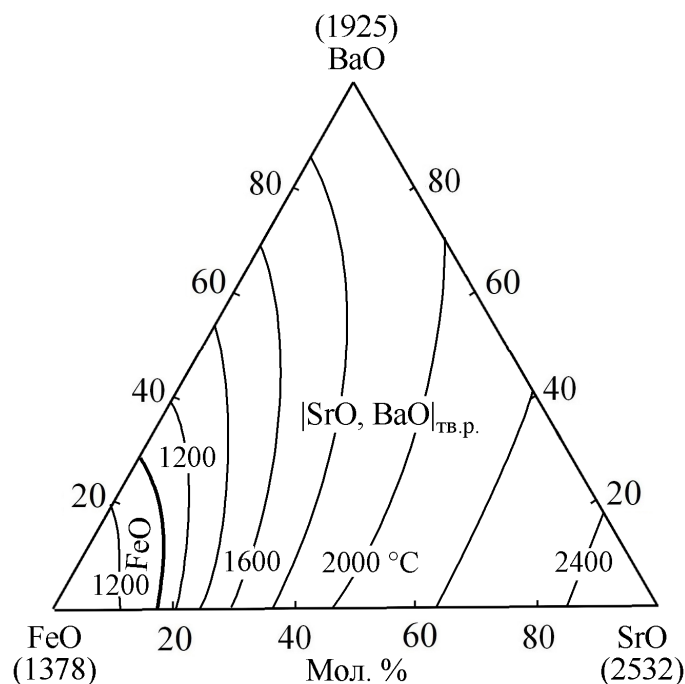


Рис. 4. Диаграмма состояния системы FeO–SrO–BaO: результаты моделирования поверхности ликвидус

с литературными расчетными данными [18], 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.

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 системах (см. рис. 1–3). Результаты моделирования поверхности ликвидус системы FeO–SrO–BaO представлены на рис. 4. На диаграмму нанесены изотермические сечения в интервале температур 1200–2400 °C с шагом в 200 градусов.

Минимальная температура на поверхности ликвидус системы FeO–SrO–BaO согласно расчетам составляет 1040,6 °C 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 |SrO, BaO|_{тв.р.} При увеличении содержания оксидов стронция и бария достаточно резко увеличивается температура плавления в системе.

Выводы

Выполнено термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных оксидных систем FeO–SrO, FeO–BaO и SrO–BaO. Полученные результаты по положению линий ликвидус и солидус хорошо согласуются с немногочисленными разрозненными сведениями, представленными в литературе для этих систем. На основании полученных данных по двойным оксидным системам выполнен расчет координат поверхности ликвидус тройной оксидной системы FeO–SrO–BaO.

Литература

1. Скок, Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЦЗМ и РЗМ / Ю.Я. Скок // *Процессы литья*. – 2010. – № 3 (81). – С. 8–12.
2. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла / К.В. Григорович, К.Ю. Демин, А.М. Арсенкин, А.К. Гарбер // *Металлы*. – 2011. – № 5. – С. 146–156.
3. Михайлов, Г.Г. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Д.А. Выдрин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 45–50.
4. 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.
5. Модифицирование стали барием и стронцием / И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, В.И. Дмитриенко, М.А. Платонов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 871–876. DOI: 10.17073/0368-0797-2015-12-871-876
6. Модификатор для внепечной обработки стали, содержащий щелочноземельные металлы / И.Б. Проворова, Е.В. Розенберг, К.Э. Барановский и др. // *Литье и металлургия*. – 2016. – № 2 (83). – С. 14–18.
7. 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.
8. 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. DOI: 10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372
9. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидной системе FeO–SrO–SiO₂ / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, И.В. Бакин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2019. – Т. 19, № 4. – С. 10–18. DOI: 10.14529/met190402
10. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
11. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
12. 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.
13. 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.
14. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
15. 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.
16. 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.
17. 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. DOI: 10.1016/0364-5916(94)90032-9
18. Zhang, R. Thermodynamic descriptions of the BaO–CaO, BaO–SrO, BaO–SiO₂ and SrO–SiO₂ systems / R. Zhang, H. Mao, P. Taskinen // *Calphad*. – 2016. – Vol. 54. – P. 107–116. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.06.009

Самойлова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetsla@susu.ru.

Бакин Игорь Валерьевич, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; igor.npp.bakin@gmail.com.

Поступила в редакцию 21 мая 2020 г.

DOI: 10.14529/met200301

A PHASE DIAGRAM OF THE FeO–SrO–BaO SYSTEM

O.V. Samoylova, samoilovaov@susu.ru,

L.A. Makrovets, makrovetsla@susu.ru,

I.V. Bakin, igor.npp.bakin@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

At present, the refinement technology using ligatures containing alkaline earth metals, in particular barium and strontium, is being increasingly introduced into the production of steels and alloys. The construction of a phase diagram of the FeO–SrO–BaO system is of interest from the point of view of the analysis of phase equilibria realized in an oxide system conjugated to a molten metal. In the course of this work, thermodynamic modeling of phase equilibria was carried out, followed by calculation of the coordinates of the liquidus and solidus lines for phase diagrams of the FeO–SrO, FeO–BaO, and SrO–BaO oxide systems. Using the obtained data on binary oxide systems, we performed thermodynamic modeling of phase equilibria with the subsequent construction of a projection of the liquidus surface for the phase diagram of the ternary oxide system FeO–SrO–BaO. For each of the systems, the energy parameters of the theory of subregular ionic solutions, which describes the activities of the components of the oxide melt, were determined. The energy parameter of the theory of regular ionic solutions, which describes the activities of the components of the solid solution of oxides $[\text{SrO}, \text{BaO}]_{\text{s,s}}$, was also determined. The phase diagrams of the FeO–SrO and FeO–BaO systems are eutectic type diagrams with one eutectic point with coordinates of 18.00 mol. % SrO and 1060 °C; 31.58 mol. % BaO and 1066 °C, respectively. The SrO–BaO system is characterized by unlimited solubility of the components, both in the liquid and in the solid state. For the phase diagram of the FeO–SrO–BaO system, an extensive equilibrium region of the oxide melt with the solid solution of oxides $[\text{SrO}, \text{BaO}]_{\text{s,s}}$, was noted.

Keywords: FeO–SrO–BaO system, thermodynamic modeling, phase equilibria, phase diagrams.

References

1. Skok Yu.Ya. Study of the Deoxidizing Ability of Complex Alloys Containing Alkali-Earth and Rare-Earth Metals. *Casting Processes*, 2010, no. 3 (81), pp. 8–12. (in Russ.)
2. Grigorovich K.V., Demin K.Yu., Arsenkin A.M., Garber A.K. Prospects of the Application of Barium-Bearing Master Alloys for the Deoxidation and Modification of a Railroad Metal. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011, vol. 2011, no. 9, pp. 912–920. DOI: 10.1134/S0036029511090126
3. Mikhaylov G.G., Makrovets L.A., Vydrin D.A. Barium as Deoxidant and Modifier of Liquid Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 45–50. (in Russ.)
4. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Milyuts V.G. Assessing the Quality of Reducing and Modifying Agents for Steel. *Steel in Translation*, 2015, vol. 45, no. 2, pp. 137–140. DOI: 10.3103/S0967091215020138

5. Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I., Platonov M.A. Modification of Steel with Barium and Strontium. *Steel in Translation*, 2015, vol. 45, no. 12, pp. 908–912. DOI: 10.3103/S0967091215120104
6. Provorova I.B., Rozenberg E.V., Baranowski K.E., Volosatikov V.I., Rozum V.A., Karas' A.N., Chernyavski M.S. The Foundry Inoculant Containing Alkali-Earth Metal for Ladle Refining. *Foundry Production and Metallurgy*, 2016, no. 2 (83), pp. 14–18. (in Russ.)
7. 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. DOI: 10.3103/S0967091219080023
8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoiloa 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. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*, 2019, vol. 75, no. 12, pp. 1366–1373. (in Russ.) DOI: 10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372
9. Samoylova O.V., Makrovets L.A., Bakin I.V. Thermodynamic Simulation of Phase Equilibria in Oxide System FeO–SrO–SiO₂. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 10–18. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190402
10. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov YU.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISIS Publ., 2009, 520 p. (in Russ.)
11. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, Pergamon Press Ltd Publ., 1979, 392 p.
12. Darken L.S., Gurry R.W. The System Iron–Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 1946, vol. 68, pp. 798–816.
13. 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.)
14. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov* [Physico-Chemical Properties of Oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969, 456 p. (in Russ.)
15. Revzin B., Pelleg J. Model Evaluations of Phase Diagrams of the Systems SrO–(Mn, Fe, Co, Ni)O. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1996, vol. 398, pp. 649–654.
16. Jacob K.T., Varghese V. Solid-State Miscibility Gap and Thermodynamics of the System BaO–SrO. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, vol. 5, no. 7, pp. 1059–1062.
17. 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, pp. 255–267. DOI: 10.1016/0364-5916(94)90032-9
18. Zhang R., Mao H., Taskinen P. Thermodynamic Descriptions of the BaO–CaO, BaO–SrO, BaO–SiO₂ and SrO–SiO₂ Systems. *Calphad*, 2016, vol. 54, pp. 107–116. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.06.009

Received 21 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

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. DOI: 10.14529/met200301

FOR CITATION

Samoylova O.V., Makrovets L.A., Bakin I.V. A Phase Diagram of the FeO–SrO–BaO System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 5–11. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200301