

## К ТЕРМОДИНАМИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ РАСКИСЛИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ БАРИЙ, С КИСЛОРОДОМ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

*Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец*

## THERMODYNAMICS OF INTERACTIONS OF COMPLEX DEOXIDIZERS CONTAINING BARIUM WITH OXYGEN IN METAL MELTS

*G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets*

Рассмотрены термодинамические аспекты процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений в стали сплавами, содержащими барий. Построены многокомпонентные диаграммы растворимости компонентов в жидком металле. Показано, что ввиду малой растворимости бария в металле его раскисляющее действие минимально. По-видимому, модифицирующее действие бария заключается в его высокой поверхностной активности.

*Ключевые слова:* барий, неметаллические включения, диаграммы, модифицирование.

Thermodynamic aspects of steel deoxidation processes and modification of non-metallic inclusions in steel with alloys containing barium are studied. Multicomponent charts of component solubility in liquid metal are constructed. It is shown that due to low solubility of barium in metal its deoxidizing effect is minimal. Apparently, barium modifying effect is in its high surface activity.

*Keywords:* barium, nonmetallic inclusions, charts, modifying.

В научной и технологической литературе уже более 30 лет идет обсуждение раскислительной и модифицирующей способности бария. Получение сплавов с барием, а также с кремнием, кальцием и алюминием в настоящее время не представляет технологических сложностей [1]. Это делает привлекательным использование лигатур с барием, так как упругость пара бария при температурах сталеварения по различным определениям составляет от 0,5 до 0,8 атмосфер, тогда как упругость пара кальция при 1600 °С составляет величину около 1,7 атм. Последнее приводит к пиротермичности процессов раскисления стали силикокальцием и требует специальных технологических приемов при введении сплавов с кальцием в сталь. В литературе также отмечается, что пиротермичность процесса раскисления стали сплавами, содержащими кальций, и барий существенно ниже, чем при раскислении стали сплавами типа СК-30. Это связано с тем, что при введении в сталь сплавов типа Si–Ca–Ba кремний быстрее растворяется в железе, нежели кальций и барий, и поэтому на какой-то стадии в металле находятся капли кальция и бария, а это снижает парциальное давление кальция над раскисляющей лигатурой.

В работе [2] было проведено сравнительное исследование раскислительной способности сплавов SiCa, SiCaBa, CaBa после предварительного введения алюминия. Было установлено, что при введении сплава SiCaBa получено несколько меньшее содержание кислорода в стали, нежели

при введении сплава SiCa. Но использование сплава CaAl позволяет получить меньшее содержание кислорода в стали. В неметаллических включениях барий обнаруживался через 10 с после введения лигатуры с барием. В более ранних и поздних пробах барий во включениях не обнаруживался.

В работе [3] описываются результаты продувки трубной стали в ковше порошками силикобария и силикокальция. Общее количество включений при продувке силикокальцием и силикобарием оказалось одинаковым. В значительном количестве работ отмечается, что использование бария в лигатурах приводит к уменьшению количества крупных неметаллических включений [3]. Оставшиеся включения обычно содержат кальций, кремний, алюминий, связанные с кислородом. Содержание BaO отмечается лишь в единичных включениях. Отмечается также отсутствие бария в твердом металле. По-видимому, эффект модифицирования структуры и повышение эксплуатационных свойств стали, отмеченные в литературе, происходят где-то на наноуровне [4]. Высокая эффективность модифицирования транспортного металла сплавами с барием убедительно подтверждается в работе [5].

Из анализа литературных данных следует, что попытки систематизировать раскислительный аспект проблемы использования сплавов с барием носят отрывочный характер и требуют упорядочения.

В настоящей работе выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия с кисло-

родом, растворенным в стали, при введении в сталь в качестве раскислителей кальция, бария и алюминия. Предварительным анализом установлено, что в равновесии с металлом в целом могут находиться следующие оксидные фазы: оксидный расплав, содержащий FeO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, алюминаты бария 3BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO, твердые растворы FeO–CaO, а также газовая фаза (CO, CO<sub>2</sub>, пары Ca).

Результаты расчетов удалось обобщить в виде оксидных диаграмм состояния, сопряженных с областью существования жидкого металла и построенных поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM). Зависимости констант равновесия от температуры для основных реакций раскисления приведены в табл. 1.

Активности компонентов оксидных расплавов рассчитаны по теории субрегулярных ионных растворов в варианте квадратичной зависимости энергии смешения от состава расплава [6]. Энергетические параметры теории представлены в табл. 2. Активности компонентов металлического расплава рассчитаны с использованием параметров взаимодействия первого порядка, приведенных в табл. 3.

На рис. 1 представлена высокотемпературная часть диаграммы FeO–BaO–CaO. Из нее видно, что если использовать крупку кальция и бария в порошковой проволоке для раскисления, все продукты раскисления будут твердыми. Это же следует и из рис. 2. На представленной ПРKM (рис. 2) приведены составы жидкого металла, равновесного с указанными оксидными фазами. На жирных линиях заданы составы металла, равновесного с

Зависимости констант равновесия реакций раскисления от температуры

Таблица 1

Реакция	$\lg K = -A/T + B$	
	A	B
(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
(CaO) = [Ca] + [O]	7220	-3,29
(BaO) = [Ba] + [O]	20 384	7,36
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[Al] + 3[O]	58 320	18,02
FeO  = [Fe] + [O]	8069	5,80
CaO  = [Ca] + [O]	9843	-2,377
FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	74 580	26,37
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Ca] + 2[Al] + 4[O]	71 047	15,212
CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Ca] + 4[Al] + 7[O]	137 521	36,476
CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Ca] + 12[Al] + 19[O]	401 927	122,115
BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Ba] + 2[Al] + 4[O]	84 000	25,76
3BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 3[Ba] + 2[Al] + 6[O]	127 800	40,95
BaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = [Ba] + 12[Al] + 19[O]	402 350	125,99
BaO  = [Ba] + [O]	23 400	8,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[Al] + 3[O]	64 000	20,48
{CO} = [C] + [O]	1168	-2,07
{CO <sub>2</sub> } = [C] + 2[O]	9616	2,51
{Ca} = [Ca]	-1912	-2,69

Значения параметров теории субрегулярных ионных растворов для системы FeO–BaO–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 2

Системы	Энергетические параметры, кал/моль		
	$Q_{ijij}$	$Q_{ijij}$	$Q_{ikkk}$
FeO–BaO	-5000	-10 000	-5000
FeO–CaO	-6897	-13 794	-6897
FeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	661	-16 329	-4917
BaO–CaO	0	0	0
BaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-21 194	-10 073	-32 395
CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-12 302	-41 264	-23 342
	$Q_{ijk}$	$Q_{ijk}$	$Q_{ijk}$
FeO–BaO–CaO	-10 000	0	-10 000
FeO–BaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-10 000	-20 000	-30 000
FeO–CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-20 000	-20 000	-40 000
BaO–CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-45 500	-48 900	-81 400

Таблица 3

Параметры взаимодействия  $e_i^j$ ,  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ , растворитель – жидкое железо

Элемент $i$	Элемент $j$				
	Al	Ca	O	C	Ba
Al	0,045	-0,0515	-1,62	0,0966	-0,064
Ca	0,072	-0,07	-3,507	-0,324	0
O	-0,96	-1,41	-0,2	-0,45	-0,95
C	0,043	-0,097	-0,34	0,14	-0,0059
Ba	-0,325	0	-8,155	-0,068	0

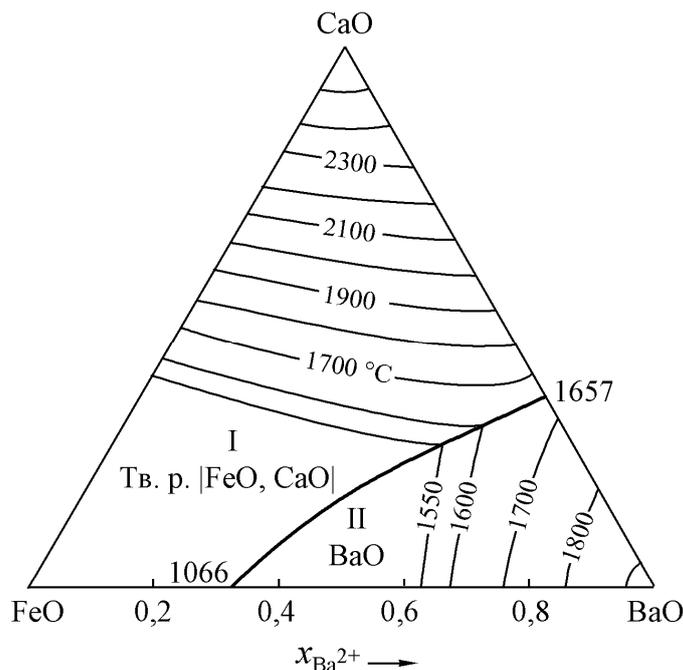


Рис. 1. Диаграмма состояния системы FeO–BaO–CaO

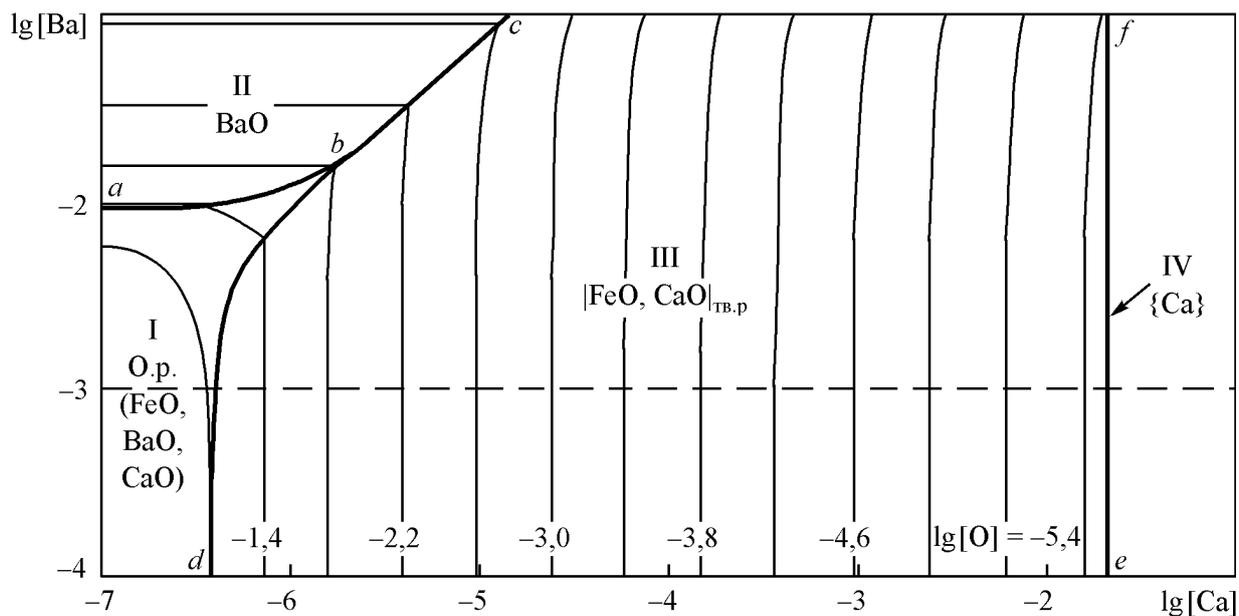


Рис. 2. ПКМ системы Fe–Ba–Ca–O,  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{общ}}=1\text{ атм}$

двумя оксидными фазами. Тонкими линиями проведены изокислородные сечения поверхности. Видно, что жидкие оксидные фазы могут появиться в равновесии с металлом лишь при высокой его окисленности и малых концентрациях кальция и бария в стали. Следует также отметить, что выше проведенной штриховой линии на рис. 2 структуру ПРКМ следует считать виртуальной.

В литературе указывается на применение при раскислении и модифицировании сплава кальция,

алюминия и бария. В связи с этим были проведены расчеты диаграммы состояния  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3) и на основании строения этой диаграммы установлены оксидные фазы, которые могут образоваться при раскислении стали кальцием, барием и алюминием. На рис. 4 построена поверхность растворимости кальция, бария и алюминия в стали, содержащей 0,1 % углерода и кислород. Видно, что гексаалюминат бария может образоваться при введении в сталь совместно с кальцием и алюми-

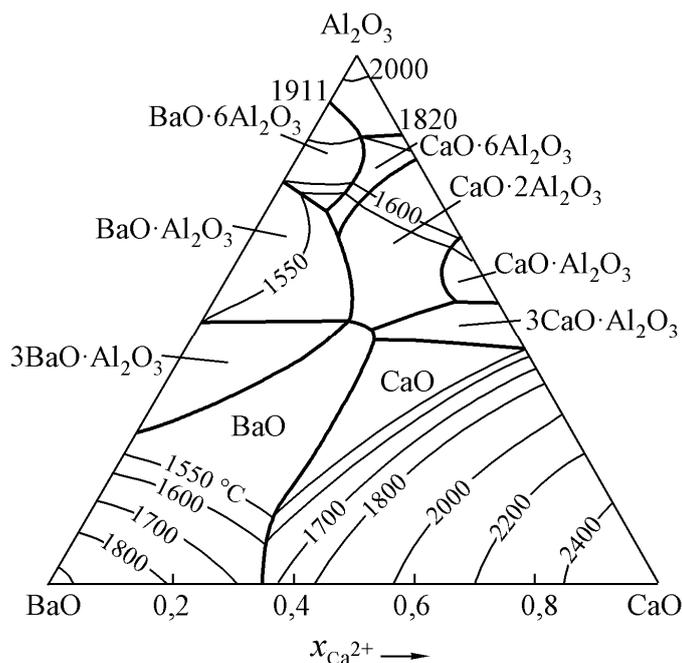


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

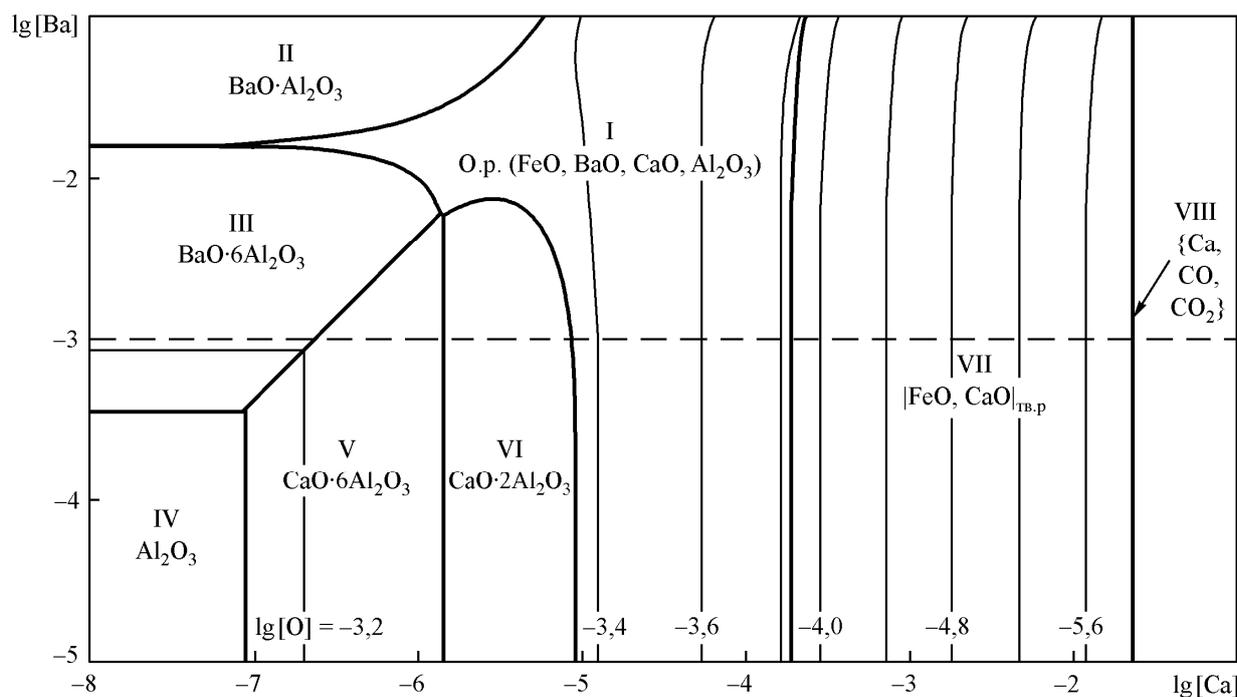


Рис. 4. ПРКМ системы  $\text{Fe}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ ,  $[\text{Al}] = 0,01$ ,  $[\text{C}] = 0,1$  мас. %,  $T = 1600$  °C,  $P_{\text{общ}} = 1$  атм

нием в весьма узкой области, ниже штриховой линии при очень низких концентрациях кальция. Учитывая, что в связи с малой растворимостью в железе значительная часть бария находится в металле в виде микрокапельного состояния (своеобразной эмульсии), на границах микрокапельки может образоваться алюминат кальция. Концентрация же бария в оксидном расплаве (область I на рис. 4) не превышает тысячных атомных долей. Вид поверхности растворимости разъясняет, почему барий почти не обнаруживается в неметаллических включениях. Кальций и алюминий не дают возможности барию взаимодействовать с кислородом.

#### Выводы

1. Растворимость бария в железе, по крайней мере, на порядок меньше, чем растворимость кальция. Если считать, что содержание бария в железе достигло насыщения (0,001 %), то барий сможет связать  $0,001 \cdot 16 / 137 \approx 0,0001$  мас. % кислорода. Поэтому раскисление стали барием может происходить только по механизму гетерогенного раскисления, микрокапельками бария. Этот процесс может быть организован либо интенсивным введением в металл порошковой проволоки, либо продувкой барийсодержащими лигатурами.

2. Барий присутствует буквально в большинстве неметаллических включений при проведении раскисления никельхромовых жаропрочных сталей. Никель повышает растворимость бария в металле и барий входит в состав неметаллических включений. Поэтому снижение содержания крупных неметаллических включений в стали, модифицированной сплавами с барием, возможно, связано не с особой скоростью удаления этих включений, а с образованием большого количества мелких включений, зарождению которых способствует высокая поверхностная активность бария.

3. Благоприятное влияние бария на структуру стали, уставленное на рельсовом и трубном металле несомненно, но сказать что-либо определенное о механизме этого явления пока невозможно. Содержание бария в твердом металле практически неопределимо. Его распределение по микрокристаллам и кристаллической решетке железа пока неизвестно.

#### Литература

1. Кожевников, Г.Н. *Электротермия лигатур целочноземельных металлов с кремнием* / Г.Н. Кожевников, В.П. Зайко, М.А. Рысс. – М.: Наука, 1978. – 224 с.

2. *Deoxidation and Desulphurization of liquid iron with barium and barium bearing calcium alloys* / Y. Kataura, T. Shoji, K. Topawa, T. Takahashi // *Trans. Iron and Steel Inst. Japan.* – 1980. – Vol. 20, № 12. – P. 801.

3. *Перспективное применение барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла* / К.В. Григорович, К.Ю. Демин, А.И. Арсенкин и др. // *Металлы.* – 2011. – № 5. – С. 146–156.

4. *К вопросу использования карбонатита для микролегирования* / О.И. Нохрина, В.И. Дмитриенко, И.Д. Рожихина и др. // *Современные проблемы электрометаллургии стали.* – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2010. – Ч. 2. – С. 60–64.

5. *Эффективность нанотехнологий модифицирования рельсовой стали барием* / А.А. Дерябин, В.В. Павлов, В.В. Могильный и др. // *Сталь.* – 2007. – № 11. – С. 134–141.

6. Михайлов, Г.Г. *Термодинамика металлургических процессов и систем* / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. дом МИСиС, 2009. – 520 с.

Поступила в редакцию 15 октября 2012 г.