

УДК 621.746.58

Белов Б. Ф.<sup>1</sup>, канд. тех. наук, Троцан А. И.<sup>1</sup>, д-р техн. наук Карликова, Я. П.<sup>2</sup>,  
канд. техн. наук Рябчиков И. В.<sup>3</sup>, д-р техн. наук Паренчук И. В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения НАНУ им. И. Н. Францевича, г. Киев

<sup>2</sup> ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>3</sup> НПО «Перспектива», г. Запорожье

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ СПЛАВАМИ СИЛИКОБАРИЯ

**Цель работы.** Исследование механизма образования и модифицирования неметаллических включений при ковшевой обработке стали сплавами силикобария.

**Методы исследования.** Структурно-химический анализ дуплекс-системы силикаты-силициды бария с помощью полигональных диаграмм состояния бинарной окисной  $BaO-SiO_2$  и металлической  $Ba-Si$  систем, построенных графо-аналитическим методом во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов.

**Полученные результаты.** На основании структурно-химического анализа определены состав и структура силикатов и силицидов бария. Исследован механизм раскисления, образования и модифицирования неметаллических включений при ковшевой обработке стали сплавами силикобария марки С70Ба30 на основе интерметаллида  $Si_{12}Ba$ . Установлено, что при ковшевой обработке стали сплавами силикобария образуются первичные стекловидные силикаты бария, которые присадками кальцийсодержащих материалов (известь, кальций) переходят в модифицированные жидкоподвижные фазы эвтектического состава типа ранкинит, образующих глобулярные неметаллические включения в металле. Установлено, что раскислительная способность щелочноземельных металлов определяется их сродством к кислороду и не описывается константами раскисления в связи с отсутствием их растворимости в железоуглеродистых расплавах.

**Научная новизна.** Результаты получены на основе теории строения металлургических фаз в твердом и жидком состоянии по модели гармонических структур, являющейся парадигмой современного материаловедения стали и сплавов.

**Практическая ценность.** С помощью стохастического анализа представлен последовательный ряд структурно-химических реакций раскисления сплавами силикобария, феррокальция и модифицирования образующихся неметаллических включений при взаимодействии силикатов бария и оксидов кальция с образованием эвтектической фазы типа ранкинит. По уравнению материального баланса этих реакций рассчитаны количество присадочных материалов (сплавов), обеспечивающих заданный уровень раскислительности, состав и количество жидкоподвижных в металлическом расплаве и глобулярных неметаллических включений в металле.

**Ключевые слова:** структурно-химический анализ, стохастический анализ, первичные и модифицированные неметаллические включения.

Экспериментальные методы исследований природы барийсодержащих неметаллических включений [1, 2] немногочисленны и противоречивы [3].

Состав шихтовых материалов для руднотермического процесса, неметаллических включений в стали, сплавов силикобария для ковшевой обработки определяются дуплекс-системой силикаты-силициды бария с помощью полигональных диаграмм состояния  $SiO_2-BaO$  и  $Si-Ba$ , построенных графоаналитическим методом во всем интервале твердых и жидких исходных компонентов (ПДС-метод, [4]).

### Классификация и структуризация силикатов бария

Системным классификатором силикатов бария является полигональная диаграмма состояния  $SiO_2-BaO$ , построенная ПДС-методом.

ПДС  $SiO_2-BaO$  представлена на рис. 1, которая включает 12 промежуточных фаз:  $BaO \rightarrow 4BaOSiO_2 \rightarrow 3BaOSiO_2 \rightarrow 2BaOSiO_2 \rightarrow 3BaO_2SiO_2(\Xi_1) \rightarrow BaOSiO_2 \rightarrow 2BaO_3SiO_2(\Xi_2) \rightarrow BaO_2SiO_2 \rightarrow BaO_3SiO_2(\Xi_3) \rightarrow BaO_4SiO_2 \rightarrow BaO_6SiO_2(M_2) \rightarrow BaO_{12}SiO_2(M) \rightarrow BaO_{36}SiO_2(M_1) \rightarrow SiO_2$ .

На классической диаграмме (вставка на рис. 1, [5]) существуют 4 промежуточные фазы  $2BaOSiO_2 \rightarrow BaOSiO_2 \rightarrow 2BaO_3SiO_2 \rightarrow BaO_2SiO_2$  и три эвтектики, состав которых не указан.

Первичная промежуточная фаза  $2BaOSiO_2$  условно разделяет диаграмму на две подсистемы:  $BaO-2BaOSiO_2$  и  $SiO_2-2BaOSiO_2$ , в которых образуются вторичные промежуточные фазы, в т. ч. эвтектические ( $\Xi_1, \Xi_2, \Xi_3$ ) и две монотектические ( $M_1, M_2$ ), купол несмешиваемости в т. М<sup>0</sup> при 2200 °С.

© Белов Б. Ф., Троцан А. И., Карликова, Я. П., Рябчиков И. В., Паренчук И. В., 2018

DOI 10.15588/1607-6885-2018-1-6

ISSN 1607-6885 Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні №1, 2018

41

В таблице 1 приведена классификация силикатов бария, содержащая химические реакции образования промежуточных фаз в линейных квазибинарных системах, стехиометрический и химический состав, температуры образования и плавления, основность ( $\text{BaO}:\text{SiO}_2$ ), условные обозначения. Последние в виде двухзначных чисел, где первые цифры относятся к стехиометрическим коэффициентам для  $\text{BaO}$ , вторые –  $\text{SiO}_2$ .

В таблице 2 представлена структуризация отдельных промежуточных фаз и исходных компонентов с образованием структурных ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы) в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек. ПГЯ – полимерные сетки конечных размеров (длина –  $L_{\text{ПГЯ}}$ , нм) центрально-симметричные относительно кремнезема, где кремний служит сеткообразователем, а барий замыкает сетку. ПДЯ – трехмерные образования из сдвоенных ПГЯ.

Относительная плотность упаковки СИМ-комплексов, рассчитанная из приведенной площади ПГЯ ( $S_0$ ) или объема ПДЯ ( $V_0$ ) характеризуют термодинамическую прочность силикатных фаз. Первичная промежуточная фаза –  $2\text{BaOSiO}_2$  имеет максимальную плотность упаковки (минимальные значения  $S_0$  и  $V_0$ ) из минимального числа частиц ( $N$ ). Эвтектические фазы, существующие в жидком состоянии, представлены только полигональными ячейками, длина которых больше, а относительная плотность больше других, кроме первичной промежуточной фазы. Исходные компоненты отличаются структурным типом и плотностью упаковки, которая у кварцита ( $\text{SiO}_2$ ) намного больше ( $V_0 = 0,0007$ ) окиси бария ( $\text{BaO}$ )  $V_0 = 0,0127$ , что свидетельствует о высокой термодинамической прочности кварцита ( $\Delta G_{298}^0 = -805,0$  КДж/моль) по сравнению с окисью бария ( $\Delta G_{298}^0 = -528,4$  КДж/моль) [6].

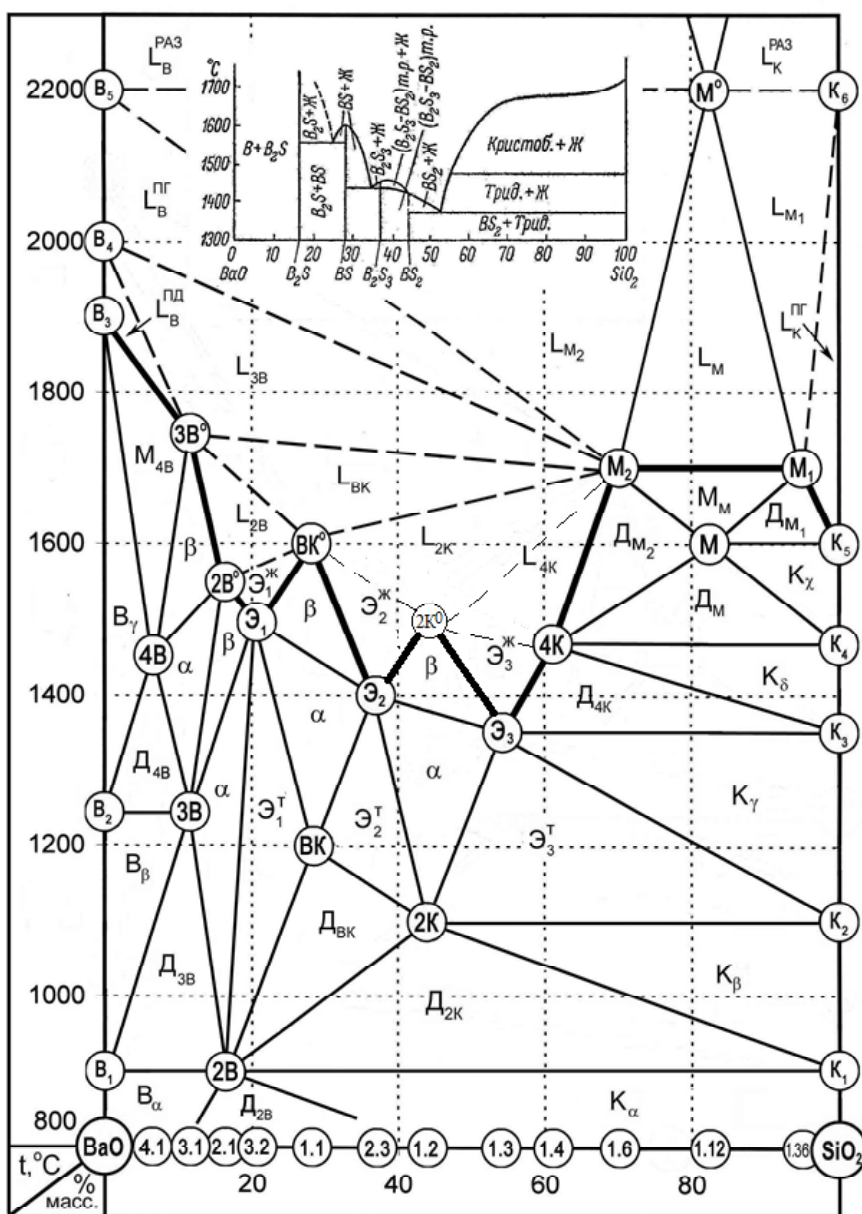


Рис. 1. Полигональная диаграмма состояния системы  $\text{BaO-SiO}_2$  (вставка [5])

Таблиця 1 – Классификация силикатов бария

№ п/п	Линейные системы	Промежуточные фазы		
		Химические реакции	Стехиометрический состав	Условн. обозначения
1	BaO-SiO <sub>2</sub>	BaO+SiO <sub>2</sub> ↔2BaOSiO <sub>2</sub> 3(2BaOSiO <sub>2</sub> )↔3BaOSiO <sub>2</sub> +3BaO2SiO <sub>2</sub>	2BaOSiO <sub>2</sub>	2.1(2B)
2	BaO-2BaOSiO <sub>2</sub>	BaO+2BaOSiO <sub>2</sub> ↔3BaOSiO <sub>2</sub> 2(3BaOSiO <sub>2</sub> )↔4BaOSiO <sub>2</sub> +2BaOSiO <sub>2</sub>	3BaOSiO <sub>2</sub>	3.1(3B)
3	BaO-3BaOSiO <sub>2</sub>	BaO+3BaOSiO <sub>2</sub> ↔4BaOSiO <sub>2</sub>	4BaOSiO <sub>2</sub>	4.1(4B)
4	2BaOSiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3SiO <sub>2</sub> +2BaOSiO <sub>2</sub> ↔2(BaO2SiO <sub>2</sub> )	BaO2SiO <sub>2</sub>	1.2(2K)
5	2BaOSiO <sub>2</sub> - -BaO2SiO <sub>2</sub>	2BaOSiO <sub>2</sub> +BaO2SiO <sub>2</sub> ↔3(BaOSiO <sub>2</sub> )	BaOSiO <sub>2</sub>	1.1(BK)
6	2BaOSiO <sub>2</sub> - -BaOSiO <sub>2</sub>	2BaOSiO <sub>2</sub> +BaOSiO <sub>2</sub> ↔3BaO2SiO <sub>2</sub>	3BaO2SiO <sub>2</sub>	3.2(Э <sub>1</sub> )
7	BaOSiO <sub>2</sub> - -BaO2SiO <sub>2</sub>	BaOSiO <sub>2</sub> +BaO2SiO <sub>2</sub> ↔2BaO3SiO <sub>2</sub>	2BaO3SiO <sub>2</sub>	2.3(Э <sub>2</sub> )
8	SiO <sub>2</sub> - -BaO2SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> +BaO2SiO <sub>2</sub> ↔BaO3SiO <sub>2</sub>	BaO3SiO <sub>2</sub>	1.3(Э <sub>3</sub> )
9	BaO3SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> +BaO3SiO <sub>2</sub> ↔BaO4SiO <sub>2</sub>	BaO4SiO <sub>2</sub>	1.4(4K)
10	SiO <sub>2</sub> -BaO4SiO <sub>2</sub>	8SiO <sub>2</sub> +BaO4SiO <sub>2</sub> ↔BaO12SiO <sub>2</sub> 5(BaO12SiO <sub>2</sub> )↔4(BaO6SiO <sub>2</sub> )+BaO36SiO <sub>2</sub>	BaO12SiO <sub>2</sub>	1.12 (M/M <sup>0</sup> )
11	BaO4SiO <sub>2</sub> - -BaO12SiO <sub>2</sub>	3(BaO4SiO <sub>2</sub> ) + BaO12SiO <sub>2</sub> ↔4(BaO6SiO <sub>2</sub> )	BaO6SiO <sub>2</sub>	1.6(M <sub>2</sub> )
12	SiO <sub>2</sub> - BaO12SiO <sub>2</sub>	24SiO <sub>2</sub> +BaO12SiO <sub>2</sub> ↔BaO36SiO <sub>2</sub>	BaO36SiO <sub>2</sub>	1.36(M <sub>1</sub> )
№ п/п	Промежуточные фазы			
	SiO <sub>2</sub> , масс. %	BaO/SiO <sub>2</sub>	Температура, °C*	
Образования			Плавления	
1	16,4	5,1	<u>900</u> н.д.	<u>1550</u> н.д.
2	11,6	7,7	<u>1250</u> н.д.	<u>1750</u> н.д.
3	9,1	10,2	<u>1450</u> н.д.	-; н.д.
4	44,0	1,3	<u>1100</u> н.д.	<u>1500</u> 1450
5	28,2	2,6	<u>1200</u> н.д.	<u>1600</u> 1605
6	20,7	3,8	<u>1500</u> 1550	<u>1500</u> 1550
7	37,0	1,7	<u>1400</u> 1450	<u>1400</u> 1450
8	54,1	0,85	<u>1350</u> 1350	<u>1350</u> 1350
9	61,1	0,64	<u>1475</u> н.д.	-; н.д.
10	82,5	0,21	<u>1600</u> н.д.	<u>1600/2200</u> н.д.
11	70,2	0,43	<u>1700</u> н.д.	<u>1700</u> н.д.
12	93,0	0,21	<u>1700</u> н.д.	<u>1700</u> н.д.

**Классификация и оптимизация сплавов силикобария**

Системным классификатором сплавов силикобария является полигональная диаграмма состояния (ПДС)

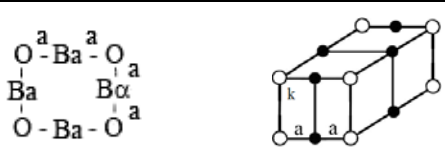
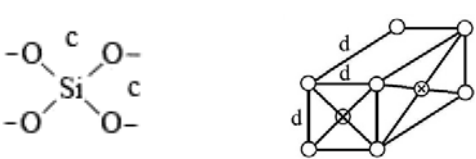
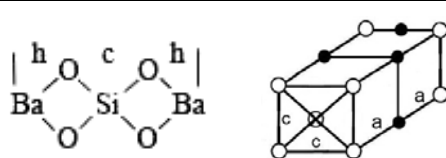
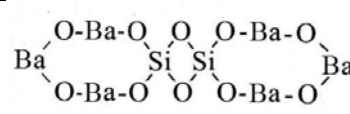
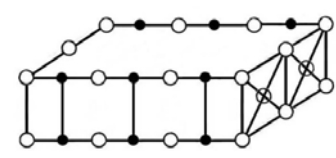
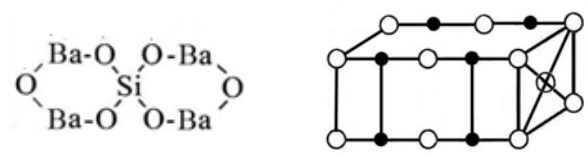
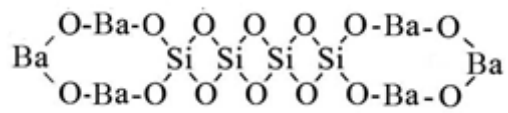
системы кремний-барий, построенная ПДС-методом во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов.

ПДС Ba-Si, представленная на рисунке 2, включает последовательный ряд 9-ти промежуточных фаз: Ba → Ba<sub>4</sub>Si (Э<sub>1</sub>) → Ba<sub>2</sub>Si → BaSi → BaSi<sub>2</sub> → BaSi<sub>3</sub>(Э<sub>2</sub>) → BaSi<sub>4</sub> → BaSi<sub>6</sub> → BaSi<sub>12</sub> → BaSi<sub>36</sub> → Si. На классической диаграмме (вставка на рис. 2 [7]) существуют несколько фаз: Ba<sub>7</sub>Si → Ba<sub>2</sub>Si → Ba<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> → BaSi → Ba<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> → BaSi<sub>2</sub> и две эвтектики, фазы с дробными стехиометрическими числами отвечают составу Ba<sub>2</sub>Si и BaSi.

В таблице 3 представлена классификация и марочный состав сплавов силикобария. Стабильным сплавам,

образующимися в твердом и существующим в жидком состояниях, отвечают сплавы на базе интерметаллидов Ba<sub>2</sub>Si (С10Ба90), BaSi<sub>2</sub> (С30Ба70). Сплавы на базе интерметаллидов BaSi (С15Ба85), BaSi<sub>4</sub> (С50Ба55), BaSi<sub>12</sub> (С85Ба15) и BaSi<sub>36</sub> (С90Ба10) образуются в твердом и распадаются в жидком состояниях. Эвтектические сплавы образуются и существуют в жидком и распадаются в твердом состояниях. Плотность сплавов составляет 2,5–3,5 г/см<sup>3</sup>, максимальная для первичного сплава С10Ба90.

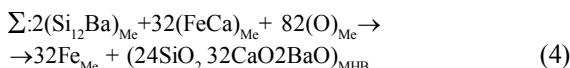
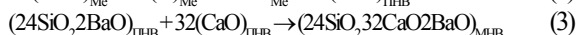
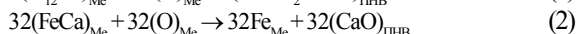
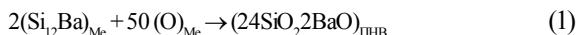
**Таблица 2** – Структуризация силикатов бария

Формульный состав		СИМ – комплексы (○ -кислород, ● - барий, ⊗ кремний)
Стехиометрический	Структурный	полигональные / полиэдрические ячейки
BaO	Ba <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N=8, S <sub>0</sub> =0,0677	k = 0,736 нм    a = 0,368 нм
	Ba <sub>8</sub> O <sub>8</sub> N=16, V <sub>0</sub> =0,0249	
SiO <sub>2</sub>	(SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup> N=5, S <sub>0</sub> =0,0106	c = 0,23 нм,    d = 0,20 нм
	(Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>0</sup> N=12, V <sub>0</sub> =0,0007	
2BaOSiO <sub>2</sub>	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> L <sub>ПГЯ</sub> =0,718 нм N=7, S <sub>0</sub> =0,0205	h = 0,259 нм
	Ba <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> N=14, V <sub>0</sub> =0,0021	
3BaOSiO <sub>2</sub>	Ba <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> L <sub>ПГЯ</sub> =2,35 нм N=18, S <sub>0</sub> =0,0266	
	Ba <sub>12</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>20</sub> N=36, V <sub>0</sub> =0,0049	
4BaOSiO <sub>2</sub>	Ba <sub>4</sub> SiO <sub>6</sub> L <sub>ПГЯ</sub> =1,454 нм N=11, S <sub>0</sub> =0,0264	
	Ba <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> N=32, V <sub>0</sub> =0,0017	
3BaO2SiO <sub>2</sub> (Э <sub>1</sub> )	Ba <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> L <sub>ПГЯ</sub> =2,75 нм N=24, S <sub>0</sub> =0,0230	

**Механизм рафинирования стали и модифицирования неметаллических включений**

Известные марочные составы силикобария являются твердыми растворами на основе интерметаллидов ПДС Si-Ba, содержащих до 30 % Ba, к которым относится сплав C70Ba30 на основе Si<sub>12</sub>Ba [8, 9].

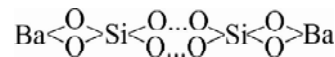
Стохастический анализ [10] механизма образования и модифицирования неметаллических включений описывается последовательным рядом структурно-химических реакций:



Здесь реакции (1, 2) раскисления стали сплавами силикобария и кальция в виде компакт-материала 60 % Fe + 40 % Ca с образованием первичных неметалличес-

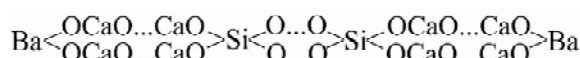
ких включений (ПНВ) – силикатов бария и оксида кальция. Реакция (3) модифицирования при взаимодействии ПНВ с образованием модифицированных неметаллических (МНВ) включений эвтектического состава типа ранкинита. МНВ являются жидкоподвижными в металлическом расплаве и образуют глобулы в твердой стали, тогда как ПНВ являются кварцевым стеклом и твердыми фазами CaO.

СИМ-комплекс ПНВ



$$L_{\text{ПНВ}} = 5,318 \text{ нм}, S_{\text{ПНВ}} = 1,064 \text{ нм}^2$$

СИМ-комплекс МНВ



$$L_{\text{ПНВ}} = 11,37 \text{ нм}, S_{\text{ПНВ}} = 2,27 \text{ нм}^2$$

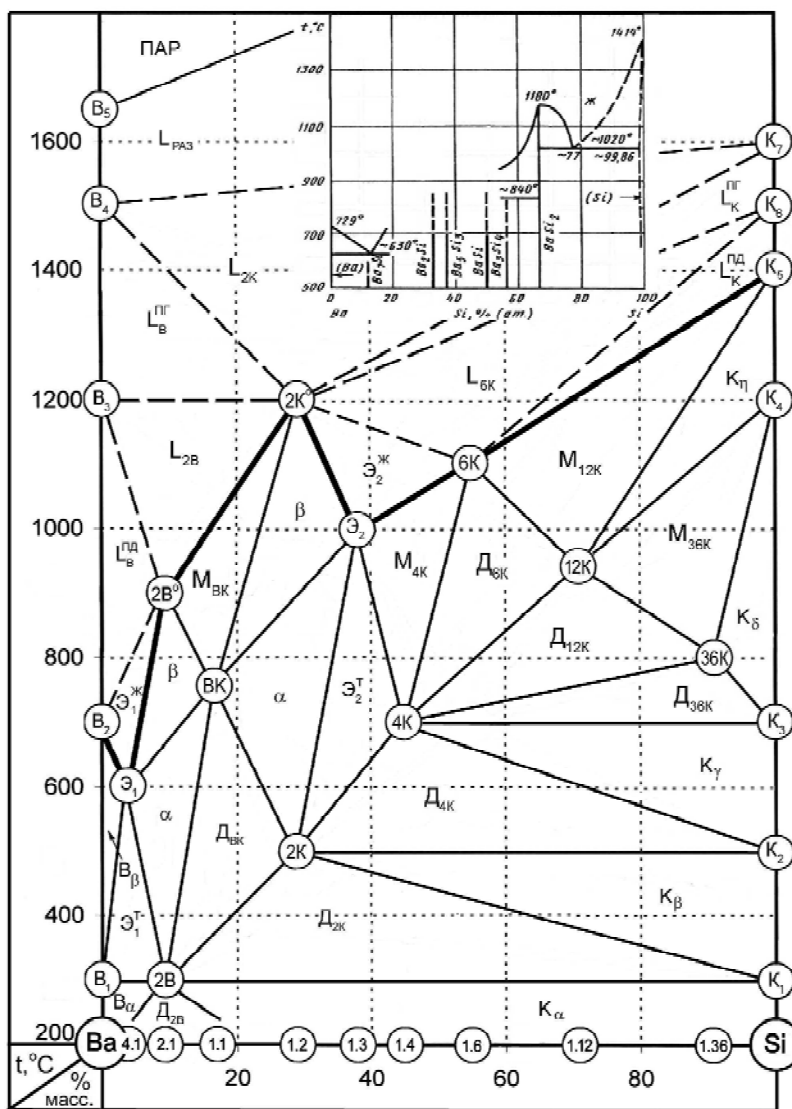


Рис. 2. Полигональная диаграмма состояния системы Ba-Si (вставка [2])

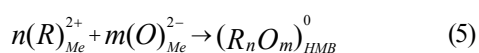
ПНВ (силикаты бария) относятся к мелкодисперсным включениям, тогда как МНВ- в двое крупнее  $L_{\text{МНВ}} \geq L_{\text{ПНВ}}$  и легче удаляются из жидкой стали.

Суммарная реакция (4) позволяет определить расходные коэффициенты присадочных материалов, глубину раскисления, состав и количество неметаллических включений.

При общем расходе сплавов в количестве 1,0 кг/т (23,5% СБа30 + 76,5% ФК40) удаляется кислорода 326,5 ppm, образуется 0,88 кг/т МНВ, содержащие (масс.%):  $40,7\text{SiO}_2 + 50,7\text{CaO} + 8,6\text{BaO}$  при основности  $V = 1,46$ .

### Раскислительная способность щелочно-земельных металлов

Щелочно-земельные металлы взаимодействуют с кислородом по реакции:



с образованием неметаллических (оксидных) фаз, термодинамические характеристики реакции определяются кон-

стантой равновесия или константой раскисления. Константы равновесия выражают через активности, а константы раскисления через массовые доли компонентов.

При  $\alpha(R_n O_m) = 1$  константа раскисления равняется произведению растворимостей исходных компонентов (кислород и элемент-раскислитель):

$$K = (R)^n \cdot (O)^m.$$

В соответствии с кристалло-химическими [11], термодинамическими [12] и квантово-механическими критериями [13], щелочно-земельные металлы в железе не растворяются, но активно взаимодействуют с примесями (кислород, сера и др.) и легирующими (кремний, углерод и др.) элементами, образуя неметаллические (оксидные, сульфидные, карбидные и др.) включения.

Однако, при отсутствии растворимости элементов – раскислителей в железе константа раскисления не имеет физического смысла и реакция раскисления становится необратимой. Следовательно, количество связанного кислорода будет зависеть от количества элемента-

Таблица 3 – Классификация силицидов бария

№ п/п	Линейные системы	Промежуточные фазы			
		Химические реакции	Стехиометрический состав	Условные обозначения	
1	Ba-Si	$2\text{Ba} + \text{Si} \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{Si}$ $5(\text{Ba}_2\text{Si}) \leftrightarrow \text{Ba}_6\text{Si} + 4(\text{BaSi})$	$\text{Ba}_2\text{Si}$	2,1(2B)	
2	Ba-Ba <sub>2</sub> Si	$2\text{Ba} + \text{Ba}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Si}$	$\text{Ba}_4\text{Si}$	4,1(Э <sub>1</sub> )	
3	Si-Ba <sub>2</sub> Si	$3\text{Si} + \text{Ba}_2\text{Si} \leftrightarrow 2(\text{BaSi}_2)$ $2(\text{BaSi}_2) \leftrightarrow \text{BaSi} + \text{BaSi}_3$	$\text{BaSi}_2$	1,2(2K)	
4	BaSi <sub>2</sub> -Ba <sub>2</sub> Si	$\text{BaSi}_2 + \text{Ba}_2\text{Si} \leftrightarrow 3(\text{BaSi})$	$\text{BaSi}$	1,1(BK)	
5	Si-BaSi <sub>2</sub>	$2\text{Si} + \text{BaSi}_2 \leftrightarrow \text{BaSi}_4$ $3(\text{BaSi}_4) \leftrightarrow 2(\text{BaSi}_3) + \text{BaSi}_6$	$\text{BaSi}_4$	1,4(4K)	
6	BaSi <sub>4</sub> -BaSi <sub>2</sub>	$\text{BaSi}_4 + \text{BaSi}_2 \leftrightarrow 2(\text{BaSi}_3)$	$\text{BaSi}_3$	1,3(Э <sub>2</sub> )	
7	Si-BaSi <sub>4</sub>	$32\text{Si} + \text{BaSi}_4 \leftrightarrow \text{BaSi}_{36}$	$\text{BaSi}_{36}$	1,36(36K)	
8	BaSi <sub>36</sub> -BaSi <sub>4</sub>	$\text{BaSi}_{36} + 3(\text{BaSi}_4) \leftrightarrow 4(\text{BaSi}_{12})$	$\text{BaSi}_{12}$	1,12(12K)	
9	BaSi <sub>4</sub> -BaSi <sub>12</sub>	$3(\text{BaSi}_4) + \text{BaSi}_{12} \leftrightarrow 4(\text{BaSi}_6)$	$\text{BaSi}_6$	1,6(6K)	
№ п/п	Промежуточные фазы				
	Si, масс. %	Марочный состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Температура, °C*	
Образования				Плавления	
1	9,3	C10Ba90	3,47	<u>300</u> н.д.	<u>900</u> н.д.
2	3,3	C5Ba95	3,50	<u>600</u> 630	<u>600</u> 630
3	29,0	C30Ba70	3,22	<u>500</u> н.д.	<u>1200</u> н.д.
4	17,0	C15Ba85	3,38	<u>750</u> н.д.	-; н.д.
5	45,0	C45Ba55	3,12	<u>700</u> н.д.	-; н.д.
6	38,7	C35Ba65	3,20	<u>1000</u> 1020	<u>1000</u> 1020
7	88,0	C85Ba15	3,46	<u>800</u> н.д.	-; н.д.
8	71,0	C70Ba30	2,80	<u>950</u> н.д.	-; н.д.
9	55,0	C55Ba45	3,02	<u>1100</u> н.д.	-; н.д.

раскислителя, необходимого для образования оксидной фазы в соответствии со стехиометрическими коэффициентами ( $n, m$ ).

В связи с этим реакция (5) является реакцией окисления щелочно-земельных металлов и служит мерой химического сродства к кислороду, равная стехиометрическому соотношению масс исходных компонентов. Значения сродства к кислороду ( $\Delta[O]$ , ppm) в группе сверху  $\rightarrow$  вниз: Be(1775) $\rightarrow$ Mg(667) $\rightarrow$ Ca(400) $\rightarrow$ Sr(182) $\rightarrow$ Ba(117).

### Выводы

1. Выполнен анализ структурно-химического состояния оксидных и металлических фаз дуплекс-системы силикаты-силициды бария на полигональных диаграммах SiO<sub>2</sub>-BaO и Si-Ba, построенных графо-аналитическим методом во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов.

2. Исследован механизм раскисления, образования и модифицирования неметаллических включений при ковшовой обработке стали сплавами силикобария марки С70Ба30 на основе интерметаллида Si<sub>12</sub>Ba.

3. Установлено, что при ковшовой обработке стали сплавами силикобария образуются первичные стеклоподобные силикаты бария, которые присадками кальций-содержащих материалов (известь, кальций) переходят в модифицированные жидкоподвижные фазы эвтектического состава типа ранкинит, образующих глобулярные неметаллические включения в металле.

4. Установлено, что раскислительная способность щелочноземельных металлов определяется их сродством к кислороду и не описывается константами раскисления в связи с отсутствием их растворимости в железоуглеродистых расплавах.

### Список литературы

1. Лунев В. В. Неметаллические включения в сталях, чугунах и ферросплавах / В. В. Лунев, В. П. Пирожкова, С. Г. Грищенко. – Запорожье. – 2006. – 384 с.

2. Голубцов В. А. Модифицирование стали для отливок и слитков / В. А. Голубцов, В. В. Лунев. – Запорожье, 2009, – 356 с.
3. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец, Д. А. Выдрин и др. // Вестник ЮУрГУ, Metallurgia. – 2013. – Т. 13. – №1. – С. 45–50.
4. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных систем / [Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко]. – Свідоство про державну реєстрацію прав автора на твір. – ПА№2825 від 29.02.2000 р.
5. Атлас шлаков. Справочник / пер. с нем. – М. : Metallurgia, 1985. – С. 208 с.
6. Эллиот Д. Ф. Термохимия сталеплавильных процесов / Д. Ф. Эллиот, М. Гейзер, В. Рамакришна. – М. : Metallurgia, 1969. – 252 с.
7. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко ; пер. с англ. П. К. Новикова и др. – М. : Metallurgizdat, 1962. – Т. 1. – 784 с.
8. Рябчиков И. В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / Рябчиков И. В. – М. : Экомет, 2008. – 400 с.
9. Сплав кремнію з барієм – силікобарій для обробки металургійних розплавів / Паренчук І.В., Белов Б.Ф., Троцан А.І. та інші. // Патент України № 93964, С21С7/00, публ. 27.10.2014. Бюл. № 20.
10. Белов Б. Ф. Аналіз стохастичних металургійних систем за допомогою бала-нсових рівнянь сумарних структурно-хімічних реакцій / Б.Ф. Белов, А. І. Троцан, І. Л. Бродецький та ін. // Свідоство про державну реєстрацію прав автора на твір. – ПА№54359 від 2.04.2014 р.
11. Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов / Юм-Розери В. ; пер. с англ. – М. : Из-во науч.-тех. литер. по чер. и цвет. металлургии. 1955. – 340 с.
12. Р. Кан. Физическое металловедение. Атомное строение металлов и сплавов / Р. Кан. ; пер. с англ. – М. : Изд-во «Мир», 1967. – Вып. 1. – 303 С.
13. Чичко А. Н. О факторах, определяющих взаимную растворимость компонентов в двойных системах. / А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич // Изв. Вузов, ЧМ, 1994. – №12. – С. 1–3.

Одержано 10.10.2018

**Белов Б.Ф., Троцан А.І., Карлікова Я.П., Рябчиков І.В., Паренчук І.В. Про механізм утворення і модифікування неметалевих включень під час ковшової обробки сталі сплавами силікобарію**

**Мета роботи.** Дослідження механізму утворення і модифікування неметалевих включень під час ковшової обробки сталі сплавами силікобарію.

**Методи дослідження.** Структурно-хімічний аналіз дуплекс-системи силикати-силициди барію за допомогою полігональних діаграм стану бінарної окисної BaO-SiO<sub>2</sub> і металеві Ва-Si систем, побудованих графоаналітичним методом у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів.

**Отримані результати.** На підставі структурно-хімічного аналізу визначено склад і структура силикатів і силицидів барію. Досліджено механізм розкислення, утворення і модифікування неметалевих включень під час ковшової обробки сталі сплавами силікобарію марки С70Ба30 на основі інтерметаліда Si<sub>12</sub>Ba. Встановлено, що при ковшовій обробці сталі сплавами силікобарію утворюються первинні склоподібні силикати барію, які присадками кальцієвмісних матеріалів (вапно, кальцій) переходять в модифіковані рідкорухомі фази евтектичного складу типу ранкінит, що утворюють глобулярні неметалеві включення в металі. Встановлено, що розкислювальна здатність лужноземельних металів визначається їх спорідненістю до кисню і не описується константами розкислення у зв'язку з відсутністю їх розчинності в залізозвуглецевих розплавах.

**Наукова новизна.** Результати отримані на основі теорії будови металургійних фаз в твердому і рідкому стані за моделлю гармонійних структур, що є парадигмою сучасного матеріалознавства сталі і сплавів.

**Практична цінність.** За допомогою стохастичного аналізу представлений послідовний ряд структурно-хімічних реакцій розкислення сплавами силікобарію, ферокальцію і модифікування неметалевих включень, що утворюються при взаємодії силікатів барію і оксидів кальцію з утворенням евтектичної фази типу ранкініт. За рівнянням матеріального балансу цих реакцій розраховані кількість присадних матеріалів (сплавів), що забезпечують заданий рівень розкислення, склад і кількість рідкорухомих в металевому розплаві і глобулярних неметалевих включень в металі.

**Ключові слова:** структурно-хімічний аналіз, стохастичний аналіз, первинні і модифіковані неметалеві включення.

**Belov B., Trotsan A., Karlikova Ia., Riabchikov I., Parenchuk I. On the mechanism of formation and modification of non-metallic inclusions during the ladle treatment of steel with silicobarium alloys**

**Purpose.** Investigation of the mechanism of formation and modification of non-metallic inclusions during ladle treatment of steel with silicobarium alloys.

**Research methods.** Structural and chemical analysis of the duplex system of barium silicates-silicides using polygonal diagrams of the state of binary oxide  $BaO-SiO_2$  and metallic Ba-Si systems, constructed by the graphoanalytical method in the whole range of concentrations of solid and liquid source components.

**Research results.** Based on the structural chemical analysis, the composition and structure of barium silicates and silicides were determined. The mechanism of deoxidation, formation and modification of non-metallic inclusions during the ladle treatment of steel with silicone alloys of C70Ba 30 type based on the intermetallic compound  $Si_{12}Ba$ , is investigated. It has been established that during the ladle treatment of steel with silicium-barium alloys, primary vitreous barium silicates are formed, which, by addition of calcium-containing materials (such as lime, calcium), transform into modified fluid-mobile phases of the rankinite type eutectic composition, forming globular nonmetallic inclusions in the metal. It has been established that the deoxidizing ability of alkaline-earth metals is determined by their sensitivity to oxygen and is not described by the deoxidation constants due to the absence of their solubility in iron-carbon melts.

**Scientific novelty.** The obtained results are based on the theory of the structure of metallurgical phases in the solid and liquid state according to the model of harmonic structures, which is the paradigm of modern materials science of steel and alloys.

**Practical value.** Using a stochastic analysis, a sequential series of structural and chemical reactions of deoxidation by silicium-barium alloys, ferrocalcium and modification of the resulting nonmetallic inclusions due the interaction of barium silicates and calcium oxides with the formation of a rankinite eutectic phase is presented. From the material balance equation of these reactions, the amount of filler materials (alloys) that provide a given level of deoxidation, the composition and amount of liquid-mobile in a metal melt and globular non-metallic inclusions in a metal are calculated.

**Key words:** structural chemical analysis, stochastic analysis, primary and modified non-metallic inclusions.

---