

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

На правах рукописи

ТЮРИН Александр Георгиевич

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОГО
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ СПЛАВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
КАЛЬЦИЙ И БАРИЙ

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук

Челябинск, 1979

711111

Работа выполнена в Челябинском политехническом институте им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - доцент, кандидат технических наук Михайлов Г.Г.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук Топорищев Г.А.,
доцент, кандидат технических наук Рошин В.Е.


Ведущее предприятие - Златоустовский металлургический завод.

Защита состоится "___" _____ 1979 года на заседании специализированного Совета К 059.13.03 по присуждению ученой степени кандидата технических наук в Челябинском политехническом институте им. Ленинского комсомола (454044, г. Челябинск, 44, пр. Ленина, 76).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "___" _____ 1979г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО СОВЕТА
доцент, кандидат технических наук

 (Токовой О.К.)

Актуальность работы. Проблема снижения вредного влияния неметаллических включений является одной из наиболее сложных и актуальных в современной металлургии. Наиболее сильное отрицательное действие на технологические и служебные свойства практически всех марок сталей оказывают оксидные включения, возникающие в жидком металле в процессе раскисления и обуславливающие дефекты металлургического происхождения.

В теории и практике металлургических процессов ведутся поиски путей управления составом и количеством неметаллических включений в стали. С этой целью используют различные последовательности ввода в металл традиционных раскислителей, применяют комплексные сплавы с редкоземельными и щелочно-земельными элементами и т.д.

Целый класс углеродистых и низколегированных конструкционных сталей специально раскисляют сплавами кальция в целях улучшения их механической обрабатываемости. Решением Всесоюзного семинара ЦИ КПСС по экономии металлов (5-7 УІ 1977г., г. Челябинск) отмечено большое народнохозяйственное значение широкого внедрения в промышленность таких кальцийсодержащих сталей. В последние годы предпринимаются попытки раскислять металл сплавами бария. Для рациональной организации процессов раскисления и легирования стали лигатурами с кальцием и барием необходимы дальнейшие технологические разработки и научные исследования по термодинамике и кинетике процессов, протекающих в жидком металле.

Цель работы. Проведение термодинамического анализа процессов индивидуального и комплексного раскисления стали кальцием и барием и сплавами: силикокальцием, алмаокальцием, силикобарием и алмаобарием, - с целью установления эффективности их работы в реальных процессах и определения соотношений раскислителей в лигатурах для различных режимов раскисления.

Научная новизна. I. Установлен вид поверхностей растворимости кислорода в металлических расплавах (ПРКМ) систем $Fe-Ca-O$, $Fe-Ca-C-O$, $Fe-Ba-O$, $Fe-Ba-C-O$, $Fe-Ca-Si-O$, $Fe-Ca-Si-C-O$, $Fe-Ca-Al-O$, $Fe-Ca-Al-C-O$, $Fe-Ba-Si-O$, $Fe-Ba-Al-O$, $Fe-Ba-Si-C-O$, $Fe-Ba-Al-C-O$.

2. Определены термодинамические характеристики для реакций образования $(BaO)_T$, $(BaO)_{ж}$, $(2CaO \cdot SiO_2)_T$, $(3CaO \cdot SiO_2)_T$, $(CaO \cdot Al_2O_3)_T$, $(CaO \cdot 2Al_2O_3)_T$, $(CaO \cdot 6Al_2O_3)_T$, $(BaO \cdot SiO_2)_T$, $(2BaO \cdot SiO_2)_T$, $(3BaO \cdot Al_2O_3)_T$, $(BaO \cdot Al_2O_3)_T$, $(BaO \cdot 6Al_2O_3)_T$ из компонентов металлического расплава на основе железа.

3. Оценена взаимная растворимость алюминатов железа, кальция и бария.

4. Установлена взаимосвязь между состоянием исходного металла, режимом процесса раскисления, задаваемым ПРКМ системы, составом раскисляющей лигатуры и типом неметаллических включений, наблюдаемых в реальном металле.

Практическая ценность работы. С единых позиций обобщены и систематизированы термодинамические данные для реакций раскисления стали кальцием, барием, кремнием, алюминием и углеродом; полученная информация позволит координировать и направлять технологические разработки в области производства и применения лигатур со щелочноземельными элементами.

Реализация. Результаты работы использованы в разработках Челябинского научно-исследовательского института металлургии по производству и применению сплавов щелочноземельных элементов. Рекомендации работы учтены при совершенствовании технологии раскисления сталей на Златоустовском металлургическом заводе. Некоторые результаты работы использованы в учебном процессе при анализе проблемы раскисления стали.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на II-ой (Челябинск, 1975г.) и III-ей (Златоуст, 1976г.) областных научно-технических конференциях молодых специалистов и ученых предприятий и организаций черной металлургии: Всесоюзном семинаре по применению результатов физико-химических исследований для разработки металлургических технологий

(Челябинск, 1975г.); Координационном Собрании по проблеме ферросплавного производства (Челябинск, 1976г.); Научно-технических советах ЗМЗ (Златоуст, 1976г.), ИМЗ (Ижевск, 1977г.); III-ей Всесоюзной научной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1977г.); УШ-ой Всесоюзной конференции по физико-химическим основам производства стали (Москва, 1978г.); III-ей Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1978г.); Научных семинарах Челябинского НИИМа (Челябинск, 1976-1979гг.); XXIX, XXX, XXXI и XXXII научно-технических конференциях Челябинского политехнического института (Челябинск, 1976-1979гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 статей и тезисов докладов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов; работа содержит 127 страниц машинописного текста, 86 рисунков, 52 таблицы, 2 приложения, список литературы, включающей 166 наименований.

1. Состояние вопроса и задачи исследования

Анализ литературных данных, проведенный в главе I, позволяет сделать следующие выводы:

1. Данные по раскислительной способности кальция в жидком железе очень противоречивы.
2. Раскислительная способность бария в чистом железе и в сложных сплавах с железом практически не изучена.
3. Отсутствует систематизация в исследованиях по раскислению стали сплавами с кальцием и с барием.
4. Морфология неметаллических включений, образующихся в стали при раскислении сплавами с барием, изучена крайне недостаточно.
5. Не разработаны методы определения оптимальных составов лигатур с кальцием и барием.
6. Сформулированы общие принципы термодинамической теории раскисления - метод диаграмм состояний.

В соответствии с вышеизложенным в работе представлялось целесообразным рассмотреть следующие вопросы:

1. Определять раскислительную способность кальция и бария в жидком железе при температурах сталеварения.

2. Провести комплексный термодинамический анализ процессов раскисления стали кальцием, барием и сплавами: силико-кальцием, алюмокальцием, силикобарием и алюмобарием.

3. Установить взаимосвязь между состоянием (окисленностью) металла перед раскислением, формой и составом образующихся неметаллических включений и соотношениями компонентов в раскисляющих лигатурах, содержащих кальций и барий.

2. Определение раскислительной способности кальция и бария в жидком железе

Раскислительная способность щелочноземельных элементов в жидком железе исследовалась методом распределения элементов между металлическим и шлаковым расплавами. Металл представлял собой сплав железа с кремнием и алюминием, содержащий ощутимые количества кальция и бария. Экспериментально анализировалось равновесие химической реакции



где *Me* - Ca или Ba. Плавки проводили в печи Таммана в атмосфере аргона при трех температурах: 1550, 1600 и 1650°C. Минимальное время изотермической выдержки расплавов, в течение которого достигалась равновесие в системах, устанавливалось на основе предварительных плавов и составляло 50-60 мин.

Результаты обработки опытных данных для реакции (I) следующие:

$$\text{для кальция} - \lg K = - \frac{2450}{T} + 1,40 \quad ; \quad (2)$$

$$\text{для бария} - \lg K = - \frac{2008}{T} + 0,171 \quad . \quad (3)$$

Погрешность определения логарифма константы равновесия для доверительной вероятности 95% составляет для кальция

$\pm 0,23$, а для бария - $\pm 0,25$. Термодинамические характеристики реакций образования жидких и твердых CaO и BaO из компонентов металлического расплава, рассчитанные с учетом выражений (2) и (3), представлены в таблице I.

3. Термодинамика процессов раскисления стали кальцием, барием и комплексными сплавами, содержащими кальций и барий

Чтобы установить все возможные фазовые равновесия в многокомпонентных системах при раскислении, необходимо рассмотреть диаграмму состояний соответствующей системы, содержащую в качестве компонентов все элементы, включая кислород. При этом реакции образования неметаллических включений в металле будут протекать лишь в том случае, если состав изучаемой термодинамической системы определен в пространстве, ограниченном с одной стороны поверхностью растворимости кислорода в металле (ПРКМ), на которой определены составы жидкого металла, равновесного с оксидными фазами - продуктами раскисления, а с другой стороны - сопряженными оксидными диаграммами состояний. Вне этих границ на диаграмме состояний системы $\text{Fe}-R_1-R_2-\dots-R_n-\text{O}$ существует либо только однородный металлический расплав, либо только оксидные фазы.

Фазовый и химический составы продуктов раскисления жидкого железа кальцием, барием и сплавами щелочноземельных элементов с кремнием и алюминием определяются на диаграммах состояний, опирающихся на окислы FeO , CaO , BaO , Al_2O_3 и SiO_2 . В соответствии со строением этих оксидных диаграмм процесс раскисления железа при температурах 1550 - 1700°C может быть описан системой независимых химических реакций (I-2I) (таблица I). В обычных условиях раскисления стали растворимостью углерода в конденсированных оксидах, возможностью образования карбидных и оксикарбидных фаз можно пренебречь. В этом случае раскисляющее действие углерода и других элементов - раскислителей альтернативно. Взаимодействие углерода с кислородом в металлических расплавах описывается уравнениями химических реакций (22) и (23). Выражения для температурных зависимостей

Таблица I

Химические реакции, протекающие в жидком металле при раскислении стали сплавами, содержащими кальций и барий

№ п/п	Химическая реакция	$lg K = \frac{A}{T} + B$	
		A	B
1	2	3	4
I	$(FeO)_{жс} = [Fe] + [O]$	- 6320	2,734
2	$(FeO)_{т.р.} = [Fe] + [O]$	- 8069	3,796
3	$(CaO)_{жс} = [Ca] + [O]$	-21886	7,40
4	$(CaO)_{т.р.} = [Ca] + [O]$	-24509	8,32
5	$(BaO)_{жс} = [Ba] + [O]$	-17442	6,18
6	$(BaO)_T = [Ba] + [O]$	-20448	7,55
7	$(Al_2O_3)_{жс} = 2[Al] + 3[O]$	-58317	18,02
8	$(Al_2O_3)_T = 2[Al] + 3[O]$	-64000	20,48
9	$(SiO_2)_{жс} = [Si] + 2[O]$	-30226	11,56
10	$(SiO_2)_T = [Si] + 2[O]$	-31100	12,0
11	$(FeO \cdot Al_2O_3)_T = [Fe] + 2[Al] + 4[O]$	-78027	26,214
12	$(CaO \cdot Al_2O_3)_T = [Ca] + 2[Al] + 4[O]$	-84125	25,64
13	$(CaO \cdot 2Al_2O_3)_T = [Ca] + 4[Al] + 7[O]$	-146502	45,10
14	$(CaO \cdot 6Al_2O_3)_T = [Ca] + 12[Al] + 19[O]$	-404041	127,66
15	$(2CaO \cdot SiO_2)_T = 2[Ca] + [Si] + 4[O]$	-76499	25,728
16	$(3CaO \cdot SiO_2)_T = 3[Ca] + [Si] + 5[O]$	-100644	33,842
17	$(3BaO \cdot Al_2O_3)_T = 3[Ba] + 2[Al] + 6[O]$	-115291	35,52
18	$(BaO \cdot Al_2O_3)_T = [Ba] + 2[Al] + 4[O]$	-82713	25,09
19	$(BaO \cdot 6Al_2O_3)_T = [Ba] + 12[Al] + 19[O]$	-390394	120,354
20	$(BaO \cdot SiO_2)_T = [Ba] + [Si] + 3[O]$	-50584	17,655

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
21	$(2BaO \cdot 3SiO_2)_T = 2[Ba] + [Si] + 4[O]$	-73962	25,98
22	$\{CO\} = [C] + [O]$	-1168	-2,07
23	$\{CO_2\} = [C] + 2[O]$	-9616	2,51

констант равновесия реакций (1), (2), (7-10), (22) и (23), проводимые в таблице I, заимствованы из справочной литературы; (3-6) получены при обработке собственных экспериментальных данных, а (11-21) рассчитаны автором с использованием диаграмм состояния двойных оксидных систем.

Результаты расчетов изотермических сечений ЦРКМ систем $Fe-Ca-Si-O$, $Fe-Ca-Al-O$, $Fe-Ba-Si-O$, $Fe-Ba-Al-O$ при $1600^\circ C$ представлены на рис. I и 2. Контрастными линиями на диаграммах заданы концентрационные области жидкого металла, равновесного с одной из оксидных фаз, продуктов раскисления стали, природа которых указана в круглых скобках. Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения. Эти диаграммы определяют характер фазовых равновесий, реализующихся в жидком железе в процессе раскисления силикокальцием, аллюмокальцием, силикобарием и аллюмобарием, в зависимости от состава металлического расплава; условия индивидуального и комплексного раскисляющего действия компонентов лигатур.

Углерод, присутствующий в сталях, при постоянных внешних параметрах системы (давлении и температуре) задает величину P_{O_2} над исходным металлом и в этом смысле влияет на природу неметаллических включений: смещает фазовые равновесия в металле в сторону более трудновосстановимых оксидных образований (рис. 3). Область металлических расплавов, равновесных с газовой фазой ($CO - CO_2$), - это область кипящей стали, а остальные области на ЦРКМ системы - области спокойного металла, равновесного с соответствующей конденсированной оксидной

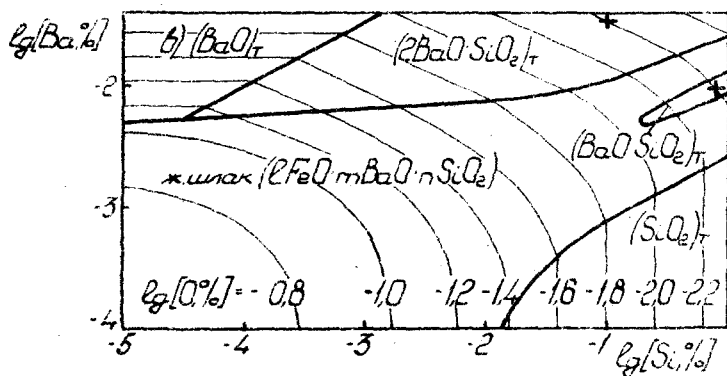
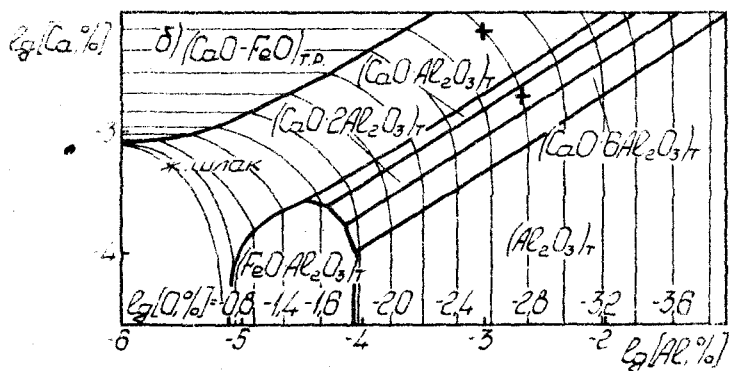
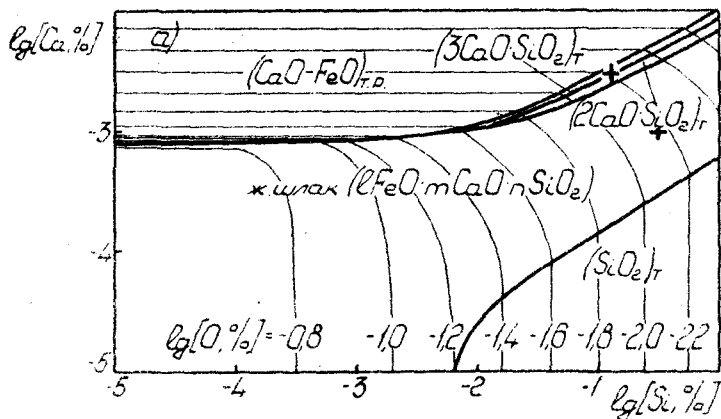


Рис. 1. ПРКМ систем Fe-Ca-Si-O (а), Fe-Ca-Al-O (б), Fe-Ba-Si-O (в), при 1600°C.

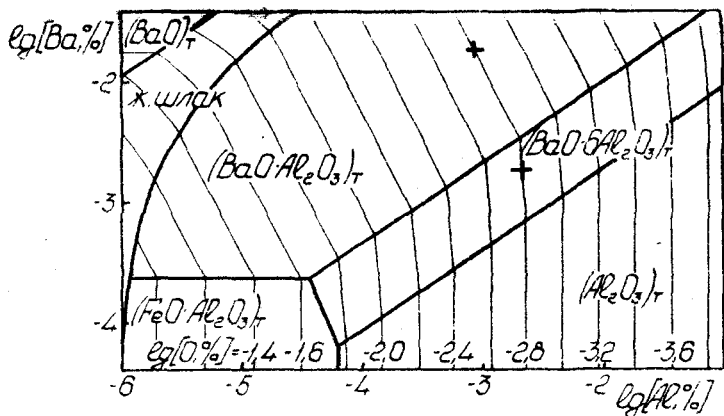


Рис 2 ПРКМ системы Fe-Ba-Al-O при 1600°C.

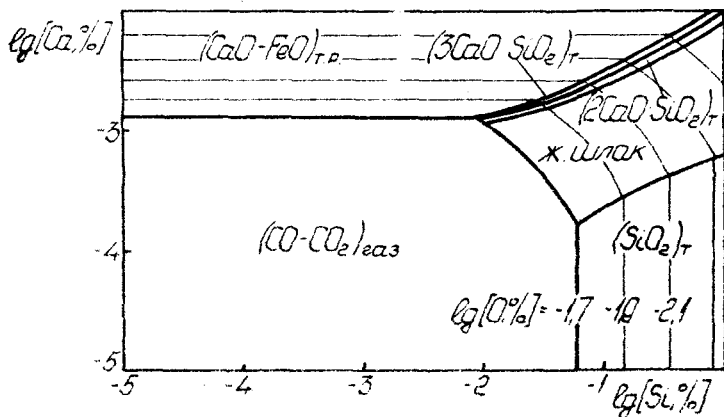
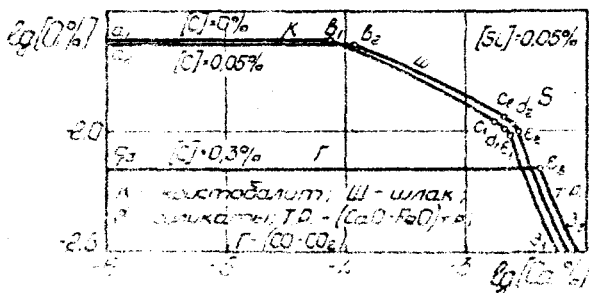


Рис 3 ПРКМ системы Fe-Ca-Si-C-O при 1600°C, $p = 1 \text{ атм}$ и $[C] = 0.1\%$.



... ..

фазой. Кроме того, за счет взаимного влияния компонентов расплава (рис.4) углерод может несколько усиливать или ослаблять раскисляющее действие других элементов, сам при этом не работая как раскислитель.

4. Определение соотношений раскислителей в лигатурах для различных режимов раскисления

Данные о строении поверхности растворимости кислорода и составах равновесных оксидных фаз были положены в основу расчетов, позволяющих установить взаимосвязь между составом исходного металла, типом фазового равновесия на ПРКМ системы и составом раскисляющей лигатуры. В термодинамическом плане задача решалась методом материального баланса по элементам, компонентам металлического расплава. Задавались исходной окисленностью железа и типом фазового равновесия в расплаве, т.е. равновесными составами металлической и оксидной фаз. Составы равновесных металлических расплавов отмечены крестиками на ПРКМ систем (рис.1). Результаты расчетов составов лигатур приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что состав и расход лигатур существенно зависят от режима процесса раскисления и от исходной окисленности металла. Поэтому при разработке оптимального режима раскисления необходимо регламентировать не только состав и величину присадки раскислителя, но и исходную окисленность стали.

Результаты балансовых расчетов составов лигатур, качественно правильно отражая наблюдаемые на практике явления, в количественном плане нуждаются в корректировке путем введения соответствующих расходных коэффициентов. Последнее связано с тем, что в расчетах не учтены потери раскислителей от взаимодействия с окислительной газовой атмосферой, шлаком, футеровкой печи и ковша, потери от вторичного окисления металла, испарения и улета элементов. Тем не менее, данные таблицы 2 являются хорошей основой при выборе составов лигатур с кальцием и при организации дополнительных технологических экспериментов с целью уточнения состава и расхода комплексных сплавов.

Таблица 2

Соотношения компонентов алюмокальциевых сплавов для различных режимов раскисления железа

[C], % в исходном металле	Режим процесса раскисления						Расход сплава, кг/т
	а) индекс алюмината кальция			б) кристаллические алюминаты кальция			
	Ca, %	Al, %	Ca / Al	Ca, %	Al, %	Ca / Al	
0,21	50,14	43,86	1,28	27,37	72,63	0,38	2,60
0,15	56,39	43,61	1,29	27,49	72,51	0,38	2,00
0,10	56,63	43,17	1,31	27,69	72,31	0,38	1,35
0,05	58,07	41,93	1,38	28,28	71,72	0,39	0,70
0,03	59,63	40,37	1,47	29,05	70,95	0,41	0,40
0,01	65,96	34,04	1,91	32,49	67,51	0,48	0,15

Состав равновесных фаз:

а) металл: $[C] = 0,00158\%$; $[Ca] = 0,0063\%$; $[Al] = 0,0012\%$
шлак: $(FeO) = 0,87\%$; $(CaO) = 47,60\%$; $(Mg_2O_3) = 51,523\%$

б) металл: $[C] = 0,00158\%$; $[Ca] = 0,0019\%$; $[Al] = 0,0023\%$
 $(CaO \cdot 2Mg_2O_3) \uparrow$: $(CaO) = 21,57\%$; $(Mg_2O_3) = 78,43\%$

5. Экспериментальное исследование продуктов раскисления железа сплавами, содержащими кальций и барий

С целью изучения неметаллических включений, образующихся в жидком железе при раскислении сплавами с кальцием и барием, и установления соответствия между режимом процесса раскисления, задаваемым строением ПРМ системы (таблица 2), и типом оксидных включений, наблюдаемых в реальном металле, в работе были проведены серии экспериментов по раскислению металлического расплава силикокальцием, алюмокальцием, силикобарием и алюмобарием различных составов (таблица 3). Плавки проводили в печи Таммана в атмосфере аргона. Металлической литейкой служило реактивное железо марки "ХЧ", содержащее в расплаве при 1600°C в среднем 0,2 - 0,1% кислорода. Литейную, завернутую в железную фольгу, погружали на дно тигля с расплавом. По ходу плавки из печи кварцевой трубкой отбирали пробы металла. Из образцов по осевой продольной плоскости изготавливали шлифы, которые подвергали металлографическому, петрографическому и микрорентгеноспектральному анализу. Кроме того, конечный металл анализировали на остаточные содержания раскислителей. Результаты спектрального анализа металла представлены в таблице 4.

Результаты анализа оксидных включений представлены в таблице 5. Для сплавов с кальцием наблюдается хорошее соответствие между режимом процесса раскисления, определяемого по результатам термодинамического расчета (таблица 2), и составом основной массы включений, присутствующих в реальном металле. Наличие сосуществования в металле определенного состава нескольких оксидных фаз может быть объяснено кинетическими факторами процесса раскисления. Вследствие игнорирования распределения раскислителей в объеме металла добиться равномерности, а раскислители распределятся в железе в равных количествах, а микрообъемах расплава создаются условия для выделений не только одного различного состава. Результаты как количественной фазы на микрошлифах стали (табл. 5) раскисления.

Таблица 3

Условия раскисления жидкого железа

№ серии плавов	Тип раскислителя	Состав лигатуры, %	Расход лигатуры, кг/т
1	Силивокальций	Ca = 20; Si = 80	4,0
2	Силивокальций	Ca = 32; Si = 68	3,0
3	Алюмокальций	Ca = 30; Al = 70	1,5
4	Алюмокальций	Ca = 50; Al = 50	1,6
5	Силивобарий	Ba = 35; Si = 65	6,0
6	Алюмобарий	Ba = 50; Al = 50	3,0

Таблица 4

Остаточные содержания раскислителей в металле

№ серии плавов	Ca, %	Ba, %	Si, %	Al, %
1	~0,001	-	0,17	-
2	0,002	-	0,13	-
3	0,005	-	-	0,01
4	0,007	-	-	0,005
5	-	x	0,20	-
6	-	x	-	0,01

х) Спектральным методом бария в металлической матрице не обнаружено

03 992 77

они в первоначальном или несколько деформированном виде сохраняются и в конечном металле.

Из результатов расчета поверхностей растворимости кислорода в металлических расплавах систем $Fe-Ba-Si-O$ (рис.1,в) и $Fe-Ba-Al-O$ (рис.2) следует, что барий может активно участвовать в процессе раскисления, т.е. входить в ощутимых количествах в продукты раскисления, если его растворимость в металле составляет величину, большую чем $10^{-3}\%$. Спектральным анализом бария в металле серий плавов № 5 и 6 не обнаружено. Значит его содержание в железе ниже чувствительности метода, т.е. не превышает $10^{-3}\%$. По данным французских исследователей общее содержание бария в жидкой стали составляет величину порядка $10^{-4}\%$. В этом случае раскисление железа силикобарием и аллюмбарием практически идентично раскислению одними кремнием или алюминием (таблица 5). Как показали петрографический и микрорентгено-спектральный анализы включений, лишь в единичных включениях аллюминатного типа есть следы бария. Поэтому использование этих лигатур с барием только для целей глубокого раскисления стали нецелесообразно.

Таблица 5

Состав оксидных включений в железе, раскисленном сплавами с кальцием и барием

№ серии плавов	Состав включений по данным эксперимента		Режим процесса раскисления по данным термодинамического расчета
	Типы включений	Состав основной массы включений	
1	2	3	4
I	Шлаковые глобулы $2FeO \cdot mCaO \cdot nSiO_2$, насыщенные кремнеземом, с высоким и низким содержанием FeO ; кремнезем	Кремнезем	Жидкий шлак, насыщенный кремнеземом

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
2	Жидкие силикаты кальция переменного состава, силикаты железа, кремнезем	Жидкие силикаты кальция	Жидкие силикаты кальция
3	Кристаллические алюминаты кальция, корунд, герцинит, железосиликатные глобулы	Кристаллические алюминаты кальция + корунд	Кристаллические алюминаты кальция
4	Жидкие и кристаллические алюминаты кальция, герцинит, железосиликатные шлаки	Жидкие и кристаллические алюминаты кальция	Жидкие алюминаты кальция
5	Жидкие силикаты железа, кремнезем	Кремнезем	Жидкие силикаты бария
6	Корунд, генсалиминат бария, герцинит, железосиликатные шлаки	Корунд	Кристаллические алюминаты бария

В ы в о д ы

1. Экспериментально изучено распределение кальция и бария между металлическим и оксидным расплавами при температурах 1550-1650°C.

2. Определены температурные зависимости констант равновесия для реакций образования жидких и твердых простых окислов, алминатов и силикатов щелочноземельных элементов из компонентов металлического расплава на основе железа.

3. Выполнен термодинамический анализ реакций раскисления железа кальцием. Показано, что в равновесии с металлическими расплавами системы $Fe-Ca-O$ при температурах 1550-1700°C могут сосуществовать либо жидкий шлак $\ell FeO \cdot mCaO$, либо твердый раствор окислов ($CaO-FeO$).

4. Установлены координаты поверхности растворимости кислорода в железе, раскисленном кальцием и кремнием. В зависимости от состава жидкого металла в равновесии с ним могут сосуществовать жидкие шлаки $\ell FeO \cdot mCaO \cdot nSiO_2$ переменного состава, твердые растворы ($CaO-FeO$), кристаллические силикаты кальция ($2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$) и кремнезем.

5. Установлены координаты поверхности растворимости кислорода в металлических расплавах (ПРКМ) системы $Fe-Ca-Al-O$ при 1550-1700°C. Определены концентрационные области, в которых жидкое железо находится в равновесии с жидким шлаком $\ell FeO \cdot mCaO \cdot nAl_2O_3$, твердым раствором окислов ($CaO-FeO$), алминатами кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$), герцинитом ($FeO \cdot Al_2O_3$) и корундом.

6. Установлена структура поверхностей растворимости кислорода в металлических расплавах систем $Fe-Ba-O$, $Fe-Ba-Si-O$ и $Fe-Ba-Al-O$. Экспериментально показано, что растворимость бария в жидком железе очень мала ($> 10^{-3}\%$), поэтому он практически не оказывает раскисляющего действия на сталь.

7. Оценено влияние углерода на форму поверхностей растворимости кислорода в металлических расплавах, содержащих щелочноземельные элементы. Обеспечивая исходную окисленность стали, углерод таким образом приводит к смещению фазовых равновесий металла с конденсированными окислами в сторону более трудновосстановимых образований. Кроме того, влияя на активности компонентов жидкой стали, он может несколько усиливать или ослаблять раскисляющее действие других элементов, сам при этом непосредственно не работая как раскислитель.

8. Установлена взаимосвязь между составом исходного металла, типом фазового равновесия на ПРКМ системы и составом раскисляющей лигатуры. Рассчитаны предполагаемые составы сплавов с кальцием и с барием для различных режимов раскисления.

9. Установлено, что при осуществлении процесса раскисления стали в основном на оксидную фазу определенного состава, состав раскисляющей лигатуры зависит от исходной окисленности металла и тем существенней, чем больше разница в раскислительных способностях компонентов лигатуры. Поэтому при разработке рациональных режимов раскисления и составов комплексных раскислителей необходимо учитывать и регламентировать состав исходного металла.

10. Экспериментально изучены неметаллические включения, образующиеся в жидком железе при раскислении силикокальцием, алюмокальцием, силикобарием и алюмобарием разных составов. Установлено соответствие между режимом процесса раскисления, задаваемым строением ПРКМ системы, и типами неметаллических включений, наблюдаемых в реальном металле.

11. Экспериментально оценена взаимная растворимость в твердом состоянии герцинита ($FeO \cdot Al_2O_3$) с алуминатами кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$) и бария ($BaO \cdot Al_2O_3$, $BaO \cdot 6Al_2O_3$) при температуре $\sim 1550^\circ C$.

Основное содержание диссертации опубликовано
в работах:

1. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г., Данилин В.В., Зайко В.П. К термодинамике раскисления стали кальцием и алюминием - Сб. трудов ЧПИ "Вопросы производства и обработки стали", № 177, Челябинск, 1976, с.14-18.

2. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г. К вопросу раскисления стали алюмокальциевыми сплавами. - Тезисы докладов III-ей областной научно-технической конференции молодых специалистов и ученых предприятий и организаций черной металлургии, Златоуст, ЗМЗ, 1976.

3. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г., Вильгельм Е.М., Мизин В.Г., Дубровин А.С. Термодинамический анализ эффективности использования раскисляющих компонентов в лигатурах, - Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали, Челябинск, ЧПИ, 1977.

4. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г., Вильгельм Е.М., Мизин В.Г., Дубровин А.С. К расчету раскислительной способности лигатур, содержащих кальций и барий. - Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали, Челябинск, ЧПИ, 1977.

5. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г., Мизин В.Г., Дубровин А.С. Термодинамика реакций раскисления железа сплавами бария, содержащими кремний и алюминий. - Тезисы докладов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали, Москва, Институт металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, 1978.

6. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г., Вильгельм Е.М. - К расчету поверхности растворимости кислорода в железе, раскисленном силикокальцием. - Сб. трудов ЧПИ "Вопросы производства и обработки стали", № 202, Челябинск, 1978, с.3-7.

7. Тюрин А.Г., Михайлов Г.Г. Исследование раскислительной способности бария в жидком железе. - Сб.трудов ЧИИ "Вопросы производства и обработки стали", № 202, Челябинск, 1978, с.18-24.

8. Тюрин А.Г., Михайлов Г.Г. Строение поверхности растворимости кислорода в железе, раскисленном барием и алюминием. - Сб.трудов ЧИИ "Вопросы производства и обработки стали", № 202, Челябинск, 1978, с.13-18.

9. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г. Термодинамический анализ реакций раскисления железа барием, кремнием и углеродом. - Сб.трудов ЧИИ "Вопросы производства и обработки стали", № 202, Челябинск, 1978, с.7-12.

10. Михайлов Г.Г., Тюрин А.Г. Раскислительная способность кальция и алюминия в жидкой стали. - "Известия АН СССР. Металлы", № 5, 1978, с.16-21.

Тюрин