

# 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–SiO<sub>2</sub> [3], FeO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], FeO–MgO–SrO [8], FeO–SrO–SiO<sub>2</sub> [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  $\text{SrO-BaO}$  и  $\text{FeO-SrO-BaO}$ , использовалась теория регулярных ионных растворов с энергетическим параметром  $Q_{12} = +3150$  Дж/моль.

Диаграмма состояния системы  $\text{FeO-SrO}$  (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. %  $\text{SrO}$  и 1060 °C (см. рис. 1).

Экспериментальных сведений о виде фазовой диаграммы системы  $\text{FeO-BaO}$ , 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	$Q_{1123} = -139\,162$	$Q_{1223} = -90\,793$	$Q_{1233} = -101\,819$

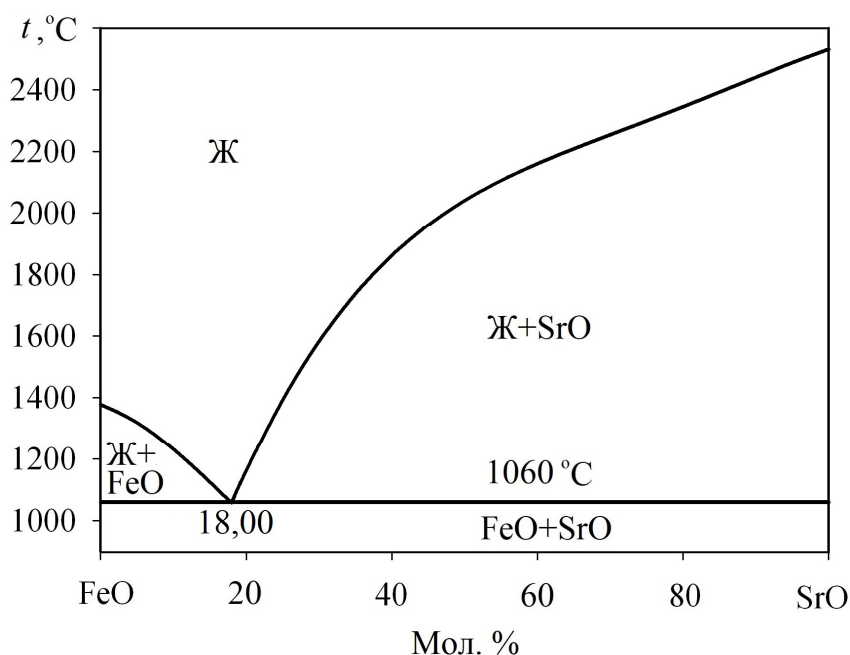


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{FeO-SrO}$ : результаты моделирования [8]

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

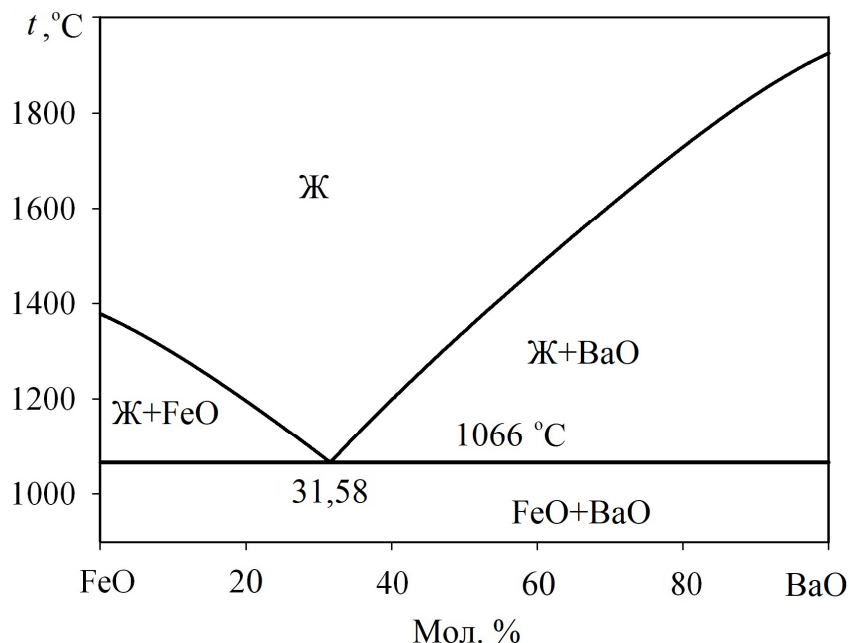


Рис. 2. Диаграмма состояния системы FeO–BaO: результаты моделирования

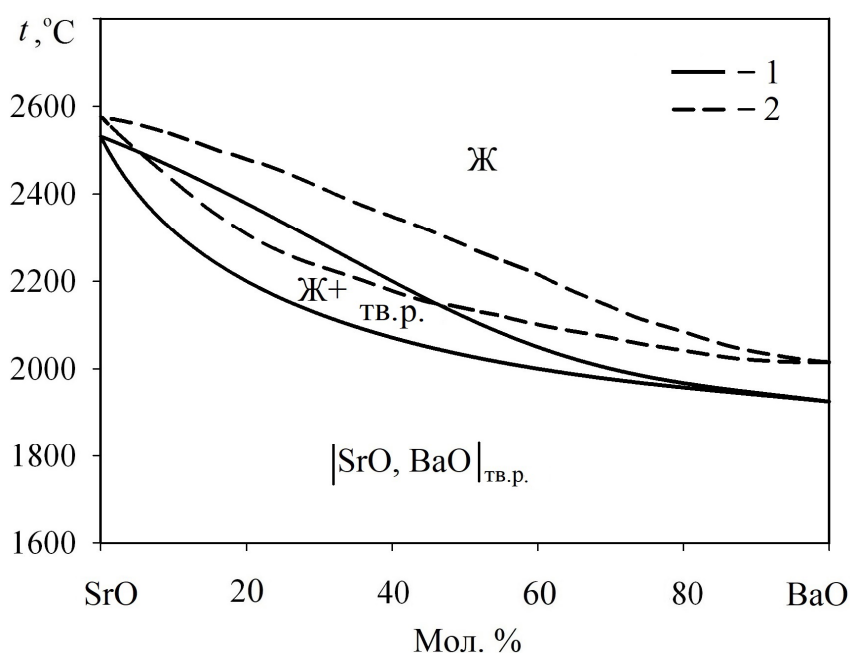


Рис. 3. Диаграмма состояния системы SrO–BaO:  
1 – результаты моделирования; 2 – расчетные данные R. Zhang et al. [18]