

УДК 669.017.3 + 661.865.4 + 544.015.3 + 544.015.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАНТАНА С КОМПОНЕНТАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА*

*Михайлов Г.Г.¹, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии
Макровец Л.А.¹, инженер кафедры физической химии (tchla@mail.ru)
Смирнов Л.А.², академик РАН, д.т.н., главный научный сотрудник*

¹ Южно-Уральский государственный университет
(458080, Россия, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76)
² Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101а)

Аннотация. На основании выполненного термодинамического анализа оксидных двойных и тройных систем, имеющих в качестве компонента оксид La_2O_3 , сформирована база энергетических параметров теории субрегулярных растворов оксидных расплавов, сопряженных с областью существования металлических расплавов. Установлены температурные зависимости констант равновесия для гетерогенных реакций раскисления стали. Построены поверхности растворимости компонентов в кислородсодержащей стали (ПРKM) для систем Fe-Al-La-O-C , Fe-Ca-La-O-C , Fe-Mg-La-O-C , Fe-Si-La-O-C , Fe-Cr-La-O-C . Построены диаграммы комплексного раскисления стали сплавами и смесевыми модификаторами, содержащими активные и легирующие элементы: Ca, Mg, Si, Al, Cr, La. Анализ выполнен для хорошо раскисленного и обессеренного металла. При обычной схеме раскисления, в результате которой РЗМ вводятся после введения в металл кальция, кремния и алюминия, образовавшиеся включения, представляющие собой конгломерат алюминатов кальция и магния, служат подложкой для выделения мелких фракций, активно взаимодействуют с жидкой составляющей включений, растворяются в ней и поэтому оксид La_2O_3 в виде самостоятельной фазы в металлических включениях отсутствует.

Ключевые слова: диаграмма состояний, фазовые равновесия, лантан, термодинамика, раскисление.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-12-877-884

Лантан относится к редкоземельным металлам (РЗМ). Сплавы с различным содержанием редкоземельных элементов все чаще используются на конечной стадии рафинирования стали [1, 2]. РЗМ, вводимые в хорошо раскисленный и обессеренный металл, эффективно измельчают первичную структуру литого металла, снижают концентрацию кислорода, азота, серы и даже цветных металлов в металлической матрице и хорошо очищают межзеренную границу. Неметаллические включения, содержащие оксиды и сульфиды РЗМ, введенных в хорошо раскисленный металл, как правило, имеют размеры порядка несколько микрон. Влияние РЗМ на структуру литого металла приводит к повышению технологической пластичности, ударной вязкости, прочности, коррозионной стойкости [3, 4].

Так как для целей модифицирования стали редкоземельные металлы получают из комплексных руд, то многочисленные предложения рафинирующих сплавов с РЗМ являются комплексными, т.е. содержат La, Ce, Nd, Pr [5, 6]. Дополнительно в состав комплексных сплавов для модифицирования также входят Si, Al, Ca, Ba, Y, Zr.

В литературе приводится значительное количество различных по составам сплавов с РЗМ и ЦЗМ, но

влияние каждого отдельного компонента этих сплавов в силу экспериментальных трудностей пока не установлено. В какой-то степени эту проблему можно решить при проведении термодинамического анализа реакций взаимодействия редкоземельных металлов с кислородом в присутствии других компонентов жидкой стали. При проведении такого анализа прежде всего необходимо установить на диаграммах состояний исследуемых систем строение оксидных фаз, сопряженных с областью существования жидкого металла. При определении активностей оксидных компонентов использовался вариант теории субрегулярных растворов, в котором учитывалась квадратичная зависимость координативного числа катионов от состава [7]. Были проанализированы и построены на основании экспериментальных данных диаграммы состояния $\text{FeO-La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$. По этим системам в литературе имеются в ряде случаев неоднозначные сведения [8 – 12]. Для более сложных тройных оксидных систем высокотемпературных диаграмм состояний не имеется. С использованием ограниченных сведений по температурам и теплотам плавления определенных оксидов, возможным соединениям удалось впервые построить диаграммы состояния для систем $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$,

* Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

$\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ [13].

При выполнении термодинамических расчетов была сформирована база данных по константам равновесия для реакций раскисления (табл. 1).

Для проведения расчетов раскислительной способности необходимо знать также энергетические параметры теории субрегулярных растворов. Значения параметров подобраны при моделировании оксидных систем, сопряженных с жидким металлом, и приведены в табл. 2. Параметры взаимодействия, необходимые для вычисления коэффициентов активностей компонентов, растворенных в жидкой стали, приведены в табл. 3.

Подробно использование параметров теории и методика проведения расчетов описаны в монографии [7].

Результаты термодинамических расчетов представлены в виде проекции поверхности растворимости компонентов (ПРKM) в жидком металлическом многокомпонентном расплаве, содержащем кислород, на плоскость концентраций.

При построении ПРKM контрастными линиями обозначены составы металла, равновесного с двумя оксидными фазами. На рис. 1 представлена поверхность растворимости лантана и алюминия в кислородсодержащем металле. По сути это диаграмма раскислительной способности алюминия и лантана после их введения в жидкий металлический расплав. На линии fn (рис. 1) заданы составы металла, равновесного одновременно с корундом и соединением $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, на линии fe – с корундом

Т а б л и ц а 1

Зависимости констант равновесия от температуры [14, 15]

Table 1. Dependence of equilibrium constants on the temperature [14, 15]

Реакция	$\lg K$
$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-6320/T + 4,734$
$(\text{La}_2\text{O}_3) = 2 [\text{La}] + 3 [\text{O}]$	$-58\,115/T + 12,57$
$(\text{MgO}) = [\text{Mg}] + [\text{O}]$	$-22\,457/T + 6,54$
$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$-31\,480/T + 12,55$
$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	$-58\,320/T + 18,02$
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2 [\text{Cr}] + 3 [\text{O}]$	$-33\,460/T + 14,85$
$(\text{CrO}) = [\text{Cr}] + [\text{O}]$	$-8203/T + 4,51$
$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2 [\text{O}]$	$-30\,225/T + 11,56$
$ \text{La}_2\text{O}_3 = 2 [\text{La}] + 3 [\text{O}]$	$-62\,050/T + 14,10$
$ \text{FeO} = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-8069/T + 5,8$
$ \text{MgO} = [\text{Mg}] + [\text{O}]$	$-26\,500/T + 7,85$
$ \text{CaO} = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$-34\,103/T + 13,46$
$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 [\text{Al}] + 3 [\text{O}]$	$-64\,000/T + 20,48$
$ \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 [\text{Cr}] + 3 [\text{O}]$	$-40\,014/T + 17,37$
$ \text{Cr}_3\text{O}_4 = 3 [\text{Cr}] + 4 [\text{O}]$	$-53\,352/T + 23,51$
$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2 [\text{O}]$	$-31\,100/T + 12,0$
$ \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = [\text{Fe}] + 2 [\text{Cr}] + 4 [\text{O}]$	$-51\,870/T + 24,48$
$ \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = [\text{Fe}] + 2 [\text{Al}] + 4 [\text{O}]$	$-74\,580/T + 26,37$
$ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 [\text{La}] + 2 [\text{Al}] + 6 [\text{O}]$	$-124\,156/T + 32,45$
$ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 [\text{La}] + 22 [\text{Al}] + 36 [\text{O}]$	$-740\,206/T + 225,50$
$ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 [\text{La}] + 2 [\text{Cr}] + 6 [\text{O}]$	$-113\,793/T + 32,39$
$ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = 2 [\text{La}] + [\text{Si}] + 5 [\text{O}]$	$-90\,955/T + 24,25$
$ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 2 [\text{La}] + 2 [\text{Si}] + 7 [\text{O}]$	$-119\,753/T + 34,97$
$ 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 = 4 [\text{La}] + 3 [\text{Si}] + 12 [\text{O}]$	$-208\,857/T + 58,26$
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$-1168/T - 2,07$
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$-9616/T + 2,51$
$\{\text{Ca}\} = [\text{Ca}]$	$-1912/T - 2,69$
$\{\text{Mg}\} = [\text{Mg}]$	$6670/T - 6,48$

и герцинитом и т.д. На полях ПРКМ указаны оксидные фазы, равновесные с жидким металлом. Так, в области *I* задан состав металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (О.р.), в области *II* – с герцинитом, в области *III* – с корундом, в области *IV* – с La_2O_3 , в области *V* – с $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. На рис. 1 представлена также диаграмма состояний системы $\text{FeO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [7].

Т а б л и ц а 2

Значения параметров теории субрегулярных ионных растворов для двух- и трехкомпонентных оксидных расплавов

Table 2. Parameters of the theory of subregular ionic solutions for two- and three-component oxide melts

Система	Параметры теории Q_{ijkl} , Дж /моль		
$\text{FeO}-\text{La}_2\text{O}_3$	0	0	0
$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	1042	6382	1283
$\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	661	-16 329	-4917
$\text{FeO}-\text{MgO}$	-2500	-5000	-2500
$\text{FeO}-\text{CaO}$	-6897	-13 794	-6897
$\text{FeO}-\text{SiO}_2$	229	-8162	12 088
$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	-21 983	-7675	-29 717
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	-16 759	-1924	-16 425
$\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$	-6667	749	16 759
$\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3$	19 825	33 335	16 094
$\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$	36 952	-22 247	-31 452
$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	-376 425	-167 300	-376 425
$\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	-41 825	41 825	-125 475
$\text{FeO}-\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$	0	0	0
$\text{FeO}-\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3$	0	0	-30 000
$\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$	-20 912	62 738	-41 825

Фазы, указанные на оксидной диаграмме при $T > 1550^\circ\text{C}$, могут сосуществовать в равновесии с жидким металлом и определять степень его окисленности.

Из рис. 1 следует, что при тысячных долях массовых процентов лантан единолично определяет степень раскисленности металла. Последняя указывается изокис-

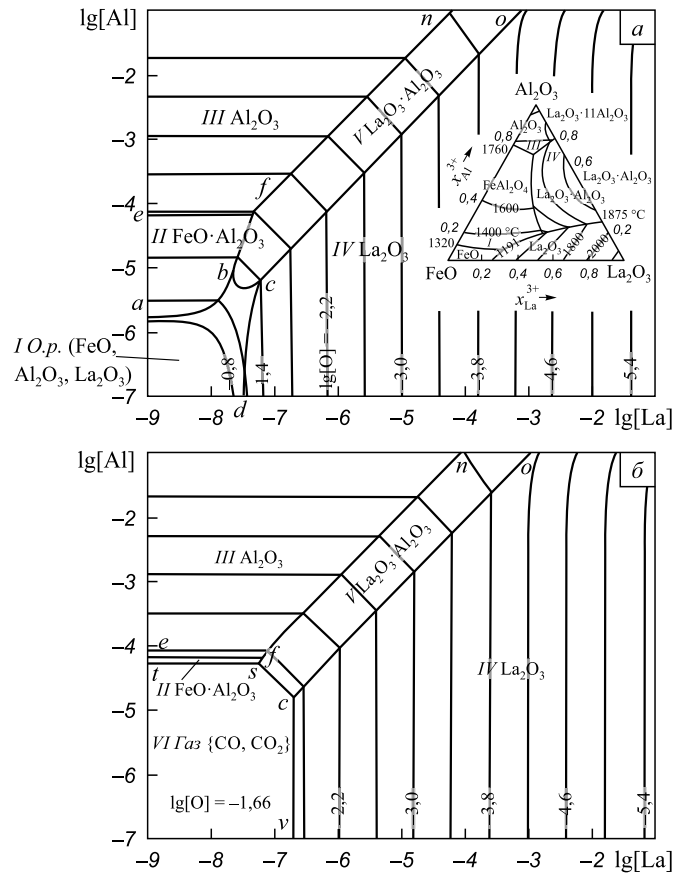


Рис. 1. ПРКМ системы $\text{Fe}-\text{Al}-\text{La}-\text{O}-\text{C}$; здесь и на рис. 2 – 5: $T = 1600^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1$ атм; а – $[\text{C}] = 0$; б – $[\text{C}] = 0,1\%$ (по массе)

Fig 1. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of the system of $\text{Fe}-\text{Al}-\text{La}-\text{O}-\text{C}$; here and on Figures 2 – 5: $T = 1600^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1$ atm.; а – $[\text{C}] = 0$; б – $[\text{C}] = 0,1\%$ (mass.)

Т а б л и ц а 3

Удельные параметры взаимодействия e_i^j ($T = 1600^\circ\text{C}$) для компонентов металлического расплава [16, 17]

Table 3. Specific interaction parameters e_i^j ($T = 1600^\circ\text{C}$) for the components of the metallic melt [16, 17]

Элемент <i>i</i>	Элемент <i>j</i>							
	La	Si	Ca	Mg	Al	Cr	O	C
La	-0,0078	-0,351	-0,407	-0,42476	-0,0776	0,0216	-5,0134	-1,248
Si	-0,0674	0,14	-0,067	0,00998	0,056	-0,0003	-0,176	0,187
Ca	-0,1144	-0,096	-0,07	-0,1084	-0,0718	0	-3,507	-0,324
Mg	-0,0707	0,0086	-0,064	-0,085	-0,0089	-0,0248	-3,008	0,14
Al	-0,01158	0,058	-0,0515	-0,00998	0,045	0,024	-1,62	0,0966
Cr	0,0108	-0,0006	0	-0,053	0,052	-0,0003	-0,133	-0,104
O	-0,57	-0,1	-1,41	-1,98	-0,96	-0,041	-0,2	-0,45
C	-0,1039	0,08	-0,097	0,07	0,043	-0,024	-0,34	0,14

лородными сечениями ПРКМ, обозначенными тонкими линиями. Так как РЗМ вводятся на финишных этапах раскисления, в металле могут находиться ранее образовавшиеся алюминатные неметаллические включения, но вводимый позже лантан взаимодействует с оставшимися включениями, как бы подчищает металл, и в связи с малым количеством оставшегося кислорода включения после введения РЗМ имеют размеры в основном порядка нескольких микрон [18].

В сталь РЗМ могут вводиться совместно с силико-кальцием [18]. Диаграмма совместного раскисления стали кальцием и лантаном приведена на рис. 2. Из вида ПРКМ системы Fe–Ca–La–O–C следует, что уже тысячных долей процентов лантана достаточно, чтобы ограничить воздействие кальция на металл. Поэтому, как правило, после введения сплавов РЗМ в сталь неметаллические включения, ранее состоящие из алюминатов кальция, становятся округлыми по внешнему виду и комплексными по составу. На рис. 2, б показана область раскислительной способности углерода. Видно, что при тысячных долях процента лантан и кальций в металле блокируют процесс окисления углерода. На линии *ob* (рис. 2, б) заданы составы металла, равновесного с CaO и парами кальция, на линии *nb* – с La_2O_3 и парами кальция.

Аналогичный вид имеет ПРКМ для системы Fe–Mg–La–O–C (рис. 3), только на них заданы составы металла, равновесного с оксидными расплавами (FeO,

MgO, La_2O_3), с твердым оксидом La_2O_3 , твердыми растворами FeO–MgO, парами магния и газовой фазой CO–CO₂.

Растворимость компонентов в жидком металле системы Fe–Si–La–O–C представлена на рис. 4. Здесь определены составы металла, находящегося в равновесии с SiO_2 , с силикатами лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, с оксидными расплавами (FeO, SiO_2 , La_2O_3). Если учесть наличие углерода в металле 0,1 % по массе (рис. 4, б), то проявится область составов металла, равновесного с газовой фазой CO–CO₂. Но проявление равновесия с этой газовой фазой возможно лишь при следах лантана и сотых долях процента кремния в металле.

На рис. 5 представлена ПРКМ системы Fe–Cr–La–O–C. Видно, что образование оксидных расплавов в качестве неметаллических включений невозможно уже при концентрации углерода в металле порядка 0,1 % (по массе). Положение линии *tv* на рис. 5, б говорит о возможности образования соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ в качестве равновесной с металлом оксидной фазы при обычных для легирования концентрациях хрома и следах лантана в металле. Флуктуация лантана до тысячных долей процента вполне возможна и при введении РЗМ в виде порошковой проволоки.

Выводы. Построены модели диаграммы состояния FeO– La_2O_3 – Al_2O_3 , FeO– La_2O_3 – Cr_2O_3 , FeO– La_2O_3 –CaO, FeO– La_2O_3 –MgO, FeO– La_2O_3 – SiO_2 . Установлены за-

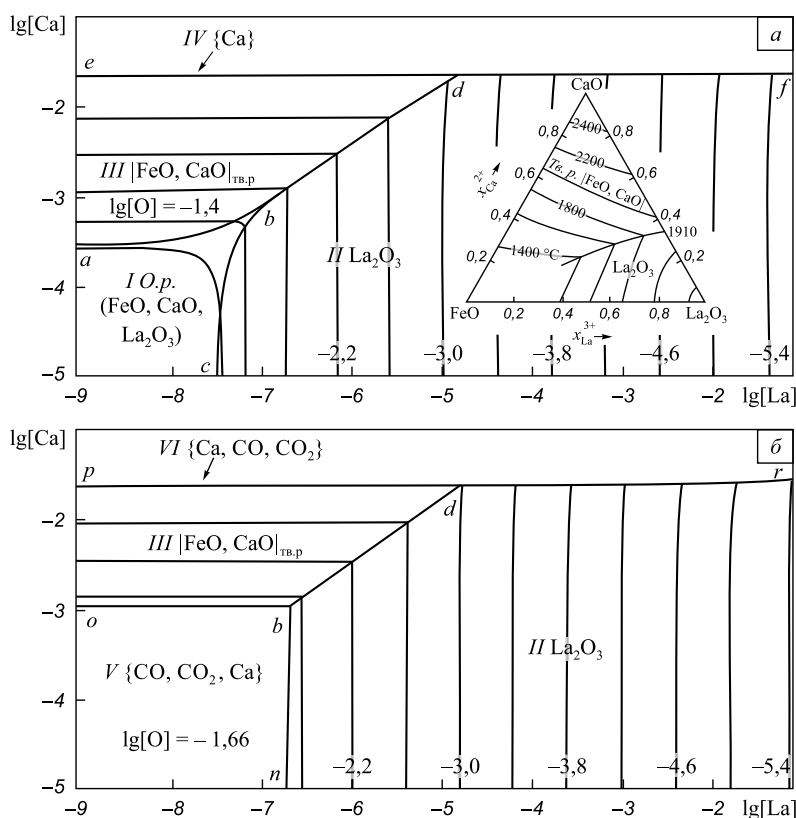


Рис. 2. ПРКМ системы Fe–Ca–La–O–C

Fig. 2. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of the system of Fe–Ca–La–O–C

висимости значений констант равновесия от температуры для реакций образования лантано содержащих оксидных фаз из компонентов жидкой стали. Построены поверхности растворимости компонентов в жидкой стали для систем Fe–Al–La–O–C, Fe–Ca–La–O–C, Fe–Mg–La–O–C, Fe–Si–La–O–C, Fe–Cr–La–O–C.

Установлена гетерогенность неметаллических включений, образующихся в результате финишных операций раскисления и легирования стали, разделение их в основном на окислобразующие многокомпонентные составляющие и промежуточную сложную по составу фазу.

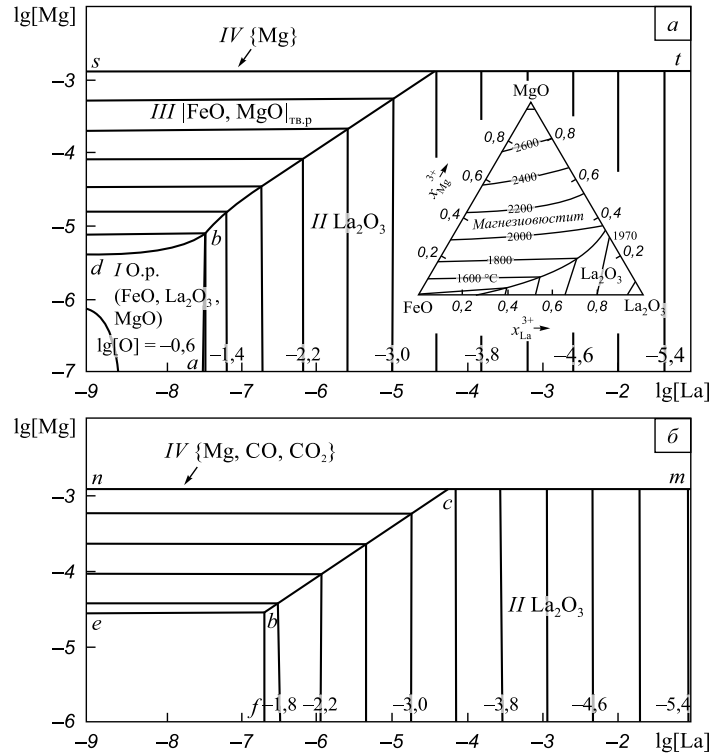


Рис. 3. ПКМ системы Fe–Mg–La–O–C

Fig. 3. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of the system of Fe–Mg–La–O–C

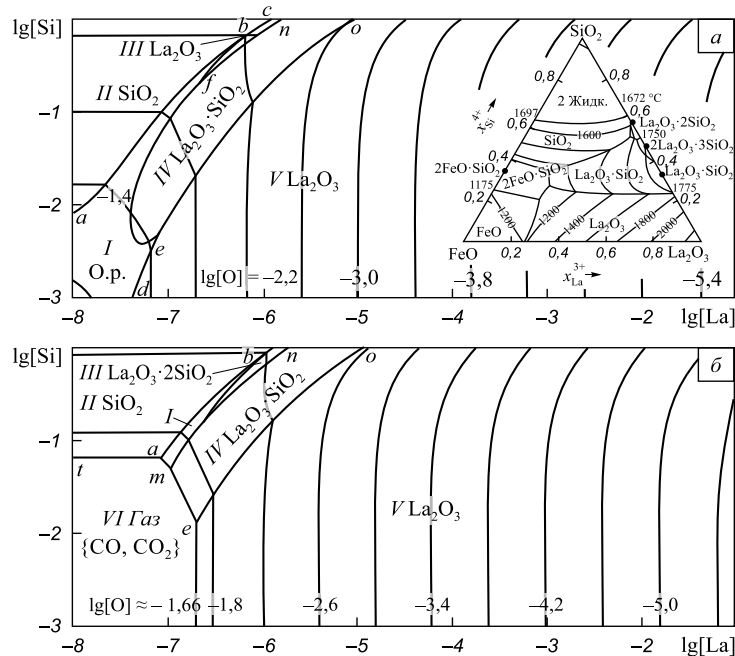


Рис. 4. ПКМ системы Fe–Si–La–O–C

Fig. 4. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of the system of Fe–Si–La–O–C

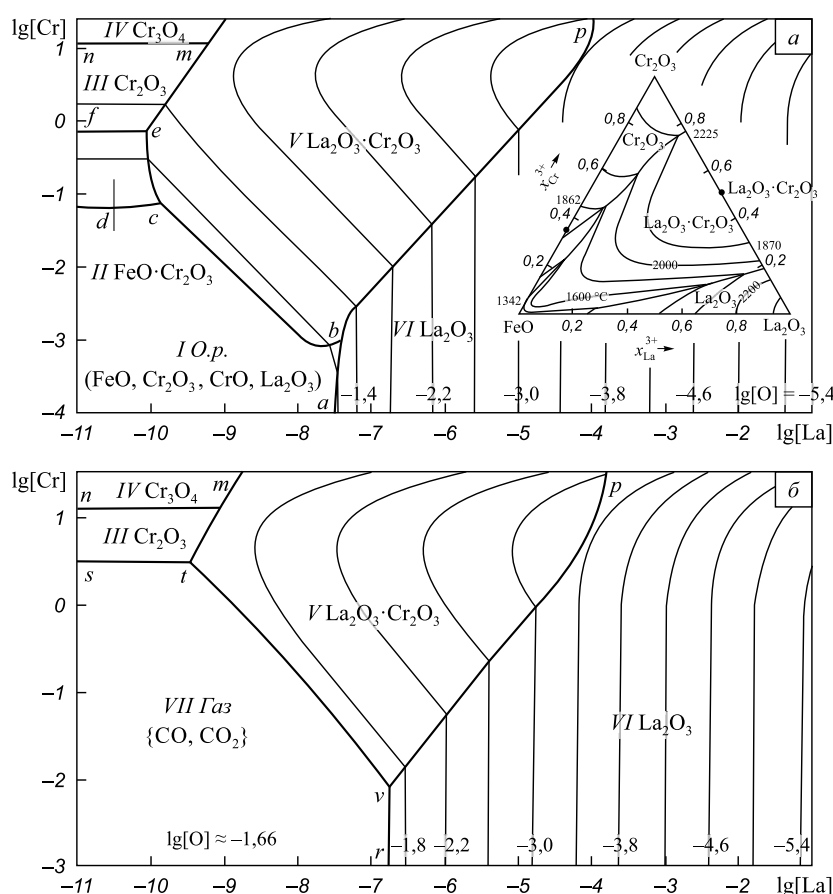


Рис. 5. ПКРМ системы Fe–Cr–La–O–C

Fig. 5. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of the system of Fe–Cr–La–O–C

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еланский Г.Н. Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева: Учеб. пособие. – М.: МГВМИ, 2012. – 196 с.
2. Рябчиков И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. – М.: ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
3. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Дерябин А.А., Усманов Р.Г. К вопросу о повышении эффективности внепечной обработки стали // Металлург. 2006. № 12. С. 59 – 61.
4. Лунев В.В., Шульте Ю.В. Применение комплексных лигатур с РЗМ и ЦЗМ для улучшения свойств литых и деформированных сталей. – В кн.: Влияние комплексного раскисления на свойства сталей: Тематический отраслевой сб. МЧМ СССР. – М.: Металлургия, 1982. С. 33 – 50.
5. Лунев В.В. Разработка теоретических основ внедрения процессов внепечной обработки жидкой электростали РЗМ и ЦЗМ с целью повышения механических и эксплуатационных свойств металла: Автореф. дис. докт. техн. наук. – Днепропетровск, 1984. – 39 с.
6. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги / Н.А. Торопов, И.А. Бондарь, А.Н. Лазарев, Ю.И. Смолин. – Л.: Наука, 1971. – 230 с.
7. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 519 с.
8. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
9. Лопато Л.М., Лугин Л.И., Шевченко А.В. Фазовые отношения в системах окись магния – окислы РЗЭ цериевой группы // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16. № 1. С. 254 – 257.

10. Саркисов Ю.С., Курзина И.А. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Методические указания. – Томск: Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2001. – 38 с.
11. Шевчик А.П. Резистивные материалы и изделия на основе хромита лантана: автореф. дис. докт. техн. наук. – СПб, 2011. – 40 с.
12. Арсеньев П.А., Попов А.И., Филиков В.А. Новые материалы в полупроводниковой электронике. – М.: Высшая школа, 1988. – 80 с.
13. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с окисными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 1. Диаграммы состояния окисных систем с La_2O_3 // Вестник ЮУрГУ. Серия Металлургия. 2014. Т. 14. № 3. С. 5 – 11.
14. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
15. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
16. Bůžek Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi. Hutnické aktuality, 1979, vol. 20, no. 1 – 2, pp. 3 – 111.
17. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. – М.: Черметинформация, 1987. – 42 с.
18. Скок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЦЗМ и РЗМ // Процессы литья. 2010. № 3 (81). С. 8 – 12.

Поступила 9 сентября 2015 г.

THERMODYNAMIC MODELING OF LANTHANUM INTERACTION PROCESSES USING IRON-BASED METALLIC MELTS

G.G. Mikhailov¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Physical Chemistry

L.A. Makrovets¹, Engineer of the Chair of the Physical Chemistry (tchla@mail.ru)

L.A. Smirnov², Academician of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher

¹ South Ural State University (76, V.I. Lenina ave., Chelyabinsk, 454080, Russia)

² Institute of Metallurgy, UB RAS (101, Amundsena str., Ekaterinburg, 620016, Russia)

Abstract. Based on thermodynamic analysis of oxide binary and ternary systems having oxide La_2O_3 as a component, the authors have formed the base of energy parameters of the theory of subregular solutions of oxide melts, coupled with an area of metal melts existence. Temperature dependences of the equilibrium constants for steel deoxidation heterogeneous reactions were established. The components solubility surfaces in oxygen-containing steel were constructed for Fe–Al–La–O–C, Fe–Ca–La–O–C, Fe–Mg–La–O–C, Fe–Si–La–O–C, Fe–Cr–La–O–C systems. Diagrams presenting complex deoxidation of steel by alloys and blends of modifiers containing active and alloying elements: Ca, Mg, Si, Al, Cr, La are given. The analysis was made for well – deoxidized and desulfurized metal. At the typical deoxidation scheme, at which the rare-earth metals are introduced after adding into metal of calcium, silicon and aluminum, the produced inclusions calcium are aluminate and magnesium conglomerates. They are the substrates for small fractions and actively interact with liquid components of inclusions and dissolve in it. Thus, La_2O_3 as an independent phase in metal inclusions was not found.

Keywords: state diagram, phase equilibrium, lanthanum, thermodynamics, deoxidation.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-12-877-884

REFERENCES

1. Elanskii G.N. *Stal' i Periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva: Uchebnoe posobie* [Steel and Mendeleev periodic table: Manual]. Moscow: MGVMi, 2012, 196 p. (In Russ.).
2. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vnepechnoi obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and technologies of out-of-furnace treatment of iron-carbon alloys]. Moscow: EKOMET, 2008, 400 p. (In Russ.).
3. Golubtsov V.A., Shub L.G., Deryabin A.A., Usmanov R.G. Treating steel outside the furnace more efficiently. *Metallurgist*. 2006, vol. 50, no. 11–12, pp. 634–637.
4. Lunev V.V., Shul'te Yu.V. Usage of complex alloys with rare-earth metals and alkali-earth metals to improve the properties of cast and deformed steels. In.: *Vliyanie kompleksnogo raskisleniya na svoystva stalei: Tematicheskii otraslevoi sb. MChM SSSR* [Influence of complex deoxidization on the properties of steel: Subject sectoral collected articles of ferrous material metallurgy in USSR]. Moscow: Metallurgiya, 1982, pp. 33–50. (In Russ.).
5. Lunev V.V. *Razrabotka teoreticheskikh osnov vnedreniya protsessov vnepechnoi obrabotki zhidkoi elektrostali RZM i ShchZM s tsel'yu povysheniya mekhanicheskikh i ekspluatatsionnykh svoystv metalla: Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Development of theoretical basics of implementation of the processes of out-of-furnace treatment of liquid electric steel with rare-earth and alkali-earth metals in order to increase mechanical and operating properties of metals: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Dnepropetrovsk, 1984, 39 p. (In Russ.).
6. Toropov N.A., Bondar' I.A., Lazarev A.N., Smolin Yu.I. *Silikaty redkozemel'nykh elementov i ikh analogi* [Silicates of rare-earth elements and their analogs]. Leningrad: Nauka, 1971, 230 p. (In Russ.).
7. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: MISiS, 2009, 519 p. (In Russ.).
8. Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vypusk 1. Dvoynye sistemy* [Constitution diagrams of silicate systems. Reference-book. Issue 1. Double systems]. Leningrad: Nauka, 1969, 822 p. (In Russ.).
9. Lopato, L.M., Lugin, L.I., Shevchenko, A.V. Phase Relationships in Magnesium Oxide-Cerium Subgroup R.E.E. Oxide Systems, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1971, vol. 16, no. 1, pp. 131–133.
10. Sarkisov Yu.S., Kurzina I.A. *Diagrammy sostoyaniya dvukhkompontentnykh sistem. Metodicheskie ukazaniya* [State diagrams of two-component systems. Instructional guidelines]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo arkhitekturo-stroitel'nogo universiteta, 2001, 38 p. (In Russ.).
11. Shevchik A.P. *Rezistivnye materialy i izdeliya na osnove khromita lantana: Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk* [Resistive materials and items based on lanthanum chromite: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. St. Petersburg, 2011, 40 p. (In Russ.).
12. Arsen'ev P.A., Popov A.I., Filikov V.A. *Novye materialy v poluprovodnikovoi elektronike* [New materials in semiconductor electronics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 80 p. (In Russ.).
13. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of phase equilibrium with oxidation systems, containing rare-earth metals. Report 1. Constitution diagrams of oxidation systems with La_2O_3 . *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2014, vol. 14, no. 3, pp. 5–11. (In Russ.).
14. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Metal deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
15. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature processes. Academic Press, 1980. 447 p. (Russ. ed. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p.).
16. Bůžek Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi. *Hutnické aktuality*, 1979, vol. 20, no. 1–2, pp. 3–111.
17. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: Obzor. inform* [Interaction parameters of the first order in iron-based melts: Information review]. Moscow: Chermetinformatsiya, 1987, 42 p. (In Russ.).
18. Skok Yu.Ya. Research of deoxidizing ability of complex alloys, containing rare-earth and alkali-earth metals. *Protsessy lit'ya*. 2010, no. 3 (81), pp. 8–12. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was supported by RFBR grant no. 13-08-12167.

Received September 9, 2015