

УДК 544.015.3 + 669.017.3 + 669.854

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В СИСТЕМЕ Fe–Mg–Al–La–O*

*Михайлов Г.Г.¹, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения
и физико-химии материалов (mikhailovgg@susu.ru)*

*Макровец Л.А.¹, инженер кафедры материаловедения и физико-химии
материалов (makrovetc1a@susu.ru)*

Смирнов Л.А.², академик РАН, д.т.н., главный научный сотрудник (sekretar@uim-stavan.ru)

¹ Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76)

² Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. В настоящее время редкоземельные элементы в металлургии используют в виде мишметалла – естественной смеси редкоземельных (РЗМ) элементов (с атомными номерами от 57 до 71). Такая смесь содержит приблизительно 50 % церия (по массе). Основными элементами главным образом являются церий, лантан и ниобий. Конкретный состав определяется рудным месторождением. Негарантированный (непостоянный) состав модификатора, содержащего РЗМ, может существенным образом снизить эффективность его использования. Экспериментально для каждого марочного состава стали соотношение различных РЗМ невозможно подобрать в силу больших затрат на получение технически чистых редкоземельных металлов. Задача определения оптимальных концентраций каждого из редкоземельных элементов и состава комплексной лигатуры может быть решена методом термодинамического моделирования. В работе представлены результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия магния, алюминия и лантана с кислородом в жидком железе. Рассмотрена термодинамическая модель раскисления стали композицией данных активных металлов. На основании имеющихся литературных данных по диаграммам состояния систем MgO–Al₂O₃, MgO–La₂O₃, La₂O₃–Al₂O₃ установлены координаты точек инвариантных равновесий в системе MgO–La₂O₃–Al₂O₃. Построена диаграмма состояния MgO–La₂O₃–Al₂O₃. Это позволило установить все возможные равновесия, реализующиеся при раскислении стали магнием, лантаном и алюминием, а также описать их уравнениями химических реакций. Активность компонентов в жидких оксидных расплавах определяли с использованием теории субрегулярных ионных растворов, учитывающей зависимость координационного числа катионов от состава оксидного расплава. Активности компонентов в сопряженных с оксидными системами металлических расплавах определяли по теории Вагнера с помощью параметров взаимодействия первого порядка. Значения констант равновесия реакций раскисления стали рассматриваемыми элементами установлены косвенными термодинамическими расчетами. На основании полученных данных построена поверхность растворимости компонентов в металлических расплавах системы Fe–Mg–Al–La–O, что позволило установить области составов жидкого металла, сопряженного с соответствующей оксидной фазой.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-6-460-465

Современные технологии производства низкоуглеродистых конструкционных сталей и сталей специального назначения все в большей степени предусматривают на финишных этапах рафинирования металла применение комплексных сплавов, лигатур, смесевых композиций, содержащих редкоземельные металлы [1–4]. Эффективность использования РЗМ увеличивается, если перед их введением проведено глубокое раскисление и десульфурация стали кальцием и алюминием [5]. В настоящее время в лабораторных и промышленных исследованиях [6] установлено, что применение РЗМ на заключительных этапах рафинирования позволяет существенным образом снизить содержание кислорода и серы в стали [7, 8], модифицировать неметаллические включения и структуру литой стали [9]. После введения РЗМ в стали остаются незна-

чительные количества в основном комплексных глобулярных оксисульфидов [10, 11]. Вводятся редкоземельные элементы в металл в ограниченном (до 0,1–0,2 % (по массе)) количестве в составе комплексных сплавов с ферросилицием или щелочноземельными металлами [12]. Практически все конструкционные стали в агрегатах печь–ковш предварительно раскисляют алюминием и кальцием. Поэтому даже незначительных добавок РЗМ в присутствии остаточного алюминия бывает достаточно для восстановления магния в жидкий металл из огнеупоров ковшей и жидкометалльной проводки. В последующем этот магний может входить в состав вновь образующихся неметаллических включений [13], содержащих Al₂O₃ и оксиды РЗМ [11, 12]. После введения РЗМ максимальные размеры неметаллических включений находятся в пределах до 3–4 мкм, имеют в подавляющем большинстве глобулярную форму и достаточно равномерно распределены по объему

* Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

слитка. Эти включения обнаруживаются в большей части не по границам зерна, а внутри зерен и кристаллитов, что, в свою очередь, снижает показатели анизотропии и повышает ударную вязкость стали, особенно при низких температурах [13 – 15].

В силу идентичности химических свойств разделение редкоземельных элементов на составляющие технологически затруднено и поэтому рафинирующие добавки с РЗМ характеризуются интегральным процентным показателем [5]. Но физические свойства РЗМ все-таки отличаются. Например, плотность лантана составляет 6,14 г/см³, а плотность церия 8,24 г/см³. Это означает, что при взаимодействии церия или лантана с кислородом даже в случае проявления одинаковой валентности на связь с кислородом расходуется различное количество этих элементов, если состав лигатуры выражается в процентах по массе. Следует отметить также, что при взаимодействии с кислородом церий, например, образует трех- и двухвалентные соединения, а лантан в соединениях в основном трехвалентен. Но соединения CeO₂ и Ce₂O₃ – это и кристаллографически различные соединения, различные фазы. Этот факт нужно учитывать при анализе фазовых равновесий [8, 14, 16 – 18] с отдельными редкоземельными металлами. Необходимо изучить рафинирующее и модифицирующее действие каждого из редкоземельных элементов в отдельности. Подобное исследование можно провести с использованием методики построения поверхностей растворимости компонентов в жидком металле [19]. В термодинамической модели фазовых равновесий многокомпонентного жидкого металла с сопряженными неметаллическими фазами необходимо исследовать систему термодинамических данных: общее количество и природу оксидных фаз, которые могут находиться в равновесии с жидким металлом; общее количество протекающих химических реакций; термодинамические модели многокомпонентного жидкого металла. Экспериментально или путем косвенных

термодинамических расчетов необходимо установить температурные зависимости констант равновесия реакций, определяющих возможные равновесия в исследуемой термодинамической системе.

В настоящей работе предлагается рассмотреть особенности фазовых равновесий с одним конкретным представителем редкоземельных металлов – лантаном. В современной металлургической литературе отсутствует информация, пригодная для однозначной интерпретации фазовых равновесий в жидком металле, содержащем кислород, алюминий, магний и лантан на уровне отдельных составов оксидных фаз системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃. Так, по данным справочника [20] тройное эвтектическое превращение происходит при температуре 1835 °С и содержании La₂O₃·Al₂O₃ 39 % (мол.). В справочнике [20] для системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃ указаны лишь отдельные структурные составляющие, а сама диаграмма состояний не построена. При термодинамической обработке отдельных данных по системам MgO–Al₂O₃ [20, 21], MgO–La₂O₃ [20], La₂O₃–Al₂O₃ [22, 23] были рассчитаны координаты эвтектического превращения на квазибинарной системе MgO·Al₂O₃–La₂O₃·Al₂O₃ (1869 °С и 43 % (мол.) La₂O₃·Al₂O₃), а также диаграмма состояний системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃. Используемые при расчетах параметры теории субрегулярных ионных растворов этой системы представлены в табл. 1. Константы равновесия процессов перехода компонентов в жидкую фазу (плавления) приведены в табл. 2.

Выполненный анализ приведенных в табл. 1 и 2 данных позволил установить координаты инвариантных четырехфазных превращений и, таким образом, впервые построить диаграмму состояний системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃ (рис. 1). В табл. 3 представлены результаты расчета координат точек инвариантного равновесия.

Из диаграмм состояний FeO–MgO–La₂O₃, FeO–MgO–Al₂O₃, FeO–La₂O₃–Al₂O₃ [22] и рассчитанной

Т а б л и ц а 1

Энергетические параметры теории субрегулярных растворов для системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃

Table 1. Energy parameters of the subregular ionic solution theory of MgO–La₂O₃–Al₂O₃ system

| Система | Энергетические параметры, кал/моль | | | Источник |
|--|------------------------------------|-------|-------|-----------------------------|
| | | | | |
| MgO–La ₂ O ₃ | –1594 | 179 | 4007 | 16 |
| MgO–Al ₂ O ₃ | –14 317 | 2876 | –1339 | 18 |
| La ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ | –3927 | –460 | –4007 | 16 |
| MgO–La ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ | –16 482 | –3256 | –3490 | Результаты настоящей работы |

Т а б л и ц а 2

Зависимость от температуры констант реакций перехода в жидкую фазу (плавление)

Table 2. Temperature dependence of the reaction constants for to the liquid phase (melting)

| Реакция | lg K = –A/T + B | |
|--|-----------------|--------|
| | A | B |
| MgO → (MgO) | 4044 | 1,304 |
| La ₂ O ₃ → (La ₂ O ₃) | 3934 | 1,529 |
| Al ₂ O ₃ → (Al ₂ O ₃) | 5683 | 2,447 |
| La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ → (La ₂ O ₃) + (Al ₂ O ₃) | 7724 | 1,858 |
| La ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃ → (La ₂ O ₃) + 11(Al ₂ O ₃) | 40 571 | 14,712 |
| MgO·Al ₂ O ₃ → (MgO) + (Al ₂ O ₃) | 10 399 | 3,390 |

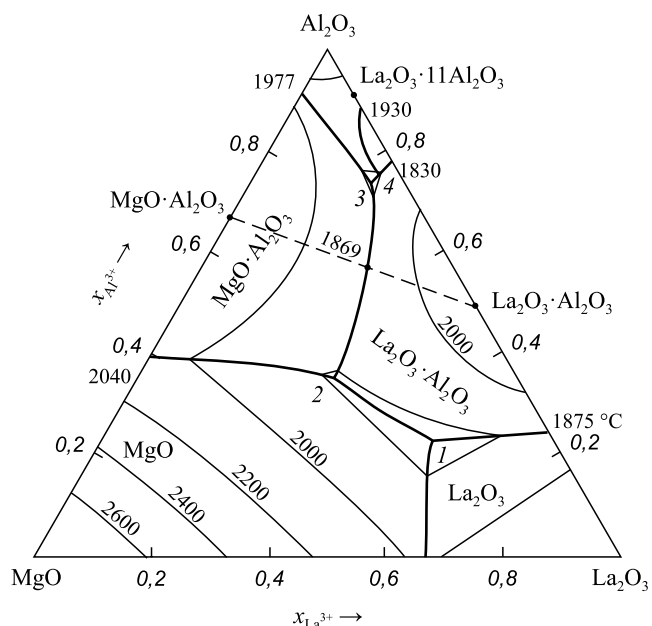


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояний системы MgO–La₂O₃–Al₂O₃

Fig. 1. Design phase diagram of MgO–La₂O₃–Al₂O₃ system

в настоящей работе диаграммы MgO–La₂O₃–Al₂O₃ следует, что на поверхности растворимости компонентов в жидком железе при температурах сталеварения будут установлены области составов металла, равновесного только с твердыми оксидными фазами: оксидами La₂O₃, Al₂O₃, моноалюминатом лантана La₂O₃·Al₂O₃, а также твердыми растворами оксидов [FeO, MgO] и шпинелей [FeO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃] со следами оксида FeO. Активности компонентов в жидком металле определяли с использованием параметров взаимодействия Вагнера, приведенными в работах [24–28]. Температурные зависимости констант равновесия, использованные при расчетах, приведены в работах [19, 29].

Так как поверхность растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для системы Fe–Mg–Al–La–O является по температуре и концентрациям компонентов многомерной, приходится строить изомерные сечения ПРКМ. На рис. 2 представлены ПРКМ системы Fe–Mg–Al–La–O при концентрации алюминия

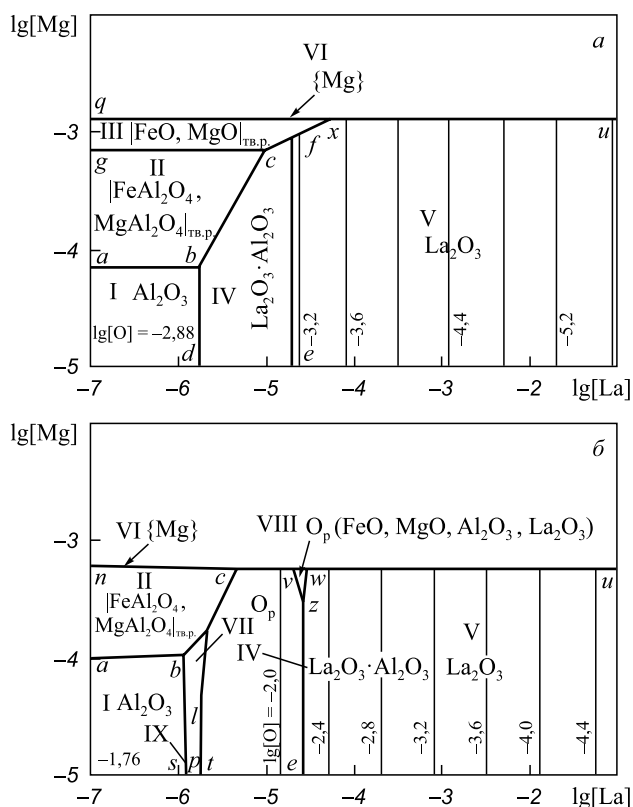


Рис. 2. ПРКМ системы Fe–Mg–Al–La–O, [Al] = 0,003 % (по массе), T = 1600 °C и P_{атм} = 1 атм, VII – O_p (FeO, MgO, Al₂O₃, La₂O₃), IX – La₂O₃·11Al₂O₃:
a – T = 1600 °C; б – T = 1800 °C

Fig. 2. Solubility surfaces in oxygen-containing steel of Fe–Mg–Al–La–O system, [Al] = 0,003 % (mass.), T = 1600 °C and P_{tot} = 1 atm, O_m – (FeO, MgO, Al₂O₃, La₂O₃), IX – La₂O₃·11Al₂O₃:
a – T = 1600 °C; б – T = 1800 °C

0,003 % (по массе) и температурах 1600 и 1800 °C. На полях рис. 2, a указаны оксидные фазы, находящиеся в равновесии с жидким металлом, составы которого заданы на осях ординат и абсцисс, различных по температуре. Так, в области I заданы составы металла, равновесного с корундом, в области II – с твердыми растворами шпинелей [FeO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃], в области III – с твердыми растворами [FeO, MgO], в области IV – с La₂O₃·Al₂O₃, в области V – с La₂O₃. При перегреве

Таблица 3

Координаты точек инвариантных превращений в системе MgO–La₂O₃–Al₂O₃ (рис. 1)

Table 3. Coordinates of the points of invariant transformations in MgO–La₂O₃–Al₂O₃ system (Fig. 1)

| Точки | Фазовое равновесие | T, °C | Состав жидких оксидов, ионные доли | | |
|-------|---|-------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | | x _{Mg²⁺} | x _{La³⁺} | x _{Al³⁺} |
| 1 | La ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ + MgO + жидкость | 1721 | 0,20 | 0,57 | 0,23 |
| 2 | MgO·Al ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ + MgO + жидкость | 1790 | 0,30 | 0,34 | 0,36 |
| 3 | MgO·Al ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + жидкость | 1784 | 0,04 | 0,21 | 0,75 |
| 4 | La ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + жидкость | 1791 | 0,03 | 0,21 | 0,76 |

металла до температуры 1800 °С возможно изменение природы фазовых равновесий и образование дополнительных фаз: оксидного расплава – области VII и VIII, а также $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (область IX) (рис. 2, б).

При концентрации лантана в стали порядка тысячных долей процента (рис. 2) образующиеся неметаллические включения будут содержать в основном оксид лантана. Следует также учитывать и то, что при наличии следов алюминия и лантана в металле в образовании неметаллических включений может принять участие и восстанавливаемый из футеровки магний. Обозначенный на ПРКМ оксид железа FeO может находиться в магнезиальной оксидной фазе лишь в следах.

Выводы. Установлены энергетические параметры теории субрегулярных растворов для системы $\text{MgO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Впервые построена модель диаграммы состояний для оксидной системы $\text{MgO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Впервые построена поверхность растворимости компонентов в жидком металле, раскисленном лантаном, алюминием и магнием. Изучено влияние перегрева металла на образование оксидных фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лунев В.В., Шульте Ю.В. Применение комплексных лигатур с РЗМ и ЩЗМ 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.
2. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С. и др. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами. Сообщение 1 // *Металлург.* 2015. № 11. С. 57 – 63.
3. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С. и др. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами. Сообщение 2 // *Металлург.* 2016. № 1. С. 41 – 48.
4. Charalampides G., Vatalis K.I., Apostoplos B., Ploutarch-Nikolas V. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe // *International Conference on Applied Economics (ICOAE) 2015. Procedia Economics and Finance.* 2015. Vol. 24. P. 126 – 135.
5. Рябчиков И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. – М.: ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
6. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Мурзин А.В. и др. Влияние технологии модифицирования кальцием и РЗЭ на морфологию неметаллических включений и технологические свойства трубной стали // *Металлург.* 2015. № 11. С. 69 – 73.
7. Голубцов В.А., Воронин А.А., Тетюев Т.В. и др. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла // *Металлург.* 2005. № 4. С. 73 – 77.
8. Pan F., Zhang J., Chen H.-L., Su Y.-H., Su Y.-H., Hwang W.-S. Thermodynamic Calculation among Cerium, Oxygen, and Sulfur in Liquid Iron // *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6. P. 35843.
9. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. Микроструктурные комплексные модификаторы в производстве стали. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2017. – 137 с.
10. Григорович К.В., Шибаева Т.В., Арсенкин А.М. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений // *Металлы.* 2011. № 5. С. 164 – 170.
11. Opiela M., Grajcar A. Modification of non-metallic inclusions by rare-earth elements in microalloyed steels // *Archives of Foundry Engineering.* 2012. Vol. 12. No. 2. P. 129 – 134.
12. Аверин В.В. Применение РЗМ в металлургии стали. – В сб. «Металлургические методы повышения качества стали». – М.: 1979. С. 33 – 40.
13. Жалыбин В.И., Ершов Г.С. О восстановлении магния футеровки при выплавке стали, легированной алюминием // *Известия АН СССР. Металлы.* 1966. № 1. С. 49 – 53.
14. Снок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЩЗМ и РЗМ // *Процессы литья.* 2010. № 3 (81). С. 8 – 12.
15. Kasińska J. Influence of rare earth metals on microstructure and inclusions morphology G17CrMo5-5 cast steel // *Arch. Metall. Mater.* 2014. No. 59. P. 993 – 996.
16. Minkova N., Aslania S. Isomorphic Substitutions in the $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ System at 850°C // *Cryst. Res. Technol.* 1989. Vol. 24. No. 4. P. 351 – 354.
17. Hamm C.M., Alff L., Albert B. Synthesis of Microcrystalline Ce_2O_3 and Formation of Solid Solutions between Cerium and Lanthanum Oxides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014, Vol. 640. No. 6. P. 1050 – 1053.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayi A. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ system at 1100 – 1500 °C // *Journal of the European Ceramic Society.* 2011. Vol. 31. No. 7. P. 1277 – 1283.
19. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 519 с.
20. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные оксидные системы / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева – Л.: Наука, 1974. – 514 с.
21. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995. P. 44.
22. Михайлов Г.Г., Макроец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 1. Диаграммы состояния оксидных систем с La_2O_3 // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* 2014. Т. 14. № 3. С. 5 – 11.
23. Wu P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems // *Journal of Alloys and Compounds.* 1992. Vol. 179. No. 1-2. P. 259 – 287.
24. Михайлов Г.Г., Макроец Л.А. Фазовые равновесия при взаимодействии бария с компонентами жидкой стали // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* 2014. Т. 14. № 2. С. 5 – 10.
25. Bůžek Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi // *Hutnické actuality.* 1979. Vol. 20. No. 1-2. P. 3 – 111.
26. 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.
27. *Steelmaking Data Sourcebook*, Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers. – New York, NY, 1988. P. 288 – 289.
28. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution Mechanisms of $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Inclusions by Cerium in Spring Steel Used in Fasteners of High-speed Railway // *ISIJ International.* 2015. Vol. 55. No. 5. P. 970 – 975.
29. Park J.H., Todoroki H. Control of $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel Inclusions in Stainless Steels // *ISIJ International.* 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333 – 1346.
30. Михайлов Г.Г., Макроец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия лантана с компонентами металлических расплавов на основе железа // *Изв. вуз. Черная металлургия.* 2015. Т. 58. № 12. С. 877 – 884.

Поступила 18 апреля 2018 г.

THERMODYNAMICS OF THE PROCESSES OF INTERACTION OF LIQUID METAL COMPONENTS IN Fe–Mg–Al–La–O SYSTEM

G.G. Mikhailov¹, L.A. Makrovets¹, L.A. Smirnov²

¹South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

²Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. At the present time, rare-earth elements in metallurgy are used in the form of mischmetal – a rare-earth elements natural mixture (with atomic numbers from 57 to 71). It contains about 50 wt. % of cerium. The remaining elements are mainly lanthanum and niobium. The specific composition is determined by the ore deposit. Inconstant composition of the modifier containing rare-earth metals (REM) can significantly reduce its efficiency. Experimentally, for every branded steels composition the ratio of various REMs can't be selected because of the high costs of obtaining technically pure rare-earth metals. The task of determining the each rare earth element optimum concentrations and complex ligature composition can be solved by thermodynamic modeling. In the framework of thermodynamic modeling, the interaction between magnesium, aluminum and lanthanum with oxygen in liquid iron is presented. And the thermodynamic model of steel deoxidation by these active metals composition is considered. On the basis of available literature data on the phase diagrams of the systems MgO–Al₂O₃, MgO–La₂O₃ and La₂O₃–Al₂O₃, the coordinates of the invariant equilibria points in the system MgO–La₂O₃–Al₂O₃ were determined. The phase diagram of the system MgO–La₂O₃–Al₂O₃ was constructed. It made possible to establish all phase equilibria realized in the process of deoxidation of steel with magnesium, lanthanum and aluminum and to describe these phase equilibria by chemical reactions equations. The activity of the components in liquid oxide melts was determined using the theory of subregular ionic solutions, which takes into account the dependence of the coordination number of cations on the composition of the oxide melt. The activity of components in metal melts conjugated with oxide systems were determined by Wagner's theory using the parameters of the first order interaction. Equilibrium constants values for the steel deoxidation reactions are installed indirectly by thermodynamic calculations. On the basis of the obtained data the components solubility surface in the metal melts of Fe–Mg–Al–La–O system was constructed, which allowed to determine the liquid metal composition regions associated with the corresponding oxide phase.

Keywords: thermodynamics, phase diagram, lanthanum, magnesium, aluminum, deoxidation, modeling, phase equilibrium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-6-460-465

REFERENCES

1. Lunev V.V., Shul'te Yu.V. The use of complex ligatures with REM and AEM for improving the properties of cast and deformed steels. In: *Vliyaniye kompleksnogo raskisleniya na svoystva staley: Tematicheskiiy otraslevoi sb. MChM SSSR* [Effect of complex deoxidation on the properties of steels: Thematic branch collection of MChM USSR]. Moscow: Metallurgiya, 1982, pp. 33–50. (In Russ.).
2. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Y., Milyuts V.G. Modification of steel and alloys with rare-earth elements. Part 1. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, no. 11–12, pp. 1053–1061.
3. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Y., Milyuts V.G. Modification of steel and alloys with rare-earth elements. Part 2. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 1–2, pp. 38–46.
4. Charalampides G., Vatalis K.I., Apostoplos B., Ploutarch-Nikolas B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. International Conference on Applied Economics (ICOAE) 2015. *Procedia Economics and Finance*. 2015, vol. 24, pp. 126–135.
5. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vnepechnoi obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and technologies for secondary treatment of iron-carbon alloys]. Moscow: EKOMET, 2008, 400 p. (In Russ.).
6. Burmasov S.P., Gudov A.G., Murzin A.V., Dresvyankina L.E., Toporov V.A. Effect of technology for modification with calcium and ree on pipe steel nonmetallic inclusion morphology and production properties. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, no. 11–12, pp. 69–73.
7. Golubtsov V.A., Voronin A.A., Tetyuev T.V., Roshchin V.E., Usmanov R.G. Origin of nonmetallic inclusions and ways of alleviating their contamination of steel. *Metallurg*. 2005, no. 4, pp. 73–77. (In Russ.).
8. Pan F., Zhang J., Chen H.-L., Su Y.-H., Su Y.-H., Hwang W.-S. Thermodynamic calculation among cerium, oxygen, and sulfur in liquid iron. *Scientific Reports*. 2016, vol. 6, pp. 35843.
9. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Usmanov R.G. *Mikrokristallicheskie kompleksnye modifikatory v proizvodstve stali* [Microcrystalline complex modifiers in the production of steel]. Chelyabinsk: Izd. tsentr YuUrGU, 2017, 137 p. (In Russ.).
10. Grigorovich K.V., Shibaeva T.V., Arsenkin A.M. Effect of a pipe-steel killing technology on the composition and number of non-metallic inclusions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, no. 9, pp. 929–933.
11. Opiela M., Grajcar A. Modification of non-metallic inclusions by rare-earth elements in microalloyed steels. *Archives of Foundry Engineering*. 2012, vol. 12, no. 2, pp. 129–134.
12. Averin V.V. Application of REM in metallurgy of steel. In: *Metallurgicheskie metody povysheniya kachestva stali* [Metallurgical methods for improving the quality of steel]. Moscow: 1979, pp. 33–40. (In Russ.).
13. Zhalybin V.I., Ershov G.S. On recovery of magnesium of lining in casting of steel alloyed with aluminum. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1966, no. 1, pp. 49–53. (In Russ.).
14. Skok Yu.Ya. Study of deoxidizing ability of complex alloys containing AEM and REM. *Protsessy lit'ya*. 2010, no. 3 (81), pp. 8–12. (In Russ.).
15. Kasińska J. Influence of rare earth metals on microstructure and inclusions morphology G17CrMo5-5 cast steel. *Arch. Metall. Mater.* 2014, no. 59, pp. 993–996.
16. Minkova N., Aslania S. Isomorphic Substitutions in the CeO₂–La₂O₃ System at 850 °C. *Cryst. Res. Technol.* 1989, vol. 24, no. 4, pp. 351–354.
17. Hamm C.M., Alff L., Albert B. Synthesis of microcrystalline Ce₂O₃ and formation of solid solutions between cerium and lanthanum oxides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014, vol. 640, no. 6, pp. 1050–1053.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayi A. Phase relation studies in the CeO₂–La₂O₃ system at 1100–1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, vol. 31, no. 7, pp. 1277–1283.
19. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: ID MISiS, 2009, 519 p. (In Russ.).
20. Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Boikova A.I., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vypusk 4: Troinnye oksidnye sistemy* [State diagrams of silicate systems. Reference book. Issue 4: Triple oxide systems]. Leningrad: Nauka, 1974, 514 p. (In Russ.).
21. *Slag Atlas*. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995, pp. 44.
22. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of phase equilibria with oxide systems containing REM. Message 1. State diagrams of La₂O₃ oxide systems. *Vestnik*

- YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2014, vol. 14, no. 3, pp. 5–11. (In Russ.).
23. Wu P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, vol. 179, no. 1-2, pp. 259–287.
 24. Mikhailov G.G., Makrovets L.A. Phase equilibria in interaction of barium with the components of liquid steel. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2014, vol. 14, no. 2, pp. 5–10. (In Russ.).
 25. Bůžek Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi. *Hutnické actuality*. 1979, vol. 20, no. 1-2, pp. 3–111.
 26. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: Obzor. inform* [Parameters of first order interaction in iron-based melts: Information overview]. Moscow: Chermetinformatsiya, 1987, 42 p. (In Russ.).
 27. *Steelmaking data sourcebook, Japan Society for the Promotion of Science*. The 19th Committee on Steelmaking. Gordon and Breach Science Publishers. NY, 1988, pp. 288–289.
 28. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution mechanisms of MgO·Al₂O₃ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway. *ISIJ International*. 2015, vol. 55, no. 5, pp. 970–975.
 29. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346.
 30. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of lanthanum interaction processes using iron-based metallic melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 12, pp. 877–884. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The work is supported by the Government of the Russian Federation (Order No. 211 of 16 March 2013), agreement No. 02.A03.21.0011.
- Information about the authors:**
- G.G. Mikhailov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Material Science and Physical Chemistry of Materials (mikhailovgg@susu.ru)
- L.A. Makrovets**, Engineer of the Chair of Material Science and Physical Chemistry of Materials (makrovetsla@susu.ru)
- L.A. Smirnov**, Academician of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher (sekretar@uim-stavan.ru)

Received April 18, 2018