

УДК 669.017.3:661.865.4:544.015.3:544.015.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ ЖИДКОЙ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМ СПЛАВОМ, СОДЕРЖАЩИМ La–Ce–Al*

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

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

*Самойлова О.В., к.х.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения
и физико-химии материалов (samoylova_o@mail.ru)*

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Сплавы, содержащие добавки редкоземельных металлов (РЗМ), находят все большее применение при производстве сталей и сплавов. При модифицировании и микролегировании стали РЗМ измельчается структура первичного металла, улучшаются его механические свойства, значительно снижается концентрация кислорода, растворенного в жидком железе. Образовавшиеся неметаллические включения не превышают размеров в несколько микрон и имеют преимущественно глобулярную форму. В связи с достаточно высокой стоимостью РЗМ целесообразно проводить расчет их расхода на той или иной стадии технологического процесса для определения оптимального количества, необходимого для раскисления или модифицирования. В ходе настоящей работы было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся в жидком металле системы Fe–La–Ce–Al–O. Приводится база термодинамических данных изучаемой системы: температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих между компонентами; значения параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) для элементов в жидком железе; значения энергетических параметров теории субрегулярных (для оксидного расплава) и регулярных (для твердого раствора) ионных растворов. На основании координат рассчитанного изотермического (1600 °С) изосоставного (0,01 % Al) сечения поверхности растворимости компонентов в металле системы Fe–La–Ce–Al–O построены диаграммы расхода лантана и церия для различных исходных концентраций кислорода (металл предварительно раскислен алюминием). Показано, что расход дорогостоящих редкоземельных элементов, применяемых при микролегировании и модифицировании металла, существенно зависит от состава исходного металла.

Ключевые слова: термодинамика, фазовые диаграммы, раскисление, лантан, церий, алюминий, моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-238-247

ВВЕДЕНИЕ

В современной металлургии обращает на себя внимание поведение редкоземельных элементов при их применении в качестве микролегирующих и модифицирующих добавок. Использование в металлургической технологии таких высокоценных компонентов, как редкоземельные металлы (РЗМ), требует выполнения определенных правил. В результате возможно добиться наибольшей эффективности использования этих активных элементов для повышения качества металла: улучшения механических свойств металла и технологической пластичности листового проката; достижения хладостойкости в $-60 \div -70$ °С; уменьшения размеров неметаллических включений в стали и их глобуляризации [1 – 6]. Следует учитывать, что наибольший эффект от применения РЗМ достигается при использовании нескольких комплексных сплавов, содержащих, помимо

РЗМ, на начальных стадиях рафинирования кремний, алюминий, а также щелочноземельные металлы. Доказано, что количество модифицирующих сплавов, введенных в сталь, не должно превышать 0,25 – 0,30 % [3], а их введение необходимо производить на самой последней стадии – непосредственно в струю промежуточного ковша или даже в центровку. Одновременное введение в расплав нескольких элементов-модификаторов, каждый из которых выполняет присущую только ему специфичную функцию, позволяет добиться более высокой эффективности при решении задач по улучшению качества стали.

Учитывая достаточно высокую рыночную стоимость, целесообразно проводить расчет потребления РЗМ на той или иной стадии технологического процесса для определения оптимального состава и количества образующихся неметаллических фаз. Для этого была предложена методика расчета и его графического представления в виде диаграмм расхода [7]. Ранее проведено моделирование подобных диаграмм

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

для систем Fe–La–Ce–O [8], Fe–Al–La–O [9], Fe–Al–Ce–O [10].

Целью настоящей работы является построение диаграммы расхода лантана и церия для системы Fe–La–Ce–Al–O при 1600 °C.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет диаграммы расхода опирается на построение поверхности растворимости компонентов в металле [7]. Моделируя поверхность растворимости компонентов в металле, определяются концентрационные границы существования фаз в жидком металле, а также составы конечного металла. Фактически в пределах существования только жидкого металла в равновесии с образовавшимися неметаллическими включениями может быть рассмотрена эволюция процессов раскисления в рамках термодинамического анализа.

Поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) связывает изменения в составе жидкого металла с изменениями в составе образующихся продуктов раскисления, а диаграмма расхода показывает потребляемое количество (в килограммах) элемента на раскисление и/или микролегирование 1 т металла при заданном составе исходного металла.

Подробно методика моделирования ПРKM приведена в работе [7]. Анализ литературных данных по оксидным фазовым диаграммам [8–18] и ПРKM ранее рассмотренных систем [8–10] показал, что при 1600 °C равновесными с жидким металлом фазами могут быть: оксидный расплав переменного состава (FeO, La₂O₃, Ce₂O₃, CeO₂, Al₂O₃); твердый раствор оксидов |CeO₂, La₂O₃|_{тв.р.}; оксид церия Ce₂O₃; корунд Al₂O₃; герцинит FeO·Al₂O₃; алюминаты La₂O₃·Al₂O₃, La₂O₃·11Al₂O₃, Ce₂O₃·Al₂O₃, Ce₂O₃·11Al₂O₃. Непосредственно для моделирования ПРKM необходимы данные по константам равновесия протекающих в металлическом расплаве реакций образования указанных оксидных фаз (табл. 1). Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, используемой для описания активностей компонентов оксидного расплава, приведены в табл. 2. Активности компонентов твердого раствора CeO₂–La₂O₃ рассчитывали с использованием теории регулярных ионных растворов: Q₁₂ = 6841 Дж/моль. Моделирование металлического расплава проводили с использованием параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе (табл. 3).

Методика расчета диаграмм расхода подробно описана в работе [7]. Следует остановиться на некоторых

Таблица 1

Константы равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–La–Ce–Al–O [8–10, 19]

Table 1. Equilibrium constants of reactions occurring in a metal melt of Fe–La–Ce–Al–O system according to [8–10, 19]

Номер п/п	Реакция	lg K = -A/T + B	
		A	B
1	(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
2	(La ₂ O ₃) = 2[La] + 3[O]	58 115	12,570
3	(Ce ₂ O ₃) = 2[Ce] + 3[O]	64 128	17,816
4	(CeO ₂) = [Ce] + 2[O]	39 540	11,990
5	(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	58 383	18,063
6	La ₂ O ₃ _{тв.р.} = 2[La] + 3[O]	62 050	14,100
7	CeO ₂ _{тв.р.} = [Ce] + 2[O]	43 694	13,550
8	Ce ₂ O ₃ = 2[Ce] + 3[O]	68 500	19,600
9	Al ₂ O ₃ = 2[Al] + 3[O]	64 000	20,480
10	FeO·Al ₂ O ₃ = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	76 069	27,365
11*	La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ = 2[La] + 2[Al] + 6[O]	124 222	32,491
12*	La ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃ = 2[La] + 22[Al] + 36[O]	740 899	225,975
13*	Ce ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ = 2[Ce] + 2[Al] + 6[O]	149 280	43,777
14*	Ce ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃ = 2[Ce] + 22[Al] + 36[O]	801 740	242,953

Примечание. В круглых и квадратных скобках представлены компоненты оксидного и металлического расплава, в прямых скобках указаны твердые соединения; звездочкой показаны значения, оптимизированные в ходе настоящей работы.

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Table 2. Energy parameters of the theory of subregular ionic solutions

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO – Al ₂ O ₃	$Q_{1112} = 212$	$Q_{1122} = -21\ 502$	$Q_{1222} = -11\ 091$
FeO – La ₂ O ₃	$Q_{1113} = 0$	$Q_{1133} = 0$	$Q_{1333} = 0$
FeO – Ce ₂ O ₃	$Q_{1114} = 0$	$Q_{1144} = 0$	$Q_{1444} = 0$
FeO – CeO ₂	$Q_{1115} = 0$	$Q_{1155} = 0$	$Q_{1555} = 0$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃	$Q_{2223} = -16\ 766$	$Q_{2233} = -1925$	$Q_{2333} = -16\ 431$
Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{2224} = -93\ 098$	$Q_{2244} = -292\ 417$	$Q_{2444} = -35\ 888$
Al ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2225} = 0$	$Q_{2255} = 0$	$Q_{2555} = 0$
La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{3334} = 0$	$Q_{3344} = 0$	$Q_{3444} = 0$
La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{3335} = -61\ 445$	$Q_{3355} = -16\ 678$	$Q_{3555} = -20\ 816$
Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{4445} = 0$	$Q_{4455} = 0$	$Q_{4555} = 0$
FeO – Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃	$Q_{1123} = -41\ 842$	$Q_{1223} = 41\ 842$	$Q_{1233} = -125\ 526$
FeO – Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{1124} = -376\ 578$	$Q_{1224} = -376\ 578$	$Q_{1244} = -376\ 578$
FeO – Al ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1125} = 0$	$Q_{1225} = 0$	$Q_{1255} = 0$
FeO – La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{1134} = 0$	$Q_{1334} = 0$	$Q_{1344} = 0$
FeO – La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1135} = -25\ 105$	$Q_{1335} = -66\ 947$	$Q_{1355} = -29\ 289$
FeO – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1145} = 0$	$Q_{1445} = 0$	$Q_{1455} = 0$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{2234} = -251\ 052$	$Q_{2334} = -125\ 526$	$Q_{2344} = -188\ 289$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2235} = 0$	$Q_{2335} = 0$	$Q_{2355} = 0$
Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2245} = 0$	$Q_{2445} = 0$	$Q_{2455} = 0$
La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{3345} = -69\ 458$	$Q_{3445} = -25\ 105$	$Q_{3455} = -29\ 289$

Примечание. Расчет при нулевых энергетических параметрах фактически ведется по теории совершенных ионных растворов.

Таблица 3

Параметры взаимодействия элементов первого порядка в жидком железе e_i^j при 1600 °C [20 – 26]

Table 3. Parameters of first-order elements interaction in liquid iron e_i^j at 1600 °C [20 – 26]

Элемент i	Элемент j			
	Al	Ce	La	O
Al	+0,0450	-0,0033	-0,01158	-1,9800
Ce	-0,0010	+0,0039	-0,000005	-4,5500
La	-0,0776	-0,000032	-0,0078	-5,0134
O	-1,1700	-0,5200	-0,5700	-0,2000

моментах применительно к расчету диаграммы расхода церия и лантана на раскисление и легирование 1 т исходного металла, предварительно раскисленного алюминием. Для составления балансовых уравнений необходимо знать химический состав металла перед раскислением (задаваемые параметры), состав металла

после раскисления (определяется на ПРКМ) и состав неметаллических включений.

Если раскисление сплавом, содержащим La–Ce–Al, следует провести таким образом, чтобы в равновесии с металлом находились жидкие неметаллические включения (оксидный расплав), то для каждого из элементов рассматриваемой системы Fe–La–Ce–Al–O можно записать следующие балансовые уравнения:

– для железа

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1 + \frac{(\text{FeO}, \%) M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{FeO}}} y_2; \quad (1)$$

– для кислорода

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \left(\frac{(\text{FeO}, \%)}{M_{\text{FeO}}} + \frac{3(\text{Al}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{3(\text{La}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} + \frac{3(\text{Ce}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Ce}_2\text{O}_3}} + \frac{2(\text{CeO}_2, \%)}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{O}} y_2}{100}; \quad (2)$$

– для лантана

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (3)$$

– для церия

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1 + \left(\frac{2(\text{Ce}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Ce}_2\text{O}_3}} + \frac{(\text{CeO}_2, \%)}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{Ce}}}{100} y_2; \quad (4)$$

– для алюминия

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1 + \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{Al}}}{100 M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2, \quad (5)$$

где $[K']$ и $[K]$ – концентрации компонентов в исходном и раскисленном металле, % (по массе); (K) – концентрации компонентов в оксидном расплаве, % (по массе); $z_{\text{La}}, z_{\text{Ce}}, z_{\text{Al}}$ – полный расход лантана, церия и алюминия (на раскисление и легирование 1000 кг исходного жидкого металла), кг; y_1 и y_2 – количество металлической и оксидной фаз после раскисления, кг; M – молярные массы соединений и элементов.

При образовании твердого раствора оксидов церия и лантана балансовые уравнения примут вид:

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1; \quad (6)$$

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \left(\frac{3|\text{La}_2\text{O}_3, \%|}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} + \frac{2|\text{CeO}_2, \%|}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{O}}}{100} y_2; \quad (7)$$

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2|\text{La}_2\text{O}_3, \%|}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{M_{\text{La}}}{100} y_2; \quad (8)$$

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1 + \frac{|\text{CeO}_2, \%|}{M_{\text{CeO}_2}} \frac{M_{\text{Ce}}}{100} y_2; \quad (9)$$

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1. \quad (10)$$

При образовании алюмината лантана церий будет расходоваться только на легирование, а лантан и алюминий – на легирование и раскисление. Тогда

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1; \quad (11)$$

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \frac{6 \cdot 100 M_{\text{O}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (12)$$

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2 \cdot 100 M_{\text{La}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (13)$$

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1; \quad (14)$$

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1 + \frac{2 \cdot 100 M_{\text{Al}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2. \quad (15)$$

Аналогичные балансовые уравнения можно написать для образования других оксидных фаз – продуктов раскисления, которые определены ранее (на ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O).

Решение систем уравнений (1) – (5), (6) – (10) или (11) – (15) позволяет найти величины $z_{\text{La}}, z_{\text{Ce}}, z_{\text{Al}}, y_1$ и y_2 . Зная их, можно определить, например, какое количество введенного в металл лантана расходуется непосредственно на связывание кислорода (раскисление) при образовании жидких неметаллических включений

$$z_{\text{La}}^{\text{p}} = \frac{(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{1}{100} y_2 \quad (16)$$

и какое количество тратится на легирование стали

$$z_{\text{La}}^{\text{л}} = z_{\text{La}} - \frac{(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{1}{100} y_2. \quad (17)$$

Также можно оценить степень расходования лантана на раскисление

$$z_{\text{La}}^{\text{p}} = \frac{z_{\text{La}}^{\text{л}}}{z_{\text{La}}} 100 \%. \quad (18)$$

Аналогично можно определить расход церия и алюминия на раскисление и легирование.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O при 1600 °C для фиксированной концентрации алюминия в металле в 0,01 % (по массе) приведены на рис. 1 (концентрации в % (по массе)). Область I определяет конечный состав жидкого металла (после проведения процесса раскисления), в равновесии с которым в качестве продукта раскисления будет твердый раствор оксидов $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$, область II – алюминат лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, область III – корунд, области IV и V – алюминаты церия $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, область VI – оксидный расплав (FeO, Al_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , CeO_2) (O.p.). Согласно расчету, образование в качестве продуктов взаимодействия Ce_2O_3 , FeO· Al_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ термодинамически маловероятно в пределах рассматриваемых концентраций.

В табл. 4 и 5 представлены результаты расчетов полного расхода (на раскисление и легирование) лантана (z_{La}), церия (z_{Ce}) и алюминия (z_{Al}) и их расхода только на раскисление для различных исходных концентраций кислорода в железе при $[\text{Al}]' = 0,01$ и $[\text{Al}] = 0,01$ % (по массе). Необходимо пояснить, что алюминий предварительно раскисляет кислородсодержащее железо ($[\text{Al}]'$), а затем вводится дополнительно в составе сплава, что-

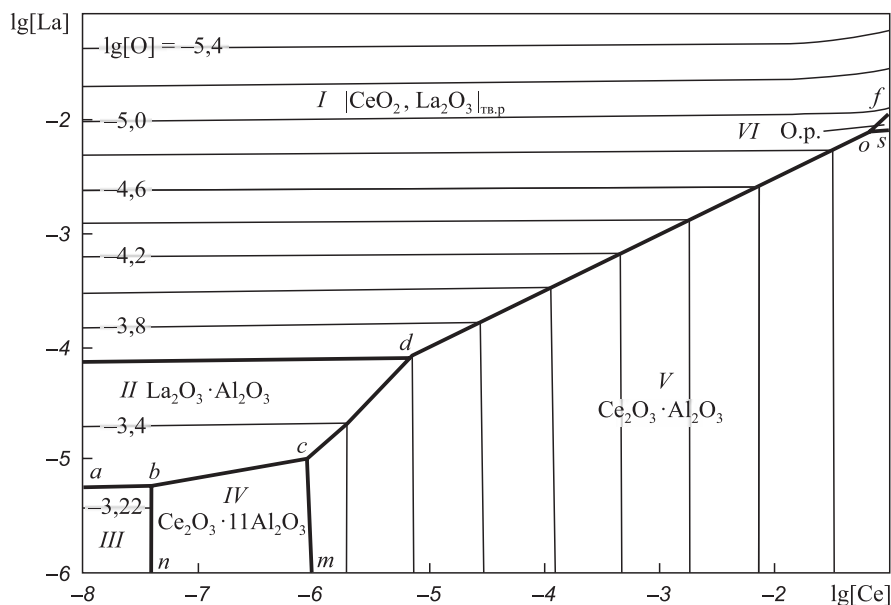


Рис. 1. Поверхность растворимости компонентов в металле системы Fe–La–Ce–Al–O при [Al] = 0,01 %, T=1600 °C

Fig. 1. Surface of solubility of Fe–La–Ce–Al–O system components in iron, at [Al] = 0.01 % and T = 1600 °C

Таблица 4

Расход лантана, церия, алюминия на раскисление 1000 кг жидкого металла (точка o)

Table 4. Consumption of lanthanum, cerium, aluminum for deoxidation of 1000 kg of liquid metal (point o)

[O]', %	Лигатура, кг/т				Баланс по элементам (на раскисление)		
	z _{лиг}	z _{La}	z _{Ce}	z _{Al}	La	Ce	Al
					кг/т %	кг/т %	кг/т %
на оксидный расплав							
0,001	0,9020	0,1021	0,7997	0,0002	<u>0,0280</u> 27,4500	<u>0,0278</u> 3,5200	<u>0,0001</u> 52,4200
0,005	1,1184	0,2156	0,9023	0,0005	<u>0,1416</u> 65,6600	<u>0,1405</u> 15,5700	<u>0,0004</u> 80,0000
0,010	1,4016	0,3575	1,0431	0,0010	<u>0,2835</u> 79,2900	<u>0,2813</u> 26,9700	<u>0,0009</u> 92,6000
на Ce ₂ O ₃ Al ₂ O ₃							
0,001	0,8703	0,0740	0,7907	0,0056	0	<u>0,0288</u> 3,6500	<u>0,0055</u> 98,5300
0,005	1,0096	0,0740	0,9075	0,0281	0	<u>0,1456</u> 16,0500	<u>0,0280</u> 99,7200
0,010	1,1836	0,0740	1,0534	0,0562	0	<u>0,2916</u> 27,6800	<u>0,0561</u> 99,8700
на твердый раствор							
0,001	0,8917	0,1250	0,7666	0,0001	<u>0,0512</u> 50,1700	<u>0,0047</u> 0,6000	0
0,005	1,1169	0,3312	0,7856	0,0001	<u>0,2587</u> 77,6500	<u>0,0239</u> 2,6500	0
0,010	1,3987	0,5891	0,8095	0,0001	<u>0,5151</u> 87,4300	<u>0,0477</u> 5,8900	0

Примечание. В балансе в числителе приведены расходы элемента, пошедшего на раскисление, кг/т, в знаменателе – доля расхода раскислителя от общего расхода элемента в лигатуре, %.

Расход лантана, церия, алюминия на раскисление 1000 кг жидкого металла (точка *d*)

Table 5. Consumption of lanthanum, cerium, aluminum for deoxidation of 1000 kg of liquid metal (point *d*)

[O]', %	Лигатура, кг/т				[O]'		
	$z_{\text{лиг}}$	z_{La}	z_{Ce}	z_{Al}	La	Ce	Al
					кг/т %	кг/т %	кг/т %
на $\text{La}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$							
0,001	0,0265	0,0222	0,0001	0,0042	$\frac{0,0215}{96,5300}$	0	$\frac{0,0042}{100}$
0,005	0,1648	0,1380	0,0001	0,0267	$\frac{0,1372}{99,4400}$	0	$\frac{0,0267}{100}$
0,01	0,3376	0,2827	0,0001	0,0548	$\frac{0,2820}{99,7300}$	0	$\frac{0,0548}{100}$
на $\text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$							
0,001	0,0267	0,0008	0,0217	0,0042	0	$\frac{0,0217}{99,6800}$	$\frac{0,0042}{100}$
0,005	0,1660	0,0008	0,1385	0,0267	0	$\frac{0,1385}{99,9500}$	$\frac{0,0267}{100}$
0,01	0,3402	0,0008	0,2846	0,0548	0	$\frac{0,2845}{99,9800}$	$\frac{0,0548}{100}$
на твердый раствор							
0,001	0,0439	0,0436	0,0002	0,0001	$\frac{0,0428}{98,2200}$	$\frac{0,0001}{62,0400}$	0
0,005	0,2752	0,2743	0,0008	0,0001	$\frac{0,2735}{99,7200}$	$\frac{0,0007}{91,2600}$	0
0,01	0,5643	0,5627	0,0015	0,0001	$\frac{0,5619}{99,8600}$	$\frac{0,0015}{95,5500}$	0

Пр и м е ч а н и е. В балансе в числителе приведены расходы элемента, пошедшего на раскисление, кг/т, в знаменателе – доля расхода раскислителя от общего расхода элемента в лигатуре, %.

бы конечное содержание алюминия в металле ([Al]) соответствовало ПРКМ (рис. 1). Алюминий тратится на образование оксидного расплава или алюминатов церия и лантана, поэтому даже в случае равенства [Al]' и [Al] необходимо дополнительно добавить алюминий (z_{Al}), который пойдет на образование неметаллических включений и на поддержание концентрации алюминия в конечном металле.

Данные в табл. 4 и 5 приводятся для различных неметаллических включений (согласно ПРКМ). Конечный состав металла соответствует точке *o* (табл. 4) и точке *d* (табл. 5) на ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O. Для точки *o* состав конечного металла: [O] = $1,3 \cdot 10^{-5}$, [La] = 0,0074, [Ce] = 0,0761, [Al] = 0,01 %; состав оксидного расплава: $x_{(\text{Fe}^{2+})} = 4 \cdot 10^{-5}$, $x_{(\text{Al}^{3+})} = 0,016$, $x_{(\text{La}^{3+})} = 0,496$, $x_{(\text{Ce}^{3+})} = 0,455$, $x_{(\text{Ce}^{4+})} = 0,033$; состав твердого раствора оксидов $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$: $x_{|\text{Ce}^{4+}|} = 0,084$, $x_{|\text{La}^{3+}|} = 0,916$. Состав конечного металла в точке *d*: [O] = $2,5 \cdot 10^{-4}$, [La] = $7,7 \cdot 10^{-5}$, [Ce] = $6,9 \cdot 10^{-6}$, [Al] = 0,01 %; состав твердого раствора $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$: $x_{|\text{Ce}^{4+}|} = 0,003$, $x_{|\text{La}^{3+}|} = 0,997$.

На рис. 2 представлена диаграмма расхода лантана и церия на раскисление и легирование предварительно раскисленного алюминием кислородсодержащего железа (по оси абсцисс – полный расход церия, по оси ординат – полный расход лантана). Области I – VI соответствуют областям составов металла, приведенным на рис. 1. В области I заданы расходы лантана и церия, при которых в равновесии с жидким металлом после раскисления будет находиться твердый раствор оксидов. В чрезвычайно узких областях II, III и IV, практически совпавших с осями координат, – алюминат лантана, корунд и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. В области V – $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в области VI – оксидный расплав. В областях VII – X нанесены расходы лантана и церия, если после раскисления образуются три равновесные оксидные фазы. В областях XI – XV после раскисления образуются по две оксидные фазы.

Состав металла, равновесного с твердым раствором оксидов и моноалюминатами лантана и церия, задает точка *o* на рис. 1. Расход лантана и церия будет различным, если продуктами раскисления являются либо

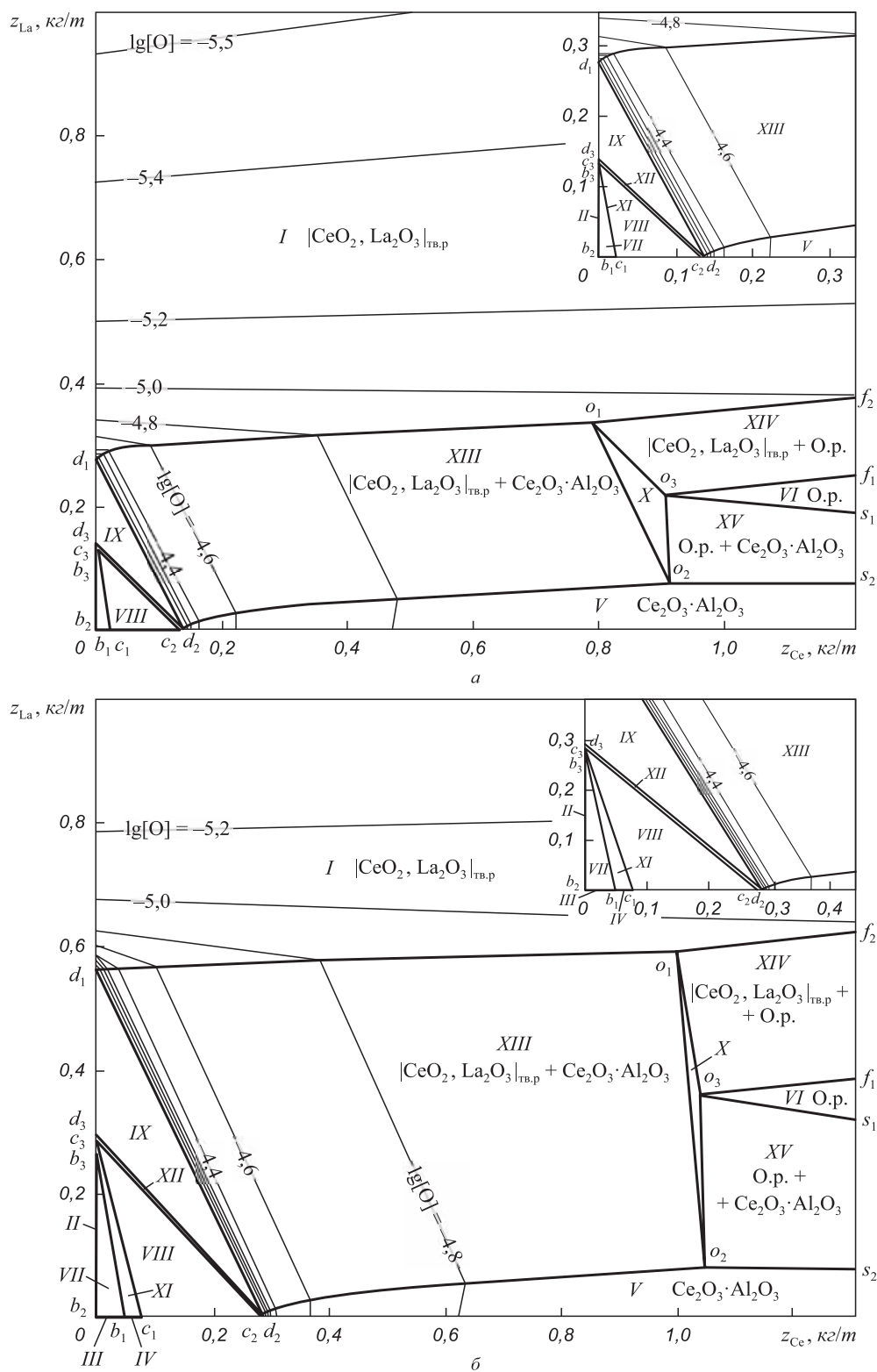


Рис. 2. Диаграмма расхода лантана и церия на раскисление 1000 кг исходного металла, раскисленного предварительно алюминием ($[Al]' = 0,01 \%$), при $[O]' = 0,005 \%$ (а) и $[O]' = 0,010 \%$ (б) (состав конечного металла показан на рис. 1):
 VII – $Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($b_1 b_2 b_3$); VIII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($c_1 c_2 c_3$);
 IX – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{тв.р.}$ ($d_1 d_2 d_3$); X – O.p. + $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{тв.р.}$ ($o_1 o_2 o_3$)
 XI – $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($b_1 c_1 - b_3 c_3$); XII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($d_2 c_2 - d_3 c_3$)

Fig. 2. Diagram of lanthanum and cerium consumption for deoxidation of 1000 kg of the initial metal deoxidized with aluminum ($[Al]' = 0.01 \text{ wt.}\%$) of $[O]' = 0.005 \%$ (a) and $[O]' = 0.010 \text{ wt.}\%$ (b) (composition of the final metal is given at Fig. 1):
 VII – $Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($b_1 b_2 b_3$); VIII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($c_1 c_2 c_3$);
 IX – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{s.s.}$ ($d_1 d_2 d_3$); X – O.p. + $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{s.s.}$ ($o_1 o_2 o_3$)
 XI – $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($b_1 c_1 - b_3 c_3$); XII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($d_2 c_2 - d_3 c_3$)

твердый раствор оксидов, либо $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, либо оксидный расплав. Поэтому точка o на диаграмме расхода (рис. 2) расщепляется на три точки: o_1 определяет расход компонентов при образовании твердого раствора оксидов в качестве неметаллического включения, o_2 – $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и o_3 – оксидного расплава. Из каждой вершины треугольника $o_1 o_2 o_3$ выходят по две линии ($o_1 d_1$ и $o_1 f_2$, $o_2 d_2$ и $o_2 s_2$, $o_3 f_1$ и $o_3 s_1$), ограничивающие области расходов лантана и церия и обеспечивающие образование в качестве продукта раскисления одной равновесной фазы. Так, в области $f_1 o_3 s_1$ заданы расходы лантана и церия, если в качестве равновесной с металлом неметаллической фазы после раскисления будет оксидный расплав. К каждой стороне треугольника примыкает область расходов, при которых реализуется равновесие с двумя фазами. Например, в области $o_1 f_2 - o_3 f_1$, примыкающей к стороне $o_1 o_3$, заданы расходы лантана и церия, если конечными неметаллическими фазами будут оксидный расплав и твердый раствор оксидов.

Внутри треугольника $d_1 d_2 d_3$ определены расходы лантана и церия, если равновесными фазами после раскисления будут твердый раствор и моноалюминаты лантана и церия.

Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения диаграммы расхода в логарифмических координатах, которые позволяют установить глубину раскисления.

Из рис. 2 следует, что уже при следах лантана и церия в металле образование чистого корунда в качестве неметаллического включения практически невозможно (область II сливается с осью ординат). При минимальных расходах церия и лантана возможно образование $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Наиболее вероятными включениями при введении сплавов, содержащих $\text{La}-\text{Ce}-\text{Al}$, могут быть $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и твердые растворы оксидов на основе оксида лантана. Образование оксидного расплава практически невозможно, так как для этого надо ввести в металл более 1 кг церия на 1 т металла.

Исходное содержание кислорода (после предварительного раскисления алюминием и перед введением $\text{La}-\text{Ce}-\text{Al}$) заметно влияет на расход лантана и церия. Минимальный расход лантана для образования чистого твердого раствора (без примесей алюмината лантана) 0,27 кг при $[\text{O}]' = 0,005\%$ и 0,56 кг при $[\text{O}]' = 0,01\%$. Минимальный расход церия для образования алюмината церия (без примесей алюмината лантана) 0,14 кг при $[\text{O}]' = 0,005\%$ и 0,28 при $[\text{O}]' = 0,01\%$. Предварительно раскисление алюминием снижает расход более дорогостоящих РЗМ.

Выводы

Получена база термодинамических данных для системы $\text{Fe}-\text{La}-\text{Ce}-\text{Al}-\text{O}$. На основании построенного изотермического сечения (1600 °C) изосоставного

(0,01 % алюминия) сечения ПРКМ системы $\text{Fe}-\text{La}-\text{Ce}-\text{Al}-\text{O}$ построены диаграммы расхода лантана и церия для различных исходных концентраций кислорода. Показано, что расходы высокоценных компонентов, применяемых при микролегировании и модифицировании металла, существенно зависят от состава исходного металла, в частности, от исходного содержания кислорода. Наиболее вероятными включениями при введении сплавов, содержащих $\text{La}-\text{Ce}-\text{Al}$, могут быть моноалюминат церия и твердые растворы оксидов на основе оксида лантана, а образование жидких неметаллических включений практически невозможно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pan F., Zhang J., Chen H.L. etc. Effects of rare earth metals on steel microstructures // *Materials*. 2016. Vol. 9. No. 6. P. 417.
2. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С. и др. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами // *Металлург*. 2015. № 11. С. 57 – 63.
3. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2013. – 295 с.
4. Серов Г.В., Комиссаров А.А., Тихонов С.М. и др. Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали // *Новые огнеупоры*. 2018. № 12. С. 3 – 8.
5. Голубов В.А., Воронин А.А., Тетюева Т.В. и др. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла // *Металлург*. 2005. № 4. С. 73 – 77.
6. Голубов 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.
7. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 519 с.
8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Phase equilibria in a liquid metal of $\text{Fe}-\text{La}-\text{Ce}-\text{O}$ system at 1600 °C // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299. P. 468 – 474.
9. Михайлов Г.Г., Макровец 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.
10. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modelling of rare-earth elements – oxygen interaction // *Mater. Sci. Forum*. 2016. Vol. 843. P. 39 – 45.
11. Minkova N., Aslanian 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.
12. Du Y., Yashima M., Koura T. etc. Measurement and calculations of the $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{LaO}_{1.5}$ phase diagram // *Calphad*. 1996. Vol. 20. No. 1. P. 95 – 108.
13. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1956. Vol. 27. No. 5. P. 343 – 346.
14. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid-chrom (III)-oxid-tonerde // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1974. Vol. 45. No. 12. P. 843 – 847.
15. Новохатский И.А., Белов Б.Ф., Горюх А.В., Савинская А.А. К диаграмме фазовых равновесий системы $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Журнал физической химии*. 1965. Т. 39. № 11. С. 2806 – 2808.
16. Fritsche E.T., Tensmeyer L.G. Liquidus in the alumina-rich system $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50. No. 3. P. 167 – 168.
17. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$ at high temperature // *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1975. Vol. 83. No. 2. P. 90 – 95.

18. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы / В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
19. Михайлов Г.Г., Самойлова О.В., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe–Mg–Al–O // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 8. С. 639 – 645.
20. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels // ISIJ Intern. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333 – 1346.
21. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron // Tetsu-to-Hagané. 1997. Vol. 83. No. 12. P. 773 – 778.
22. Bůžek Z. Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in systems important for metallurgical theory and practice // Hutnické Aktuality. 1979. Vol. 20. No. 1 – 2. P. 3 – 111.
23. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: обзорная информация. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
24. 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 Intern. 2015. Vol. 55. No. 5. P. 970 – 975.
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal Sci. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298 – 310.
26. Muhmond H.M., Fredriksson H. Graphite growth morphologies in high Al cast iron // Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification: Proceedings of Symposium, 15–19 March 2015, Orlando, USA. – Orlando, USA: TMS, 2015. P. 323 – 330.

Поступила в редакцию 20 января 2020 г.
 После доработки 4 февраля 2020 г.
 Принята к публикации 7 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 238–247.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF LIQUID STEEL REFINING BY COMPLEX ALLOY CONTAINING La–Ce–Al

G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. Samoilova

South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia

Abstract. Alloys containing rare-earth metals (REM) are increasingly used in production of steels and alloys. After modification and microalloying of steel with REM, structure of primary metal is refined, its mechanical characteristics are upgraded, concentration of oxygen dissolved in liquid iron is decreased significantly, and originated non-metallic inclusions do not exceed several microns in size and are of predominantly globular shape. Due to relatively high cost of REM, it is proposed to calculate their consumption at each stage of technological process to determine optimal amount required for deoxidation or modification. In this work, thermodynamic modeling of phase equilibria in liquid metal of Fe–La–Ce–Al–O system has been performed. The authors provide a base of thermodynamic data of the system under study: temperature dependences of the equilibrium constants of reactions between the components, values of the first-order interaction parameters (according to Wagner) for elements in liquid iron, values of energy parameters of the theory of subregular (for oxide melt) and regular (for solid solution) ionic solutions. Based on coordinates of calculated isothermal (1600 °C) isostructural (0.01 wt. % aluminum) cross section of solubility surface of components in metal (SSCM) of the Fe–La–Ce–Al–O system, lanthanum and cerium flow diagrams were constructed for various initial oxygen concentrations (metal is pre-deoxidized with aluminum). It has been shown that costs of expensive REM used in microalloying and metal modification strongly depend on composition of the initial metal.

Keywords: thermodynamics, phase diagrams, deoxidation, lanthanum, cerium, aluminum, modeling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-238-247

REFERENCES

1. Pan F., Zhang J., Chen H.L., Su Y.H., Kuo C.L., Su Y.H., Chen S.H., Lin K.J., Hsieh P.H., Hwang W.S. Effects of rare earth metals on steel microstructures. *Materials*. 2016, vol. 9, no. 6, pp. 417.
2. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Yu., 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. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Siliceous ferroalloys and new generation modifiers. Production and application]. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyabinskogo gos. un-ta, 2013, 295 p. (In Russ.).
4. Serov G.V., Komissarov A.A., Tikhonov S.M., Sidorova E.P., Kushnerev I.V., Mishnev P.A., Kuznetsov D.V. Effect of deoxidation on composition of non-metallic inclusions in low alloy steel. *Novye ognepupory*. 2018, no. 12, pp. 3–8. (In Russ.).
5. Golubtsov V.A., Voronin A.A., Tetyueva T.V., Roshchin V.E., Usmanov R.G. Origin of nonmetallic inclusions and ways of alleviating their contamination of steel. *Metallurgist*. 2005, vol. 49, no. 3-4, pp. 149–155.
6. 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.
7. 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.).
8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Phase equilibria in a liquid metal of Fe–La–Ce–O system at 1600 °C. *Solid State Phenomena*. 2020, vol. 299, pp. 468–474. (In Russ.).
9. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of lanthanum interaction processes using iron-based metallic melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 12, pp. 877–884. (In Russ.).
10. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modelling of rare-earth elements – oxygen interaction. *Mater. Sci. Forum*. 2016, vol. 843, pp. 39–45.
11. Minkova N., Aslanian S. Isomorphic substitutions in the CeO₂–La₂O₃ system at 850 °C. *Cryst. Res. Technol*. 1989, vol. 24, no. 4, pp. 351–354.
12. Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M. Measurement and calculations of the ZrO₂–CeO₂–LaO_{1.5} phase diagram. *Calphad*. 1996, vol. 20, no. 1, pp. 95–108.
13. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul–Aluminiumoxyd. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1956, vol. 27, no. 5, pp. 343–346. (In Germ.).
14. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid–chrom (III)-oxid–tonerde. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1974, vol. 45, no. 12, pp. 843–847. (In Germ.).
15. Novokhatskii I.A., Belov B.F., Gorokh A.V., Savinskaya A.A. To the diagram of phase equilibria of FeO–Al₂O₃ system. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1965, vol. 39, no. 11, pp. 2806–2808. (In Russ.).
16. Fritsche E.T., Tensmeyer L.G. Liquidus in the alumina-rich system La₂O₃–Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1967, vol. 50, no. 3, pp. 167–168.

17. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system Al_2O_3 - Ce_2O_3 at high temperature. *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1975, vol. 83, no. 2, pp. 90–95.
 18. Barzakovskii V.P., Kurtseva N.N., Lapin V.V., Toropov N.A. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vyp. 1. Dvoynye sistemy* [State diagrams of silicate systems. Reference book. Vol. 1. Dual systems]. Leningrad: Nauka, 1969, 822 p. (In Russ.).
 19. Mikhailov G.G., SamoiloVA O.V., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of isotherms of oxygen solubility in liquid metal of Fe – Mg – Al – O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 8, pp. 639–645. (In Russ.).
 20. Park J.H., Todoroki H. Control of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ Intern.* 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346.
 21. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagane*. 1997, vol. 83, no. 12, pp. 773–778.
 22. Bůžek Z. Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in systems important for metallurgical theory and practice. *Hutnické Aktuality*. 1979, vol. 20, no. 1-2, pp. 3–111.
 23. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: obzornaya informatsiya* [First-order interaction parameters in iron-based melts: Overview]. Moscow: In-t “Chermetinformatsiya”, 1987, 42 p. (In Russ.).
 24. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution mechanisms of $MgO \cdot Al_2O_3$ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway. *ISIJ Intern.* 2015, vol. 55, no. 5, pp. 970–975.
 25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Sci.* 1974, vol. 8, no. 1, pp. 298–310.
 26. Muhmond H.M., Fredriksson H. Graphite growth morphologies in high Al cast iron. In: *Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification: Proc. of Symposium, 15–19 March 2015, Orlando, USA*. Orlando, USA: TMS, 2015, pp. 323–330.
- Funding.** The work was financially supported by the Government of the Russian Federation (Order No. 211 of March 16, 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 Materials Science and Physical Chemistry of Materials (makrovec1a@susu.ru)
- O.V. SamoiloVA**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (samoylova_o@mail.ru)

Received January 20, 2020

Revised February 4, 2020

Accepted February 7, 2020