

ВЛИЯНИЕ ЦЕРИЯ И АЛЮМИНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец

Построены поверхности растворимости компонентов в металлических расплавах для системы Fe–Ce–Al–O. Показано, что в области достижимых концентраций кислорода, церия и алюминия возможно блокирование поверхности химически активных неметаллических включений. Выполнен анализ сравнительной раскислительной способности церия и алюминия путем построения диаграмм расходов активных металлов на рафинирование стали. Установлена большая раскислительная способность церия по отношению к алюминию.

Ключевые слова: алюмоцерий, диаграммы, неметаллические включения.

Лигатуры с церием обычно вводятся в предварительно глубоко раскисленный алюминием металл. В этом случае возможна реализация процессов комплексного раскисления стали алюминием и церием. Эта ситуация в теоретическом плане в литературе не рассматривалась. Поэтому при последовательном рассмотрении процессов, протекающих при введении церия в металл, необходимо определить координаты поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) для системы Fe–Ce–Al–O и Fe–Ce–Al–C–O.

При термодинамическом анализе фазовых равновесий для условий взаимодействия алюминия и церия с кислородом в жидком железе была установлена возможность существования области составов металла, равновесного с оксидным расплавом (FeO, Al₂O₃, CeO₂, Ce₂O₃) переменного

состава, твердыми оксидами алюминия и церия (трех- и четырехвалентного), герцинитом, и алюминатами церия (Ce₂O₃·Al₂O₃, Ce₂O₃·11Al₂O₃). В присутствии углерода возможно образование газовой фазы (CO, CO₂). Температурные зависимости констант равновесия приведены в табл. 1.

Активности составляющих оксидного расплава (FeO, Al₂O₃, Ce₂O₃) рассчитывали по теории субрегулярных растворов [1]. Найденные энергетические параметры приведены в табл. 2. В приближении теории совершенных растворов была ранее рассчитана диаграмма состояния системы FeO–Ce₂O₃. Активность CeO₂ в оксидном расплаве приравнивали к ионной доле катионов церия четырехвалентного. Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодей-

Таблица 1
Зависимость констант равновесия от температуры

Реакция	$\lg K = -A/T + B$	
	A	B
(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	58 320	18,02
(CeO ₂) = [Ce] + 2[O]	39 540	11,99
(Ce ₂ O ₃) = 2[Ce] + 3[O]	64 128	17,37
Al ₂ O ₃ = 2[Al] + 3[O]	64 000	20,48
CeO ₂ = [Ce] + 2[O]	43 694	13,55
Ce ₂ O ₃ = 2[Ce] + 3[O]	68 500	19,60
FeO·Al ₂ O ₃ = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	74 580	26,37
Ce ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ = 2[Ce] + 2[Al] + 6[O]	161 590	53,54
Ce ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃ = 2[Ce] + 22[Al] + 36[O]	742 720	223,44
{CO} = [C] + [O]	1168	-2,07
{CO ₂ } = [C] + 2[O]	9616	2,51

Таблица 2
Параметры теории субрегулярных ионных растворов FeO–Al₂O₃–Ce₂O₃

Система	Энергетические параметры, кал/моль		
FeO–Al ₂ O ₃	$Q_{1112} = 661$	$Q_{1122} = -16\ 329$	$Q_{1222} = -4917$
Al ₂ O ₃ –Ce ₂ O ₃	$Q_{2224} = -2800$	$Q_{2244} = -24\ 314$	$Q_{2444} = -14\ 966$

Таблица 3

Параметры взаимодействия e_i^j , $T = 1600$ °С, растворитель – жидкое железо [2]

Элемент i	Элемент j			
	Al	Ce	O	C
Al	0,045	-0,0033	-1,62	0,0966
Ce	-0,001	0,0039	-4,55	-1,24764
O	-0,96	-0,52	-0,2	-0,45
C	0,043	-0,103	-0,34	0,14

ствия, численные значения которых приведены в табл. 3. Методика расчета ПРКМ приведена в монографии [1].

На рис. 1 представлены результаты расчета координат ПРКМ в виде проекций на плоскость составов при 1600 °С. В областях, ограниченных контрастными линиями, нанесены составы металла, равновесного с указанными оксидными фазами. Тонкими линиями показаны изоокислородные сечения (в логарифмической шкале). Следует отметить на рис. 1 наличие двух зон составов металла, равновесного с оксидными расплавами. В области I оксидный расплав обогащен FeO, в области VII – содержится значительное количество Ce_2O_3 . Из рис. 1 видно, что при содержании алюминия больше 0,0001 мас. % образование фазы CeO_2 уже вряд ли возможно. Для образования включений CeO_2 необходимо иметь в металле большую концентрацию кислорода, порядка сотых долей процента, и низкую концентрацию церия.

Добавление в систему углерода (рис. 2) приводит к тому, что в равновесии с металлом при концентрации церия порядка сотых долей процента и алюминия около тысячных долей процен-

та устойчивой оксидной фазой может быть только Ce_2O_3 или Ce_2O_3 с равновесным с ним оксидным расплавом. Область IX характеризует постоянное содержание кислорода ($\lg[O] = -2,17$ или $[O] \approx 0,0067$ мас. %), которое определяется концентрацией углерода ($[C] = 0,4$ мас. %) и общим давлением ($P_{\text{общ}} = 1$ атм).

Для дальнейшего анализа процессов взаимодействия церия и алюминия с кислородом, альтернативной оценки их участия в процессе раскисления необходимо установить связь между добавками алюминия и церия в сталь, глубиной раскисления и фазовым составом образующихся неметаллических включений, т. е. построить так называемые диаграммы расхода рафинирующих компонентов.

Связь между составом металла, составами равновесных с ним неметаллических фаз и составом сплава для раскисления может быть установлена при решении балансовых уравнений. Расчет проводился на 1 т исходного металла (до раскисления). Допустим, что раскисление алюмоцерием следует провести таким образом, чтобы в равновесии

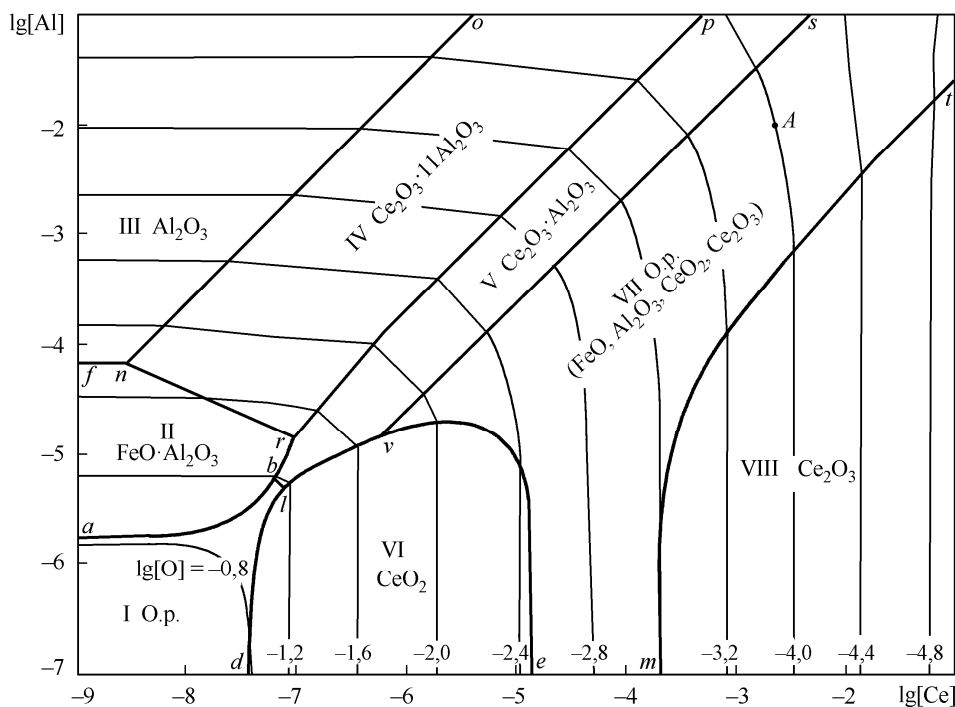


Рис. 1. ПРКМ системы Fe–Ce–Al–O, $T = 1600$ °С

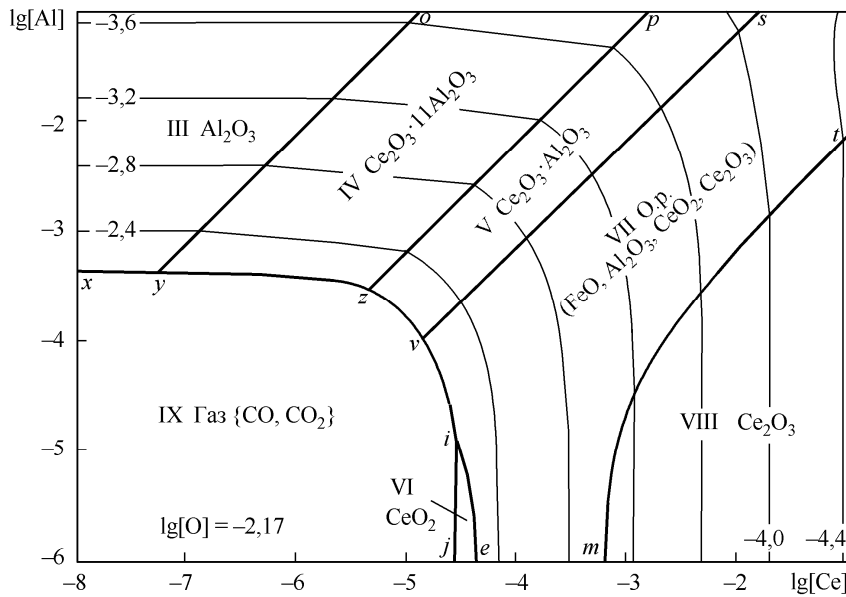


Рис. 2. ПКМ системы Fe–Ce–Al–C–O, $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1\text{ атм}$, $[C] = 0,4\text{ мас. \%}$

с металлом находились жидкие неметаллические включения (FeO , Al_2O_3 , CeO_2 , Ce_2O_3). Для составления балансовых уравнений, кроме этого, необходимо знать химический состав металла перед раскислением, состав металла после раскисления и состав неметаллических включений. Для каждого из элементов рассматриваемой системы Fe–Al–Ce–O можно записать следующие балансовые уравнения для получения при раскислении оксидного расплава:

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

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

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]_{\text{исх}}}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1 + \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3,\%)M_{\text{Al}}}{100M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (3)$$

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

где $[K]_{\text{исх}}$ и $[K]$ – концентрации компонентов в исходном и раскисленном металле, мас. %; (K) – концентрации компонентов в оксидном расплаве, мас. %; z_{Al} , z_{Ce} – расход 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.

В балансовом уравнении (3) для алюминия учтена возможность предварительного раскисления металла алюминием, церий вводится в предварительный раскисленный металл.

Состав жидкого металла и оксидной фазы после раскисления определен по результатам расчета равновесия (см. рис. 1), состав исходного металла задан ($[\text{Al}]_{\text{исх}} = 0$, $[\text{O}]_{\text{исх}} = 0,01\text{--}0,001\text{ мас. \%}$). Уравнения (1)–(4) позволяют найти величины z_{Al} , z_{Ce} , y_1 и y_2 . Зная эти величины, можно определить, какое количество введенного в металл алюминия расходуется непосредственно на связывание кислорода (раскисление)

$$z_{\text{Al}}^{\text{р}} = \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3)M_{\text{Al}}}{100M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2, \quad (5)$$

какое – на легирование стали

$$z_{\text{Al}}^{\text{л}} = z_{\text{Al}} - \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3)M_{\text{Al}}}{100M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2. \quad (6)$$

Результаты балансовых расчетов приведены в табл. 4 для условий равновесия, заданных точкой А (см. рис. 1), с указанием состава металла и равновесной оксидной фазы.

Баланс приведен для различных степеней исходной окисленности металла. С уменьшением степени окисленности исходной стали величина $z_{\text{Al}}/z_{\text{Ce}}$ увеличивается, что свидетельствует о большей раскислительной способности церия.

В табл. 4, к сожалению, можно привести лишь результаты точечных расчетов. Более полную информацию о связи количества введенных модификаторов и раскислителей можно получить при построении диаграмм расхода добавок. На рис. 3–5 построены так называемые диаграммы расхода

Расход компонентов для раскисления стали алюмоцерием

[O] _{исх} , %	Лигатура			Баланс по раскислителям, кг/т			
	$\frac{z_{Al}}{z_{Ce}}$	z_{Al} , кг/т	z_{Ce} , кг/т	Алюминий		Церий	
				z_{Al}^p , кг/т	z_{Al}^p , %	z_{Ce}^p , кг/т	z_{Ce}^p , %
0,010	0,264	0,1246	0,4719	0,0246	19,74	0,4493	9,552
0,005	0,458	0,1122	0,2449	0,0122	10,87	0,2224	9,079
0,001	1,612	0,1022	0,0634	0,0022	2,526	0,0408	6,441

Примечание. Состав металла ([O] = 0,0001, [Al] = 0,01, [Ce] = 0,002 мас. %); состав оксидного расплава (О.р.) $x_{(Fe^{2+})} = 0,0001$; $x_{(Al^{3+})} = 0,2215$; $x_{(Ce^{4+})} = 0,0045$; $x_{(Ce^{3+})} = 0,7739$ определяется координатами т. А (см. рис. 1)

раскисляющих и модифицирующих компонентов. По оси абсцисс отложен полный расход церия (на раскисление и легирование), по оси ординат – полный расход алюминия в кг/т.

На рис. 3–5 показано, при каких расходах в кг/т церия и алюминия реализуется соответственное фазовое равновесие. Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения диаграммы расходов, контрастными выделены области фазовых равновесий. Обозначения областей на рис. 3 согласованы с обозначениями областей фазовых равновесий на рис. 1 (области I – VIII). Рис. 4 – укрупненная часть рис. 3. На рис. 4 видно, что при ничтожных расходах церия область равновесий с корундом практически не проявляется. При добавках церия 40–50 г/т в равновесии с металлом обра-

зуется фаза $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$. В области V заданы составы металла, равновесного с $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3$. Такое соединение можно получить в качестве неметаллических включений при одновременном расходе алюминия 500 г/т и церия ~300 г/т. При бóльших расходах церия можно получить либо шлакокристаллические включения (оксидный расплав + $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3$), либо жидкоподвижные включения в составе (FeO, Al_2O_3 , Ce_2O_3) со следами CeO_2 . Фаза Ce_2O_3 может быть получена в качестве неметаллических включений при расходах церия больше 500 г/т металла и малом содержании алюминия в металле. На рис. 5 приведена диаграмма расхода алюминия и церия при исходном содержании кислорода в металле 0,001 мас. %. Видно, что для этих условий при обычных расходах церия

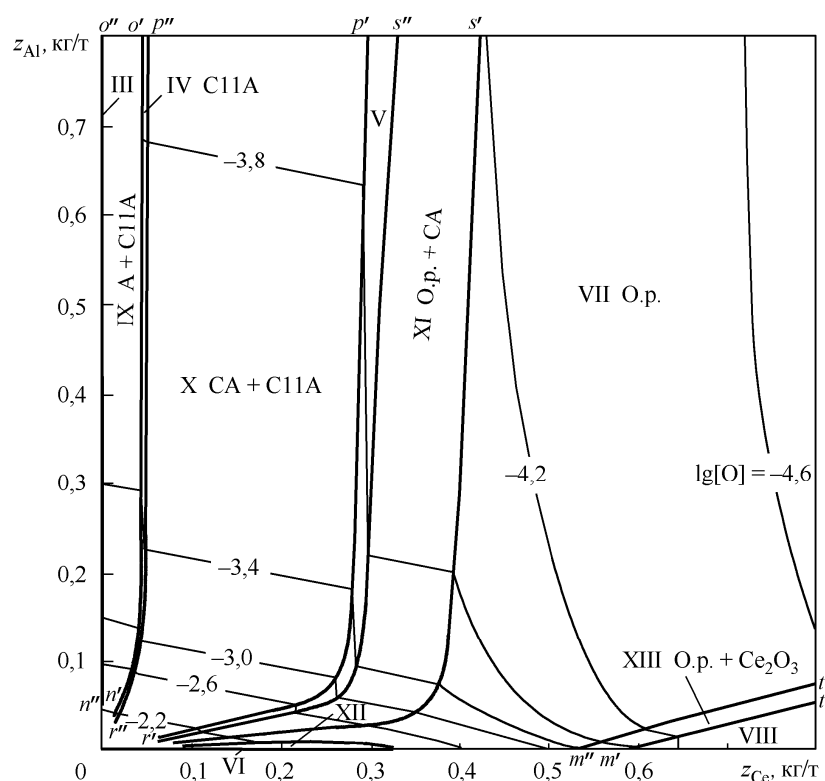


Рис. 3. Диаграмма расхода алюминия и церия, [O]_{исх} = 0,01 мас. % CA – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3$, C11A – $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$

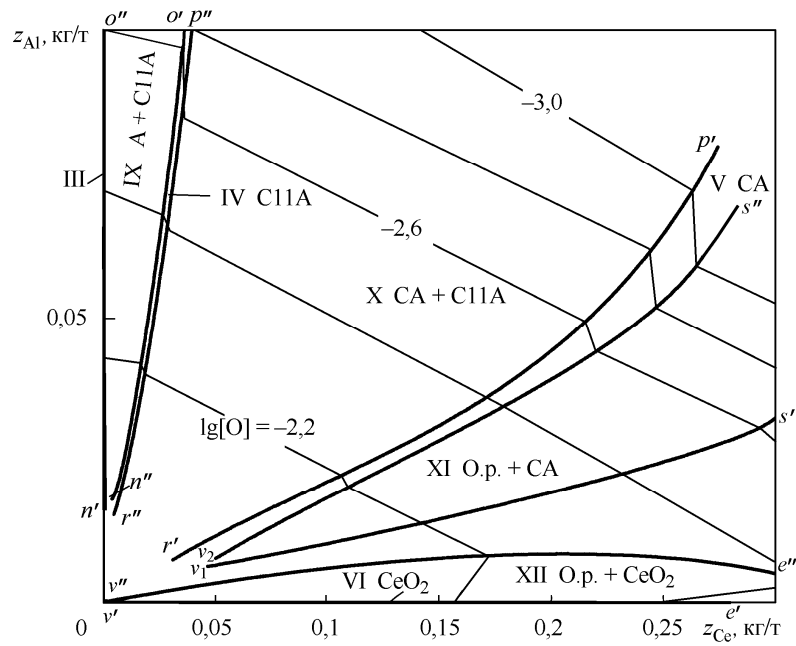


Рис. 4. Диаграмма расхода алюминия и церия, $[O]_{исх} = 0,01$ мас. %. Дополнение к рис. 3

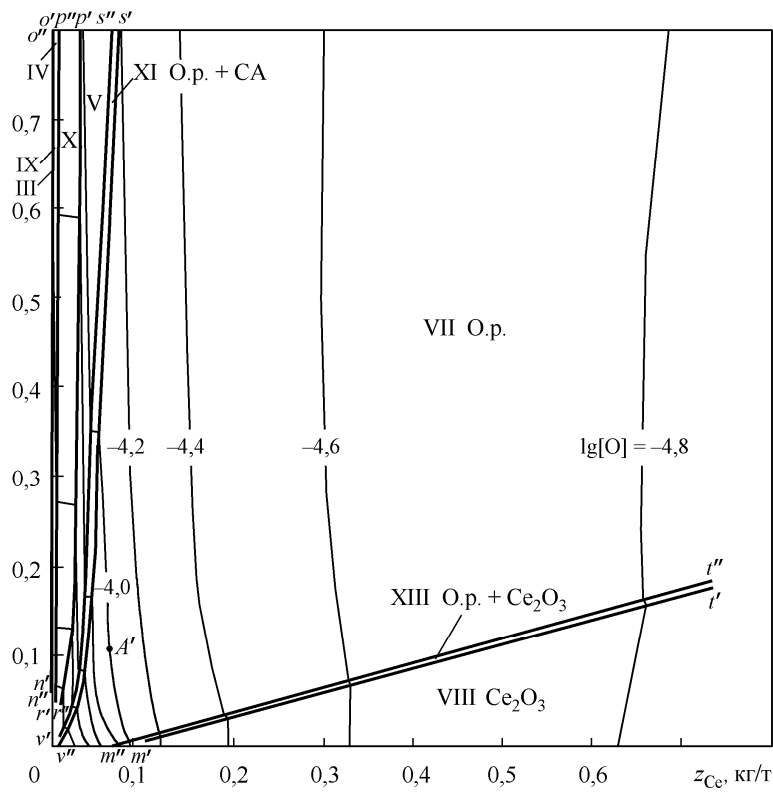


Рис. 5. Диаграмма расхода алюминия и церия, $[O]_{исх} = 0,001$ мас. %

на раскисление и модифицирование и при малых расходах алюминия (до 100 г/т) возможно образование Ce_2O_3 . При расходах алюминия порядка 300–500 г/т и расходах церия 200–300 г/т равновесной с металлом фазой будет оксидный расплав (FeO, Al_2O_3, Ce_2O_3).

Выводы. Построены поверхности растворимости компонентов в металлических расплавах для системы Fe–Ce–Al–O. Показано, что в области достижимых концентраций кислорода, церия и алюминия возможно блокирование поверхности химически активных неметаллических включений. Выпол-

нен анализ сравнительной раскислительной способности церия и алюминия путем построения диаграмм расходов активных металлов на рафинирование стали. Установлена большая раскислительная способность церия по отношению к алюминию.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ и частично поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСИС. – 2009. – 519 с.

2. Bůžek Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi / Z. Bůžek // Hutnické listy. – 1979. – Т. 20, № 1–2. – S. 3–111.

Михайлов Геннадий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679491. E-mail: mikhailovgg@susu.ac.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679182. E-mail: ph-ch-susu@mail.ru.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2013, vol. 13, no. 2, pp. 21–26**

INFLUENCE OF CERIUM AND ALUMINUM ON SOLUBILITY OF OXYGEN IN LIQUID STEEL

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailovgg@susu.ac.ru,

L.A. Makrovets, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, makrovecla@susu.ac.ru

Surfaces of solubility of components in metal melts are drawn for the Fe–Ce–Al–O system. It is shown that in the achievable range of oxygen, cerium and aluminum concentrations blocking of the surface of chemically active nonmetallic inclusions is possible. The analysis of comparative deoxidizing ability of cerium and aluminum is carried out by drawing diagrams of consumption of active metals for steel refinement. It is established that cerium has higher deoxidizing ability than aluminum.

Keywords: aluminum-cerium, diagrams, nonmetallic inclusions.

References

1. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS, 2009. 520 p.

2. 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.

Поступила в редакцию 1 октября 2013 г.