

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАНТАНА, КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец, Л.Е. Дресвянкина

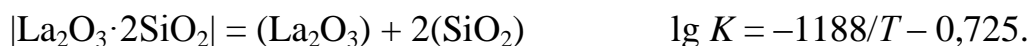
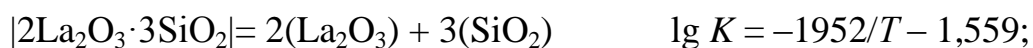
Определены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для расчета активностей компонентов диаграммы состояний системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, подобраны теплоты плавления и образования соединений оксида лантана с кремнеземом. Выполнено термодинамическое моделирование оксидной диаграммы $\text{FeO--La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. На основании полученных термодинамических данных построены поверхности растворимости компонентов (ПРKM) для систем Fe--La--Si--O и Fe--La--Si--O--C при температуре сталеварения. Установлена значительная раскислительная способность лантана.

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

При производстве низколегированных конструкционных марок сталей, а также трубных сталей, существенного улучшения качества удастся добиться в результате финишного модифицирования жидкого металла редкоземельными элементами [1, 2]. Редкоземельные сплавы для модифицирования стали или чугуна получают либо в результате металлотермической плавки или электропечной. При этом обычно используются концентраты цериевые, иттриевые, либо, более редких случаях, металлические церий и иттрий. Фирма НПП «Технология» разработала целый комплекс сплавов-модификаторов под общей маркой INSTEEL с различным содержанием РЗМ, а так же кальцием и барием. В комплекс РЗМ этих сплавов входят обычно Ce, La, Nd, Pr, Pm, Sm, причем, несмотря на близкие химические свойства этих элементов, представляет интерес рассмотреть индивидуальное модифицирующее действие редкоземельных элементов, входящих под общую марку – РЗМ.

При проведении термодинамических расчетов исходили из того, что состав образующихся неметаллических включений в стали определяется видом оксидной диаграммы состояний, сопряженной с областью существования металлических расплавов. В настоящей работе рассмотрена термодинамика взаимодействия лантана, кремния и углерода с кислородом, растворенным в металлическом расплаве. Вначале следует рассмотреть термодинамическую системы без углерода, т.е. систему Fe--La--Si--O . В этой четырехкомпонентной системе состав равновесных с жидким металлом оксидных фаз определяется на диаграмме состояний $\text{FeO--La}_2\text{O}_3\text{--}$

SiO₂. При проведении расчетов использовали теорию субрегулярных растворов [3]. Предварительно необходимо рассмотреть диаграмму состояний системы La₂O₃–SiO₂, так как двойные диаграммы состояний FeO–SiO₂ и FeO–La₂O₃ изучены нами ранее. Значения энергетических параметров субрегулярных ионных растворов устанавливались с использованием координат диаграммы состояний La₂O₃–SiO₂, приведенной на рис. 1. Определение проводилось по координатам характерных точек диаграммы, приведенных в табл. 1. Одновременно проводилось сравнение расчетных точек линии ликвидус и экспериментальных данных, приведенных в справочнике [4]. Видно, что и по составам, и по температурам приведенных превращений результаты расчетов достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным. При проведении расчетов были так же подобраны теплоты плавления и образования для соединений оксидов лантана с оксидом кремния и рассчитаны константы реакций образования данных соединений:



Энергетические параметры теории для двойных оксидных систем приведены в табл. 2.

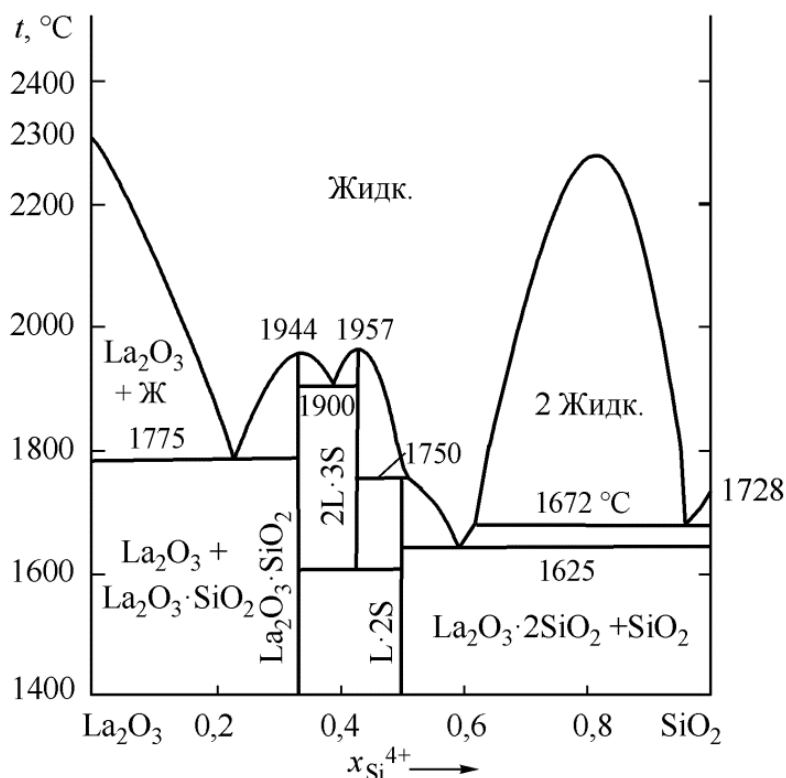


Рис. 1. Диаграмма состояний системы La₂O₃–SiO₂

Таблица 1

Инвариантные точки системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Фаза	Процесс	Состав, мол. % SiO_2		Температура, °C	
		расчет	[4]	расчет	[4]
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектика	37,3	37,6	1775	1775
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Плавление	50,0	50,0	1944	1930
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектика	56,5	54,6	1900	1900
$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Плавление	60,0	60,0	1957	1975
$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Перитектика	67,2	67,8	1750	1750
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-кристобалит} + \text{жидкость}$	Эвтектика	75,0	75,3	1625	1625
$\alpha\text{-кристобалит} + \text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$	Монотектика	76,0	77,0	1672	1675
$\alpha\text{-кристобалит} + \text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$	Монотектика	97,8	98,0	1672	1675

Таблица 2

Параметры теории субрегулярных ионных растворов $\text{FeO--La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Система	Энергетические параметры, кал/моль		
$\text{FeO--La}_2\text{O}_3$	0	0	0
FeO--SiO_2	229	-8162	12088
$\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	-7520	-5319	8835
$\text{FeO--La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	-5000	-10 000	15 000

На рис. 2 приведена расчетная диаграмма состояний системы $\text{FeO--La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Сведений о строении этой диаграммы до настоящего времени в литературе отсутствовали. Тройная диаграмма построена с учетом строения двойных диаграмм состояния. Из вида этой диаграммы несложно установить основные реакции, протекающие при взаимодействии лантана и кремния с кислородом, растворенным в жидком железе. Одновременно с учетом тепловых эффектов плавления, перехода соединений в жидкое состояние были рассчитаны температурные зависимости констант равновесия для исследуемых реакций. Эти данные приведены в табл. 3.

Активности компонентов металлического расплава рассчитывались с помощью параметров взаимодействия, приведенных в табл. 4.

По данным табл. 1–4 удалось построить и координаты поверхности растворимости компонентов в металлическом расплаве (ПРКМ) системы Fe--La--Si--O . Изотермическое сечение этой поверхности представлено на рис. 3. Тонкими линиями здесь нанесены изокислородные сечения поверхности, контрастными – заданы составы металла, равновесного с двумя оксидными фазами. Точки *b*, *f*, *e* определяют составы металла, равновесного с тремя оксидными фазами. Металл состава точки *b* находится в равнове-

сии с оксидным расплавом (FeO , La_2O_3 , SiO_2), кремнеземом и соединением $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Металл состава точки f находится в равновесии с оксидным расплавом (FeO , La_2O_3 , SiO_2) и соединениями $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Металл состава точки e находится в равновесии с оксидным расплавом (FeO , La_2O_3 , SiO_2), $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и La_2O_3 . Из рис. 3 следует, что кремний даже при концентрации порядка 1 мас. % может повлиять только на активность кислорода в металле. Начиная от сотысячных долей процента, раскислять и модифицировать будет только лантан.

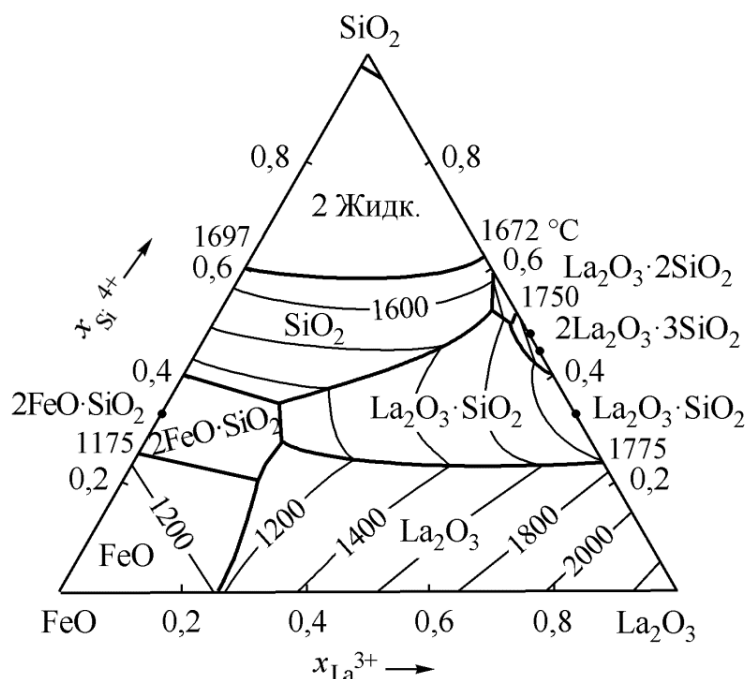


Рис. 2. Расчетная диаграмма состояний системы $\text{FeO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Таблица 3

Зависимость констант равновесия от температуры

Реакция	$\lg K = -A/T + B$	
	A	B
$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	6320	4,734
$(\text{La}_2\text{O}_3) = 2[\text{La}] + 3[\text{O}]$	58 115	12,57
$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	30 225	11,56
$[\text{La}_2\text{O}_3] = 2[\text{La}] + 3[\text{O}]$	62 050	14,10
$[\text{SiO}_2] = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	31 100	12,00
$[\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2] = 2[\text{La}] + [\text{Si}] + 5[\text{O}]$	90 955	24,248
$[2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] = 4[\text{La}] + 3[\text{Si}] + 12[\text{O}]$	208 857	58,261
$[\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] = 2[\text{La}] + 2[\text{Si}] + 7[\text{O}]$	119 753	34,965
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	1168	-2,07
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	9616	2,51

Таблица 4

Параметры взаимодействия e_i^j , $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, растворитель – жидкое железо

Элемент i	Элемент j			
	La	Si	O	C
La	-0,0078	-0,351	-5,0134	-1,248
Si	-0,0674	0,14	-0,176	0,187
O	-0,57	-0,1	-0,2	-0,45
C	-0,1039	0,08	-0,34	0,14

На рис. 4 представлена ПРКМ для системы Fe–La–Si–O–C при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 1 атм и $[\text{C}] = 0,1 \text{ мас. \%}$. Видно, что при очень низких значениях концентрации лантана возможно появление области составов металла, равновесного с газовой фазой. При введении лантана в металл на уровне тысячных долей процента окисленность стали будет определяться только содержанием в ней лантана.

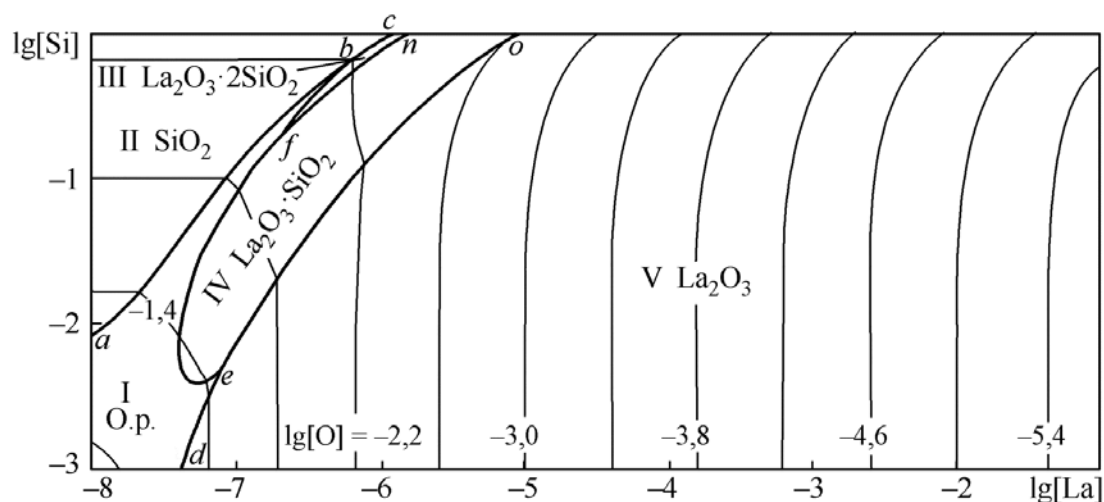


Рис. 3. ПРКМ системы Fe–La–Si–O–C при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$

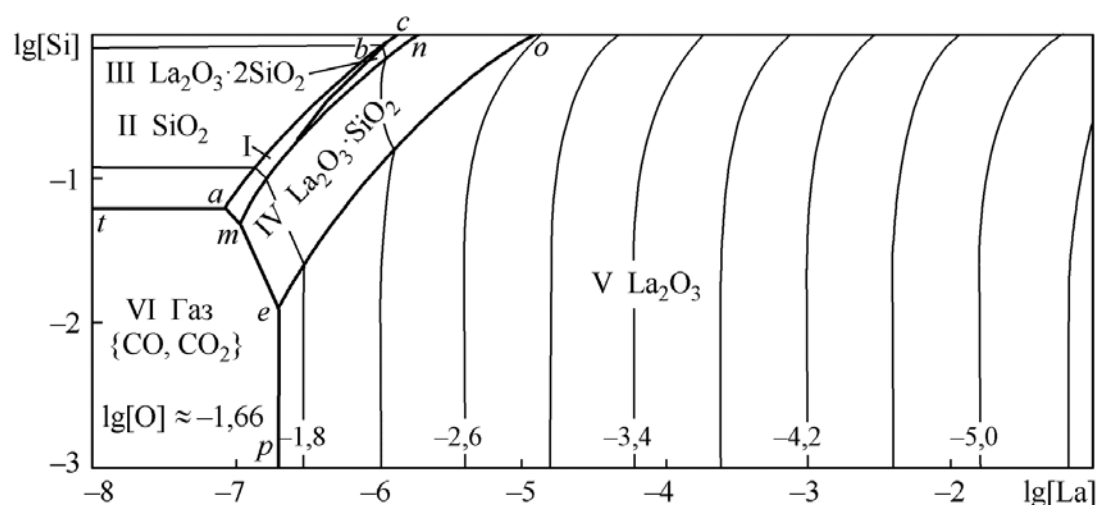


Рис. 4. ПРКМ системы Fe–La–Si–O–C при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $[\text{C}] = 0,1 \text{ мас. \%}$

Системные сведения о фазовых равновесиях в жидкой стали, содержащей углерод, кислород, лантан и кремний представлены впервые и соответствуют практике использования комплексных сплавов, содержащих РЗМ.

Заключение

1. Впервые путем термодинамического моделирования построена диаграмма состояний системы $\text{FeO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.
2. Установлены теплоты образования и плавления для соединений $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, образующихся из компонентов жидкой стали.
3. Впервые построены поверхности растворимости компонентов в металлических расплавах систем Fe-La-Si-O и Fe-La-Si-O-C .

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

Библиографический список

1. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / И.В. Рябчиков. – М. ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
2. Топоров, В.А. Опыт производства непрерывнолитых заготовок из трубных сталей, легированных РЗМ / В.А. Топоров, А.И. Степанов, А.В. Мурзин и др. // *Металлург.* – 2014. – № 7. – С. 56–59.
3. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСИС, 2009. – 519 с.
4. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Изд. «Наука», Ленингр. отд., 1969. – 822 с.

[К содержанию](#)