

# Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.1.017.11 + 661.865.5

DOI: 10.14529/met150401

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С ОКСИДНЫМИ СИСТЕМАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ РЗМ. СООБЩЕНИЕ 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С $\text{Ce}_2\text{O}_3$ И $\text{CeO}_2$

Г.Г. Михайлов<sup>1</sup>, Л.А. Макровец<sup>1</sup>, Л.А. Смирнов<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург,

<sup>3</sup> ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург

Изучены двойные и тройные оксидные системы, содержащие в качестве независимых компонентов оксиды церия (III и IV). Установлен вид двойных и тройных диаграмм состояния, сопряженных с областью существования жидкой металлической фазы на основе железа. При расчете координат линий ликвидус для двойных диаграмм состояний систем  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--MgO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  подобраны энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов. Установлены термодинамические зависимости констант равновесия реакций образования алюминатов ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и силикатов ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $7\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) церия из компонентов ионных расплавов. На основании термодинамических данных об образовании сложных оксидных соединений, теплот плавления оксидов, составляющих изучаемые системы, значений энергетических параметров теории субрегулярных растворов впервые построены диаграммы состояний тройных оксидных систем  $\text{FeO--CeO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . При расчете координат линий ликвидус для тройных систем  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{FeO--CeO}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ,  $\text{FeO--CeO}_2\text{--MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  использовалась теория совершенных ионных растворов. Уточнены и пересчитаны диаграммы состояний систем  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ .

*Ключевые слова:* термодинамика; фазовые равновесия; диаграммы состояния; оксиды церия.

В современной металлургической литературе все чаще обсуждается проблема использования редкоземельных металлов (РЗМ) [1] на финишных этапах раскисления стали, модифицирования неметаллических включений и структуры первичного литого металла. Обычно РЗМ вводятся в сталь в комплексе с другими активными элементами (Ca, Ba, Si, Al) в виде лигатур или смесевых модификаторов. Такие комплексы используются путем введения в металл порошковой проволоки. Как правило, в лигатурах указывается содержание Ca, Si, Al, а о редкоземельных металлах говорят просто – вводили РЗМ. В разных производствах и разных способах получения сплавов с РЗМ содержание Ce, La, Pr, Nd и Y – различно. Тем не менее, несмотря в целом на одинаковые химические свойства, лантаноиды обладают различными физико-химическими свойствами, различной раскислительной способностью, растворимостью в твердом и жидком металле, различной плотностью сплавов в части содержания в них РЗМ. Для того, чтобы установить влияние отдельных компонентов на растворимость кислорода в стали, необходимо получить сведения об оксидных диаграммах со-

стояний, сопряженных с областью существования металлических расплавов. Но сведения о диаграммах состояний соответствующих систем зачастую недостаточно полные, а то и просто отсутствуют. Так как сплавы с РЗМ используются в комплексе с кальцием, алюминием, кремнием, магнием, предлагается рассмотреть и построить диаграммы состояний оксидов этих металлов, содержащих так же  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Из литературных данных следует, что при концентрациях церия и кислорода в жидкой стали степень окисленности металла позволяет находиться с ней в равновесии оксидам церия с валентностью III и IV. Поэтому в настоящем исследовании предполагалось уточнить и впервые построить следующие двойные и тройные оксидные системы  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO--CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--MgO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ,  $\text{FeO--CeO}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{FeO--CeO}_2\text{--MgO}$ ,  $\text{FeO--CeO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . Необходимо также уточнить вид двойной диаграммы  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ .

Расчетная диаграмма  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3$  приведена

на рис. 1. Оксидный расплав при проведении расчетов полагался совершенным ионным раствором и температура плавления  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  была принята равной  $2177^\circ\text{C}$  [2]. Температура эвтектического превращения составила в результате расчета  $1199^\circ\text{C}$ , в эвтектической точке содержание  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в жидком расплаве составило  $x_{\text{Ce}^{3+}} = 0,255$ . На рис. 2 представлена расчетная диаграмма  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ . При проведении расчетов температура плавления  $\text{CeO}_2$  была принята равной  $2390^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  –  $2177^\circ\text{C}$ . Если принять расплав оксидов  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$  совершенным ионным раствором, то температура эвтектического превращения равна  $1770^\circ\text{C}$ , а эвтекти-

ческое содержание  $\text{Ce}_2\text{O}_3$   $x_{\text{Ce}^{3+}} = 0,67$ . Расчетная диаграмма состояний системы  $\text{FeO--CeO}_2$  приведена в работе [3].

По диаграммам состояний  $\text{CaO--Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO--CeO}_2$  сведений практически нет. Известно, что в этих системах двойные соединения не образуются. Указывается, что в эвтектической точке системы  $\text{CaO--CeO}_2$  содержится около 50 мол. %  $\text{CeO}_2$  и при температуре ниже  $1530^\circ\text{C}$  возможно образование  $\text{CaCeO}_3$  [4]. Координаты линии ликвидус системы  $\text{CaO--Ce}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а) установлены в предположении, что оксидные расплавы в этой системе являются совершенными ионными раство-

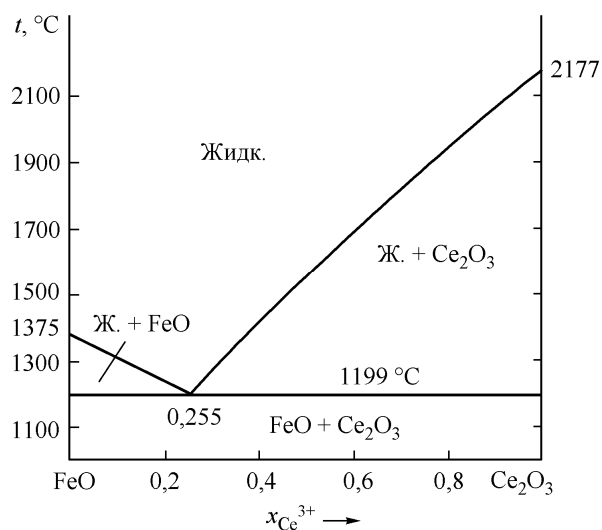


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3$

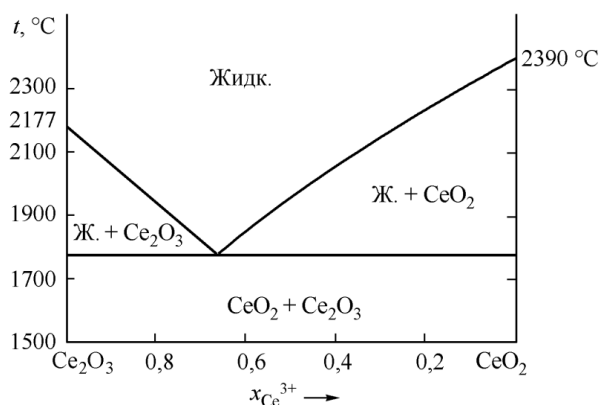
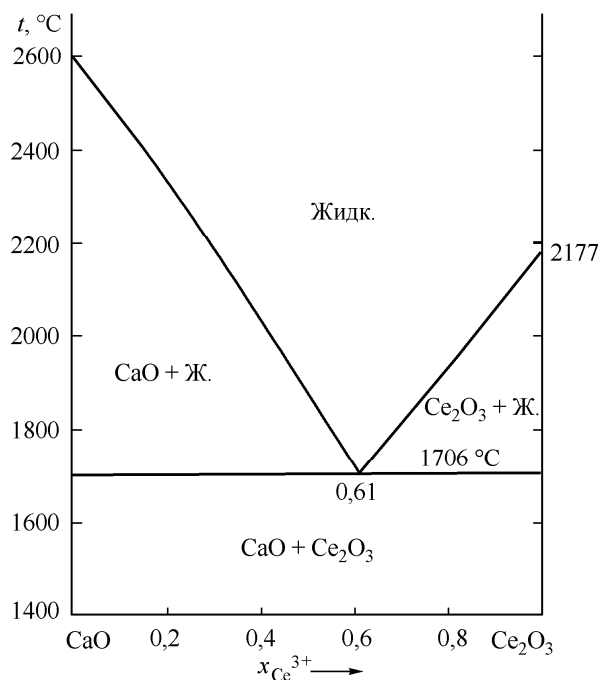
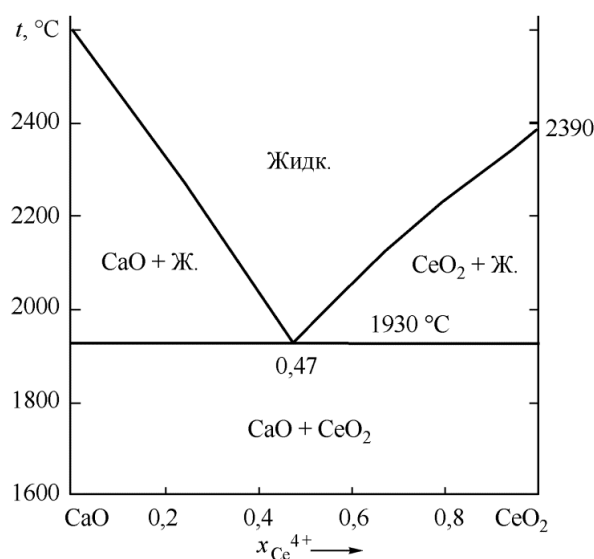


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$



а)



б)

Рис. 3. Расчетные диаграммы состояний: а)  $\text{CaO--Ce}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{CaO--CeO}_2$

рами.  $T_{пл}(\text{CaO}) = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл}(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 2177 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тогда температура эвтектического превращения оказывается равной  $1706 \text{ }^\circ\text{C}$ , а содержание  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в точке эвтектического превращения составляет  $x_{\text{Ce}^{3+}} = 0,61$ . Расчеты координат линии ликвидус для системы  $\text{CaO}-\text{Ce}_2\text{O}_3$  (рис. 3, б) проводились так же в приближении совершенных ионных растворов.  $T_{пл}(\text{CaO}) = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл}(\text{CeO}_2) = 2390 \text{ }^\circ\text{C}$ . При расчете температура эвтектического превращения получилась равной  $1930 \text{ }^\circ\text{C}$ , состав эвтектической точки  $x_{\text{Ce}^{4+}} = 0,47$ .

По оксидной диаграмме  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  имеются некоторые сведения, приведенные в работах [5, 6]. Эти сведения позволили применить теорию субрегулярных ионных растворов при расчете координат линий ликвидус для системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методика расчета и методы подбора энергетических параметров теории подробно изложены в монографии [7]. При определении координат линий ликвидус для системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  использовались данные работы Mizuno [6]. В табл. 1 приведены расчетные температуры и равновесные составы оксидных расплавов при инвариантных превращениях в системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с литера-

турными данными [6]. На рис. 4, а представлена расчетная и экспериментальная диаграммы состояний системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Расчетные данные приведены штрихпунктирными линиями. Видно, что результаты термодинамического моделирования адекватны экспериментальным данным. В табл. 2 приведены полученные расчетом данные по константам равновесия для реакций образования алюминатов церия. В табл. 3 приведены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для расплавов изучаемых систем.

В работе [6] были приведены также и данные по диаграмме состояний  $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 4, б приведено сравнение данных экспериментально полученной диаграммы состояний  $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  и расчетной. Оксидный расплав считался совершенным ионным раствором. Расчетные данные при наличии разницы приведены штрихпунктирными линиями.

Некоторые сведения о диаграммах состояний для систем  $\text{MgO}-\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}-\text{CeO}_2$  опубликованы в работах [4, 8, 9]. Активности компонентов в жидкой фазе для системы  $\text{MgO}-\text{Ce}_2\text{O}_3$  (рис. 5, а) рассчитывались по теории субрегулярных ионных растворов, для системы  $\text{MgO}-\text{CeO}_2$  (рис. 5, б) –

Таблица 1

Характеристики фазовых превращений в системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Взаимодействующая фаза	Тип фазового превращения	Состав равновесной жидкой фазы, $x_{\text{Al}^{3+}}$		Температура, $^\circ\text{C}$	
		Расчет	[6]	Расчет	[6]
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектический	0,14	0,12	1890	1890
$11\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,24	0,21	1780	1780
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,5	0,5	2063	2075
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,73	0,70	1901	1900

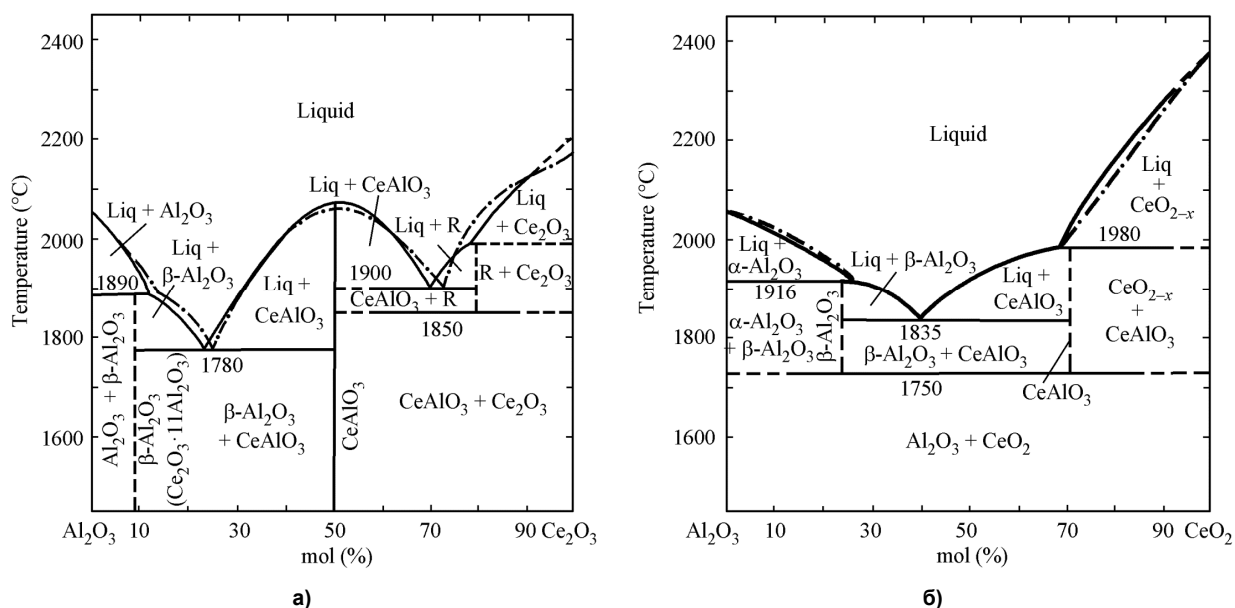


Рис. 4. Диаграмма состояния: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
— работа [6]; - - - расчет по теории субрегулярных ионных растворов

Таблица 2

Зависимости констант равновесия от температуры для реакций образования алюминатов церия

Соединение	$\lg K_{пл}$	$\lg K_{ТВ}$
$11\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$-95\,399/T + 36,362$	$-149\,214/T + 43,736$
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$-26\,769/T + 7,898$	$-801\,014/T + 252,396$

Таблица 3

Параметры теории субрегулярных ионных растворов, подобранные по изучаемым диаграммам

Система	Энергетические параметры, кал/моль		
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$	-1476	-2690	-4476
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	-26 525	-38 585	7458
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	-8577	-69 886	-22 250
$\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--CaO}$	-13 794	-6897	-13 794
$\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	-18 000	-45 000	-4000
$\text{FeO--Ce}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	-90 000	-90 000	-90 000
$\text{FeO--CeO}_2\text{--SiO}_2$	-4000	1000	8000
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--SiO}_2$	-45 000	-15 000	-12 000

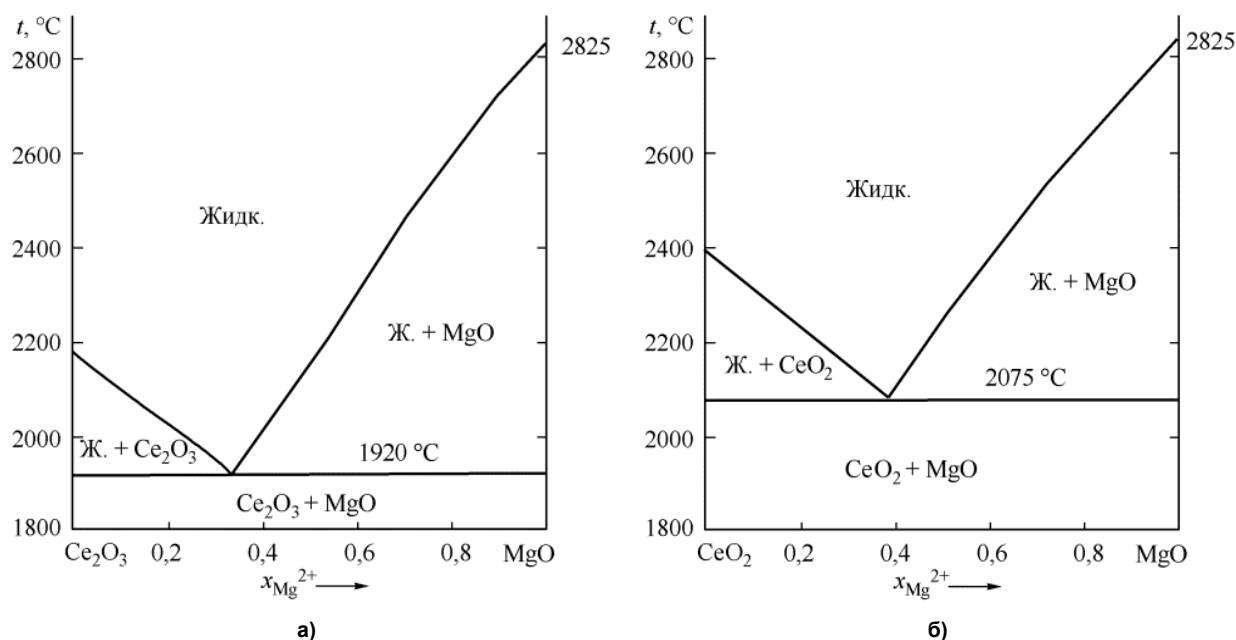


Рис. 5. Расчетные диаграммы состояний: а)  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ; б)  $\text{CeO}_2\text{--MgO}$

по теории совершенных ионных растворов. При подборе энергетических параметров в системе  $\text{MgO--Ce}_2\text{O}_3$  использовались данные работы [8] по температуре эвтектического превращения 1920 °C и содержанию  $\text{MgO}$  в эвтектической точке около 50 мол. %  $\text{MgO}$  (или  $x_{\text{Mg}^{2+}} = 0,33$ ). По диаграмме  $\text{MgO--CeO}_2$  имеются сведения о температуре эвтектического превращения, равной 2100 °C [9]. Расчетным путем была получена температура эвтектического превращения, равная 2075 °C, и содержание  $\text{MgO}$  в эвтектической точке  $x_{\text{Mg}^{2+}} = 0,38$ .

Диаграмма состояний  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  приведена в работах А.С. Тас, М. Акинс [10] (рис. 6, а) и Л. Кауфман [11] (рис. 6, б). Но в работе [10] исследована диаграмма  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  только до 66,7 мол. %

$\text{SiO}_2$  (до соединения  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). При таких содержаниях  $\text{SiO}_2$  в оксидных расплавах должно проявляться расслаивание силикатного расплава. Область расслаивания в двойных оксидных диаграммах обычно примыкает к области кремнезема. На рис. 6, б область расслаивания примыкает скорее к соединению  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Поэтому при расчетах использовались данные работы [10], а часть диаграммы для содержаний  $\text{SiO}_2 > 66,7$  мол. % смоделирована в соответствии с другими диаграммами силикатных систем, по аналогии с системами  $\text{FeO--SiO}_2$ ,  $\text{MgO--SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . Вид расчетной диаграммы  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  представлен на рис. 7, а. В табл. 4 приведены координаты точек инвариантных превращений при взаимодействии твердых оксидных соединений с расплавом оксидов.

Из соображений необходимости перестройки диаграммы состояний  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в высококремнистой части пришлось снизить температуры плавления соединений  $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и  $7\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2$ . При расчете диаграммы были установлены константы равновесия для реакций плавления соединений  $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $7\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ . Эти данные приведены в табл. 5.

Диаграмма состояний  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  в современных базах данных отсутствует. Нет и информации об образовании соединений из оксидов  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . В работе [12] данная система изучена только до  $1200^\circ\text{C}$ . При этих температурах никаких соеди-

нений на диаграмме  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  не обнаружено. Поэтому и при температурах сталеварения никакие соединения не смогут возникнуть. С использованием теории совершенных ионных растворов смоделирована диаграмма состояний  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , представленная на рис. 7, б.  $T_{\text{пл}}(\text{CeO}_2) = 2390^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 1728^\circ\text{C}$ . В этом случае температура эвтектического превращения по расчету составила  $1438^\circ\text{C}$  и эвтектическое содержание  $\text{SiO}_2$   $x_{\text{Si}^{4+}} = 0,85$ .

Расплаивание на диаграмме не проявляется.

Данные по всем тройным оксидным системам  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-(MeO)}$  и  $\text{FeO-CeO}_2\text{-(MeO)}$ , где  $\text{MeO}$  –  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , в литературе отсутствуют.

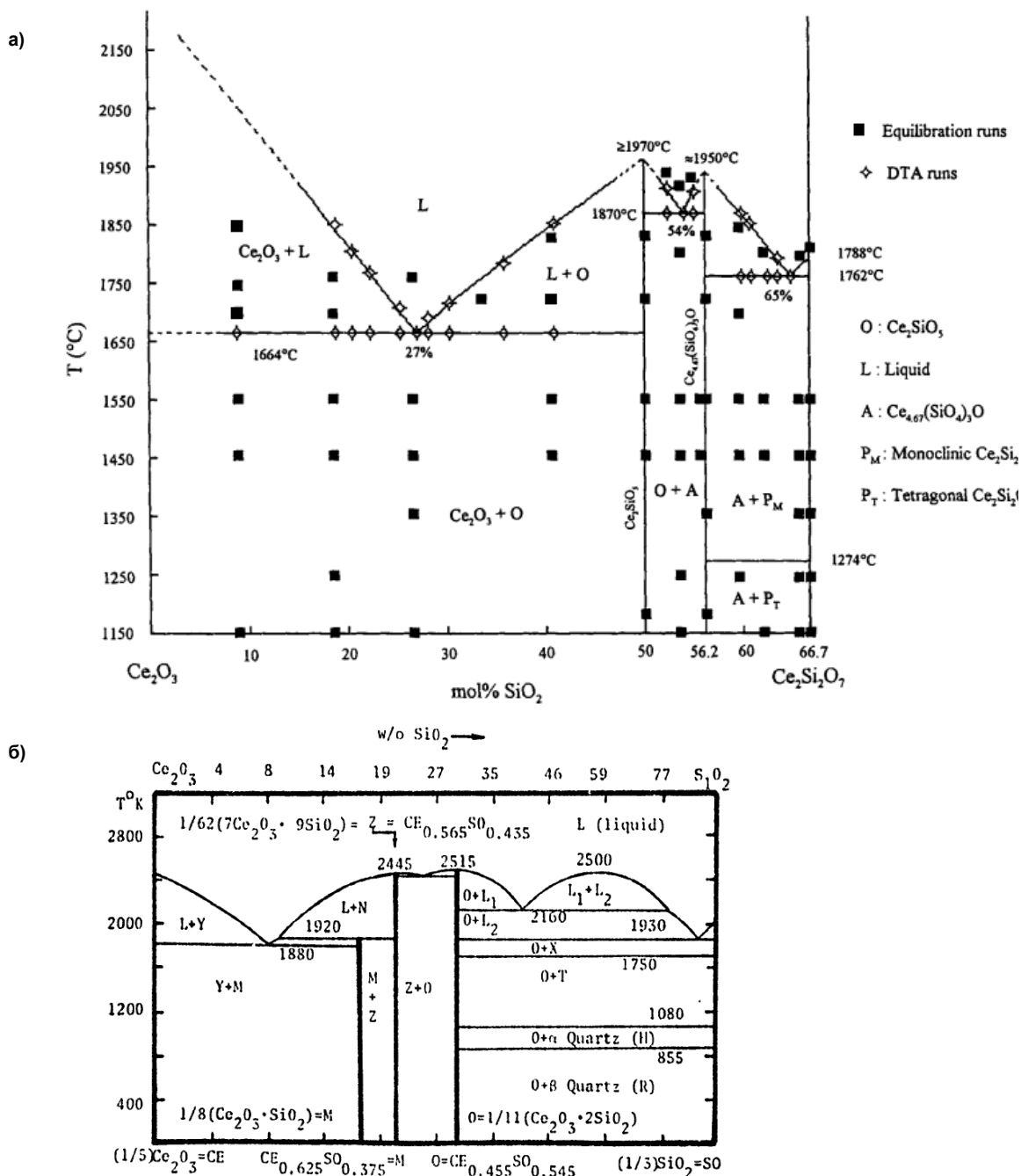


Рис. 6. Литературные данные по диаграмме  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : а) Tas A.C., Akinc M. [10]; б) Kaufman L. [11]

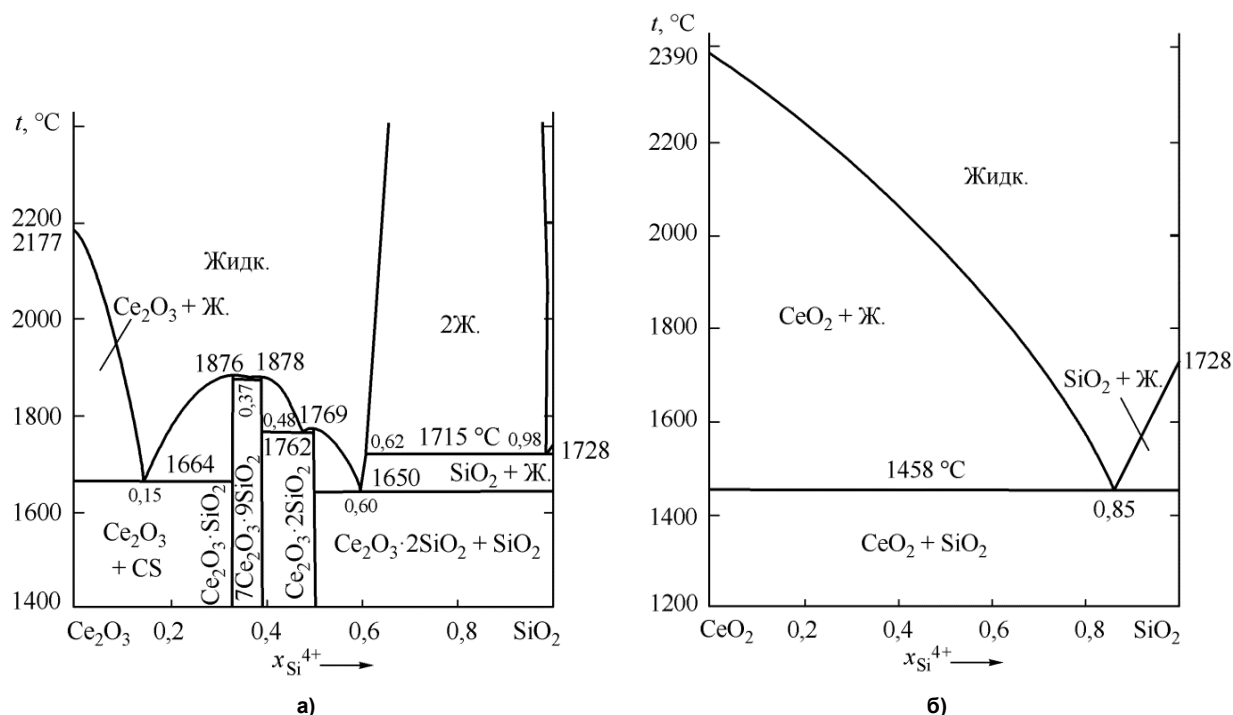


Рис. 7. Расчетные диаграммы состояний: а)  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; б)  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$

Термодинамические характеристики инвариантных фазовых превращений для системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Таблица 4

Взаимодействующие фазы	Тип фазового превращения	Состав взаимодействующих фаз, $x_{\text{Si}^{4+}}$		Температура превращения, °C	
		Расчет	[10]	Расчет	[10]
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,18	0,15	1664	1664
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Плавление	0,33	0,33	1876	~ 1970
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 7\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,37	0,37	1870	1870
$7\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Плавление	0,39	0,39	1878	~ 1950
$7\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,48	0,48	1762	1762
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Плавление	0,5	0,5	1769	1788
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектический	0,60		1650	
Жидкость 1 + жидкость 2	Расслаивание	0,62		1715	
		0,98		1715	

Зависимости констант равновесия от температуры для реакций диссоциации при плавлении силикатов церия

Таблица 5

Соединение	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/моль		$\Delta S_{\text{пл}}$ , Дж/моль	
	[10]	Наши расчеты	[10]	Наши расчеты
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	102 300	199 100	46,5	51,261
$7\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	222 500	861 510	100,0	81,88
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	39 000	116 930	19,0	4,67

Поэтому на основании бинарных систем были смоделированы тройные диаграммы состояний, которые представлены на рис. 8 (по теории совершенных ионных растворов) и на рис. 9 (по субрегулярным ионным растворам).

**Выводы**

1. С позиций термодинамики рассмотрены диаграммы состояний двойных и тройных оксидных систем, содержащих в качестве независимого компонента  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ .

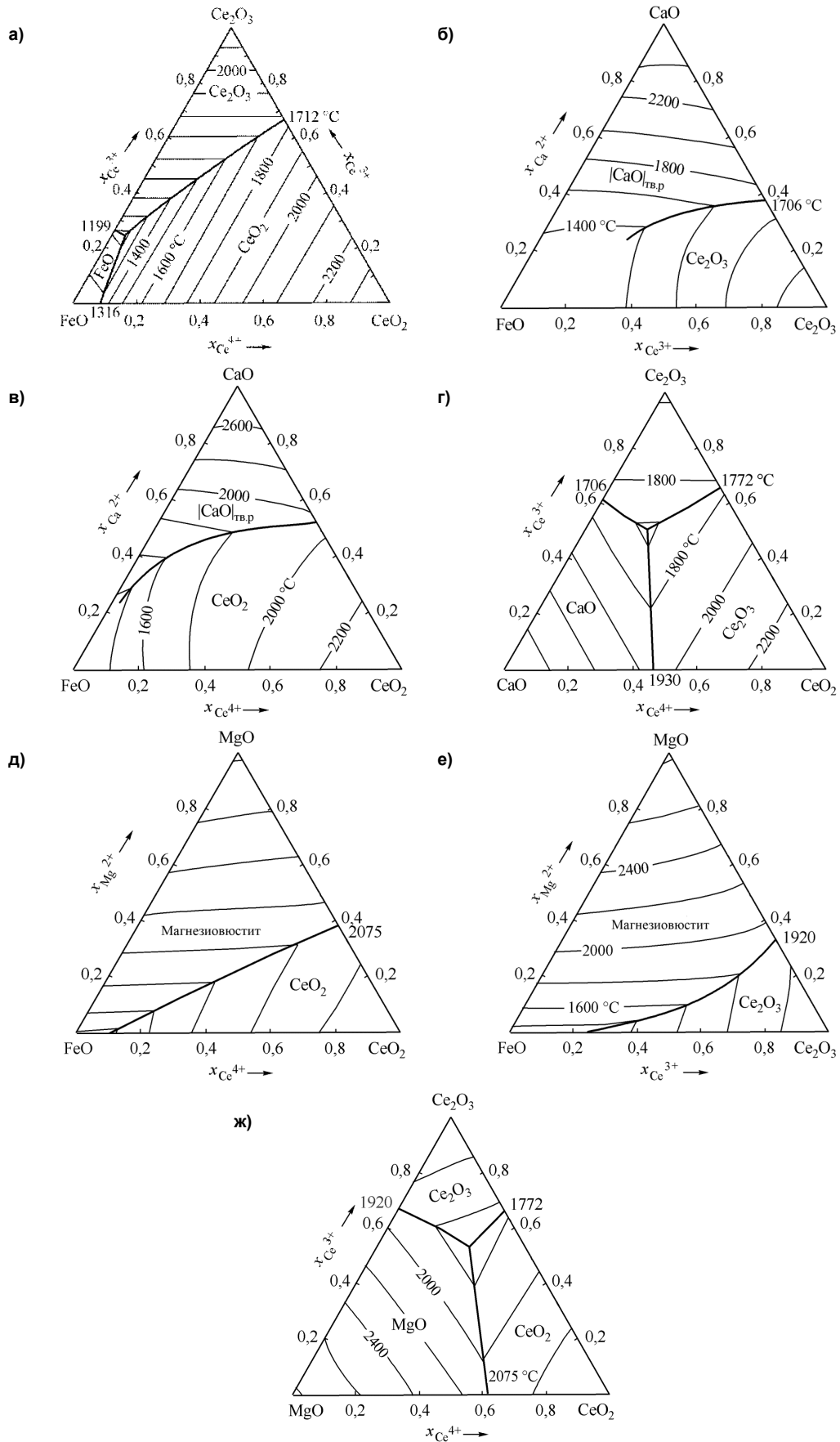


Рис. 8. Расчетная диаграмма состояния: а) FeO–CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) FeO–CaO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) FeO–CeO<sub>2</sub>–CaO; г) CaO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>; д) FeO–MgO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; е) FeO–CeO<sub>2</sub>–MgO; ж) MgO–CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

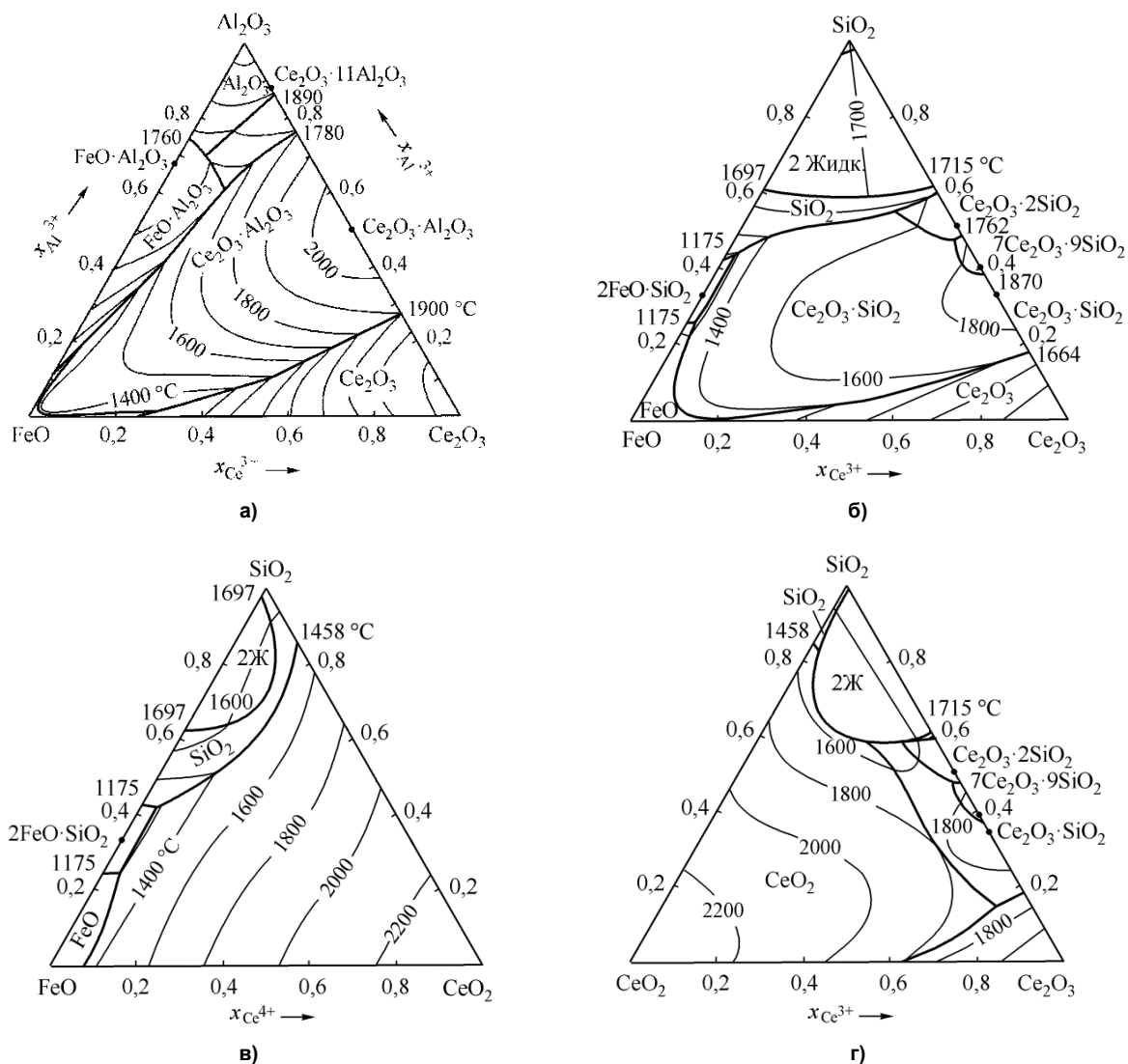


Рис. 9. Расчетные диаграммы состояния: а) FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) FeO–SiO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) FeO–CeO<sub>2</sub>– SiO<sub>2</sub>; г) CeO<sub>2</sub>– Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

2. Установлено, что в диаграммах состояний FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO–CeO<sub>2</sub>, CaO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–CeO<sub>2</sub>, MgO–CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> расплав оксидов может быть описан в рамках теории совершенных ионных растворов. Активности компонентов в двойных системах Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяются с использованием теории субрегулярных ионных растворов.

3. Впервые построены диаграммы состояний тройных систем с оксидами церия: FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO, FeO–CeO<sub>2</sub>–CaO, CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO, FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO, FeO–CeO<sub>2</sub>–MgO, CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO. Эти диаграммы состояний построены с использованием теории совершенных ионных растворов и привлечением данных о теплотах и температурах плавления чистых оксидов и учетом отсутствия на этих диаграммах состояний при температурах сталеварения химически индивидуальных соединений. Так же впервые построены диаграммы состояния

FeO–CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Установлены составы двойных индивидуальных химических соединений, алюминатов и силикатов. Рассчитаны температурные зависимости констант равновесия для реакций образования этих соединений из компонентов исследуемых систем. Уточнены и пересчитаны диаграммы состояний систем FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, FeO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Установлены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для расчета активностей компонентов в оксидных расплавах исследуемых систем.

5. Полученная информация может быть использована для анализа процессов комплексного раскисления стали высокоактивными лигандами, включающими церий.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.



### Литература

1. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / И.В. Рябчиков. – М.: ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
2. Perry, D.L. *Handbook of Inorganic Compounds* / D.L. Perry. – Second Edition. – CRC Press, 2011 – 581 p.
3. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в жидкой стали при введении церия / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 16–20.
4. Саркисов, Ю.С. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Методические указания / Ю.С. Саркисов, И.А. Курзина – Томск: Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2001. – 38 с.
5. Высокотемпературная химия церия в сплавах оксида церия / А.И. Леонов, А.В. Андреева, В.Е. Швайко-Швайковский, Э.К. Келлер // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 517–529.
6. Mizuno, M. *Phase Diagram of the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at High Temperature* / M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi // *Yogyo-Kyokai-Shi*. – 1975. – Vol. 83, no. 2. – P. 90–96.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических шлаков: учеб. пособие / Г.Г. Михайлов, В.И. Антоненко. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2013. – 173 с.
8. Лопато, Л.М. Фазовые отношения в системах окись магния – окислы РЗЭ цериевой группы / Л.М. Лопато, Л.И. Лугин, А.В. Шевченко // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. 16, № 1. – С. 254–257.
9. Bochvar, N. *Ce-Mg-O (Cerium-Magnesium-Oxygen)* / N. Bochvar, Y. Liberov, O. Fabrichnaya // *Non Ferrous Metal Ternary Systems*. 2007. – p. 230–236.
10. Tas, A.C. *Phase Relations in the System Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the Temperature Range 1150 to 1970 °C in Reducing and Inert Atmospheres* / A.C. Tas, M. Akinc // *J. Am. Ceram.* – 1994. – Vol. 77, no. 11. – P. 2953–2960.
11. Kaufman, L. *Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems* / L. Kaufman, F. Hayes, D. Birnie // *High Temp.* – *High Pressures* 1982. – Vol. 14. – P. 619–631.
12. Zhang, Y. *Enhanced oxidation resistance of hydrothermally-encapsulated CdS nanoparticle in SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> matrices* / Y. Zhang, D. Zeng, P. Rao et al. / *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2008. – Vol. 116, no. 11. – P. 1228–1231.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ac.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetsla@susu.ac.ru.

Смирнов Леонид Андреевич, академик РАН, д-р техн. наук, главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург; научный руководитель, ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург; sekretar@uim-stavan.ru.

Поступила в редакцию 28 октября 2015 г.

DOI: 10.14529/met150401

## THERMODYNAMIC SIMULATION OF PHASE EQUILIBRIA OF OXIDE SYSTEMS CONTAINING RARE-EARTH METALS. REPORT 3. PHASE DIAGRAMS OF OXIDE SYSTEMS WITH Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND CeO<sub>2</sub>

G.G. Mikhailov<sup>1</sup>, mikhailovgg@susu.ac.ru,  
L.A. Makrovets<sup>1</sup>, makrovetsla@susu.ac.ru,  
L.A. Smirnov<sup>2,3</sup>, sekretar@uim-stavan.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation,

<sup>3</sup> Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russian Federation

Binary and ternary oxide systems, containing cerium oxides (III and IV) as independent components have been researched. The forms of binary and ternary phase diagrams, conjugated with the region of iron-based liquid metal phase existence were established. The calculation of liquidus curve coordinates for binary phase

diagrams of  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  systems was carried out using selected energy parameters of theory of subregular ionic solutions. Thermodynamic dependencies of equilibrium constants of reactions of cerium aluminates ( $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and silicates ( $\text{SiO}_2$ ,  $7\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) formation from ionic melt components were defined. Phase diagrams of ternary oxide systems  $\text{FeO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  were created for the first time on the basis of thermodynamic data on oxide compounds, melting heat of oxides forming the systems researched, values of energy parameters of theory of subregular ionic solutions. The calculation of liquidus curve coordinates for ternary systems  $\text{FeO-FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{FeO-CeO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{FeO-CeO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  is based on the theory of ideal ionic solutions. Phase diagrams of  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{FeO-Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  systems were re-determined and re-calculated.

*Keywords:* thermodynamics; phase equilibria; phase diagrams; cerium oxide.

### References

1. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vneprechnoy obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and Ladle Treatment of Iron-Carbon Alloys]. Moscow, EKOMET Publ., 2008. 400 p.
2. Perry D.L. *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. CRC Press, 2011. 581 p. DOI: 10.1201/b10908
3. Mikhailov G.G., Makrovets L.A. [Phase Balance in Liquid Steel at Cerium Introduction]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 16–20. (in Russ.)
4. Sarkisov Yu.S., Kurzina I.A. *Diagrammy sostoyaniya dvukhkomponentnykh sistem* [Phase Diagrams of Two-Component Systems]. Tomsk, Tomsk State University of Architecture and Building Publ., 2001. 38 p.
5. Leonov A.I., Andreev A.V., Shvayko-Shvaykovskiy V.E., Keller E.K. [High Temperature Chemistry of Cerium in Alloys of Cerium Oxide]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1966, vol. 2, no 3, pp. 517–529. (in Russ.)
6. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase Diagram of the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$  at Higt Temperature. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1975, vol. 83, no. 2, pp. 90–96.
7. Mikhailov G.G., Antonenko V.I. *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov* [Thermodynamics of Metallurgical Slags]. Moscow, MISiS Publ., 2013. 173 p.
8. Lopato L.M., Lugin L.I., Shevchenko A.V. [Phase Relationships in the Systems of Magnesium Oxide with Cerium Subgroup R.E.E. Oxides]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1971, vol. 16, no. 1, pp. 131–133. (in Russ.)
9. Bochvar N., Fabrichnaya O., Liberov Y. Ce-Mg-O (Cerium-Magnesium-Oxygen). *Non-Ferrous Metal Ternary Systems*, 2007, pp. 230–231.
10. Tas A.C., Akinc M. Phase Relations in the System  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in the Temperature Range 1150 to 1970 °C in Reducing and Inert Atmospheres. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, vol. 77, no. 11, pp. 2953–2960. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04530.x
11. Kaufman L., Hayes F., Birnie D. Calculation of Quasibinary and Quasiternary Oxynitride Systems. *High Temp.–High Pressures*, 1982, vol. 14, pp. 619–631.
12. Zhang Yi., Zeng D., Rao P., Shui A., Cao A., Wu J. Enhanced Oxidation Resistance of Hydrothermally-Encapsulated CdS Nanoparticle in  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  Matrices. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2008, vol. 116, no. 11, pp. 1228–1231. DOI: 10.2109/jcersj.116.1228

Received 28 October 2015

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 3. Диаграммы состояния оксидных систем с  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 5–14. DOI: 10.14529/met150401

### FOR CITATION

Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic Simulation of Phase Equilibria of Oxide Systems Containing Rare-Earth Metals. Report 3. Phase Diagrams of Oxide Systems with  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 5–14. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150401