

УДК: 669.046.584.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕРИЯ АЛЮМИНИЕМ И КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ ИЗ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

© 2024 г. А. Г. Уполовникова^{а,*}, Р. Р. Шартдинов^а, А. Н. Сметанников^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: upol.ru@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В условиях все более возрастающих требований к свойствам сталей одним из путей получения высококачественного продукта является микролегирование такими редкоземельными элементами, как церий, который способен даже при небольших концентрациях значительно влиять на механические свойства стали. Для снижения себестоимости выплавляемой стали рационально его вводить в сталь не за счет присадки ферросплавов, а методом прямого восстановления из оксидных систем. В целях исследования данного процесса проведено термодинамическое моделирование восстановления церия из шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , алюминием и карбидом кальция при температурах 1 550 и 1 650°C. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu), основанного на минимизации энергии Гиббса, с применением метода симплексных решеток планирования. Результаты термодинамического моделирования представлены в виде диаграмм состав – свойство (равновесное содержание церия в металле) для температур 1 550 и 1 650°C. При применении металлического алюминия в качестве восстановителя повышение основности шлака (CaO/SiO_2) с 2 до 5 при температуре 1 550°C приводит к повышению равновесного содержания церия в металле от 2 до 20 ppm в области концентрации 0–15% Ce_2O_3 , т.е., рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления церия. Рост температуры металла также оказывает положительное влияние на процесс восстановления церия алюминием. С повышением температуры до 1 650°C равновесное содержание церия в металле увеличивается от 4 до 30 ppm в области концентраций 0–15% Ce_2O_3 . Применение в качестве восстановителя карбида кальция приводит к увеличению концентрации церия в металле до 30 и 40 ppm при температурах 1 550 и 1 650°C соответственно при основности 5. Подтверждена решающая роль основности шлака, концентрации оксида церия и температурного фактора в развитии процесса восстановления церия алюминием и карбидом кальция.

Ключевые слова: оксид церия, восстановление, шлак, алюминий, карбид кальция, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0235010624010036

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ужесточением требований к качеству трубной стали для магистральных газопроводов на территории России появляется необходимость в исследованиях и разработке трубной стали с высоким комплексом механических свойств. Одним из направлений достижения данной цели является микролегирование и модифицирование стали редкоземельными металлами (РЗМ), в частности церием [1–5].

Известно, что присутствие церия в стали снижает неоднородность по ликвирующим элементам и повышает механические свойства металла [6]. Кроме того, отмечается положительное влияние церия на пластичность, прочность, ударную вязкость и стойкость к циклическому растрескиванию трубной стали 17Г1С [1–4].

Микролегирование стали церием осуществляют, как правило, за счет присадок ферросплавов, использование которых увеличивает себестоимость производства стали. Одним из направлений решения проблемы снижения себестоимости может быть прямое микролегирование стали церием путем его восстановления из оксидных систем.

Отмечается положительное влияние Ce_2O_3 на физико-химические и рафинировочные свойства шлаков $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [7–13]. В литературе показана возможность восстановления церия из оксидных систем, но концентрация церия в металле не превышает 16 ppm [13–15]. Для повышения содержания церия в металле было предложено использовать в качестве восстановителя металлический алюминий или карбид кальция.

Известно, что кальций является более сильным раскислителем, чем алюминий, обеспечивая еще более низкие остаточные концентрации кислорода [16]. В металлургии стали его используют в виде карбида кальция, который снижает окислительный потенциал ковшевого шлака, угар раскислителей и количество неметаллических включений [17].

Оксид кальция, образующийся вследствие разложения CaC_2 и последующего окисления металлического кальция, повышает основность шлака, увеличивает скорость и степень десульфурации стали на этапах ее внепечной обработки [17–19].

Эти свойства карбида кальция в сочетании с низкой стоимостью (значительно меньшей, чем у алюминия) привели в настоящее время к его активному использованию в сталеплавильном производстве для раскисления стали и шлака. Но исследования по восстановлению церия из шлаков оксидных систем с использованием металлического алюминия или карбида кальция отсутствуют.

Наша работа посвящена изучению процессов восстановления церия металлическим алюминием и карбидом кальция из шлаков оксидной системы системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO (здесь и далее – мас. %).

МЕТОДИКА

Термодинамическое моделирование восстановления церия из шлаков системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , с дополнительными добавками алюминия и карбида кальция при температурах 1 550 и 1 650°C выполнено с помощью программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu), основанного на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики с применением метода симплексных решеток планирования [20–23].

При построении матрицы планирования на переменные составляющие системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ были наложены ограничения: отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2-5$; 15% Al_2O_3 ; 8% MgO и 0–15% Ce_2O_3 . В результате наложения ограничений на изменение концентрации компонентов в системе исследованная область была представлена локальным

симплексом в виде двух концентрационных треугольников, вершинами которых являются псевдокомпоненты Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 .

Термодинамическое моделирование выполнено для рабочей массы металла 100 кг и 10 кг шлака при давлении воздуха окружающей среды в системе 0.1 МПа. В качестве металлической фазы использовался образец стали марки 17Г1С, содержащей 0.06% С, 0.25% Si, 0.05% Al. В металл добавляли металлический алюминий в количестве 0.1 кг, карбид кальция в количестве 0.5 кг от массы металла. В качестве шлаковой фазы использовалась оксидная система $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Ce}_2\text{O}_3$, состав которой приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены диаграммы равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO , при температурах 1 550°C (рис. 1а) и 1 650°C (рис. 1б) с использованием металлического алюминия в качестве восстановителя.

Видно, что в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке 1–6% равновесное содержание церия в металле [Ce] изменяется от 2 до 6 ppm (рис. 1а). При увеличении содержания Ce_2O_3 до 15% при этой же основности происходит увеличение [Ce] до 10 ppm. Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 1–6% Ce_2O_3

Таблица 1. Состав шлака в точках плана локального симплекса

Индекс шлака	Состав шлака													
	В координатах псевдокомпонентов, дол.				В координатах исходных компонентов, мас. %									
	X_1	X_2	X_3	X_4	CaO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO					
Y_1	1	0	0	0	51.4	25.6	0.0	15.0	8.0					
Y_2	0	1	0	0	64.2	12.8	15.0							
Y_3					51.7	10.3								
Y_4					41.3	20.7								
Y_{12}					0.67	0.33				0	55.6	21.4	0.0	
Y_{13}	0.33	0.67	0.33	0.67	60.0	17.0	5.0							
Y_{21}	0	0.33			0.67	60.1				12.0				
Y_{22}						55.8				11.1	10.0			
Y_{31}						0				0.33	0.67	48.3	13.7	15.0
Y_{32}												44.7	17.3	
Y_{41}												44.6	22.3	10.0
Y_{42}												48.1	24.0	5.0
Y_{121}						0.33				0.33	0	0.33	51.5	20.6
Y_{122}			50.2	16.8										
Y_{131}	57.6	14.4	5.0											
Y_{132}	53.6	13.4	10.0											

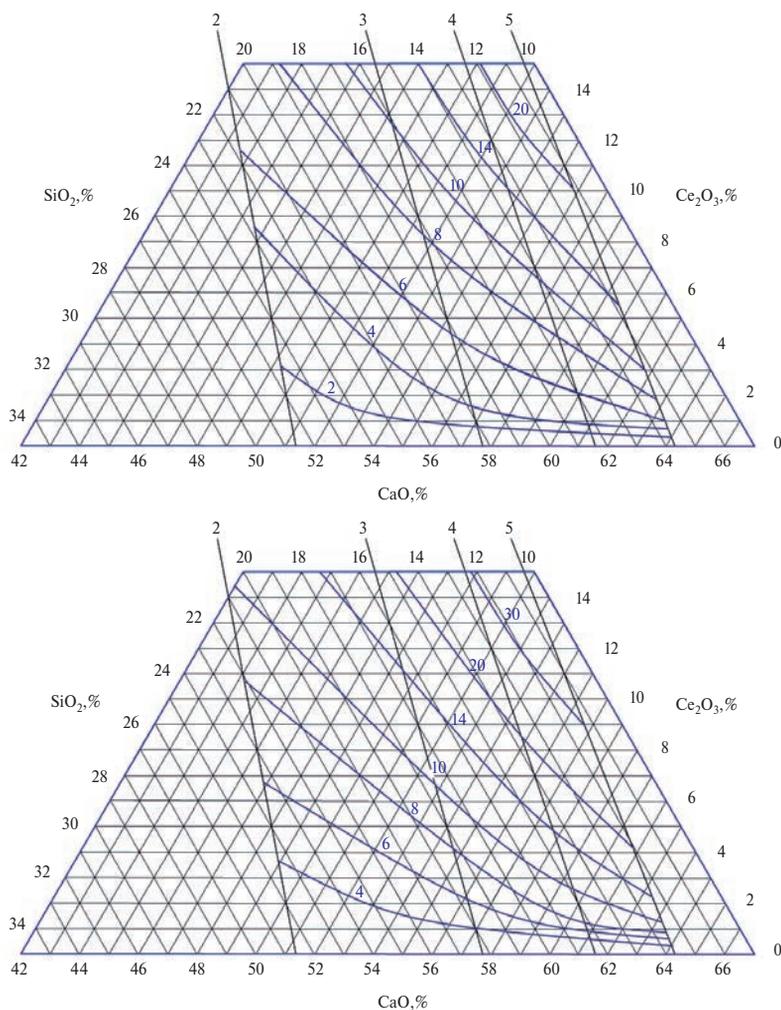


Рис. 1. Диаграмма равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO , при использовании алюминия при температуре 1 550 (а) и 1 650°С (б).

приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 10 ppm. Дальнейшее увеличение содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 20 ppm.

При увеличении температуры до 1 650°С наблюдается увеличение равновесного содержания церия в металле. Видно, что в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке до 15% содержание церия в металле увеличивается до 14 ppm (рис. 1б). Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 30 ppm.

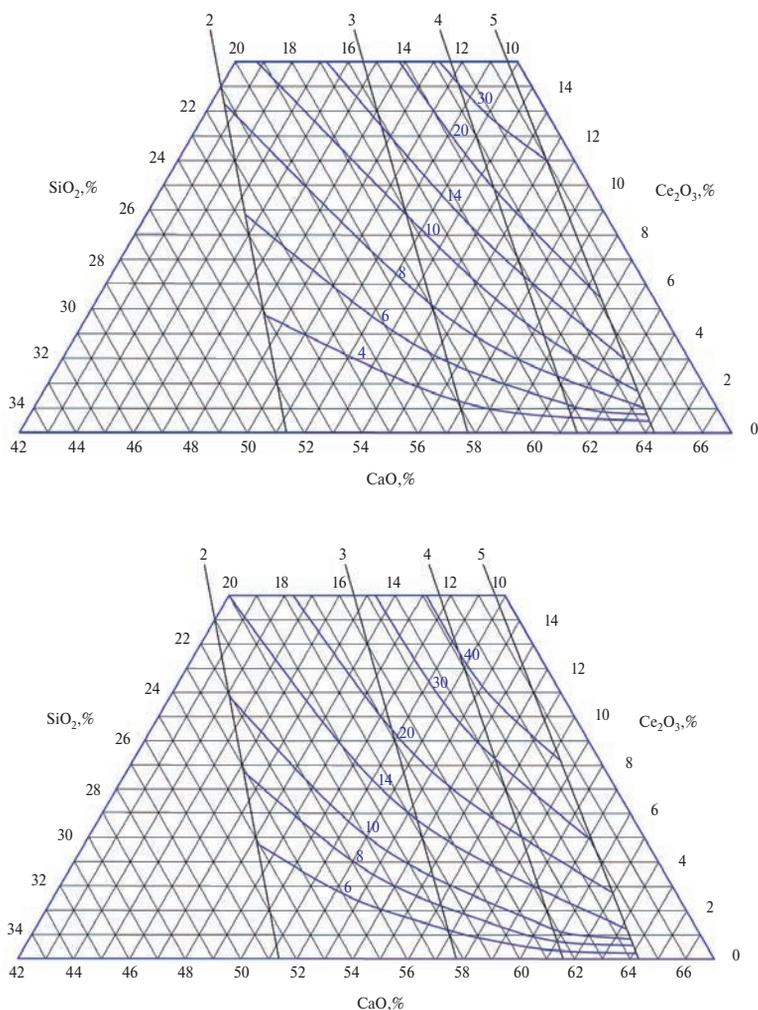


Рис. 2. Диаграмма равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы CaO–SiO₂–Ce₂O₃, содержащим 15% Al₂O₃ и 8% MgO, при использовании карбида кальция при температуре 1 550 (а) и 1 650 °С (б).

На рис. 2 представлены диаграммы равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы CaO–SiO₂–Ce₂O₃, содержащим 15% Al₂O₃ и 8% MgO при температурах 1 550 °С (рис. 2а) и 1 650 °С (рис. 2б) с использованием карбида кальция в качестве восстановителя.

В области основности 2–3 и содержания Ce₂O₃ в шлаке 1–6% равновесное содержание церия в металле [Ce] изменяется от 4 до 8 ppm (см. рис. 2а). При увеличении содержания Ce₂O₃ до 15% при этой же основности происходит увеличение [Ce] до 14 ppm.

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса в реакциях восстановления церия

Химическая реакция	ΔG , кДж	
	1 550°C	1 650°C
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} = 2\text{CeAlO}_3 + 2\text{CeAl}_2$	-173	-164
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2$	-299	-270
$3\text{CeO}_2 + 4\text{Al} + 6\text{CaO} = 3\text{Ce} + 2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-226	-233
$2\text{CeAlO}_3 + 6\text{Ca} = \text{CeAl}_2 + 6\text{CaO} + \text{Ce}$	-281	-274
$\text{CeO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Ce} + 2\text{CaO}$	-164	-161

Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 1–6% Ce_2O_3 приводит к увеличению [Ce] до 14 ppm. Дальнейшее увеличение содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению [Ce] до 30 ppm при той же основности.

При увеличении температуры до 1 650°C наблюдается увеличение равновесного содержания церия в металле до 20 ppm в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке до 15% (см. рис. 2б). Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 15% Ce_2O_3 приводит к увеличению [Ce] до 40 ppm.

Восстановление церия из шлаков объясняется с позиции формирования фазового состава шлаков исследуемой оксидной системы и термодинамики химических реакций восстановления церия алюминием и карбидом кальция.

Церий обладает более высоким сродством к кислороду, чем алюминий [20], соответственно, не может быть восстановлен из оксида церия (III) алюминием по реакции



Восстановление церия из его оксидов алюминием возможно за счет протекания реакций (1)–(3). Однако при низкой основности шлака, не более 2, наблюдаются низкие равновесные концентрации церия в металле, не превышающие 2–6 ppm при температуре 1 550°C, увеличиваясь до 4–8 ppm при температуре 1 650°C. Повышение основности до 5 приводит к значительному повышению равновесного содержания церия в металле, достигающего 20 и 30 ppm при температурах 1 550 и 1 650°C соответственно, что говорит о более эффективном развитии восстановления церия с ростом основности формируемых шлаков. В высокоосновной области в присутствии большого количества свободного CaO восстановление церия алюминием проходит более активно по реакции (3) (табл. 2).

Как упоминалось ранее, кальций обладает более высоким сродством к кислороду, чем алюминий, и может его восстановить по реакциям (4) и (5), обеспечивая более высокую суммарную степень восстановления церия. Использование карбида кальция в количестве 0.5% обеспечивает увеличение [Ce] от 4 до 30 ppm при температуре 1 550°C, и от 6 до 40 ppm при 1 650°C (см. рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления церия из шлака в металл показали, что повышение основности шлаков, температуры и

содержания Ce_2O_3 в шлаке способствуют повышению содержания церия в металле до 20–30 ppm при использовании алюминия и 30–40 ppm при использовании карбида кальция в качестве восстановителя в интервале температур 1 550–1 650°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00975, <https://rscf.ru/project/22-29-00975/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2022.
2. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. Москва: Металлургиздат, 1962.
3. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Дерябин А.А., Усманов Р.Г. ООО «НПП «Технология», Petryna D.Yu., Kozak O.L., Shulyar V.R., Petryna Yu.D., Hredil M.I. Influence of alloying by rare-earth metals on the mechanical properties of 17G1S pipe steel // *Materials Science*. 2013. **48**. № 5. P. 575–581.
4. Макаренко В.Д., Киндрачук М.В. Влияние церия на механические и коррозионные свойства низколегированных трубных сталей // *Компрессионное и энергетическое машиностроение*. 2014. № 3. С. 24–29.
5. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C. et al. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce // *Metallurgical and materials transactions A*. 2018. **49A**. P. 4495–4508.
6. ГНЦРФ ОАО «Уральский институт металлов». Повышение эффективности внепечной обработки стали // *Металлург*. 2006. № 12. С. 59–61.
7. Уполовникова А.Г., Шартдинов Р.Р., Сметанников А.Н. Влияние основности на фазовый состав, вязкость и температуру кристаллизации сталеплавильных шлаков, содержащих Ce_2O_3 // *Materials. Technologies. Design*. 2022. **4**. № 3. С. 50–56.
8. Zheng X., Liu Ch., Qi J. et al. Design and fluidity research of a new tundish flux for rare earth steel // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. **8**. P. 1104–1116.
9. Zheng X., Liu Ch. Effect of Ce_2O_3 on the melt structure and properties of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -based slag // *ISIJ International*. 2022. **62**. № 6. P. 1091–1098.
10. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-10 \text{ mass } \% \text{SiO}_2$ based slags // *High Temp. Mater. Proc*. 2014. **33**. № 1. P. 77–84.
11. Feifei H., Bo L., Da L. et al. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism // *Journal of rare earths*. 2011. **29**. № 6. P. 609–613.
12. Anacleto N.M., Lee H.-G., P.C. Hayes. Sulphur partition between $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ slags and carbon-saturated iron // *ISIJ International*. 1993. **33**. № 5. P. 549–555.
13. Xiaohong Y., Hu L., Guoguang C. et al. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness // *Journal of rare earths*. 2011. **29**. № 11. P. 1079–1083.
14. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ 15% $\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ system // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy. 2020. P. 012010.
15. Wu C., Cheng G., Long H. and Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory high temp // *Mater. Proc*. 2013. **32**. № 3. P. 207–214.
16. Котельников Г.И., Зубарев К.А., Мовенко Д.А. и др. Построение кривой раскисления железа кальцием // *Электрометаллургия*. 2016. № 5. С. 10–18.
17. Свяжин А., Крушке Э., Свяжин А. Применение карбида кальция при выплавке низкоуглеродистой стали // *Металлург*. 2004. № 11. С. 43–45.
18. Хромагин А.Н., Неретин С.Н., Главатских Ю.В., Павлов А.В. Раскислитель для стали. Патент № 0002638470 от 13.12.2017.

19. Пашенко А.В., Акулов В.В., Горяинова Т.В., Сбитнев С.А. Применение карбида кальция как один из способов внепечной обработки стали // *Металл и литье Украины*. 2010. № 6. С. 12–14.
20. Ким В.А., Николай Э.И., Акбердин А.А., Куликов И.С. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Алма-Ата: Наука, 1989.
21. Бабенко А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Уполовникова А.Г. Равновесное распределение бора между металлом системы Fe–C–Si–Al и борсодержащим шлаком // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2017. 60. № 9. С. 752–758.
22. Потапов А.М., Кесикопулос В.А., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Термодинамическое моделирование реакции окисления UCl_3 хлоридом свинца и восстановления UCl_4 металлическим ураном в расплавленной эвтектике LiCl–KCl // *Расплавы*. 2022. № 6. С. 609–621.
23. Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю. и др. Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование кальциетермического восстановления металлов из ниобатов марганца и железа // *Расплавы*. 2022. № 3. С. 226–240.

STUDY OF THE PROCESS OF CERIUM RESTORATION BY ALUMINUM AND CALCIUM CARBIDE FROM CERIUM-CONTAINING SLAG

A. G. Upolovnikova¹, R. R. Shartdinov¹, A. N. Smetannikov¹

¹ *Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

One of the ways to obtain high-quality products and meet ever-increasing requirements on properties of steel is microalloying it with rare earth elements such as cerium. Cerium can significantly affect mechanical properties of steel even at low concentrations. To reduce the cost of steel, it is rational to add cerium into steel not with ferroalloys but by direct reduction from oxide systems. In order to study this process, thermodynamic modeling of the reduction of cerium from slags of the CaO–SiO₂–Ce₂O₃ system, containing 15% Al₂O₃ and 8% MgO, with aluminum and calcium carbide at temperatures of 1 550 and 1 650°C is carried out. The simulation is performed using the HSC 6.12 Chemistry software package (Outokumpu) based on Gibbs energy minimization and using the simplex planning lattice method. The results of thermodynamic modeling are presented in the form of composition-property (equilibrium cerium content in the metal) diagrams for temperatures of 1 550 and 1 650°C. When using metallic aluminum as a reducing agent, increasing the basicity of the slag (CaO/SiO₂) from 2 to 5 at a temperature of 1 550°C leads to an increase in the equilibrium cerium content in the metal from 2 to 20 ppm in the concentration range of 0–15% Ce₂O₃, i.e. an increase in the basicity of the slag is beneficial for the development of the cerium reduction process. An metal temperature increase also has a positive effect on the process of reduction of cerium with aluminum. With an increase in temperature to 1 650°C, the equilibrium content of cerium in the metal increases from 4 ppm to 30 ppm in the concentration range of 0–15% Ce₂O₃. The use of calcium carbide as a reducing agent leads to an increase in the concentration of cerium in the metal to 30 and 40 ppm at temperatures of 1 550 and 1 650°C, respectively, at a basicity of 5. The decisive role of slag basicity, cerium oxide concentration and temperature in the development of the process of cerium reduction with aluminum and calcium carbide is confirmed.

Keywords: cerium oxide, reduction, slag, aluminum, calcium carbide, thermodynamic

modeling, experiment planning, composition-property diagram

REFERENCES

1. Golubtsov V.A. Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi [Theory and practice of introducing additives into steel outside the furnace: monograph]. Moskva, Vologda: Infra-Inzheneriya. 2022. [In Russian].
2. Pridantsev M. V. Vliyaniye primesey i redkozemel'nykh elementov na svoystva splavov [Influence of impurities and rare earth elements on the properties of alloys]. M.: Metallurgizdat, 1962. [In Russian].
3. Petryna D.Yu., Kozak O.L., Shulyar B.R. et al. Influence of alloying by rare-earth metals on the mechanical properties of 17G1S pipe steel // Materials Science. 2013. **48**. № 5. P. 575–581.
4. Makarchenko V.D., Kindrachuk M.V. Vliyaniye tseriya na mekhanicheskiye i korroziionnyye svoystva nizkolegirovannykh trubnykh staley [The influence of cerium on the mechanical and corrosion properties of low-alloy pipe steels] // Kompresionnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye 2014. № 3. P. 24–29. [In Russian].
5. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C. et al. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce // Metallurgical and materials transactions A. 2018. **49A**. P. 4495–4508.
6. Golubtsov V.A., Shub L.G., Deryabin A.A., Usmanov R.G., GNTSRF Ural'skiy institut metallov. Povysheniye effektivnosti vnepechnoy obrabotki stali [Increasing the efficiency of after-furnace processing of steel] // Metallurg. 2006. № 12. P. 59–61. [In Russian].
7. Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R., Smetannikov A.N. Vliyaniye osnovnosti na fazovyy sostav, vyazkost' i temperaturu kristallizatsii staleplavil'nykh shlakov, soderzhashchikh Ce_2O_3 [The influence of basicity on the phase composition, viscosity and crystallization temperature of steelmaking slags containing Ce_2O_3] // Materials. Technologies. Design. 2022. **4**. № 3. P. 50–56. [In Russian].
8. Zheng X., Liu Ch., Qi J. et al. Design and fluidity research of a new tundish flux for rare earth steel // Journal of Sustainable Metallurgy. 2022. **8**. P. 1104–1116.
9. Zheng X., Liu Ch. Effect of Ce_2O_3 on the melt structure and properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based slag // ISIJ International. 2022. **62**. № 6. P. 1091–1098.
10. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -10 mass % SiO_2 based slags // High Temp. Mater. Proc. 2014. **33**. № 1. P. 77–84.
11. Feifei H., Bo L., Da L. et al. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism // Journal of rare earths. 2011. **29**. № 6. P. 609–613.
12. Anacleto N.M., Lee H.-G., P.C. Hayes. Sulphur partition between $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ slags and carbon-saturated iron // ISIJ International. 1993. **33**. № 5. P. 549–555.
13. Xiaohong Y., Hu L., Guoguang C., Chengchuan W., Bin W. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness // Journal of rare earths. 2011. **29**. № 11. P. 1079–1083.
14. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 15% Al_2O_3 -8% MgO system // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy. 2020. P. 012010.
15. Wu C., Cheng G., Long H. and Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory high temp // Mater. Proc. 2013. **32**. № 3. P. 207–214.
16. Kotel'nikov G.I., Zubarev K.A., Movenko D.A. et al. Postroyeniye krivoy raskisleniya zheleza kal'tsiyem [Construction of a curve for the deoxidation of iron by calcium] // Elektrometallurgiya. 2016. № 5. P. 10–18. [In Russian].
17. Svyazhin A.A., Krushke E., Svyazhin A.G. Primeneniye karbida kal'tsiya pri vyplavke nizkouglerodistoy stali [Application of calcium carbide in the smelting of low-carbon steel] // Metallurg. 2004. № 11. P. 43–45. [In Russian].

18. Khromagin A.N., Neretin S.N., Glavatskikh Yu.V., Pavlov A.V. Raskislitel' dlya stali. [Deoxidizer for steel]. Patent № 0002638470 from 13.12.2017. [In Russian].
19. Pashchenko A.V., Akulov V.V., Goryainova T.V., Sbitnev S.A. Primeneniye karbida kal'tsiya kak odin iz sposobov vnepechnoy obrabotki stali [The use of calcium carbide as one of the methods of out-of-furnace steel processing] // Metall i lit'ye Ukrain. 2010. № 6. P. 12–14. [In Russian].
20. Kim V. A., Nikolaj E. I., Akberdin A. A., Kulikov I. S. Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko – himicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov: Metodicheskoe posobie [Planning an experiment in the study of the physico-chemical properties of metallurgical slags: Methodological guide]. Alma-Ata: Nauka, 1989. [In Russian].
21. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Leont'yev L.I., Upolovnikova A.G. Ravnovesnoye raspredeleniye bora mezhdru metallom sistemy Fe–C–Si–Al i borsoderzhashchim shlakom [Equilibrium distribution of boron between the metal of the Fe–C–Si–Al system and boron-containing slag] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. 2017. № 9. P. 752–758. [In Russian].
22. Potapov A.M., Kesikopulos V.A., Dedyukhin A.Ye., Zaykov Yu.P. Termodinamicheskoye modelirovaniye reaktsii okisleniya UCl_3 khloridom svintsya i vosstanovleniya UCl_4 metallicheskim uranom v rasplavlennoy evtektike LiCl–KCl [Thermodynamic modeling of the reaction of oxidation of UCl_3 with lead chloride and reduction of UCl_4 with uranium metal in molten eutectic LiCl–KCl] // Rasplavy. 2022. № 6. P. 609–621. [In Russian].
23. Sergeyeva S.V., Gulyayeva R.I., Udoyeva L.Yu. et al. Termodinamicheskoye modelirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye kal'tsiyetermicheskogo vosstanovleniya metallov iz niobatov margantsa i zheleza [Thermodynamic modeling and experimental study of calcium-thermal reduction of metals from manganese and iron niobates] // Rasplavy. 2022. № 3. P. 226–240. [In Russian].