

На правах рукописи



Дауд Ахмед Дауд Али

Исследование процессов рафинирования металла с использованием  
редкоземельных элементов с целью повышения качества стали

Специальность 05.16.02

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Авторферат

диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре «Металлургия стали, новые производственные технологии и защита металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

**Научный руководитель:**

д.т.н., профессор,  
профессор кафедры «Металлургия стали,  
новые производственные технологии и  
защита металлов»  
НИТУ «МИСиС»

**Семин Александр Евгеньевич**

**Официальные оппоненты:**

д.т.н., профессор,  
профессор кафедры «Экономика и  
управление в промышленности»  
Государственного университета управления

**Богданов Сергей Васильевич**

к.т.н.,  
научный сотрудник лаборатории  
металлофизических исследований  
ВИАМ

**Мовенко Дмитрий Александрович**

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
«Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А.  
Байкова» Российской академии  
наук

Защита диссертации состоится «28» июня 2018 г. в 10:00 на заседании Диссертационного совета Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, аудитория в корпусе А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на электронную почту: [misistlp@mail.ru](mailto:misistlp@mail.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.132.02,  
кандидат технических наук, доцент



А.В. Колтыгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Рост требований к свойствам стали всегда опережает развитие технологических приемов, направленных на повышение её эксплуатационных свойств. Это стимулирует необходимость дальнейших изысканий эффективных способов рафинирования металла.

В последние годы наблюдается тенденция увеличения спроса на высоколегированные стали с низким содержанием примесей, особенно серы и фосфора (0,01% и ниже). Вредное влияние серы и фосфора на свойства металла хорошо известно, поэтому всё большее внимание уделяется вопросу их удаления при выплавке стали. Существующие способы рафинирования низколегированных марок стали не всегда применимы к высоколегированным расплавам, содержащим легкоокисляемые элементы.

Десульфурация легированных расплавов в основном представлено следующими направлениями:

- десульфурация с помощью порошковых флюсов, на основе  $\text{CaO}$ .
- десульфурация с помощью флюсов, содержащих соединения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaO}$ , которые обладают большей сульфидной емкостью и являются более основными и эффективными, чем флюсы на основе  $\text{CaO}$ .
- десульфурация с помощью рафинирующих смесей на основе металлического кальция или его карбида.

Дефосфорации при выплавке высоколегированных марок стали в основном осуществляется за счет разбавления металлошихты специально подготовленными шихтовыми материалами. Однако исследования в этом направлении достаточно активно ведутся по другим направлениям, а именно

- дефосфорация в слабоокислительных условиях с помощью флюсов, например, содержащих соединения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaO}$ , которые обладают большей фосфидной емкостью и являются более основными, чем флюсы на основе  $\text{CaO}$ .
- дефосфорация в восстановительных условиях с помощью флюсов на основе металлического кальция или его карбида, с использованием оксида кальция, но в сочетании с присадкой сильных раскислителей в большом количестве.
- дефосфорация, при которой удаление фосфора происходит в виде газообразных соединений.

Положительные результаты исследования вышеперечисленными процессами дефосфорации высоколегированных расплавов подтверждены в основном лабораторными экспериментами с незначительной долей опытов в полупромышленных условиях.

Необходимо отметить, что предлагаемые способы удаления фосфора, имеют преимущества и недостатки, и не обеспечивают в полной мере основных требований, предъявляемых к процессу дефосфорации высоколегированных расплавов в современных условиях, таких как простота процесса, возможность относительно простого включения в технологическую схему, высокая степень дефосфорации, приемлемая стоимость применяемых материалов.

Таким образом, дефосфорация высоколегированных расплавов до сих пор остаётся не решённой задачей. При этом постоянное накопление фосфора в легированном ломе и широкое вовлечение в производство ранее не используемых отходов металлургического и машиностроительного комплексов стимулируют поиск альтернативных и наиболее эффективных методов дефосфорации и десульфурации.

Использование редкоземельных металлов (РЗМ) для рафинирования высоколегированных расплавов позволило бы, во многом облегчить решение проблемы дефосфорации стали, содержащей элементы, обладающие высоким сродством к кислороду. Ряд исследователей высказывают такую возможность. Однако, многие высказывания базируются лишь на предположениях, которые требуют как теоретического так и экспериментального обоснования, а также уточнения механизмов этого процесса. А если учесть, что сера так же удаляется в основном в восстановительных условиях, как и фосфор, то положительные результаты по рафинированию расплавов за счет использования РЗМ либо их соединений могут позволить предложить способ одновременного удаления выше названных примесей (фосфора и серы). При этом весьма важно уточнение механизма процесса десульфурации, в котором редкоземельные металлы могут использоваться как чистые элементы, так и в виде оксидов при различной и весьма низкой окисленности системы. На основании вышеизложенного можно считать выполненную работу актуальной.

**Теоретической основой** для данной работы послужили труды в области исследования сталеплавильных процессов. В частности,

публикации таких авторов, как Григорян В.А., Дуб В.С., Рощин В.Е., Бигеев В.А., Уточкин Ю.И., Григорович К.В., Смирнов Н.А., Семин А.Е., Стомахин А.Я., Савицкий Е.М., Богданов С. В., Павлов А.В., Уткин Ю.В., Маточкин В.А., Дюдкин Д.А., Котельников Г.И., Павлюченков И.А., Кисиленко В.В., Казаков Ю.В., Nakamura S. и другие.

### **Цель работы**

- 1- Теоретическое и экспериментальное изучение альтернативных методов удаления серы и фосфора из высоколегированной стали при использовании РЗМ
- 2- Обоснование условий процесса, обеспечивающих максимально эффективную десульфурацию и дефосфорацию легированного металла при минимальных потерях легирующих элементов при использовании рафинирующих смесей, содержащих РЗМ и их оксиды.
- 3- Разработка технологических приемов, обеспечивающих одновременную десульфурацию и дефосфорацию высокохромистого расплава при использовании рафинирующих смесей на базе РЗМ.

### **Научная новизна**

- 1- Показано, что при обработке высокохромистых расплавов шлаковыми смесями, содержащими РЗМ и оксиды РЗМ, можно обеспечить дефосфорацию металла в восстановительных условиях практически без потерь основного легирующего элемента. При этом степень дефосфорации может достигать 15-20 % при кратности рафинирующей смеси около 3 %.
- 2- Предложена математическая модель, описывающая процесс дефосфорации высокохромистых расплавов в восстановленных условиях за счет обработки металла рафинирующими смесями, содержащими оксиды РЗМ, при этом фосфор удаляется в виде фосфида церия. Требуемая окисленность системы обеспечивается алюминием. Адекватность модели подтверждена экспериментальными данными.
- 3- Показано, что обработка высокохромистых расплавов рафинирующими смесями, содержащими РЗМ, обеспечивает одновременное рафинирование ванны от фосфора и серы; при этом степень десульфурации достигает 50 %, степень дефосфорации до 20 %. Время обработки ванны колеблется в пределах 3-5 мин, что снижает риск рефосфорации и ресульфурации и решает поставленную задачу рафинирования стали. При этом окисленность системы, выраженная

равновесным парциальным давлениям кислорода ( $P_{O_2}$ ), не должна превышать  $10^{-16} - 10^{-18}$  атм. что на 4 - 5 порядков выше, чем это требуется для дефосфорации кальцием.

2- Теоретически и экспериментально доказано, что для обеспечения избирательного участия в дефосфорации легированного хромом расплава в состав рафинирующей смеси из оксидов РЗМ, необходимо ввести оксид кальция. Это позволяет обеспечить преимущественное участие оксида кальция в десульфурации металла, а оксидов РЗМ в дефосфорации. При этом доля оксидов РЗМ во флюсе, окисленность расплава перед введением рафинирующей смеси, время обработки металла входят в перечень параметров, определяющих эффективность процесса дефосфорации и десульфурации.

#### **На защиту выносятся**

- 1- Теоретический анализ процессов рафинирования металлического расплава с использованием РЗМ и их оксидов с целью повышения качества хромистой стали.
- 2- Термодинамические модели десульфурации и дефосфорации хромистой стали с использованием РЗМ и их оксидов.
- 3- Результаты лабораторных исследований процессов рафинирования стали от серы и фосфора с помощью РЗМ и их оксидов.
- 4- Рекомендации по совершенствованию технологии рафинирования хромистой стали.

#### **Практическая значимость результатов работы:**

- 1- Определены оптимальные термодинамические и технологические параметры процесса удаления фосфора и серы из металла с использованием РЗМ.
- 2- Определены химические составы шлаков, содержащих оксиды РЗМ для дефосфорации хромистых марок стали.
- 3- На диссертационную работу А. Д. Дауда получен отзыв от научно-исследовательского института Ядерных Материалов (Египет), в котором отмечается важность полученных результатов и указано, что они будут использованы научно-исследовательским институтом совместно с металлургическими предприятиями Египта для модерации технологических процессов производства стали.

**Апробация** - Результаты работы доложены на кафедре горного дела и металлургии, университет Асюта. Египет, Асют, 10 Октября 2016г. тема

доклада "Роль редкоземельных элементов в процессе рафинирования стали".

- Результаты работы доложены в Таббинском исследовательском металлургическом институте, Египет, Каир, 26 Октября 2016 г. тема Результатам лабораторных исследований по дефосфорации и десульфурации хромистого расплава с использованием РЗМ.

- Выступление на международной научной конференции физико-химические основы металлургических процессов на тему «Теоретический и Экспериментальный анализ процесса дефосфорации хромистого расплава редкоземельными металлами и их оксидами», ИМЕТ РАН, Москва, 14 - 15 ноября 2017.

### **Публикации**

Опубликовано три статьи из них две в журналах, рекомендованных ВАК РФ и одна в другой журнал.

### **Достоверность результатов**

Подтверждается убедительным массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического анализа. Для определения содержания элементов в металле использовали Оптический эмиссионный спектрометр OBLF GS 1000-II, а Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энергодисперсионным детектором X-Max 80. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

### **Структура и объём работы**

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 86 наименований. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 19 таблицы, 44 рисунков и четыре приложения..

### **Содержание работы**

**Первая глава** посвящена анализу работ, связанных с темой диссертации. Дан анализ основных технологических процессов, использующих редкоземельные металлы с целью рафинирования и микролегирования стали.

Для повышения эффективности использования РЗМ требуется предварительная подготовка как металлического расплава, так и шлака.

РЗМ могут весьма активно участвовать в процессах десульфурации, раскисления и модифицирования стали. Ряд исследований демонстрирует, что на этом роль РЗМ не ограничивается. Они могут использоваться и для дефосфорации металла, что особенно важно для высоколегированных расплавов, в состав которых входят элементы, имеющие высокое сродство к кислороду.

Эффективное использование РЗМ осуществляется при условии, что эти элементы взаимодействуют с конкретными нежелательными (вредными) примесями именно серой и фосфором. Для обеспечения этих условий металлический расплав должен быть подготовлен как минимум по окисленности. Для высоколегированных расплавов, например с высоким содержанием хрома, удаление фосфора необходимо обеспечить в так называемых восстановленных условиях, что снижает потери основного легирующего элемента. Эти же условия, как известно, необходимо и для десульфурации расплава. В связи с чем исследование и разработка технологических процессов, обеспечивающих одновременно рафинированным высоколегированным расплавам и от фосфора и серы весьма актуальна. Учитывая, что при определенных условиях РЗМ могут обеспечить решение поставленной задачи, они (РЗМ и их соединений - оксиды) были выбраны в качестве компонентов рафинирующих смесей для высокохромистых расплавов. Существует ряд методов рафинирования стали, при использовании этих элементов, однако каждый из них зависит от определенных факторов, таких как: тип печи, либо установки, где реализуется этот процесс, количество материала и требования к нему, требования к расплаву перед введением рафинировочных смесей и других. Эти элементы могут использоваться как в чистом виде, так и входить в состав ТШС в том числе виде оксидов.

Редкоземельные элементы имеют высокие температуры кипения по сравнению с кальцием (церий - 3600 °С, лантан - 4315 °С, а кальций - 1485 °С). Кроме того, растворимость РЗМ в жидком железе (по сравнению с кальцием) неограниченна. Давление паров при сталеплавильных процессах у РЗМ на порядки ниже, чем у кальция. За счет этого РЗМ могут сохраняться в расплаве в эффективных концентрациях длительное время, взаимодействуя с вредными примесями не только в момент ввода, но и в интервале температуры охлаждения, кристаллизации и фазовых превращений. В то же время низкая растворимость РЗМ в твердой стали требует поддержания их содержания в расплаве в количестве,



обеспечивающем необходимое раскисление металла, участия во взаимодействии с серой и другими элементами, главное с фосфором, что ставится в качестве основной задачи данной работы. Содержание элементов в мишметалле (МЦ50Ж3) составляло: 50 % Ce, 35 % La, 6 % Nd, 6 % Pr, остальным Si, Fe, Ca.

**Вторая глава** посвящена термодинамическому анализу процессов, происходящих при рафинировании стали РЗМ.

Изучали образование сульфидов РЗМ в зависимости от реакции серы с РЗМ и их оксидами. Используя выражения 1, 2, 3 на рисунке 1, показано влияние температуры и содержания РЗМ на образование разных сульфидов РЗМ. Видно, что с увеличением содержания церия в металле, образующиеся сульфиды имеют наибольшее отношение церия к сере. Поэтому самой стабильной формой сульфида является (CeS).

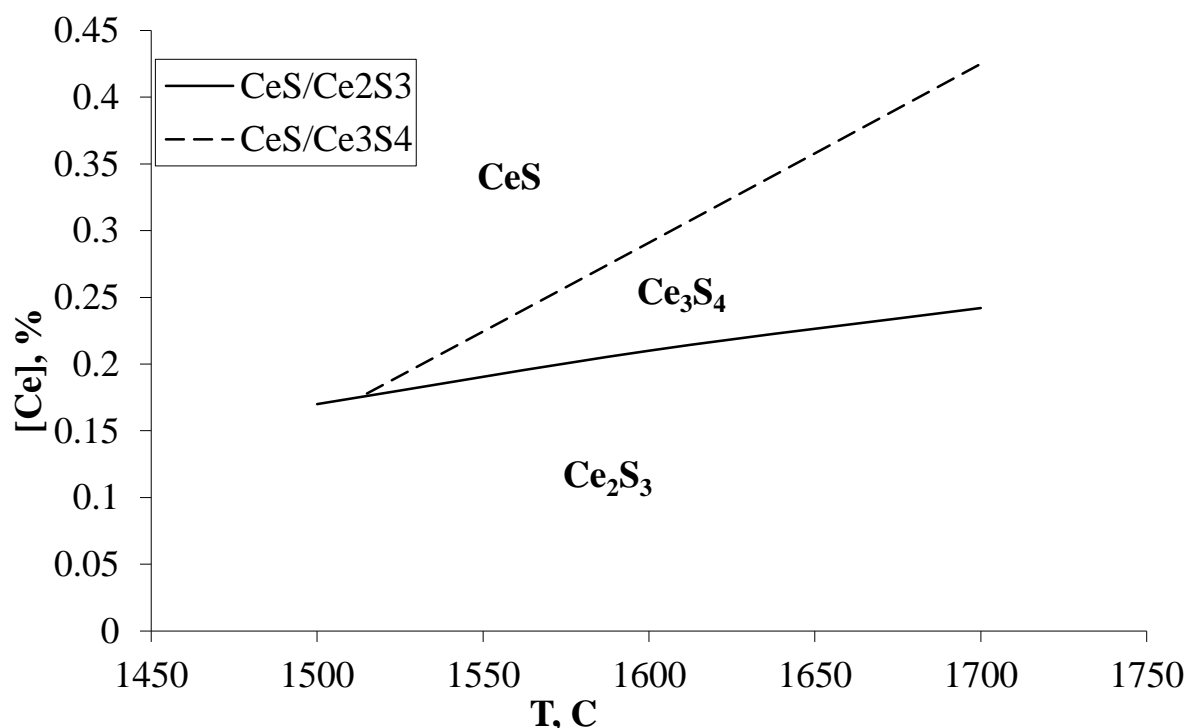
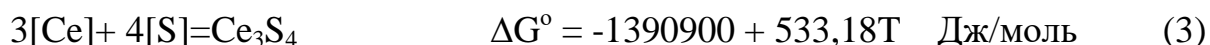
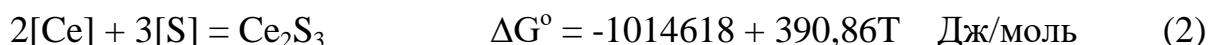
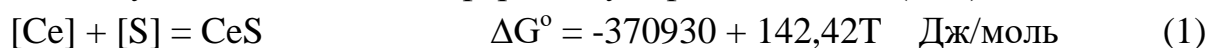


Рисунок 1 Влияние температуры и содержания церия на форму образующихся сульфидов церия

При использовании оксидов РЗМ и контролируемой окисленности системы, образование сульфидов можно описать реакциями (4, 5, 6). На рисунке 2 показано влияние температуры и содержания кислорода на

образование разных сульфидов РЗМ. Видно, что с повышением температуры и снижением содержания кислорода в металле, увеличивается доля сульфида серы (CeS).

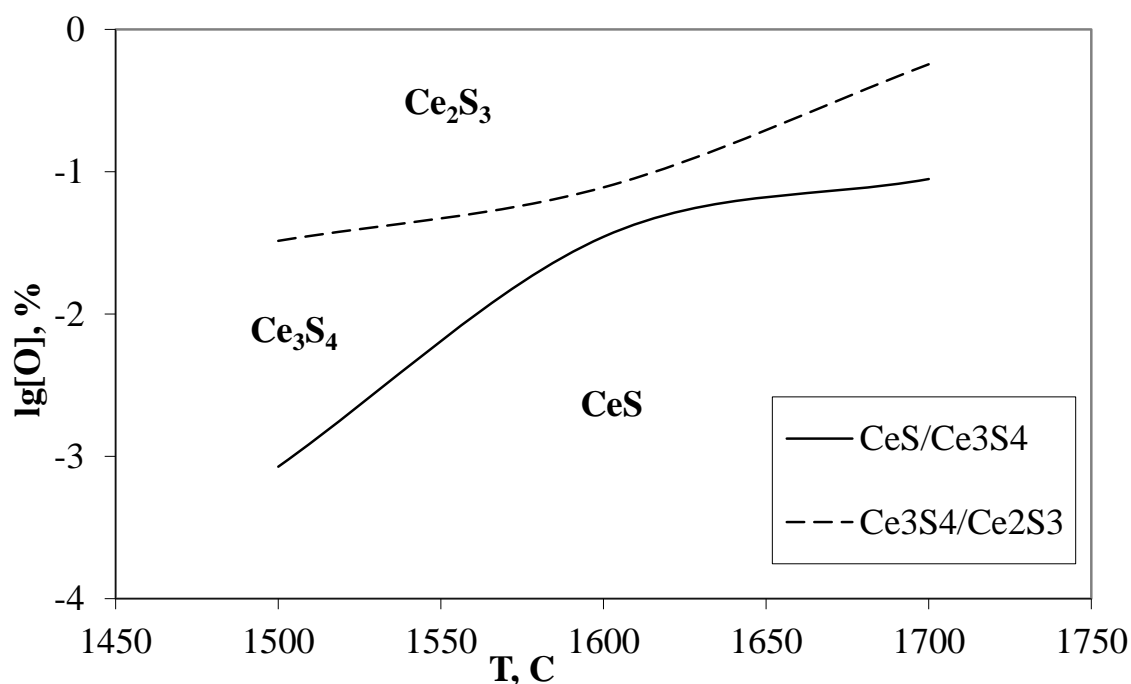
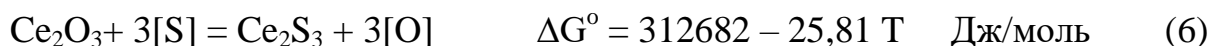
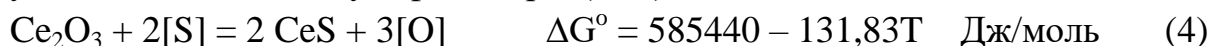


Рисунок 2 Влияние температуры и содержания кислорода в металле на форму образующихся сульфидов

При изучении процесса десульфурации хромистых сталей мишметаллом и оксидами РЗМ рассчитали свободные энергии Гиббса процесса десульфурации с использованием выражений (7), (8), (9) в зависимости от конечных концентраций элементов в стали, полученных из экспериментальных данных.

$$[\text{R}]_1 \% + [\text{S}]_1 \% = \text{RS}; \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K, \quad (8)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции (7).

$$K = (a_{\text{RS}})/(a_{[\text{R}]} \cdot a_{[\text{S}]}). \quad (9)$$

Активности  $a_{[\text{R}]}$  и  $a_{[\text{S}]}$  вычисляются по формулам:

$$a_{[\text{R}]} = [\% \text{ R}] \cdot f_{[\text{R}]}; \quad a_{[\text{S}]} = [\% \text{ S}] \cdot f_{[\text{S}]},$$

где  $[\text{R}] = [\text{Ce}]$  или  $[\text{Ca}]$ , %;

$[\text{S}]$  - содержание серы в металле, %;

$f_{[R]}$  - коэффициент активности десульфуратора [R];

$f_{[S]}$  - коэффициент активности серы.

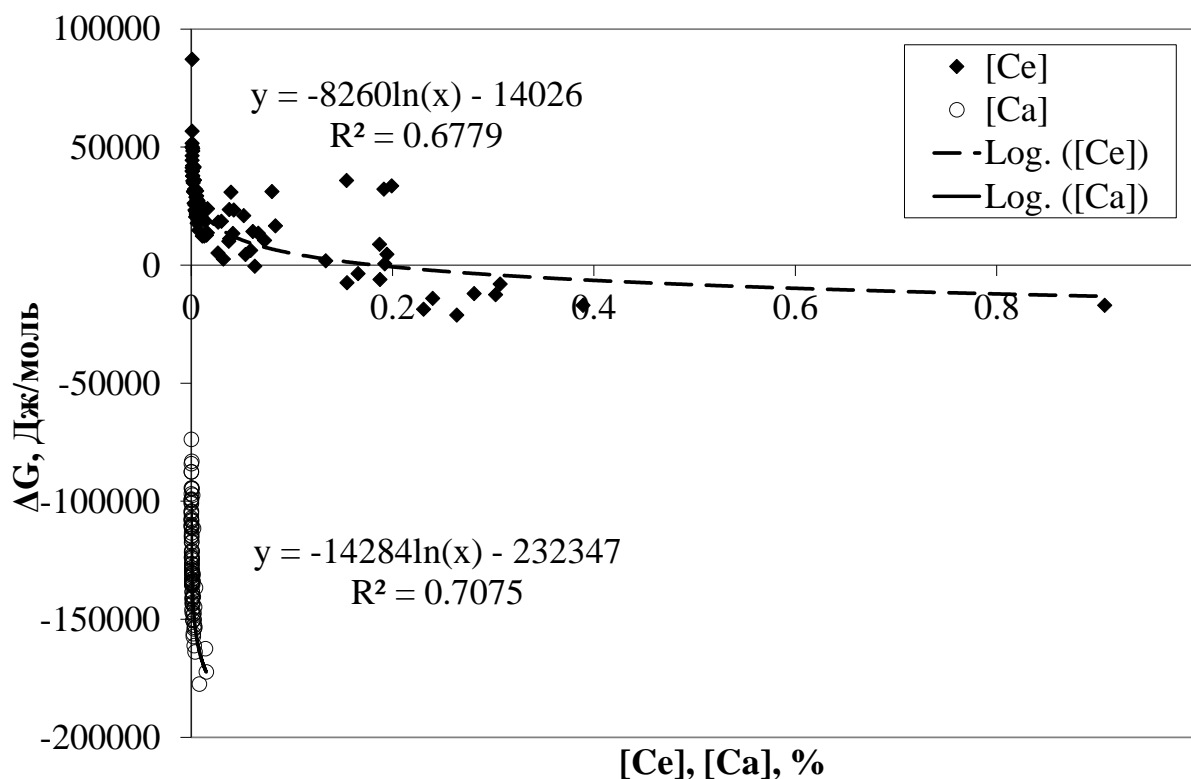
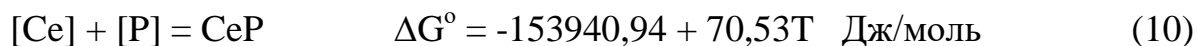


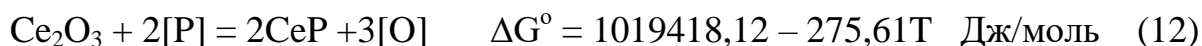
Рисунок 3 Влияние содержания церия и кальция на свободную энергию реакций десульфурации хромистых сталей церием или кальцием

На рисунке (3) видно, что десульфурация стали кальцием отвечает существенно более отрицательным значениям  $\Delta G$  по сравнению с церием. Однако, десульфурация с использованием церия протекает лучше, так как парциальное давление кальция больше парциального давления церия, и кальций уходит из металла в газовую фазу.

При изучении процесса дефосфорации хромистой стали РЗМ можно так же проанализировать две схемы, согласно которым в процессе рафинирования принимает участие либо чистый элемент (10,11), либо его оксид (12, 13).



$$L_P = (P)/[P] = 31K[Ce]f_{Ce}f_P \sum n_{RO} \quad (11)$$



$$L_P = (P)/[P] = 31K[Al]f_{Al}f_P \sum n_{RO} (X_{CeO_{1,5}}/X_{AlO_{1,5}}) \quad (13)$$

При изучении процесса дефосфорации стали с использованием РЗМ рассчитали свободные энергии процесса дефосфорации с использованием

выражения (14) и экспериментальных данных по температуре металлического расплава и конечного химического состава стали включая содержание фосфора, хрома и других элементов. Для сравнения аналогичный расчет провели и при использовании в качестве дефосфоратора кальция.

Реакция дефосфорации с учетом образования фосфидов имеет вид:



Изменение энергии Гиббса вычислим по уравнению (15)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K, \quad (15)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции (14)

$$K = (a_{RP}) / (a_{[R]} \cdot a_{[P]}). \quad (16)$$

Активности  $a_{[R]}$  и  $a_{[P]}$  вычисляются по формулам:

$$a_{[R]} = [\% R] \cdot f_{[R]}; \quad a_{[P]} = [\% P] \cdot f_{[P]},$$

где  $[R] = [Ce]$  или  $[Ca]$ ;

$[P]$  – содержание фосфора в металле;

$f_{[R]}$  – коэффициент активности элемента  $[R]$ ;

$f_{[P]}$  – коэффициент активности фосфора.

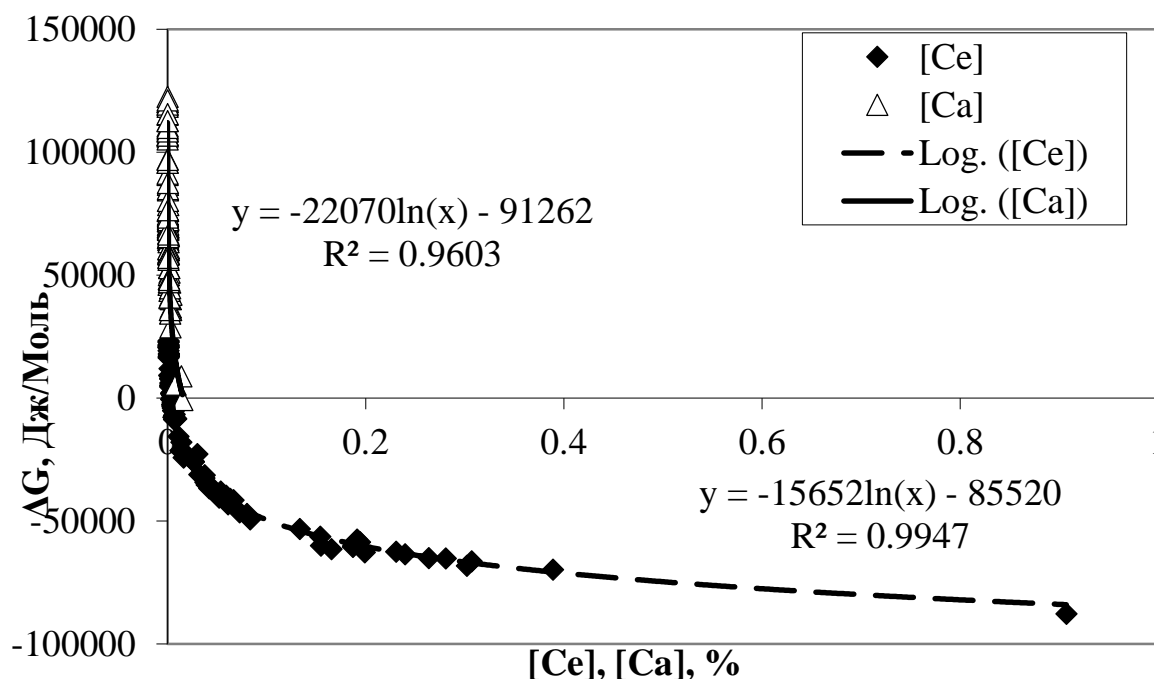


Рисунок 4 Влияние содержания церия и кальция на свободную энергию реакции дефосфорации хромистых сталей

На рисунке (4) показана зависимость свободной энергии реакций (14) и (15) от фактического содержания церия и кальция в металле. Приведенные на рисунке 4 результаты свидетельствуют о том, что в

условиях эксперимента сродство церия и кальция к фосфору оказываются близкими и реакции образования фосфидов кальция и церия могут протекать параллельно. При этом возможно растворение обоих фосфидов ( $\text{CeP}$  и  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ) в шлаке, взаиморазбавление, снижения активности каждого из фосфидов и за счет этого смещение равновесия реакции дефосфорации вправо, то есть в сторону более полного удаления фосфора из металла в шлак. Однако, остаточное содержание кальция в расплаве существенно ниже, чем РЗМ исходя из его физико-химических свойств. Это ограничивает его способность как дефосфоратора.

**Третья глава** диссертации посвящена экспериментальным исследованиям процесса десульфурации с использованием РЗМ. Учитывается влияние доли добавки мишметалла при расхода аргона 1,125 л/мин и температуре 1600°C для различных хромистых сталей, содержащих 3, 8, 13% хрома. Время выдержки металла под шлаком составляет 5 минут. Экспериментальные и расчетные результаты сопоставлены на рис. (5). Теоретически анализ процесса десульфурации с использованием РЗМ проводили по уравнению (19).

При изучении процесса десульфурации хромистых сталей мишметаллом и оксидами РЗМ представлены две термодинамические модели, описывающие процесс десульфурации. Для каждой модели выражен коэффициент распределения серы ( $L_S$ ) в виде зависимой ей (17, 18).

$$L_S = 32 \sum n_{\text{RO}} f_S (K ([\text{Ce}] f_{\text{Ce}})^2)^{1/3} \quad (17)$$

$$L_S = 32 \sum n_{\text{RO}} f_S f_{\text{Al}} [\text{Al}] \sqrt{\left( K \frac{x(\text{Ce}_2\text{O}_3)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \right)} \quad (18)$$

$$\Delta S = [S]_{\text{н}} (\lambda L_S) / (1 + \lambda L_S) \quad (19)$$

Для расчета степени десульфурации, необходимо определить содержание кислорода в металле в зависимости от содержания раскислителей (Al, РЗМ).

На рисунке (5) показано влияние добавки мишметалла на десульфурацию стали с различным содержанием хрома. Видно, что с повышением количества вводимого мишметалла, увеличивается степень десульфурации стали. Степень десульфурации увеличивается до определенного значения, дальнейшее увеличение количества РЗМ слабо влияет на удаление серы. Это значение находится около 1 % мишметалла

от массы сплава, содержащего 3 % хрома. В сплавах, содержащих 8 и 13 % хрома, степень десульфурации несколько ниже.

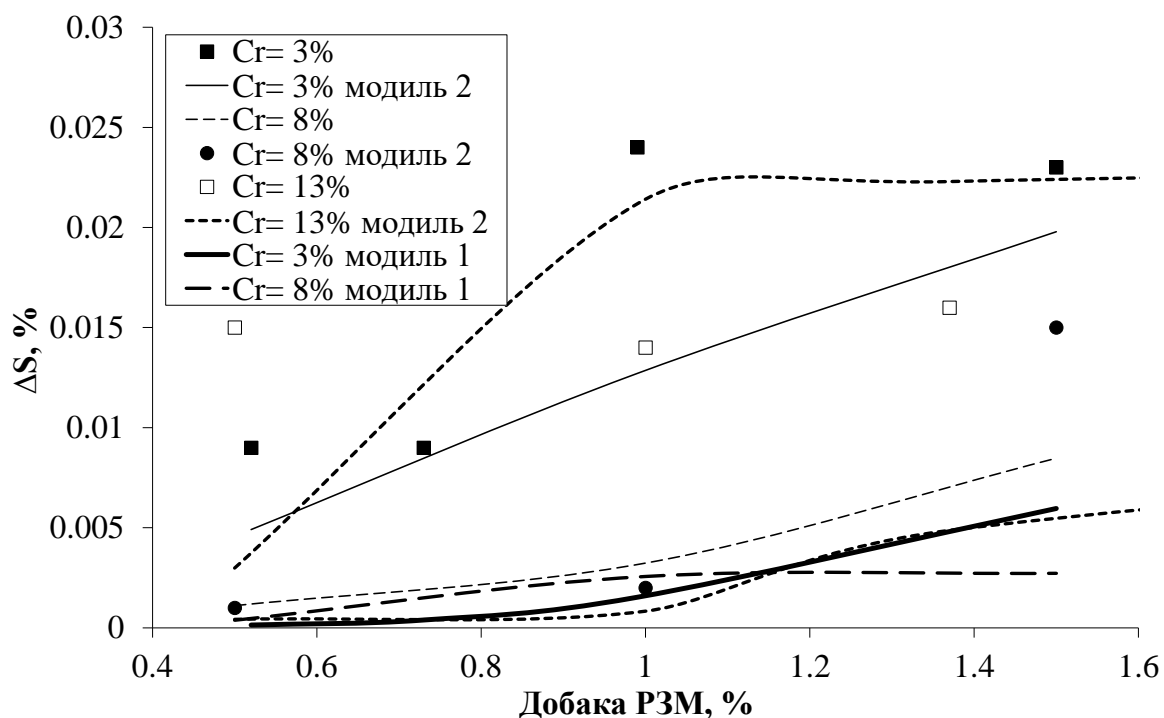


Рисунок 5 Влияние добавок мишметалла на десульфурацию хромистых расплавов

Чтобы изучить влияние температуры на процесс десульфурации проведено три эксперимента на сплаве, содержащем 13 % хрома и четыре эксперимента на сплаве, содержащем 3 % хрома при добавке 1 % мишметалла и выдержки в течении 5 минут и расходе прочного аргона 1,125 л/мин.

На рисунке 6 показано влияние повышения температуры ванны на степень десульфурации расплавов, содержащих 3 и 13 % хрома. Как видно из данных эксперимента, увеличение температуры существенно влияет на степень десульфурации металла. с увеличением температуры (правая ветвь кривой) процесс десульфурации активизируется. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры (более 1600 - 1620°C), уменьшается вязкость шлака, которая позволяет улучшать физические характеристики процесса десульфурации. Это значит, что процесс десульфурации происходит преимущественно по второй модели с образованием  $\text{CeS}$  (реакция 4).

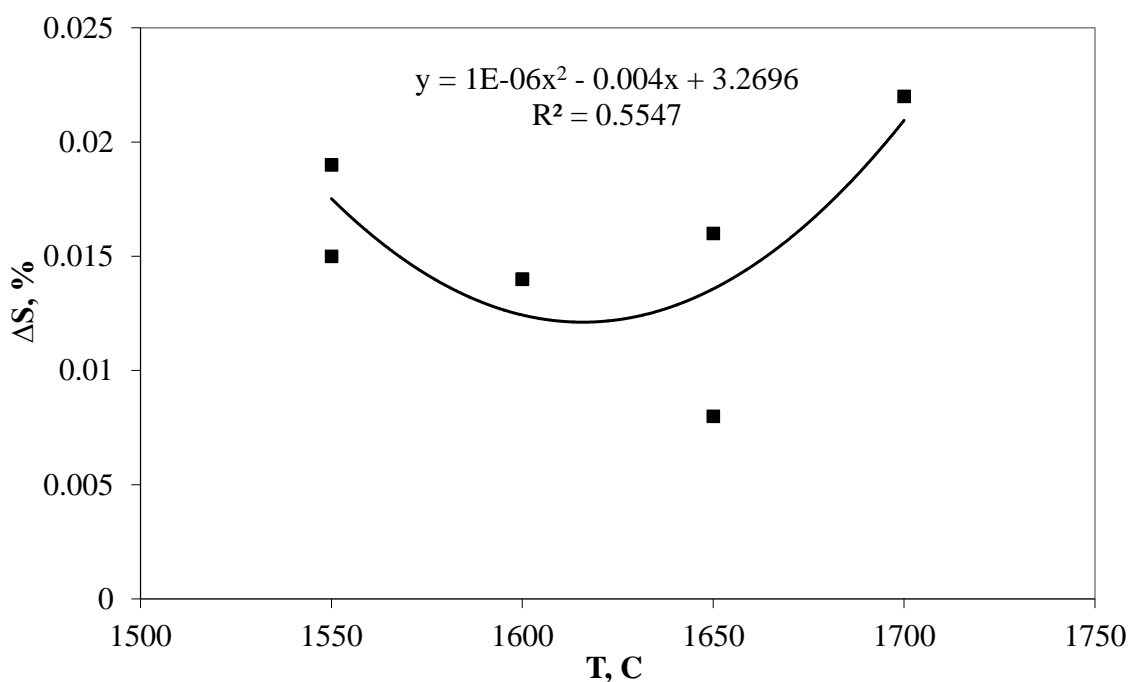


Рисунок 6 Влияние температуры десульфурации расплава мишметаллом

Как показывают результаты, приведенные в литературном обзоре и экспериментальные данные, время обработки расплава РЗМ существенно влияет на степень десульфурации. Для анализа этого влияния, провели эксперименты с использованием расплава, содержащего 3 % хрома. При этом добавка мишметалла составляла 1 % от массы металла и время обработки металла РЗМ приняли от 3 до 10 минут. Результаты этих экспериментов приведены на рисунке 7.

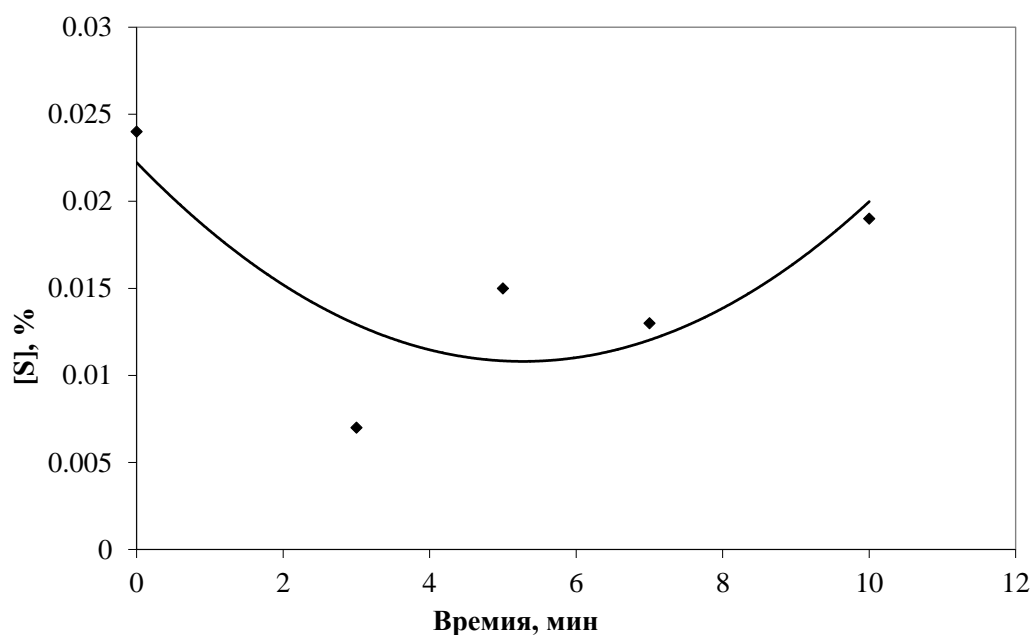


Рисунок 7 Влияние времени выдержки на содержание серы при процессе десульфурации мишметаллом на сплав стали, содержащего 3% хрома

Через 3 минуты после начала процесса содержание серы снижается с 0,024 % до 0,007%. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к ресульфурации расплава, и к 10 минутам обработки, содержание серы в металле достигает 0,019 %. Процесс ресульфурации происходит из-за изменения (увлечения) окисленность системы, повышение, которой можно объяснить наличием кислорода в аргоне (кислорода в аргоне 0,0002 % что отвечает  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6}$  атм). Поэтому оптимальное время процесса десульфурации следует считать 3-5 минут. Чтобы исключить или уменьшить процесс ресульфурации, необходимо учитывать влияние кислорода в аргоне на процесс десульфурации. Ресульфурация может быть связана также со снижением содержания церия и лантана в расплаве при увеличении времени обработки металла.

На рисунке 8 показано влияние времени выдержки металла после присадки РЗМ на снижение Се и La в металле. При выдержке от 1,5 до 4,5 минут содержание Се и La в расплаве снижается до 50 % от вводимого количества РЗМ, к 8 - 10 минутам в расплаве остается около 5 - 10 % РЗМ от вводимых. Содержание РЗМ снижается до 0,05 - 0,02% в металле согласно реакции (20)  $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6}$  атм в аргоне весьма критично для церия.

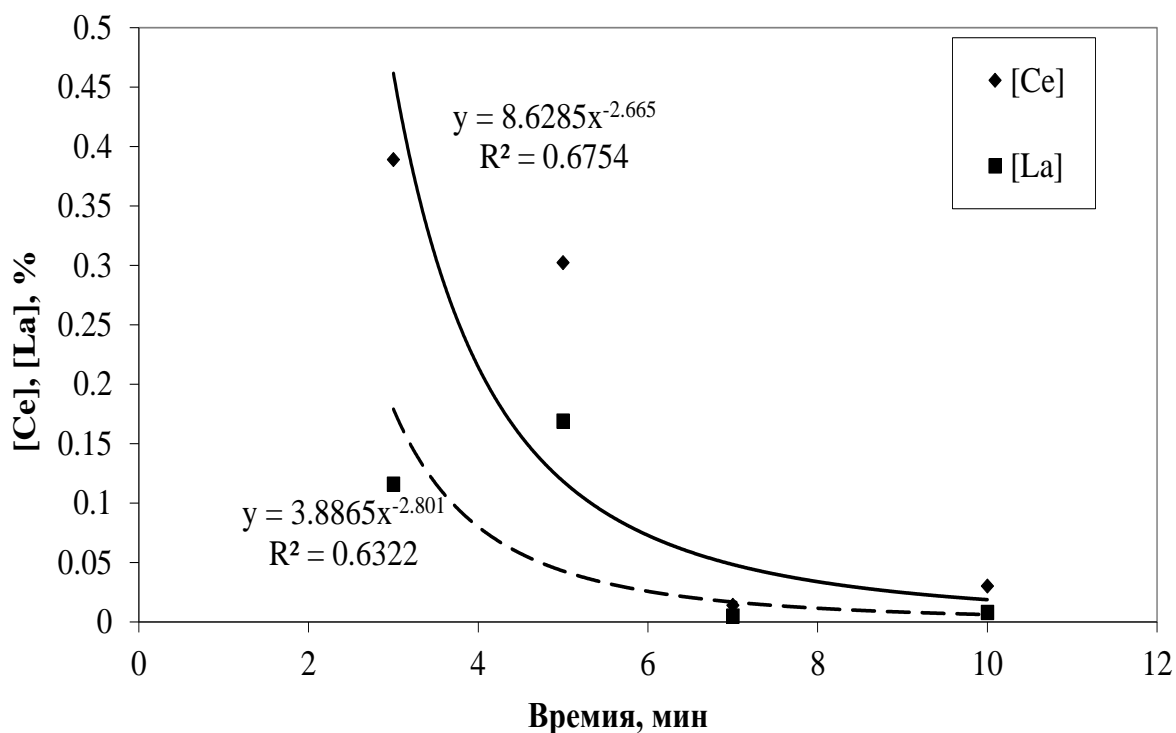
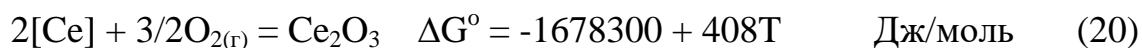


Рисунок 8 Влияние времени процесса десульфурации мишметаллом на остаточное содержание РЗМ в расплаве, содержащей 3% хрома





$$\lg K = 87652,77/T - 21,31 \quad (21)$$

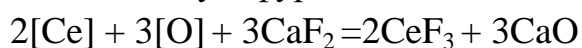
В работе проведен анализ влияния добавки плавикового шпата к РЗМ на десульфурацию стали. Опыты проводили при 1600°C в проточной аргонной атмосфере в печи Таммана при расходе аргона 1,125 л/мин. Расход мишметалла был 1 % от обрабатываемого металла, расход плавикового шпата изменяли от 1 % до 4 % от массы стали. После присадки смеси расплав выдержали 5 минут.

В таблице 1 приведены данные, относящиеся к экспериментам по изучению процесса десульфурации, когда в качестве десульфуратора использовали смесь, состоящую из РЗМ и различного количества плавикового шпата. Как следует из экспериментальных данных, при увеличении доли плавикового шпата эффект десульфатации снижается.

Таблица 1 - Влияния количества присаживаемого плавильного шпата на степень десульфурации хромистого металла РЗМ

№	Мишметалл, %	CaF <sub>2</sub> , %	[S] <sub>исх</sub> , %	[S] <sub>к</sub> , %	η <sub>s</sub> , %
1	1	1	0,025	0,007	72
2	1	2	0,019	0,011	42
3	1	3	0,019	0,010	47
4	1	4	0,025	0,022	12

Если при 1 % CaF<sub>2</sub> степень десульфурации достигала 72 %, то при 4% CaF<sub>2</sub> составляла около 12 %. Это значит, что с повышением добавки шпата уменьшается степень десульфурации стали. Хотя плавиковый шпат снижает вязкость шлака и увеличивает молекулярную массу шлака ( $\Sigma n_{RO}$ ) (смотрите выражение (18)), однако он отрицательно влияет на процесс десульфурации стали мишметаллом. Это можно объяснить расходом РЗМ на образование их фторидов (выражение (22)). Что приводит к доли РЗМ, участвующих в удалении серы, или другими соединениями к снижению степени десульфурации стали.



$$\Delta G^\circ = -1151300 + 423,87T \quad \text{Дж/моль} \quad (22)$$

Оценили влияние добавки плавикового шпата на процесс десульфурации стали оксидами РЗМ. Данные экспериментов приведены в таблице 2. Такие данные согласуются с данными при использовании мишметалла, фторид кальция имеет отрицательное влияние на процесс

десульфурации. Этот эффект можно объяснить и тем, что у жидкоподвижного шлака достаточно быстро повышается окисленность.

Таблица 2 - Влияния количества присаживаемого плавикового шпата на степень десульфурации хромистого металла

№	Оксид РЗМ, %	CaF <sub>2</sub> , %	[S] <sub>н</sub> , %	[S] <sub>к</sub> , %	η <sub>с</sub> , %
1	1	0	0,019	0,016	16
2	1	0,5	0,017	0,009	47
3	1	1	0,019	0,005	74
4	1	2	0,034	0,027	21

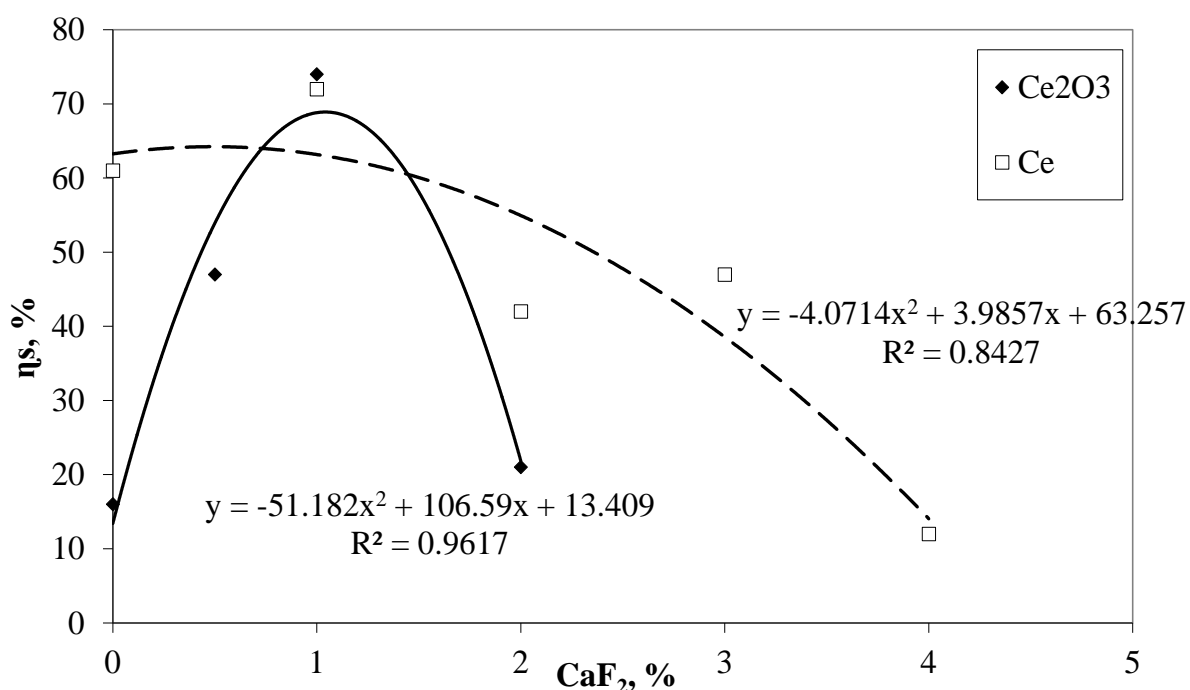


Рисунок 9 Влияние доли плавикового шпата в рафинировочной смеси на степень десульфурации

На рис. (9), показано влияние вводимого шпата на коэффициент распределения серы при десульфурации стали за счет использования 1 % церия или его оксида. Видно, что с повышением расхода шпата выше 1 % в рафинирующей смеси уменьшает степень десульфурации. Это подтверждает то, что повышение расхода шпата снижает эффективность процесса десульфурации, за счет уменьшения количества церия, участвующего в во взаимодействии с серой.

**Четвертая глава** диссертации посвящена экспериментальным исследованиям процесса дефосфорации хромистого расплава при использовании РЗМ. Процесс восстановленной дефосфорации высокохромистых марок стали и сплавов изучают, уже несколько десятилетий. Однако однозначного мнения и убедительных данных, позволяющих заключить, что процесс изучен и его можно успешно внедрять в промышленность пока нет. В связи с чем и настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процесса дефосфорации хромистого расплава с использованием рафинированных смесей, содержащих РЗМ и оксиды редкоземельных металлов в восстановленных и слабокислотных условиях. Однако почти во всех работах в качестве элемента - дефосфуратора использовали кальций. Его вводим в чистом виде, в виде оксида, в виде силикокальция и карбида кальция. При его использовании возникает ряд проблем, которые весьма сложно обойти, чтобы в масштабах реального процесса осуществлять процесс дефосфорации. В частности, растворимость кальция в металле очень мала, а шлаки этой системы весьма агрессивны к футеровке. Даже переклазовая футеровка оказывается неустойчивой по отношению к этому шлаку. В то же время, процессы восстановленной дефосфорации могут оказаться полезными и не заменимыми при производстве специальных сталей и сплавов легированных элементами, имеющими высокое сродство к кислороду.

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии опытов к расплавам, содержащим 3, 8, и 13% хрома, добавляли чистый мишметалл при расхода аргона 1,125 л/мин и температуре 1600°C. Присадку осуществляли на поверхность металлической ванны. Время выдержки после присадки мишметалла и его расплавления составляло 5 минут. Во второй серии опытов вместо чистого мишметалла использовали твердые шлакообразующие смеси (ТШС) на основе оксидов РЗМ. Экспериментальные и расчетные результаты показаны на рис. (10). Процесс дефосфорации высоколегированного расплава может быть описан реакцией (10). В качестве основного параметра, характеризующего процесс дефосфорации, принимали коэффициент распределения фосфора, который может быть рассчитан по формуле (11). Для оценки степени дефосфорации воспользовались выражением (23).

$$\eta_p = 100 * \Delta P/[P]_n = 100 * \lambda_{Lp}/(1 + \lambda_{Lp}) \quad (23)$$

На рисунке (10) показано влияние добавки РЗМ на дефосфорацию стали, содержащей 3% хрома. С повышением содержания церия в металле, увеличивается количество удаляемого фосфора. Разницу между фактическими и расчетными данными по удаляемому фосфору, можно объяснить неполным расплавлением шлака. Основными составляющими шлака являются оксиды РЗМ, их температура плавления превышает 2100°C.

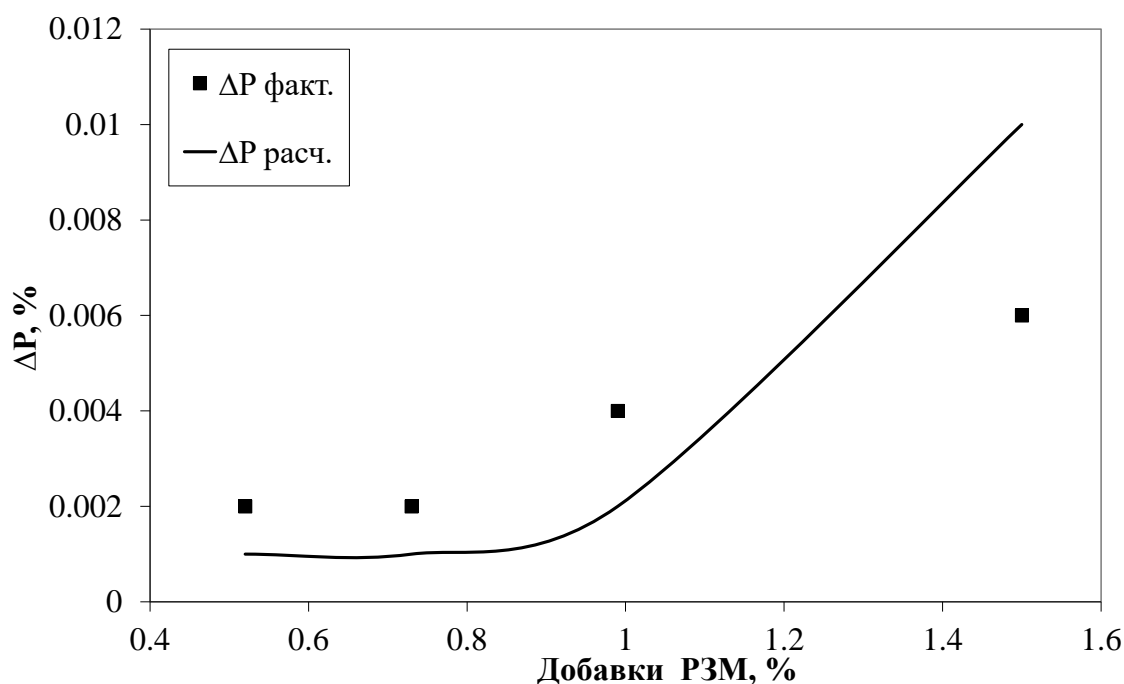


Рисунок 10 Влияние добавок РЗМ на дефосфорации стали, содержащей 3% хрома

На следующей серии лабораторных экспериментов изучали дефосфорацию металла, содержащего 13 % хрома. При обработке смесями, содержащими оксид церия с известью. Исходное содержание фосфора в металле составляло 0,034 %, количество шлаковой смеси 3 % от массы стали.

Перед присадкой шлаковой смеси металл нагревали до 1600°C. При этой температуре на расплав подавали рафинирующую смесь, эксперименты проводили в проточной аргонной атмосфере.

За время обработки металлического расплава оксидом РЗМ (РЗМО) и известью содержание фосфора в расплаве снижалось на 0,003 - 0,007%.

Процесс дефосфорации расплава может быть описаны реакций (12), термодинамические данные, которой получены суммированием частных реакций. Видно, что процесс дефосфорации оксидами РЗМ является

эндотермическим, то есть при повышении температуры процесс протекает полнее.

На рисунке 11 приведены экспериментальные данные, характеризующие снижение содержания фосфора в хромистом расплаве, при использовании различного количества шлаковой смеси с содержанием оксида РЗМ от 5 до 40%. Экспериментальные данные по количеству удаляемого фосфора в сравнении с расчетными. Расчетные данные получены с использованием выражения (24).

$$\Delta P = [P]_{\text{н}} \frac{\lambda L_P}{1 + \lambda L_P} \quad (24)$$

$$[P]_{\text{к}} = [P]_{\text{н}} - \Delta P \quad (25)$$

Как видно из данных, приведенных на рис 11 расчетные данные достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

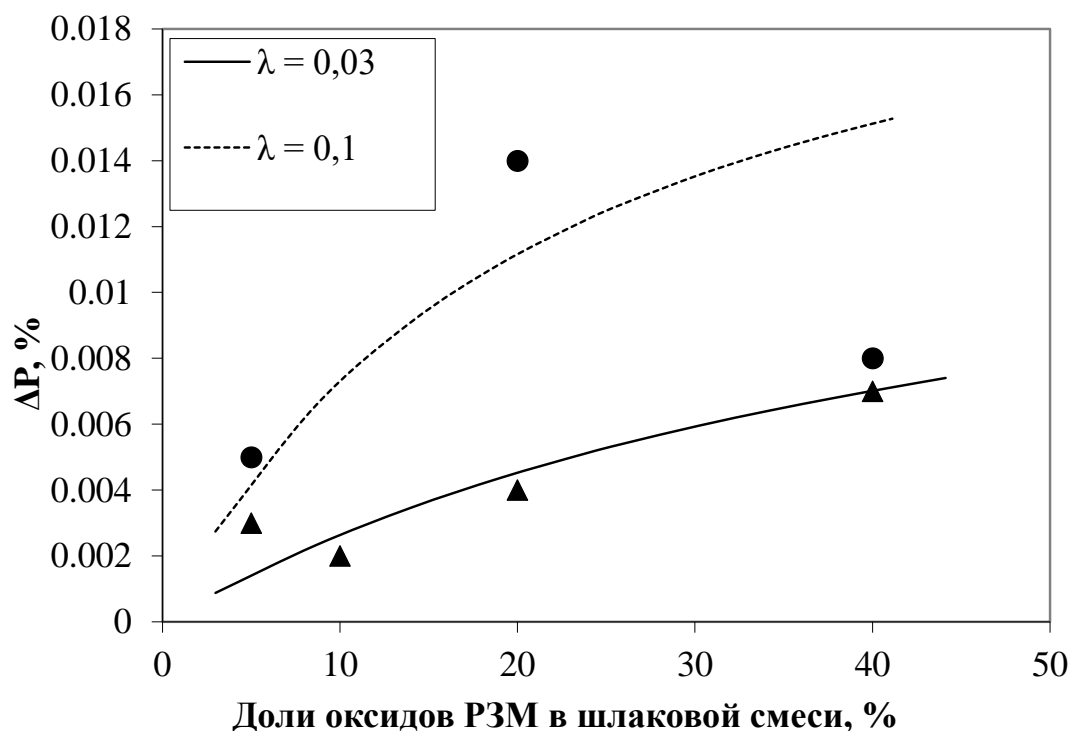


Рисунок 11 Влияние доли оксида РЗМ в шлаковой смеси на количество удаляемого фосфора из хромистого металла (точки - экспериментальные данные; линии - расчетные значения)

На степень дефосфорации хромистого расплава шлаковыми смесями, содержащими оксиды РЗМ и оксид кальция, оказывает влияние соотношение между этими компонентами. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 12.

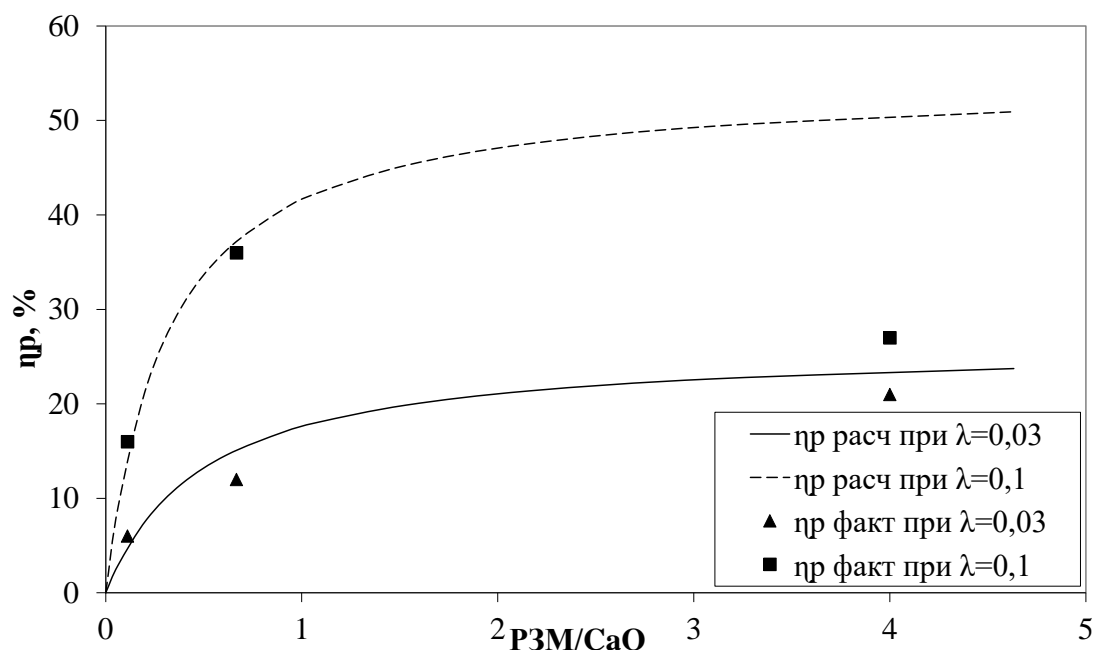


Рисунок 12 Влияние отношения оксидов РЗМ к оксиду кальция в шлаковой смеси на степень дефосфорации хромистого металла (точки - экспериментальные данные; линии - расчетные значения)

На рисунке 12 приведены, расчетные и фактические данные о влиянии отношения содержания оксидов РЗМ к содержанию оксида кальция ( $P_{ЗМО}/CaO$ ) в шлаковой смеси на степень дефосфорации хромистого расплава. Следует отметить, что до отношения  $P_{ЗМО}/CaO$  примерно 0,67 степень дефосфорации возрастает и достигает 15 -20 % при кратности шлака равной 3 %. При кратности шлака равной 10 % степень дефосфорации достигает примерно 35 %. Дальнейшее повышение доли оксидов в рафинированной смеси не влияет на степень дефосфорации.

С целью оценки влияния различных добавок к рафинировочной смеси на степень дефосфорации стали провели эксперименты по вариантам, указанным в таблице 3.

Таблица 3 - Доля компонентов шлаков, добавляющих в различные хромистые стали, %

Шлак	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОММ	CaO	MgO	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Содержание Cr в стали, %
1	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	6
2	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0	0,3	9
3	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	9
4	0	1	1,2	0,3	0,21	0	0,3	13

Результаты таких опытов показаны на рисунке (13). На основании приведенных результатов следует отметить, что увеличение содержания хрома в стали практически не влияет на процесс дефосфорации, а вид и доля компонентов шлака весьма заметно влияет на удаление фосфора.

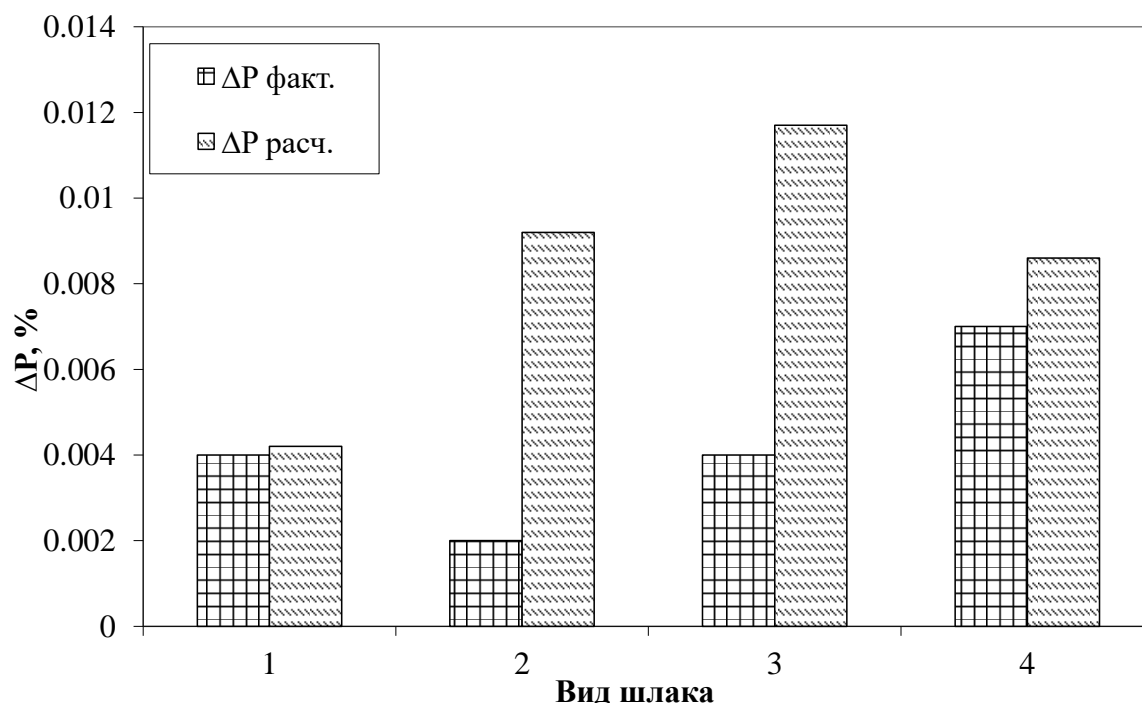


Рисунок 13 Влияние различных РЗМ шлаков на удаляемость фосфора в различных хромистых сплавах

На рисунке 13 показана, фактические и расчетные результаты для определения влияния различных РЗМ шлаков на удаляемой фосфора в различных хромистых расплавах. Отметим что, расчетные данные по дефосфорации металла шлаками 1 и 4 близки к фактическим данным, для шлаков 2 и 3 они существенно отличается. Потому что в зависимости от параметров взаимодействия хуже хромистой сплав при процессе дефосфорации, такой содержит 10,6 % хрома. Опыты шлаков 2 и 3 проведены с расплавами, содержащими 9 % хрома, это сплав блеске чем содержащие 6 или 13 % хрома на сплав 10,6 % хрома.

Воспользовавшись экспериментальными данными по содержанию фосфора и серы в исходных и конечных металле и шлаке можно сделать вывод о рафинировании хромистого расплава как от фосфора, так и от серы при обработке хромистой стали флюсами, содержащими оксиды РЗМ. Этот процесс протекает в восстановленных условиях, где уровень окисленности контролировал в основном алюминий. При содержании алюминия 0,7 - 0,9 %, степень десульфурации достигает 42 % и дефосфорации 36 %.

**Пятная глава** диссертации посвящена Оценке затрат на рафинирование хромистой стали РЗМ и оксидами РЗМ в сравнении с другими материалами. Основные сравниваемые показатели, по рафинированию металла между рафинирующими смесями, содержащими РЗМ, кальций и карбид кальция, приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Экономическое сравнение рафинирования хромистых сталей между РЗМ и кальцием

	РЗМ	Кальций	Карбид
[Cr], %	12,23	10,7	13
Добавка на металле,	1	1,2	3
$\eta_s$ , %	82	75	62
$\Delta S$ , %	0,018	0,0075	0,008
Цена тонны, \$	6000	2250	700
Общая стоимость, \$	60	27	28
Стоимость удаления 0,01% S, \$/Тон	33,3	36	35

Сравнение затрат на десульфурацию и дефосфорацию между шлаками РЗМ и шлаком бария показано в таблице (5). Отметим что, шлаки РЗМ дешевле чем шлаки на основе бария.

Таблица 5 - Экономическое сравнение рафинирования хромистых сталей между шлаками РЗМ и шлаками на основе бария

	РЗМ шлака	Шлак бария
[Cr], %	12,23	15
Добавка на металле, %	3	11
$\eta_p$ , %	11,7	40
$\Delta P$ , %	0,004	0,016
$\eta_s$ , %	47	85
$\Delta S$ , %	0,008	0,024
Цена тонны, \$	986	800
Общая стоимость, \$/тон	29,58	88
Стоимость удаления 0,01% P, \$/Тон	42,26	55
Стоимость удаления 0,01% S, \$/Тон	36,98	36,67



Исходя из данных, приведенных в таблицах 4 и 5, следует, что затраты на удаление одинакового количества серы при использовании РЗМ ниже, чем при использовании кальция и карбида кальция.

При рафинировании от фосфора шлака на базе РЗМ наиболее предпочтительнее, чем шлака на основе оксида бария.

### **Выводы**

- 1- В лабораторных условиях на печи Таммана исследованы процессы рафинирования хромистых расплавов от серы и фосфора с использованием в качестве рафинирующих материалов РЗМ и оксидов РЗМ как в чистом виде, так и в составе смесей оксида кальция с плавиковым шпатом. Количество рафинирующей смеси составляло 0,5 - 10 % от массы обрабатываемого металла. Получены количественные зависимости, отражающие влияние режима рафинирования, виде добавок, времени выдержки и других параметров на степень десульфурации и дефосфорации.
- 2- Показано что, эффект десульфурации повышается с увеличением массы добавок мишметалла. Увеличение расхода мишметалла выше 1% практически не влияет на степень десульфурации. При добавке 1 % мишметалла степень десульфурации достигала 90 %. Показано положительное влияние температуры расплава на процесс десульфурации мишметаллом. Слишком долгая выдержка оказывает отрицательное влияние на степень десульфурации, что объясняется уменьшением содержания церия в стали за счет его окисления в том числе и газовой фазой (воздух, технический аргон, в котором содержит 0,0002 % кислорода. В лабораторных экспериментах содержание церия после 3 минут выдержки металла уменьшалось до 0,45 % (при вводе в металл на 1 %), после 10 минут выдержки содержание церия снижалось до 0,05 %.
- 3- Теоретически и экспериментально обоснованы механизм одновременного рафинирования хромистого расплава в восстановленных условиях от фосфора и серы при использовании в качестве рафинирующих добавок РЗМ и оксида кальция, при этом окисленность металла контролируется наиболее сильным раскислителем, например алюминием. При этих условиях обеспечивается дефосфорация металла за счет избирательного

взаимодействия оксидов РЗМ с фосфором. Оксид кальция в большей степени необходим в процессе десульфурации.

- 4- Показано, что при использовании шлаковой смеси, содержащий оксиды церия и кальция, эффект рафинирования металла от серы и фосфора усиливается за счет уменьшения активности продуктов реакций.
- 5- Показано, что при обработке хромистого расплава содержащего около 0,5 % алюминия, рафинирующей смесью (оксиды РЗМ-20 %, оксид кальция-30 %, оксид алюминия-30 %, оксид кремния до 10%, оксид магния до 7 %) позволяет обеспечить степень десульфурации до 50 % и дефосфорации до 20 %. При этом время выдержки под шлаком не должно превышать 3-5 мин во избежание эффекта ресульфурации и рефосфорации.
- 6- Опробованный в лабораторных условиях режим рафинирования высокохромистого расплава от фосфора и серы, включающий предложения по составу шлаков, окисленности системы, времени обработки, следует считать основными техническими приемами, рекомендуемой технологии получения высоколегированного металла с пониженным содержанием вышеуказанных примесей.

### **Список публикаций автора по теме диссертации**

#### **- в журналах, рекомендованных ВАК РФ**

1. Дауд А. Д., Семин А. Е., Котельников Г. И. Исследование процесса дефосфорации высокохромистого расплава при обработке металла оксидами РЗМ // Черные металлы. – 2015. – № 10 (1006). – С. 46-47;

2. Дауд А. Д., Семин А. Е., Котельников Г. И., Щукина Л. Е. Дефосфорация хромистых расплавов с использованием оксидов РЗМ // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2017. – Том 60. – № 1. – С. 54-59.

#### **- другие публикации**

3. Dawood A. D., Semin A. E., Kotelnikov G. I. The effect of calcium fluoride on the desulfurization of chromium steels by rare earth // International Journal of Scientific & Engineering Research (IJSER). – December, 2015. – Volume 6, Issue 12. – p. 1011-1014.