

**THE EFFECT OF BASICITY ON THE PHASE COMPOSITION, VISCOSITY
AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF STEELMAKING SLAGS
CONTAINING Ce_2O_3**

*Alena Gennadievna Upolovnikova **, *Ruslan Rafikovich Shartdinov*,
Artem Nikolaevich Smetannikov

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen str. 101, Ekaterinburg, 620016, Russia
* upol.ru@mail.ru

ABSTRACT

A promising direction for solving the problem of improving the quality and reducing the cost of metal products is the deep desulfurization of metal and microalloying of steel. The possibility of deep metal desulfurization under the basic slags is largely determined by the provision of favorable kinetic conditions for the transition of sulfur from the metal into the slag bulk. The kinetics of the process largely depends on the viscosity of the refining slags. One of the promising ways to reduce the viscosity of refining slags is the use of rare earth elements. In this paper, the effect of basicity on the phase composition, viscosity and crystallization temperature of refining slags of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system containing Ce_2O_3 was studied by vibrational viscometry, thermodynamic modeling of the phase composition. In the absence of cerium oxide, a higher viscosity of the slag with a basicity of 2 and a higher crystallization temperature are observed, which is confirmed by the literature data. The presence of Ce_2O_3 in the slags of the studied oxide system is accompanied by a decrease in viscosity and crystallization temperature compared to the base composition of the slag without Ce_2O_3 . A positive effect of the basicity of slags in the studied range of chemical composition on the process of cerium reduction was noted. The results of thermodynamic modeling are confirmed experimentally. With the improvement of the physical properties of the slags of the studied oxide system, the development of the process of direct microalloying of steel with cerium is observed, which, as is known, favorably affects the properties of steel.

KEYWORDS

Slag; cerium oxide; viscosity; phase composition; crystallization temperature; cerium reduction; microalloying.

**ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ВЯЗКОСТЬ
И ТЕМПЕРАТУРУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ,
СОДЕРЖАЩИХ Ce_2O_3**

*Алена Геннадьевна Уполовникова **, *Руслан Рафикович Шартдинов*,
Артём Николаевич Сметанников

Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

* upol.ru@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Перспективным направлением решения проблемы повышения качества и снижение себестоимости металлопродукции является глубокая десульфурация металла и микролегирование стали. Возможность глубокой десульфурации металла под основными шлаками определяется во многом обеспечением благоприятных кинетических условий перехода серы из металла в объем шлака. Кинетика процесса во многом зависит от вязкости рафинировочных шлаков. Одним из перспективных направлений снижения вязкости рафинировочных шлаков является использование РЗЭ. В работе исследовано влияние основности на фазовый состав, вязкость и температуру кристаллизации рафинировочных шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, содержащих Ce_2O_3 методами вибрационной вискозиметрии, термодинамического моделирования фазового состава. В отсутствие оксида церия наблюдается более высокая вязкость шлака при основности 2 и температура кристаллизации, что подтверждается литературными данными. Присутствие Ce_2O_3 в шлаках изучаемой оксидной системы сопровождается снижением вязкости и температуры кристаллизации по сравнению с базовым составом шлака без Ce_2O_3 . Отмечено положительное влияние основности шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс восстановления церия. Результаты термодинамического моделирования подтверждены экспериментально. С улучшением физических свойств шлаков изучаемой оксидной системы наблюдается развитие процесса прямое микролегирование стали церием, что, как известно, благоприятно сказывается на свойствах стали.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Шлак; оксид церия; вязкость; фазовый состав; температура кристаллизации; восстановление церия; микролегирование.

Введение

Перспективным направлением решения проблемы повышения качества и снижения себестоимости металлопродукции является глубокая десульфурация металла [1–3] и микролегирование стали [4, 5]. Возможность глубокой десульфурации металла под основными шлаками определяется не только химической активностью компонентов оксидной системы, но и обеспечением благоприятных кинетических условий перехода серы из металла в объем шлака. Кинетика процесса во многом зависит от вязкости рафинировочных шлаков. Скорость диффузии компонентов шлака в первом приближении обратно пропорциональна его вязкости [6–8]. Одним из перспективных направлений снижения вязкости рафинировочных шлаков является использование РЗЭ [9]. Авторы [9] приводят результаты исследования влияния добавок Ce_2O_3 на температуру плавления и вязкость рафинировочных шлаков. Было

установлено, что высокоосновные рафинировочные шлаки, содержащие в определенном количестве Ce_2O_3 , обладают хорошими свойствами вязкости. В работе [10] приводятся результаты исследования распределения серы между шлаками $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ и углеродсодержащим железом. Установлено, что добавление оксида церия в шлак изучаемой оксидной системы увеличило коэффициент межфазного распределения серы. При этом отмечено, что оксид церия оказался более эффективным в отношении десульфурации, чем оксид кальция, с точки зрения молярной концентрации. При этом в расплавленной стали, содержащей Al, присутствует небольшое количество Ce, растворенного в стали [11–13], что играет важную роль в микролегировании стали [14, 15]. Однако в настоящее время в отечественной и зарубежной литературе можно редко найти сообщения о влиянии добавления оксидов РЗЭ на развитие процессов глубокой десульфур-

рации металла и прямого микролегирования стали РЗЭ. Поэтому целью данной работы было исследование физико-химических свойств шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ce}_2\text{O}_3$ методами вибрационной вискозиметрии, термодинамического моделирования. Обобщение результатов выполненных исследований позволило получить новые данные о влиянии основности, содержания Ce_2O_3 и фазового состава шлаков изучаемой оксидной системы на вязкость, температуру кристаллизации и межфазного распределения церия.

1. Методика исследований

Химический состав шлаков оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ представлен в табл. 1. Шлаки выплавлялись в печи сопротивления в графитовых тиглях в атмосфере аргона из прокаленных в течение 2–3 часов при 800 °С оксидов марки ч.д.а. Вязкость полученных шлаков измерялась посредством вибрационного вискозиметра [16] в графитовых тиглях в токе аргона, замер температуры производился при помощи W-Re термопары. Температура кристаллизации ($t_{\text{кр}}$) шлаков определялась согласно теории вязкого течения Френкеля, для чего строились графики в координатах $\ln\eta-1/T$, перелом на которых отождествляется с температурой начала кристаллизации шлаков [17].

Термодинамическое моделирование фазового состава опытных образцов шлака и восстановления церия из шлаков проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu) [18].

Экспериментальные исследования по восстановлению церия из шлака проводили на высокотемпературной установке, выполненной на базе печи сопротивления Таммана. В качестве экспериментального шлака использовали шлак системы 48%CaO-14%SiO₂-15%Ce₂O₃-15%Al₂O₃-8%MgO. В качестве металла использовали сталь, содержащую 0,17% углерода, 0,47% кремния и 0,05% алюминия. Образец металла массой 90 г и шлак в количестве 9 г (10% от массы металла) загружали в корундовый тигель и устанавливали в печь, нагревали и расплавляли. Расплавленные металл и шлак нагревали до температуры 1650 °С и выдерживали в тигле в течение 10 мин. Было проведено 4 опыта с выдержкой металла и шлака в тигле в течение 10 мин.

2. Результаты и их обсуждение

Температурная зависимость вязкости изучаемых шлаков в диапазоне основности 2,0–3,5 приведена на рис. 1. С ростом основности шлаки из жидкоподвижных, с низкой температурой кристаллизации плавно переходят в шлаки с высокой вязкостью и высокой температурой кристаллизации, что можно объяснить особенностями фазового состава образцов шлака (табл. 2). В отсутствие оксида церия наблюдается более высокая вязкость шлака при основности 2 (рис. 1) и температура кристаллизации (табл. 1), что подтверждается литературными данными [9]. Присутствие Ce_2O_3 в шлаках изучаемой оксидной системы сопровождается снижением вязкости и температуры кристаллизации по сравнению с базовым составом шлака без Ce_2O_3 .

Таблица 1. Состав экспериментальных шлаков

Table 1. Composition of experimental slags

№	Состав шлака, % / Slag composition, %						$t_{\text{кр}}$, °С
	CaO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	B = (CaO)/(SiO ₂)	
1	41,3	20,7	15	8	15	2,0	1405
2	44,8	17,2	15	8	15	2,6	1431
3	48,2	13,8	15	8	15	3,5	1500
4	51,3	25,7	0	8	15	2,0	1462

Установлено, что рост основности шлаков с 2,0 до 3,5, содержащих 15% Ce_2O_3 , сопровождается снижением доли низкотемпературных фаз с 29,3 до 26,9% и увеличением доли высокотемпературных фаз с 67,5 до 69,5% и, как следствие, увеличением вязкости шлаков и температуры кристаллизации. При отсутствии Ce_2O_3 в шлаках основностью 2 доля низкотемпературных фаз достигает 27%, а высокотемпературных – 68,8%, тогда как в присутствии Ce_2O_3 доля низкотемпературных фаз увеличивается до 29,3%, а доля высокотемпературных фаз снижается до 67,5%. Как видно из приведенных данных, добавление Ce_2O_3 в шлак положительно влияет на его вязкость и температуру кри-

сталлизации. Шлаки становятся более жидкоподвижными.

Выполнено термодинамическое моделирование влияния основности шлака и содержания оксида церия на переход церия из шлака в металл при 1650 °С. Установлено, что в сталь переходит от 0,7 до 15,6 ppm церия при 5% Ce_2O_3 в шлаке, в диапазоне основности 2–5 (рис. 2). С ростом содержания Ce_2O_3 в шлаке до 15% увеличивается содержание церия в металле до 27,9 ppm. Отмечено положительное влияние основности шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс восстановления церия. С ростом основности шлака с 2 до 5 повышается содержание церия с 1,6 до 27,9 ppm.

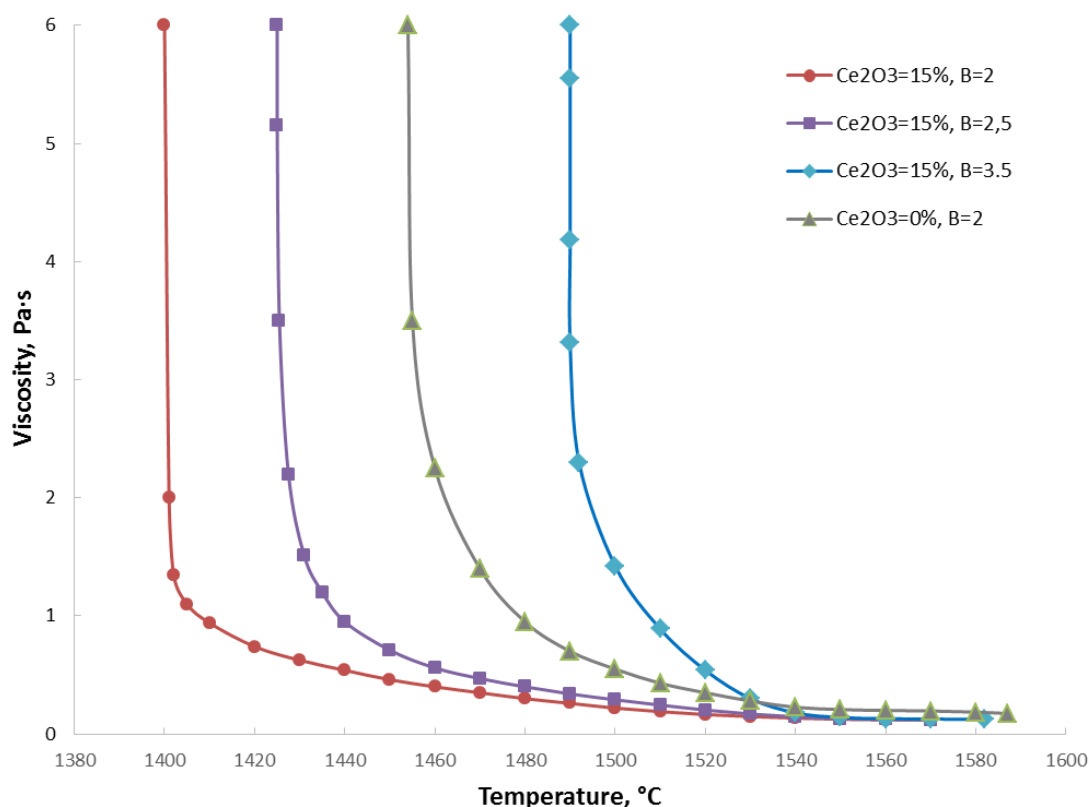


Рис. 1. Зависимость вязкости шлаков от температуры

Fig. 1. The dependence of slag viscosity on temperature

Таблица 2. Фазовый состав экспериментальных шлаков при 1650 °С

Table 2. Phase composition of the experimental slags at 1650 °C

Фазовый состав, % / Phase composition, %	Температура плавления, °С / Melting point, °C	Номер шлака / Slag number			
		1	2	3	4
Низкотемпературные фазы / Low temperature phases					
3CaO*2SiO ₂	1460 °C	3,5	7,6	8,7	8,1
CaO*MgO*SiO ₂	1503 °C	9,4	4,4	3,1	3,7
CaSiO ₃	1540 °C	4,8	1,6	0,9	1,2
2CaO*Al ₂ O ₃ *SiO ₂	1550 °C	4,8	2,3	1,3	1,8
CaO*Al ₂ O ₃	1600 °C	6,8	11,9	12,9	12,2
Σ		29,3	27,8	26,9	27,0
Высокотемпературные фазы / High temperature phases					
Ce ₂ O ₃ *Al ₂ O ₃	1910 °C	18,8	18,1	17,6	17,8
Al ₂ O ₃	2040 °C	1,2	0,8	0,6	0,7
2CaO*SiO ₂	2130 °C	38,1	32,2	25,6	29,1
Ce ₂ O ₃	2210 °C	0,7	1,2	1,6	1,4
CaO	2570 °C	4,6	11,4	18,9	15,0
MgO	2852 °C	4,1	4,5	5,2	4,8
Σ		67,5	68,2	69,5	68,8

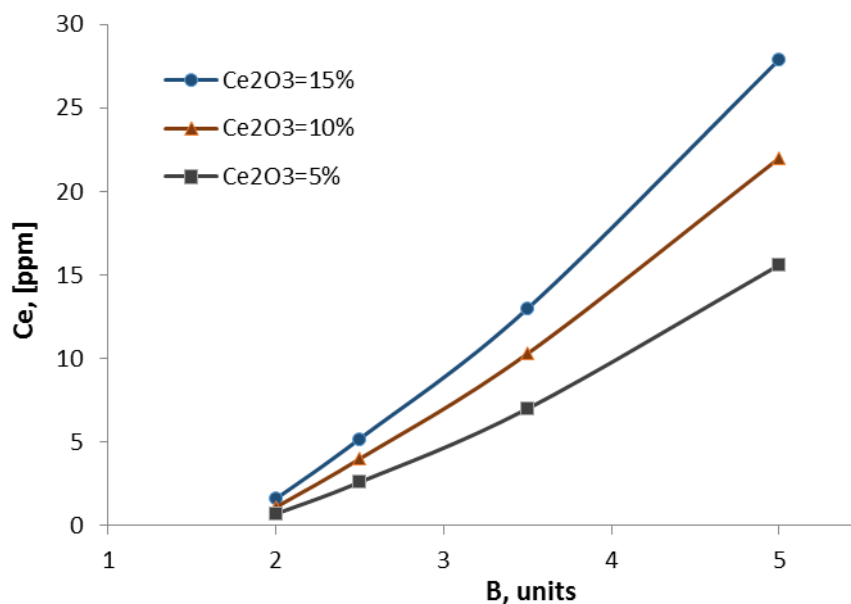


Рис. 2. Зависимость переход церия в металл от основности при 1650 °С

Fig. 2. Dependence of transition of cerium into metal on basicity at 1650 °C

Результаты термодинамического моделирования подтверждены экспериментально. Выдержка металла, содержащего 0,07% углерода, 0,47% кремния и 0,05% алюминия под шлаком, содержащим 48%CaO-14%SiO₂-15%Ce₂O₃-15%Al₂O₃-8%MgO, сопровождается восстановлением церия, концентрация которого уже через 10 мин выдержки приближается к 26 ppm при 1650 °С.

Выводы

Обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований позволило получить новые данные о влиянии основности изучаемых составов шлака и содержания оксида церия на их фазовый состав, вязкость и температуру кристаллизации. Установлено, что рост основности шлаков с 2,0 до 3,5, содержащих 15% Ce₂O₃, сопровождается снижением доли низкотемпературных фаз с 29,3 до 26,9% и увеличением доли высокотемпературных фаз с 67,5 до 69,5% и, как следствие, увеличением вязкости и температуры кристаллизации шлаков. При этом шлак постоянной основности, равной 2,0, содержащий 15% оксида церия, обладая по сравнению со шлаком без оксида церия более высокой концентрацией низкотемпературных фаз (29,3% против 27,0%) и пониженной до 67,5% (против 68,8%) концентрацией высокотемпературных фаз, характеризуются высокой жидкоподвижностью. С улучшением физических свойств шлаков изучаемой оксидной системы наблюдается развитие процесса прямое микролегирование стали церием, что, как известно, благоприятно сказывается на свойствах стали.

Благодарности / Acknowledgments

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

The research was carried out with financial support of the Russian Science Foundation No. 22-29-00975, <https://rscf.ru/project/22-29-00975/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Производство стали. Том 3. Внепечная металлургия стали. М.: Теплотехник, 2010. 544 с.
2. Чумаков С. М., Ламухин А. М., Зинченко С. Д. Концепция производства низкосерни низкосернистых сталей на ОАО «Северсталь» с учетом технологических аспектов // Труды VI конгресса сталеплавыльщников. М.: АО «Черметинформация», 2001. С. 63–66.
3. Соколов Г. А. Внепечное рафинирование стали. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
4. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
5. Пилюшенко В. Л., Вихлевщук В. А. Научные и технологические основы микролегирования стали. М.: Металлургия, 2000. 384 с.
6. Зайцев А. И., Могутнов Б. М., Шахпазов Е. Х. Физическая химия металлургических шлаков. М.: Ин-терконтакт Наука, 2008. 352 с.
7. Попель С. И., Сотников А. И., Боронянков В. Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. 463 с.
8. Явойский В. И., Явойский А. В. Научные основы современных процессов производства стали. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
9. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce₂O₃ and CaO/Al₂O₃ on the Phase, Melting Temperature and Viscosity of CaO-Al₂O₃-10Mass%SiO₂ Based Slags // High Temperature Materials and Processes. 2014. V. 33, Iss. 1. P. 77–84. DOI: 10.1515/htmp-2013-0025.
10. Anacleto N. M., Lee H., Hayes P. C. Sulphur Partition between CaO-SiO₂-Ce₂O₃ Slags and Carbon saturated Iron // ISIJ International. 1993. V. 33, Iss. 5. P. 549–555. DOI: 10.2355/isijinternational.33.549.
11. Effect of refining slag containing Ce₂O₃ on steel cleanliness / X. Yang et al. // Journal of rare earths. 2011. V. 29, Iss. 11. P. 1079–1083. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60602-3.
12. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce₂O₃-contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory / C. Wu et al. // High Temperature Materials and Processes. 2013. V. 32, Iss. 3. P. 207–214. DOI: 10.1515/htmp-2012-0119.
13. Study of possibility of cerium reduction from slags of CaO-SiO₂-Ce₂O₃-15%Al₂O₃-8%MgO system / A. A. Babenko et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 966. Article number 012010. DOI: 10.1088/1757-899X/966/1/012010.
14. Guo M. X., Suito H. Effect of dissolved cerium on austenite grain growth in an Fe-0.20mass%C-0.02mas%P alloy // ISIJ International. 1999. V. 39, Iss. 11.

P. 1169–1175. DOI: 10.2355/ISIJINTERNATIONAL.39.1169.

15. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism / H. Feifei et al. // *Journal of rare earths*. 2011. V. 29, Iss. 6. P. 609–613. DOI: 10.1016/s1002-0721(10)60507-8.

16. Штенгельмейер С. В., Прусов В. А., Богачов В. А. Усовершенствование методики измерения

вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. № 9. С. 56–57.

17. Воскобойников В. Г. Свойства доменных шлаков: справочник. М.: *Металлургия*, 1975. 180 с.

18. Roine A. HSC 6.0 Chemistry reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowshut. Pori: *Outokumpu research Oy*, 2006. P. 448.