

УДК 669.187.28.539.55

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ВЯЗКОСТИ ШЛАКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ХРОМА И БОРА, МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНЫХ РЕШЕТОК¹

©2023 г. А.А. Бабенко, Р.Р. Шартдинов, А.Н. Сметанников,
Д.А. Лобанов, А.Г. Уполовникова

ФГБУН Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

После доработки 16 января 2023 г. принята к публикации 2 февраля 2023 г.

С использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента исследована вязкость шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO-6\% B}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне их химического состава. Для каждого значения вязкости построены адекватные математические модели, описываемые приведенным полиномом третьей степени. Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм состав—вязкость. Отмечено, что шлаки в области составов с основностью 1,5—2,0 обладают высокой жидкоподвижностью в диапазоне температур 1600—1700 °С, их вязкость не превышает 0,3 Па·с.

Ключевые слова: вязкость; планирование эксперимента; шлаки производства нержавеющей стали; основность; оксид бора; оксид хрома; диаграмма состав—вязкость.

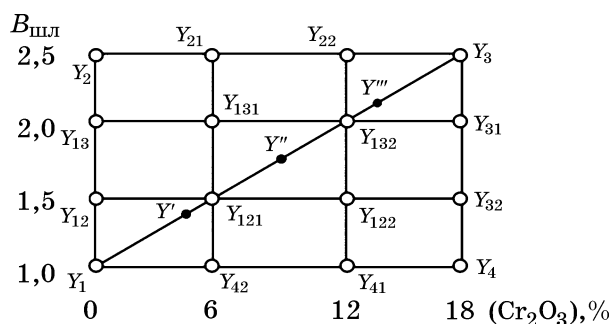
В настоящее время наиболее распространенным способом выплавки низкоуглеродистой нержавеющей стали является метод аргонокислородного рафинирования (АКР-процесс). Метод позволяет в два этапа (окислительный и восстановительный) снизить содержание углерода с минимальными потерями хрома и восстановить хром из шлака в металл с десульфурацией нержавеющей стали [1]. Однако эффективность развития процессов восстановления хрома и глубокой десульфурации металла определяется не только химической активностью компонентов оксидной системы, но и возможностью обеспечения благоприятных кинетических условий протекающих процессов [1]. Для снижения вязкости шлаков восстановительного периода с высоким содержанием оксида хрома в качестве флюса-разжижителя обычно используют плавиковый шпат (CaF_2) [1—4], несмотря на множество сопутствующих негативных явлений, таких как его агрессивное воздействие на футеровку, непосредственно воздействия на свойства шлака

вследствие образования экологически вредных летучих фторидов, что со временем изменяет состав шлаков и их физико-химические свойства [5—7]. Одно из решений данной проблемы — замена плавикового шпата оксидом бора (B_2O_3) [8—10], поэтому исследования его влияния на физические свойства шлаков весьма актуальны. В данной работе рассматривалось влияние оксида бора в хром-содержащих шлаках на вязкость шлаков восстановительного периода АКР-процесса.

Материалы и методика эксперимента. Изучение зависимости вязкости шлаков от их химического состава и температуры проводили с использованием метода симплексных решеток. Данный метод планирования эксперимента позволяет построить математическую модель в виде полинома третьей степени [11], описывающую зависимость вязкости от состава и температуры. При построении матрицы эксперимента для системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ на переменные составляющие были наложены следующие ограничения: основность шлака $V_{\text{шл}} = \text{CaO/SiO}_2 = 1,0\text{—}2,5$; содержание² Cr_2O_3

¹Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания ИМЕТ УрО РАН (тема №ААА-А19-119020690017-0 НИОКТР).

²Здесь и далее в статье содержание компонентов шлака в мас. %.



Фиг. 1. План локального симплекса

0—18%; Al_2O_3 3%; MgO 8%; B_2O_3 6%. Согласно проведенным ранее исследованиям [12] оксид бора благотворно влияет на жидкоподвижность металлургических шлаков основностью 2,0—5,0 без оксида хрома. Например, при 1500 °C в шлаках основностью 2,0—3,0, содержащих 4—8% B_2O_3 , вязкость не превышает 0,2 Па·с. Поэтому с целью сократить расход борсодержащего флюса и избежать снижения содержания остальных компонентов шлака принято решение оценить влияние пониженного до 6% содержания оксида бора на вязкость шлаков изуча-

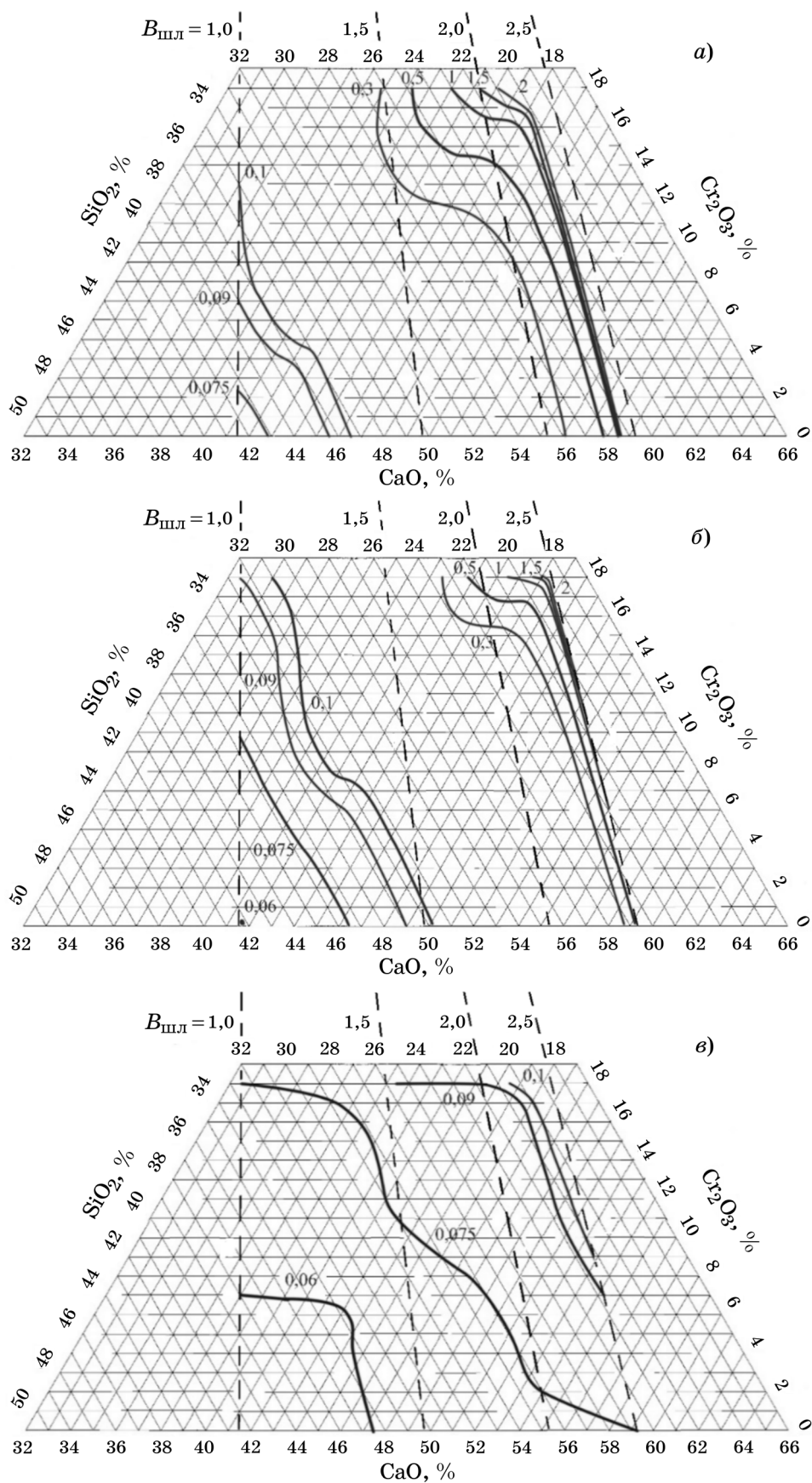
емой оксидной системы. Область варьирования составом шлака представлена двумя треугольниками с вершинами Y_1 — Y_2 — Y_3 и Y_1 — Y_4 — Y_3 , (фиг. 1).

Синтетические шлаки, соответствующие по составу базовым точкам Y_1 — Y_4 изучаемого симплекса, выплавляли в молибденовых тиглях из оксидов квалификации ч.д.а., которые предварительно прокаливали в течение 2—3 ч при температуре 800 °C (B_2O_3 при температуре 105 °C) и перемешивали. После расплавления шлак с целью гомогенизации расплава выдерживали в течение 30 мин. Промежуточные шлаки, соответствующие другим точкам на плане локального симплекса (см. фиг. 1), получали встречной шихтовкой указанных компонентов шлака.

Вязкость η шлаков измеряли в молибденовых тиглях электровибрационным вискозиметром в токе аргона при непрерывном охлаждении расплава. Температура t шлака фиксировалась с помощью термопары ВР5/20. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Химический состав и вязкость η опытных образцов шлака изучаемого симплекса при содержании 8% MgO , 3% Al_2O_3 , 6% B_2O_3

Образец	Индекс шлака	Содержание в шлаке, %			η , Па·с, при температуре t , °C		
		CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	1600	1650	1700
1	Y_1	41,5	41,5	0	0,07	0,06	0,05
2	Y_2	59,29	23,71	0	7	0,7	0,08
3	Y_3	46,43	18,57	18	13	4,5	0,13
4	Y_4	32,5	32,5	18	0,11	0,09	0,075
5	Y_{13}	55,33	27,67	0	0,2	0,13	0,07
6	Y_{132}	47,33	23,67	12	0,36	0,19	0,08
7	Y_{22}	50,71	20,29	12	9	1,9	0,1
8	Y_{12}	49,8	33,2	0	0,11	0,08	0,06
9	Y_{121}	46,2	30,8	6	0,14	0,1	0,065
10	Y_{21}	55	22	6	8	1,1	0,09
11	Y_{131}	51,33	25,67	6	0,23	0,15	0,075
12	Y_{41}	35,5	35,5	12	0,1	0,08	0,065
13	Y_{31}	43,33	21,67	18	0,95	0,35	0,09
14	Y_{42}	38,5	38,5	6	0,09	0,07	0,06
15	Y_{32}	39	26	18	0,22	0,14	0,08
16	Y_{122}	42,6	28,4	12	0,2	0,13	0,07



Фиг. 2. Диаграмма состав шлага—вязкость при постоянной температуре: *a* — 1600 °C; *б* — 1650 °C; *в* — 1700 °C; сплошные линии — вязкость, Па·с; штриховые линии — основность

Для каждого значения вязкости построены математические модели в виде приведенного полинома третьей степени. Коэффициенты полиномов рассчитывали по формулам из работы [13]. Адекватность моделей проверена по t -критерию Стьюдента по трем контрольным точкам Y' , Y'' и Y''' , не входящим в план локального симплекса (см. фиг. 1).

Графическое изображение результатов математического моделирования получали в два этапа. На первом для каждого значения вязкости строили диаграммы состав—температура при заданной вязкости. Затем путем совмещения соответствующих изотерм, снимаемых со всех диаграмм постоянной вязкости, получали диаграммы состав—вязкость при заданной температуре (фиг. 2, $a—e$).

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ построенных диаграмм состав—свойство (фиг. 2, $a—e$) позволяет количественно оценить влияние температуры и химического состава исследуемых шлаков на их вязкость.

При 1700 °C (фиг. 2, e) вся исследуемая область находится в зоне низких вязкостей. С понижением температуры постепенно появляются линии достаточно вязких шлаков ($>0,5$ Па·с): см. диаграммы на фиг. 2, $a, б$ при температурах 1600 и 1650 °C и основности $>2,0$. При этом отрицательное влияние оксида хрома на вязкость особенно заметно при значительном его содержании ($>15\%$). Однако даже при 1600 °C и содержании оксида хрома $<12\%$ на диаграмме на фиг. 2, a видна большая область низкой вязкости $\leq 0,3$ Па·с при повышенной основности 1,0—2,0.

В начале восстановительного периода АКР-процесса в шлаках отмечается высокое содержание оксида хрома и главная цель сводится к его восстановлению. Также известно, что высокая основность положительно сказывается на восстановлении хрома в металле, поэтому необходимо выбрать область химического состава шлаков, характеризующуюся по возможности максимально высокой основностью при сохранении низкой вязкости.

При 1700 °C шлаки в области основности 1,0—2,0, содержащие 18% Cr_2O_3 , отличаются высокой жидкоподвижностью 0,075—0,09 Па·с (см. фиг. 2, e). Постепенно, по мере восстановления оксида хрома, температура снижается, поэтому следует рассматривать также диаграмму для 1650 °C (см. фиг. 2, $б$). При

содержании $\leq 15\%$ Cr_2O_3 возможно сохранить высокую жидкоподвижность шлака $<0,3$ Па·с при основности не выше 2,0.

В конце периода, когда в шлаке остается не более 2% Cr_2O_3 , а температура снижается до 1600 °C (см. фиг. 2, a), проводится десульфурация шлака. В этом случае также необходимо поддерживать основность формируемых шлаков на уровне 1,5—2,0, что обеспечивает вязкость шлаков не более 0,3 Па·с.

Выводы. 1. Экспериментальные исследования в совокупности с математическим методом симплексных решеток планирования позволили с минимальными затратами (16 опытов) получить данные о вязкости шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO-6\% B}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне химического состава (составы в мас.%) и температур.

2. Оценка построенных диаграмм состав—вязкость позволила рекомендовать формирование шлаков восстановительного периода АКР-процесса в области основности 1,5—2,0. Вязкость в таком случае не превысит 0,3 Па·с в диапазоне температур 1600—1700 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токовой, О.К. Аргоноокислородное рафинирование нержавеющей стали / О.К. Токовой. — Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2015. 250 с.
2. Visuri, V.-V. Mathematical model for the reduction stage of the AOD process. Pt. II. Model validation and results / V.-V. Visuri, M. Järvinen, J. Savolainen, P. Sulasalmi, E.-P. Heikkinen, T.A. Fabritius // ISIJ International. 2013. V.53. №4. P.613—612.
3. Kalicka, Z. Application of the Iida model for estimation of slag viscosity for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ systems / Z. Kalicka, E. Kawecka-Cebula, K. Pytel // Arch. Metall. Mater. 2009. V.54. №1. P.179—187.
4. Магидсон, И.А. Вязкость хромистых шлаков / И.А. Магидсон, А.С. Морозов, М.Ф. Сидоренко, Л.К. Косырев, В.П. Колесников // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1973. №11. С.61—64.
5. Дюдкин, Д.А. Внепечная металлургия стали : в 3 т. Т.3. / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2010. 544 с.
6. Hong, X.P. Fluorine and acid pollutant within soil around three coal-rich areas in China / X.P. Hong Ph.D. Thesis, China University Mining and Technology, Beijing, China, 2018. Available online: <http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-11413-1018096977.htm> (accessed on 18 October 2022).
7. Zhao, Zh. Effect of the heating rate and premelting process on the melting point and volatilization of a fluorine-containing slag / Zh. Zhao, J. Zhao, Z. Tan, B. Qu, L. Lu, Ya. Cui // Scientific Reports. 2020. V.10. №1. Art.11254.
8. Zhang, L. Effect of basicity and B_2O_3 on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux / L. Zhang, W. Wang, S. Xie, K. Zhang, I. Sohn // J. Non-Crystalline Solids. 2017. V.460. P.113—118.

9. Sun, Y. Effect of B_2O_3 on the structure and viscous behavior of Ti-bearing blast furnace slags / Y. Sun, J. Liao, K. Zheng, X. Wang, Z. Zhang // JOM. 2014. V.66. №10. P.2168—2175.
10. Babenko, A.A. Theoretical bases and technology of steel exhaustive metal desulfurization and direct microalloying with boron beneath basic boron-containing slags / A.A. Babenko, L.A. Smirnov, A.G. Upolovnikova, A.N. Smetannikov, A.V. Sychev // Metallurgist. 2020. V.63. №11, 12. С.1259—1265.
11. Ким, В.А. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков : методическое пособие / В.А. Ким, Э.И. Николай, А.А. Акбердин [и др.]. — Алма-Ата : Наука, 1989. 116 с.
12. Babenko, A.A. Изучение вязкости шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-25\% Al_2O_3-8\% MgO$ / А.А. Бабенко, В.И. Жучков, А.Г. Уполовникова, И.Н. Кель // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2017. Т.60. №10. С.820—825.
13. Ким, В.А. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав—вязкость / В.А. Ким, А.А. Акбердин, И.С. Куликов [и др.] // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1980. №9. С.167.