

УДК: 669.046.564.7'046.582

ОЦЕНКА ДЕСУЛЬФУРИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРИОДА АКР ПРОЦЕССА

© 2024 А. А. Бабенко*, А. Г. Уполовникова, И. Н. Кель, Р. Р. Шартдинов

Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: babenko251@gmail.com*

Поступила в редакцию 05.08.2024

После доработки 18.08.2024

Принята к публикации 22.08.2024

Основным промышленным способом получения нержавеющей стали на текущий момент является выплавка ее в агрегате аргоноокислородного рафинирования. В работе приведены результаты термодинамического моделирования процесса десульфурации низкоуглеродистого полупродукта нержавеющей стали во время восстановительного периода аргоноокислородного рафинирования путем обработки его борсодержащими шлаками. Применение в качестве флюсующего материала оксида бора взамен плавикового шпата позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и уменьшить вязкость формируемых шлаков. При помощи симплекс решетчатого метода планирования эксперимента построена матрица, содержащая 16 составов оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2-(3-6\%)\text{V}_2\text{O}_5-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ переменной основности 1.0–2.5. На основе обобщения результатов термодинамического моделирования построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени. Адекватность моделей проверена по трем контрольным точкам, не входящим в матрицу планирования эксперимента с помощью t-критерия при уровне значимости 0,01. Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм зависимости равновесного распределения серы от состава шлака при температурах 1600 и 1700°C. Построенные диаграммы позволили количественно оценить влияние температуры, основности и содержания оксида бора на коэффициент равновесного межфазного распределения серы. Установлено, что повышение основности шлака с 1.0 до 2.5 в рассматриваемом диапазоне содержания оксида бора (3.0–6.0%) улучшает процесс десульфурации металла, обеспечивая рост равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 0,1 до 5,0–7,0 при температурах 1700 и 1600°C. Показано, что процесс десульфурации металла в шлаках с низкой основностью 1,05–1,15 сопровождается незначительным снижением содержания серы в металле. При этом концентрация оксида бора практически не оказывает отрицательного влияния на процесс десульфурации металла. Шлаки с повышенной до 2,0–2,5 основностью обладают более благоприятными рафинирующими свойствами. Концентрация серы в металле при их формировании снижается с 0,015 до 0,007–0,008%.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, сера, равновесное межфазное распределение, нержавеющая сталь, аргоноокислородное рафинирование, восстановительный период

DOI: 10.31857/S0235010624050033

ВВЕДЕНИЕ

В ряду приоритетных задач развития металлургического комплекса страны сохраняется актуальность проблемы повышения качества и снижения себестоимости металлопродукции. Одним из перспективных направлений решения проблемы является глубокая десульфурация стали широкого марочного состава, в т.ч. десульфурация коррозионностойких марок стали.

Повышенная концентрации серы в нержавеющей стали оказывает двойное негативное влияние на ее свойства: снижение пластичности в области отрицательных температур и ухудшение коррозионной стойкости. Последнее во многом обусловлено образованием сульфидов кальция и марганца, присутствие которых увеличивает скорость развития процессов локальной коррозии (питтинговой), поскольку эти включения являются неустойчивыми фазами в стали и при взаимодействии с водной средой, содержащей большое количество хлорид-ионов, растворяются в первую очередь [1–3].

Процесс десульфурации нержавеющей стали в агрегате аргоноокислородного рафинирования (АКР) реализуют во время протекания восстановительного периода плавки [4, 5]. Шлаки этого периода содержат повышенную концентрацию Cr_2O_3 , образующегося во время обезуглероживания расплава в окислительный период. В совокупности с наличием свободного оксида кальция в шлаке образуются тугоплавкие хроматы кальция, которые оказывают отрицательное влияние на его вязкость и десульфурацию металла [6]. Для снижения вязкости формируемых шлаков с целью интенсификации процесса десульфурации металла в ванну агрегата присаживают в качестве флюса-разжижителя плавиковый шпат (CaF_2) [7]. Необходимо отметить, что он не является десульфуратором, тем не менее положительное влияние присадки плавкого шпата на десульфурацию нержавеющей стали подтверждено экспериментально. Отмечено [8, 9], что коэффициент межфазного распределения серы формируемых шлаков увеличивается с ростом основности с 1.0 до 2.3 в присутствии 10% плавикового шпата. Несмотря на отмеченный авторами этих работ положительный эффект от использования плавикового шпата, в настоящее время металлургические предприятия практически исключили его использование в технологических процессах производства стали [10]. Это связано с рядом негативных явлений: кратковременное воздействие на физико-химические свойства формируемых шлаков, агрессивное воздействие на огнеупорную футеровку сталеплавильного агрегата [11, 12] и негативное влияние на экологию за счет образования канцерогенных газообразных фторидов [11–13].

В связи с этим возникает проблема поиска альтернативных флюсов-разжижителей, ввод которых оказывает схожее воздействие на физико-химические свойства формируемых шлаков, но не несет вреда экологии.

В работах [14–18] авторами рассмотрено использование оксида бора вместо плавикового шпата при формировании шлака. Оксид бора за счет низкой температуры плавления и склонности к образованию легкоплавких эвтектик с основными компонентами шлака, например, $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ [17, 18] способствует снижению температуры кристаллизации шлака [19] и расширению области с низкой вязкостью, что положительно сказывается на процессе десульфурации металла [20].

Однако данные об эффективности использования оксида бора при реализации процесса десульфурации нержавеющей стали практически отсутствуют.

В работе, используя метод симплексных решеток планирования и термодинамического моделирования равновесного межфазного распределения серы, будут получены новые данные, характеризующие влияния оксида бора и основности формируемого шлака восстановительного периода АКР-процесса на особенности десульфурации нержавеющей стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамическое моделирование равновесного распределения серы между оксидной системой $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, соответствующей составу шлаков восстановительного периода АКР-процесса, и металлом выполнено в пакете прикладных программ HSC Chemistry 6.12. Термодинамическое моделирование проведено в температурном диапазоне 1600–1700°C. Масса рабочего тела – 115 кг (100 кг металла и 15 кг шлака), при объеме газовой фазы (N_2) 2.24 м³ и давлении в системе – 0.098 МПа.

Таблица 1. Состав шлаков 16 точек плана локального симплекса, содержащих 12% Cr_2O_3 , 8% MgO и 3% Al_2O_3

| № | Индекс шлака | Состав шлака | | | | | | |
|----|-----------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|--|----------------|------------------------|
| | | в координатах псевдокомпонентов, дол. | | | | в координатах исходных компонентов, мас. % | | |
| | | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | CaO | SiO_2 | B_2O_3 |
| 1 | Y_1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 37.00 | 37.00 | 3.00 |
| 2 | Y_2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 52.86 | 21.14 | 3.00 |
| 3 | Y_3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 50.71 | 20.29 | 6.00 |
| 4 | Y_4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 35.50 | 35.50 | 6.00 |
| 5 | Y_{12} | 0.67 | 0.33 | 0 | 0 | 42.29 | 31.71 | 3.00 |
| 6 | Y_{13} | 0.33 | 0.67 | 0 | 0 | 47.57 | 26.43 | 3.00 |
| 7 | Y_{21} | 0 | 0.67 | 0.33 | 0 | 52.14 | 20.86 | 4.00 |
| 8 | Y_{22} | 0 | 0.33 | 0.67 | 0 | 51.43 | 20.57 | 5.00 |
| 9 | Y_{31} | 0 | 0 | 0.67 | 0.33 | 45.64 | 25.36 | 6.00 |
| 10 | Y_{32} | 0 | 0 | 0.33 | 0.67 | 40.57 | 30.43 | 6.00 |
| 11 | Y_{41} | 0.33 | 0 | 0 | 0.67 | 36.00 | 36.00 | 5.00 |
| 12 | Y_{42} | 0.67 | 0 | 0 | 0.33 | 36.50 | 36.50 | 4.00 |
| 13 | Y_{121} | 0.67 | 0 | 0.33 | 0 | 41.57 | 31.43 | 4.00 |
| 14 | Y_{122} | 0.33 | 0 | 0.33 | 0.33 | 41.07 | 30.93 | 5.00 |
| 15 | Y_{131} | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0 | 46.86 | 26.14 | 4.00 |
| 16 | Y_{132} | 0.33 | 0 | 0.67 | 0 | 46.14 | 25.86 | 5.00 |

Отношение концентрации серы в шлаке к ее содержанию в металле выражено коэффициентом межфазного распределения серы ($L_s = (S)/[S]$). Состав оксидной системы соответствует 16 точкам плана локального симплекса, приведенного в таблице 1. При этом в составе приведенных в таблице 1 шлаков дополнительно присутствуют оксиды хрома, магния и алюминия в количестве 12%, 8% и 3% соответственно. В качестве металлической части шихты использовали сталь, содержащую: 15.87% Cr; 0.03% C; 0.77% Si; 0.015% S; 1.45% Mn; 6.92% Ni; 0.18% Al; Fe – ост. Результаты термодинамического моделирования представлены в таблице 2.

В результате обобщения результатов термодинамического моделирования построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени, описывающие влияние состава изучаемых шлаков на равновесные коэффициенты межфазного распределения серы при температурах 1600 и 1700°C. Адекватность построенных аппроксимирующих моделей проверена по трем контрольным точкам, не входящим в матрицу планирования эксперимента с помощью t-критерия при уровне значимости 0.01.

Таблица 2. Содержание серы в металле, шлаке и коэффициент равновесного межфазного распределения серы

| Шлак | [S], % | | (S), % | | L_s | |
|------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|------|
| | температура, °C | | температура, °C | | температура, °C | |
| | 1600 | 1700 | 1600 | 1700 | 1600 | 1700 |
| 1 | 0.0143 | 0.0142 | 0.0012 | 0.0012 | 0.08 | 0.09 |
| 2 | 0.0069 | 0.0079 | 0.0530 | 0.0444 | 7.68 | 5.63 |
| 3 | 0.0106 | 0.0110 | 0.0267 | 0.0219 | 2.52 | 2.00 |
| 4 | 0.0143 | 0.0139 | 0.0010 | 0.0010 | 0.07 | 0.07 |
| 5 | 0.0140 | 0.0140 | 0.0025 | 0.0026 | 0.18 | 0.19 |
| 6 | 0.0129 | 0.0131 | 0.0102 | 0.0091 | 0.79 | 0.70 |
| 7 | 0.0082 | 0.0093 | 0.0438 | 0.0361 | 5.35 | 3.89 |
| 8 | 0.0095 | 0.0104 | 0.0349 | 0.0285 | 3.69 | 2.75 |
| 9 | 0.0137 | 0.0137 | 0.0051 | 0.0048 | 0.37 | 0.35 |
| 10 | 0.0142 | 0.0141 | 0.0018 | 0.0019 | 0.13 | 0.13 |
| 11 | 0.0143 | 0.0143 | 0.0010 | 0.0011 | 0.07 | 0.07 |
| 12 | 0.0143 | 0.0143 | 0.0011 | 0.0011 | 0.08 | 0.08 |
| 13 | 0.0141 | 0.0141 | 0.0022 | 0.0023 | 0.16 | 0.16 |
| 14 | 0.0141 | 0.0141 | 0.0020 | 0.0020 | 0.14 | 0.14 |
| 15 | 0.0133 | 0.0134 | 0.0077 | 0.0071 | 0.58 | 0.53 |
| 16 | 0.0135 | 0.0136 | 0.0060 | 0.0057 | 0.44 | 0.42 |

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм равновесного распределения серы между шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и металлом (рис. 1). На диаграммах сплошными линиями обозначены изолинии равновесного межфазного распределения серы (L_S). Тонкими линиями нанесены основности формируемого шлака ($B=\text{CaO}/\text{SiO}_2$), цифрами – их значения.

Анализ приведенных диаграмм позволяет количественно оценить влияние температуры металла, содержания оксида бора и основности шлаков изучаемой оксидной системы на равновесное межфазное распределение серы.

Заметное влияние на равновесное межфазное распределение серы оказывает основность шлака. Повышение основности шлака с 1.0 до 2.5 и концентрации оксида бора с 3.0 до 6.0% приводит к увеличению коэффициента межфазного распределения серы с 0.1 до 7.0 при температурах 1600°C (рис. 1а) и с 0.1 до 5.0 при 1700°C (рис. 1б). Рост температуры металла и содержание оксида бора слабо влияют на процесс десульфурации металла (таблица 2, см., например, шлаки №1–№4).

Положительное влияние основности формируемых шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс десульфурации металла можно качественно объяснить, например, для температуры 1600°C, с позиции термодинамики реакций десульфурации металла (реакции (1) и (2)) и формирования фазового состава (таблица 3).

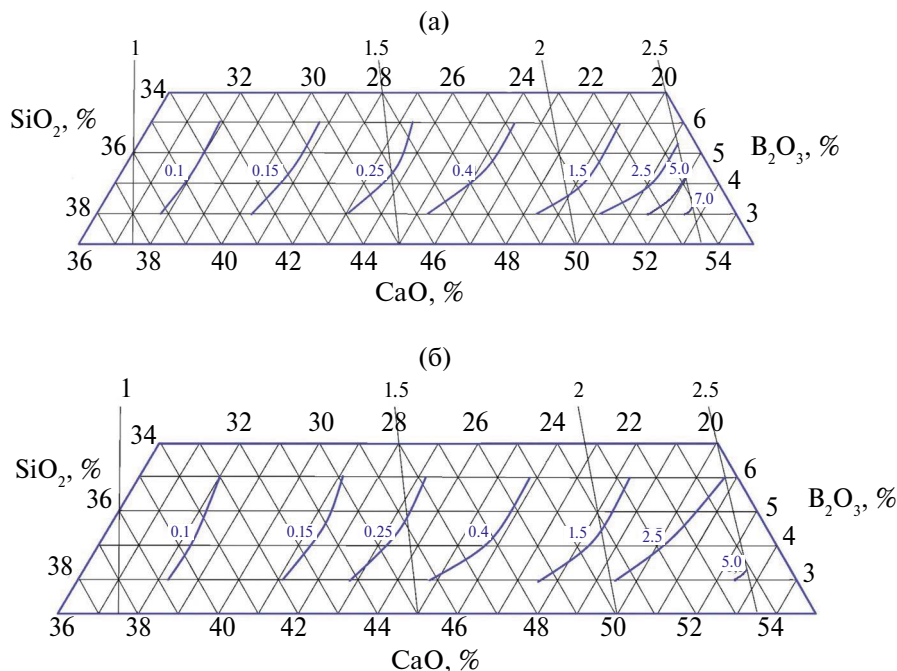


Рисунок 1. Диаграмма равновесного распределения серы между шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и металлом при 1600°C (а) и 1700°C (б).

Таблица 3. Основные фазы шлака и металла, участвующие в процессе десульфурации стали до и после взаимодействия при температуре 1600°C, кг

| Фазы | Шлак | | | | | | | |
|------|---|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|
| | Y ₁ (B=1.0; 3%B ₂ O ₃) | | Y ₂ (B=2.5; 3%B ₂ O ₃) | | Y ₃ (B=2.5; 6%B ₂ O ₃) | | Y ₄ (B=1.0; 6%B ₂ O ₃) | |
| | до | после | до | после | до | после | до | после |
| | в шлаке | | | | | | | |
| CaO | 3.2·10 ⁻² | 3.1·10 ⁻² | 7.5·10 ⁻¹ | 4.9·10 ⁻¹ | 4.1·10 ⁻¹ | 2.6·10 ⁻¹ | 2.8·10 ⁻¹ | 2.5·10 ⁻² |
| FeO | — | 3.3·10 ⁻² | — | 4.5·10 ⁻³ | — | 6.9·10 ⁻³ | — | 3.6·10 ⁻² |
| CaS | — | 3.8·10 ⁻⁴ | — | 1.7·10 ⁻² | — | 8.5·10 ⁻³ | — | 3.0·10 ⁻⁴ |
| MnO | — | 2.3·10 ⁻¹ | — | 3.9·10 ⁻² | — | 6.0·10 ⁻² | — | 2.4·10 ⁻¹ |
| | в металле | | | | | | | |
| FeS | 4.2·10 ⁻³ | 5.0·10 ⁻³ | 4.2·10 ⁻³ | 2.0·10 ⁻³ | 4.2·10 ⁻³ | 3.1·10 ⁻³ | 4.2·10 ⁻³ | 5.2·10 ⁻³ |
| MnS | 3.1·10 ⁻² | 2.9·10 ⁻² | 3.1·10 ⁻² | 1.5·10 ⁻² | 3.1·10 ⁻² | 2.3·10 ⁻² | 3.1·10 ⁻² | 2.9·10 ⁻² |



Из приведенных реакции наиболее перспективной является реакция (2), имеющая более отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса (–7.929 кДж/моль), что подтверждается данными, приведенными в таблице 3. Видно, что реакция (2) имеет место, но не получает должного развития при низкой основности, что подтверждается данными таблиц 2, 3 и рис. 1. Равновесное межфазное распределение серы при основности шлака 1.05–1.15 в диапазоне концентрации оксида бора 3.0–6.0% не превышает 0.1 (рис. 1) и сопровождается снижением содержания серы в металле с 0.015 до 0.0143% (см. Y₁, табл. 2). При этом в составе шлака Y₁ проявляются продукты взаимодействия сульфида марганца с оксидом кальция: соединения MnO и CaS и наблюдается незначительное снижение сульфида марганца в стали с 0.031 до 0.029% (табл. 3). Аналогичные закономерности в поведении серы в металле проявляются на плавке под низкоосновным шлаком Y₄. При этом повышение концентрации оксида бора в шлаке до 6.0% не оказывает практического влияния на десульфурацию металла, содержание серы в котором остается на уровне 0.0143% (табл. 2).

С ростом основности формируемого шлака до 2.0–2.5 наблюдается увеличение равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 1.5 при основности 2.0 и содержании оксида бора 3.5% до 5.0 при основности 2.5 и содержании 4.0% B₂O₃ при температуре 1600°C (рис. 1), что свидетельствует о более эффективном развитии процесса десульфурации металла шлаками с повышением основности в рассматриваемом диапазоне оксида бора. Как видно из таблицы 3, в шлаках основностью 2.5 (Y₂ и Y₃) после взаимодействия присутствуют соединения FeO, MnO и CaS, что говорит о протекании уже обеих реакций № 1 и 2. При этом массовое содержание CaS в шла-

ках основностью 2.5 в два раза больше, чем в шлаках основностью 1.0, а в металле наблюдается снижение содержания сульфидов железа и марганца (табл. 3). На рис. 1 видно, что равновесное распределение серы между шлаком основностью 2,5 и металлом в диапазоне температур 1600–1700°C увеличивается до 7.0 и 5.0, сопровождаясь снижением содержания серы в металле с 0.015 до 0.007 и 0.008% (табл. 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что в рассматриваемом диапазоне концентрации оксида бора 3.0 – 6.0% рост основности формируемого шлака с 1.0 до 2.5 положительно сказывается на его рафинирующих свойствах, что обеспечивает увеличение равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 0.1 до 7.0 при температуре 1600°C и до 5.0 при температуре 1700°C и снижение концентрации серы в металле с 0.015 до 0.007–0.008%.

ВЫВОДЫ

В результате проведения термодинамического моделирования согласно методу симплексных решеток планирования эксперимента, построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени, характеризующие влияние температуры металла, содержания оксида бора и основности шлаков изучаемой оксидной системы на эффективность развития процесса десульфурации нержавеющей стали.

Установлено, что в рассматриваемом диапазоне содержания оксида бора повышение основности шлаков с 1.0 до 2.5 при температурах 1600 и 1700°C приводит к росту коэффициента распределения серы с 0.1 до 7.0 и 5.0 соответственно.

Показано, что процесс десульфурации металла в шлаках с низкой основностью 1.05–1.15 сопровождается незначительным снижением содержанием серы в металле с 0.015 до 0.0143%. При этом концентрация оксида бора практически не оказывает отрицательного влияния на процесс десульфурации.

Шлаки с повышенной до 2.0–2.5 основностью обладают в рассматриваемом диапазоне концентраций оксида бора (3.0 – 6.0%) более благоприятными рафинирующими свойствами. Концентрация серы в металле снижается до 0.007 – 0.008%. При этом содержание в шлаке продуктов реакции десульфурации (сульфидов кальция) увеличивается практически в два раза по сравнению с их концентрацией в шлаках основностью 1.0.

Исследование выполнено за счет государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин, А. Г., Пышминцев, И. Ю., Костицына, И. В. и др. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости коррозионно-активных неметаллических включений // Защита металлов. 2007. 3. № 1. С. 39-49.
2. Мач С., Бени Х. Влияние температуры на локальную коррозию нержавеющей стали // Электрохимия. 2000. 36. № 10. С. 1268-1274.
3. Костина, М. В., Криворотов В. И., Костина В. С. и др., Кудряшова Э., Мурадян С. О. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. 64. № 3. С. 217-229. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-217-229>

4. Токовой, О.К. Аргонокислородное рафинирование нержавеющей стали: монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015.
5. Cai, J., Li, J. // 12th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 2022. P. 71-80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92388-4_7
6. Li L., Cheng G., Hu B., Wang C., S., et al. // Metallurgical Research & Technology. 2017. **114**. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1051/metal/2016044>
7. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Производство стали. Т. 3. Внепечная металлургия стали. Москва: Теплотехник, 2010.
8. Jeong T. S., Cho J. H., Heo J.H., Park J.H. // Journal of Materials Research and Technology. 2022. **18**. P. 2250-2260. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>
9. Duan S., Kim T., Cho J., et al. Evolution Behavior of Non-Metallic Inclusions in Si-Killed 316L Stainless Steel with Various Refining Slags // Available at SSRN 4653855. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4653855>
10. Шешуков О. Ю., Вдовин К.Н., Шевченко О.И., Рациональное наведение шлака при выплавке стали 110Г13Л // Сталь. 2017. № 2. С. 20-22.
11. Park J.H., Suk M.O., Jung I.H. et al. // Steel research international. 2010. **81**. № 10. P. 860-868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
12. Han J. S. Kang J.G., Shin J.H. et al. // Ceramics International. 2018. **44**. № 11. P. 13197-13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
13. Немененок Б. М., Трибушевский Л. В., Румянцева Г. А и др. Снижение вредных газовых выбросов при внепечной обработке стали. // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. 2023. № 43. С. 7-15.
14. Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Акбердин А.А. и др. Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск; Екатеринбург: Академиздат, 2018.
15. Zheng L., Li H., Wang X., Jiang Z. et al. // ISIJ International. 2021. **61**. № 6. P. 1784-1793. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-744>
16. Morii, L., Kumura Sh., Mori H. et al. // DENKI-SEIKO. 1993. **64**. № 1. P.4-12. <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.64.4>
17. Hongming, W., Tingwang, Z., Hua, Z. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-708. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
18. Qiu G., Zhang H., GaO P. et al. // Steel research international. 2024. **95**. № 1. P. 2300333. <https://doi.org/10.1002/srin.202300333>
19. Wang H., Zhang T., Zhu H. et al. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-706. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
20. Wang H. M., Fu D., Li G.R. et al. // Applied Mechanics and Materials. 2012. **217**. P. 511-514. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.511>

THE ESTIMATION OF DESULPHURIZATION PROPERTY OF BORON-CONTAINING SLAGS OF THE REDUCTION PERIOD OF THE AOD PROCESS

A. A. Babenko*, A. G. Upolovnikova¹, I. N. Kel', R. R. Shartdinov

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

**E-mail: babenko251@gmail.com*

Now the main industrial method for producing stainless steel is smelting in an argon-oxygen decarburization (AOD) furnace, therefore the paper presents the results of thermodynamic modeling of the desulfurization process of low-carbon semi-finished stainless steel during the reduction period of AOD process by treating it with boron-containing slags. The use of boron oxide as a fluxing material instead of fluorspar reduces the environmental harm and decrease the viscosity of the formed slags. Using the simplex lattice method of experiment planning, a matrix was constructed containing 16 compositions of the oxide system $\text{CaO-SiO}_2-(3-6\%)\text{B}_2\text{O}_3-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ with variable basicity of 1.0–2.5. Based on the generalization of the thermodynamic modeling results, approximating mathematical models in the form of a reduced third-degree polynomial were constructed. The adequacy of the models is verified by three control points not included in the experimental design matrix using the t-criterion at a significance level of 0.01. The results of mathematical modeling are presented graphically in the form of diagrams of the dependence of the equilibrium sulfur distribution on the slag composition at temperatures of 1600 and 1700°C. The constructed diagrams made it possible to quantitatively estimate the effect of temperature, basicity and boron oxide content on the equilibrium interphase distribution coefficient of sulfur. It is found that an increase in slag basicity from 1.0 to 2.5 in the considered range of boron oxide content (3.0–6.0%) improves the metal desulfurization process, ensuring an increase in the equilibrium interphase distribution coefficient of sulfur from 0.1 to 5.0–7.0 at temperatures of 1700 and 1600°C. It's shown that the process of metal desulfurization in slags with low basicity of 1.05–1.15 is accompanied by a slight decrease in the sulfur content in the metal. At the same time, the concentration of boron oxide has virtually no negative effect on the process of metal desulfurization. Slags with increased basicity up to 2.0–2.5 have more favorable refining properties. The sulfur concentration in the metal during their formation decreases from 0.015 to 0.007–0.008%.

Keywords: thermodynamic modelling, Sulphur, equilibrium interfacial distribution, stainless steel, AOD-process, reduction period

REFERENCES

1. Tyurin A.G., Pyshminceva I.Yu., Kosticyna I.V., et al. Termodinamika himicheskoy i elektrohimicheskoy ustojchivosti korrozionno-aktivnykh nemetallicheskih vklucheniij [Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of corrosion-active non-metallic inclusions] // *Zashchita metallov*. 2007. **43**. № 1. P. 39–49. [In Russian]
2. Mach S., Byoni H. Vliyanie temperatury na lokal'nuyu korroziyu nerzhaveyushchej stali [Effect of temperature on localized corrosion of stainless steel] // *Elektrohimiya*. 2000. **36**. № 10. P. 1268–1274. [In Russian]
3. Kostina M.V., Krivorotov V.I., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Muradyan S.O. Features of chemical composition and structural-phase state decreasing corrosion resistance of parts from 18Cr-10Ni steel // *Izvestiya vuzov. Ferrous Metallurgy*. 2021. **64**. № 3. P. 217–229. [In Russian]

4. Tokovoj O.K. Argonokislorodnoe rafinirovanie nerzhaveyushchej stali: monografiya [Argon-oxygen refining of stainless steel: monograph]. Chelyabinsk: Izdatel'skij centr YUUrGU, 2015. [In Russian]
5. Cai, J., Li, J. // 12th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 2022. P. 71-80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92388-4_7
6. Li L., Cheng G., Hu B., Wang C., S., et al. // Metallurgical Research & Technology. 2017. **114**. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1051/metal/2016044>
7. Dyudkin D. A., Kisilenko V. V. Proizvodstvo stali. T. 3. Vnepechnaya metallurgiya stali [Steel production. Vol. 3. Secondary metallurgy of steel]. Moskva: Teplotekhnik, 2010. [In Russian]
8. Jeong T. S., Cho J. H., Heo J.H., Park J.H. // Journal of Materials Research and Technology. 2022. **18**. P. 2250-2260. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>
9. Duan S., Kim T., Cho J., et al. Evolution Behavior of Non-Metallic Inclusions in Si-Killed 316L Stainless Steel with Various Refining Slags // Available at SSRN 4653855. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4653855>
10. Sheshukov O. Yu., Vdovin K.N., Shevchenko O.I., Racional'noe navedenie shlaka pri vyplavke stali 110G13L [Rational slag guidance during smelting of 110G13L steel] // Stal'. 2017. № 2. P. 20-22. [In Russian]
11. Park J.H., Suk M.O., Jung I.H. et al. // Steel research international. 2010. **81**. № 10. P. 860-868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
12. Han J. S. Kang J.G., Shin J.H. et al. // Ceramics International. 2018. **44**. № 11. P. 13197-13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
13. Nemenyonok B.M., Tribushevskij L.V., Rumyancheva G.A et al. Snizhenie vrednyh gazovyh vybrosov pri vnepechnoj obrabotke stali [Reduction of harmful gas emissions during secondary steel processing] // Metallurgiya: respublikanskij mezhdovedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov. 2023. № 43. P. 7-15. [In Russian]
14. Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. Akberdin A.A. et al. Primenenie bora i ego soedinenij v metallurgii [application of boron and its compounds in metallurgy]. Novosibirsk; Yekaterinburg: Akademizdat, 2018. [In Russian]
15. Zheng L., Li H., Wang X., Jiang Z. et al. // ISIJ International. 2021. **61**. № 6. P. 1784-1793. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-744>
16. Morii, L., Kumura Sh., Mori H. et al. // DENKI-SEIKO. 1993. **64**. № 1. P.4-12. <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.64.4>
17. Hongming, W., Tingwang, Z., Hua, Z. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-708. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
18. Qiu G., Zhang H., GaO P. et al. // Steel research international. 2024. **95**. № 1. P. 2300333. <https://doi.org/10.1002/srin.202300333>
19. Wang H., Zhang T., Zhu H. et al. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-706. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
20. Wang H. M., Fu D., Li G.R. et al. // Applied Mechanics and Materials. 2012. **217**. P. 511-514. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.511>