

УДК 669.02.09

## ДЕФОСФОРАЦИЯ ХРОМИСТЫХ РАСПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Дауд А.Д., аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий  
и защиты металлов (adad2000@hotmail.com)*

*Семин А.Е., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий  
и защиты металлов (asemin2007@yandex.ru)*

*Котельников Г.И., к.т.н., доцент кафедры металлургии стали, новых производственных  
технологий и защиты металлов (gikotelnikov@yandex.ru)*

*Щукина Л.Е., ассистент кафедры металлургии стали, новых производственных  
технологий и защиты металлов*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Высокое содержание фосфора в хромсодержащей стали приводит к снижению ее служебных характеристик, повышению склонности стали к хрупкому излому. Известно, что процесс дефосфорации в восстановительных условиях за счет обработки металла кальцием или редкоземельными металлами (РЗМ) зависит от возможности сохранения этих элементов в расплаве, потери хрома при этом процессе отсутствуют. В работе приведены результаты исследования дефосфорации железо-хромистого расплава (13 % хрома) шлаковыми смесями, содержащими оксиды РЗМ. Предложенная термодинамическая модель подтвердила возможность дефосфорации высоколегированных сталей при низких содержаниях углерода. Экспериментальные плавки проведены в печи сопротивления с графитовым нагревателем при температуре 1600 °С, где в качестве защитной атмосферы был использован аргон. После расплавления на металл подавалась шлаковая смесь. Отмечено, что основное влияние на процесс дефосфорации в этом случае оказывает окислительный потенциал системы «металл–шлак», который в свою очередь определяется содержанием алюминия в стали. Количество удаляемого фосфора увеличивается с повышением содержания оксида РЗМ в шлаковой смеси и при 40 % оксидов РЗМ в смеси (кратность шлака 0,03) достигает 0,007 %, что отвечает степени дефосфорации 20 %. При кратности шлака 0,1 и 20 % оксидов РЗМ в шлаке, концентрация фосфора снижается на 0,014 %, т. е. на 36 %. Экспериментальные данные по дефосфорации хромсодержащего металла согласуются с расчетными при допущении перехода в шлак фосфора в виде фосфида церия. При замене оксидов РЗМ (ОРЗМ) на СаО, что отвечает снижению отношения (% ОРЗМ)/(% СаО), степень дефосфорации вначале не меняется, а затем, начиная с (% ОРЗМ)/(% СаО) = 0,67, стремительно снижается, несмотря на то, что концентрация алюминия в металле при этом не изменяется. В работе отмечено, что повышение содержания оксида РЗМ в шлаке выше 25 % является экономически не оправданным, так как при этом степень дефосфорации остается неизменной.

**Ключевые слова:** дефосфорация, железо-хромистый расплав, оксиды редкоземельных металлов, степень дефосфорации.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-1-54-59

Высокое содержание фосфора в хромсодержащей стали приводит к снижению ее служебных характеристик, повышению склонности к хрупкому излому. Незначительное увеличение фосфора в стали (на 0,01 %) повышает порог хладноломкости на 20 – 25 °С [1, 2]. Такое влияние фосфора обнаруживается как на ферритных, так и на аустенитных хромсодержащих сталях. Окислительная дефосфорация хромистых сталей не применяется, так как при этом окисляется не фосфор, а хром, имеющий большее сродство к кислороду. Для производства высокохромистых сталей с пониженным содержанием фосфора могут быть использованы методы восстановительной дефосфорации металла шлаками системы Са–СаF<sub>2</sub> или СаС<sub>2</sub>–СаF<sub>2</sub> [3 – 5]. Однако растворимость кальция в железе очень мала, а шлаки весьма агрессивны по отношению к футеровке металлургических агрегатов, что затрудняет процесс дефосфорации. Поэто-

му поиски технологических решений в этом направлении продолжают.

Теоретические расчеты показывают, что дефосфорация легированных расплавов редкоземельными металлами (РЗМ) может быть весьма эффективна [6]. Однако реализовать такой способ восстановительной дефосфорации, когда в легированный расплав вводили чистые редкоземельные металлы [7, 8], не удалось – реакция дефосфорации в этом случае не получала развития. Это можно объяснить тем обстоятельством, что для успешной дефосфорации металла должны были образоваться практически чистые фосфиды РЗМ с активностью, равной единице, получение которых термодинамически затруднено. Однако, если снизить активность фосфидов, то равновесие реакции дефосфорации можно сдвинуть в сторону их образования и, соответственно, обеспечить протекание процесса восстановительной дефосфорации легированных расплавов.

Снизить активность фосфида можно за счет его образования в форме компонента шлакового раствора, тогда его активность будет существенно меньше единицы. Естественно, что в системе металл–шлак должно быть очень низкое парциальное давление кислорода, которое может быть обеспечено за счет присадки алюминия в металл и шлак.

Алюминий обладает высоким сродством к кислороду, и, при определенной его концентрации в металле, фосфиды РЗМ могут быть получены непосредственно в ходе рафинирования за счет восстановления оксидов редкоземельных металлов вводимым алюминием и взаимодействия РЗМ с фосфором.

Задача данной работы состояла в том, чтобы экспериментально проверить сделанные предположения о способе восстановительной дефосфорации высокохромистых сталей при обработке расплавов шлакообразующей смесью, содержащей оксиды РЗМ, металлический алюминий и химически прочные оксиды и фториды кальция.

В работе проведена серия экспериментов по изучению дефосфорации железохромистых расплавов. Эксперименты проводили в печи Таммана. Исходный состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1. Для формирования рафинирующего шлака использовали смесь оксидов РЗМ (окисленный мишметалл ОММ: 50 % Се, 30 % La, 15 % Nd, 8 % Pr) с известью (табл. 2). Масса шлаковой смеси  $m_{\text{шл}}$  составляла 3 и 10 % массы металла ( $m_{\text{мет}} = 75$  г). Рафинировочную смесь подавали на поверхность расплава, температура которого составляла 1600 °С. В качестве защитной атмосферы использовали аргон, подаваемый в печь снизу. Длительность рафинирования хромистого расплава составляла 5 мин. В табл. 3 представлены параметры дефосфорации хромистых расплавов при использовании шлаковых смесей: кратность шлака  $\lambda = m_{\text{шл}}/m_{\text{мет}}$ ; начальная и конечная концентрация фосфора в металле и степень дефосфорации  $\eta = \frac{([P]_{\text{нач}} - [P]_{\text{кон}}) \cdot 100}{[P]_{\text{нач}}}$ .

Известно, что процесс дефосфорации в восстановительных условиях за счет обработки металла кальцием или РЗМ зависит от возможности удержания этих

Таблица 1

Исходный состав исследуемых железо-хромистых расплавов, %

Table 1. Initial composition of studied ferrum-chrome alloys, %

Расплав	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
X1	0,265	0,068	0,486	0,034	0,024	13,44	0,67
X2	0,275	0,139	0,474	0,039	0,033	13,27	0,37
X3	0,267	0,108	0,440	0,030	0,020	12,99	0,37

элементов в расплаве. При этом основное влияние на процесс оказывает окислительный потенциал системы «металл–шлак», который в свою очередь определяется содержанием алюминия в стали.

Элементом, определяющим окисленность системы металл – шлак, является алюминий



$$\Delta G_1^\circ = -1\,555\,400 + 371T, \text{ Дж/моль.}$$

Расчеты показывают, что при 1600 °С и концентрации алюминия 0,5 и 1,0 % активность  $a_{Al_2O_3} = 1$ , парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$  составляет  $2,5 \cdot 10^{-16}$  и  $9,1 \cdot 10^{-17}$  атм для железа и  $1,4 \cdot 10^{-16}$  и  $5 \cdot 10^{-17}$  атм для расплава с 13 % Cr.

На рис. 1 приведены равновесные концентрации церия и кальция в металле, позволяющие сравнить способность алюминия удерживать в металлическом расплаве кальций и церий. Расчет выполнен на основе термодинамических характеристик реакций восстановления оксидов кальция (2) и церия (4) растворенным в железе алюминием при температуре 1600 °С, полученных методом комбинирования справочных термодинамических данных [9]:

Таблица 2

Состав шлакообразующих смесей, используемых для дефосфорации железо-хромистого расплава, %

Table 2. Composition of refining mixtures for ferrum-chrome melt dephosphorization, %

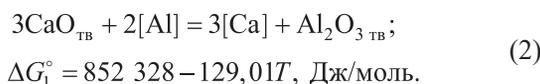
Шлаковая смесь	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОММ	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
Ш1	33	5	45	7	10
Ш2	33	10	40	7	10
Ш3	33	20	30	7	10
Ш4	33	40	10	7	10

Таблица 3

Параметры процесса дефосфорации хромистых расплавов при использовании различных шлаковых смесей

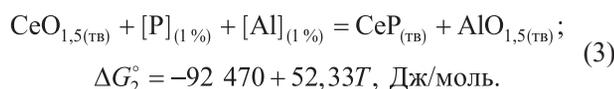
Table 3. Parameters of dephosphorization process of chromium melts with the use of different slag mixtures

Расплав	Шлаковая смесь	$\lambda$ , %	$[P]_{\text{нач}}$ , %	$[P]_{\text{кон}}$ , %	$\eta$ , %
X1	Ш1	3	0,034	0,031	9
X1	Ш2	3	0,034	0,033	3
X1	Ш3	3	0,034	0,03	12
X1	Ш4	3	0,034	0,027	21
X2	Ш1	10	0,03	0,025	17
X3	Ш3	10	0,039	0,025	36

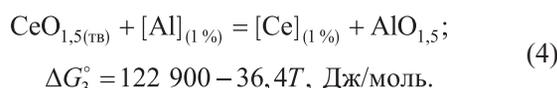


Как следует из приведенных на рис. 1 данных, при одной и той же концентрации алюминия содержание церия в расплаве превышает концентрацию кальция. Следовательно, участие церия или оксида церия в процессе дефосфорации в восстановительных условиях должно быть более эффективным, чем при использовании рафинировочных материалов на основе кальция и оксида кальция.

Процесс дефосфорации расплава может быть описан реакцией (3), которая получена комбинированием реакций (4) – (7):



Церий поступает в металл при восстановлении его алюминием [4]:



Далее церий вступает в реакцию с фосфором, образуя фосфид церия CeP [7]. Отметим, что энергия Гиббса образования фосфидов РЗМ в справочной литературе и базах данных Thermo-Calc [10] и HSC [11] отсутствует.

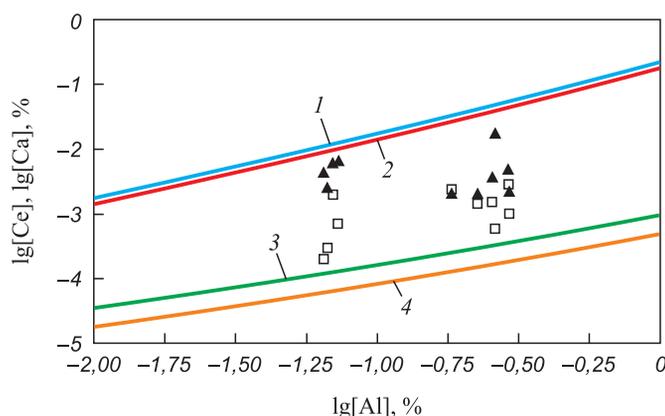
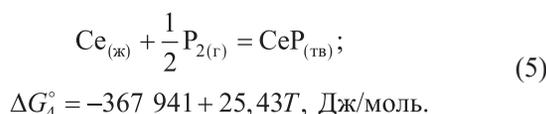
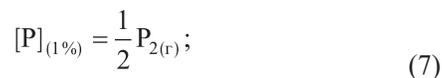
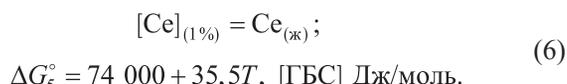


Рис. 1. Влияние концентрации алюминия на содержание кальция и церия в металле:  
 1, 3 – равновесное содержание Ce и Ca в железе соответственно;  
 2, 4 – содержание Ce и Ca в сплаве с 13 % Cr соответственно;  
 ▲, □ – содержание Ce и Ca соответственно (экспериментальные данные)

Fig. 1. Effect of aluminum content on calcium and cerium in the metal:  
 1 and 3 – the equilibrium content of Ca and Ce in iron, respectively;  
 2 and 4 – Ce and Ca content in the alloy with 13 % of Cr, respectively;  
 ▲ and □ – the content of Ce and Ca, respectively (experimental data)



$$\Delta G_6^\circ = 140\,000 + 9,67T, \text{ [ГБС] Дж/моль.}$$

Константа равновесия реакции (2) имеет вид:

$$K_2 = \frac{a_{\text{CeP}} a_{\text{AlO}_{1,5}}}{a_{\text{CeO}_{1,5}} f_{\text{P}} [\text{P}] f_{\text{Al}} [\text{Al}]}. \quad (8)$$

Зависимость  $K_2$  от температуры описывается выражением

$$\lg K_2 = \frac{4829}{T} - 2,733. \quad (9)$$

Из выражения (8) и (9) можно рассчитать коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком  $L = (\text{P})/[\text{P}]$ .

В ходе анализа процесса дефосфорации сделано допущение, что шлак является совершенным раствором, т. е. коэффициенты активности его компонентов равны единице:  $\gamma_{(\text{CeO}_{1,5})_{\text{тв}}} = \gamma_{(\text{CeP})_{\text{тв}}} = \gamma_{(\text{AlO}_{1,5})_{\text{тв}}} = 1$ .

Для расчета коэффициентов активности  $f_{\text{P}}$  и  $f_{\text{Al}}$  использовали параметры взаимодействия первого и второго порядка [12 – 17]:  $e_{\text{P}}^{\text{Ce}} = -0,017$ ;  $e_{\text{P}}^{\text{Al}} = 0,037$ ;  $e_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = 0,015$ ;  $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,045$ ;  $r_{\text{P}}^{\text{Ce}} = 0,0008$ .

Выразим мольную долю фосфида CeP через содержание фосфора в шлаке (P), атомную массу фосфора 31 и сумму молей компонентов шлака  $n$ :

$$X_{\text{CeP}} = \frac{(\text{P})}{31n}. \quad (10)$$

После подстановки выражения  $X_{\text{CeP}}$  в (8) и некоторых преобразований получим уравнение для коэффициента распределения фосфора  $L$ :

$$L = \frac{(\text{P})}{[\text{P}]} = 31K [\text{Al}] f_{\text{Al}} f_{\text{P}} n \frac{X_{\text{CeO}_{1,5}}}{X_{\text{AlO}_{1,5}}}. \quad (11)$$

Чтобы увеличить коэффициент распределения фосфора, необходимо увеличивать мольную долю оксида церия в шлаке и содержание алюминия в металле, а также уменьшать мольную долю оксида алюминия в шлаковом растворе.

Будем считать, что фосфор распределяется в системе металл–шлак и не выделяется в газовую фазу. Отвечающее этому допущению уравнение материального баланса по фосфору имеет вид:

$$m_{\text{мет}}[\text{P}]_{\text{исх}} + m_{\text{шл}}(\text{P})_{\text{исх}} = m_{\text{мет}}[\text{P}]_{\text{кон}} + m_{\text{шл}}(\text{P})_{\text{кон}}, \quad (12)$$

где  $m_{\text{мет}}$  – масса металла;  $m_{\text{шл}}$  – масса шлака;  $[\text{P}]_{\text{исх}}$ ,  $[\text{P}]_{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрация фосфора в

металле;  $(P)_{исх}$ ,  $(P)_{кон}$  – исходная и конечная концентрация фосфора в шлаке.

Решив систему уравнений (10) и (11), получим выражение для конечной концентрации фосфора в металле:

$$[P]_{кон} = \frac{[P]_{нач} + \lambda(P)_{нач}}{1 + \lambda L}. \quad (13)$$

При оценке степени дефосфорации приняли, что фосфор в исходном шлаке отсутствует  $(P)_{исх} = 0$ . Тогда снижение концентрации фосфора в металле  $\Delta P$  после обработки шлакообразующей смесью

$$\Delta P = [P]_{исх} \frac{\lambda L}{1 + \lambda L}. \quad (14)$$

Степень дефосфорации может быть оценена по выражению:

$$\eta = \frac{[P]_{исх} - [P]_{кон}}{[P]_{исх}} \cdot 100 \% = \frac{\lambda L}{1 + \lambda L} \cdot 100 \%. \quad (15)$$

Используя выражение (14), оценим теоретически возможное снижение концентрации фосфора в хромистом металле при обработке расплавов согласно вышеописанной методике расчета. На рис. 2 приведены расчетные и экспериментальные данные о снижении концентрации фосфора  $\Delta[P]$  в расплаве с 13 % хрома при кратности шлака 0,03 и 0,1. Как видно из рис. 2, количество удаляемого фосфора увеличивается с повышением содержания оксида РЗМ в шлаковой смеси и при 40 % оксидов РЗМ в шлаковой смеси ( $\lambda = 0,03$ ) достигает 0,007 %, что отвечает степени дефосфорации 20 %. При кратности шлака 0,1 и 20 % оксидов РЗМ в

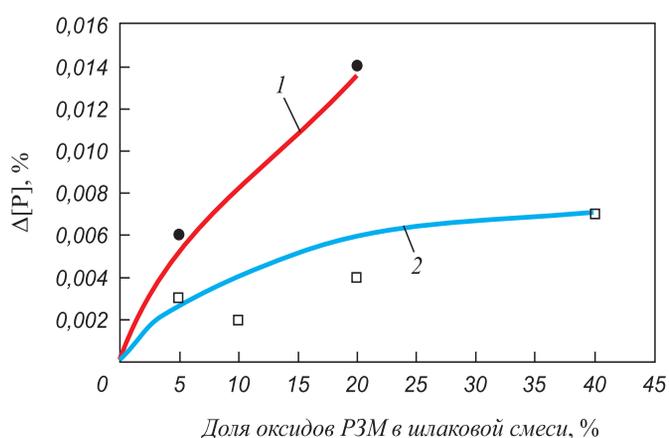


Рис. 2. Влияние доли оксида РЗМ в шлаковой смеси на снижение концентрации фосфора в хромистом расплаве (13 % Cr): 1, 2 – расчет по формулам (11) и (14) при кратности шлака 0,03 и 0,1 соответственно; точки – экспериментальные данные

Fig. 2. Influence of rare earth oxides quantity in slag mixture on decreasing phosphorus content in chromium steel (13 % Cr): 1, 2 correspond to the calculation by the formulas (11) and (14) at the multiplicity of slag 0.03 and 0.1, respectively; points on the graph correspond to the experimental data

шлаке, концентрация фосфора снижается на 0,014 %, т. е. на 36 %. При этом расчетные данные, полученные по уравнениям (11) и (14), удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов.

Приведенные в табл. 3 и на рис. 2 экспериментальные данные по дефосфорации высокохромистого расплава с использованием обработки оксидов церия получены при концентрации алюминия в металле 0,37 и 0,67 %. Отметим, что в экспериментах [9] при использовании в качестве рафинирующего материала шлака Ca–CaF<sub>2</sub> концентрация алюминия в металле достигала 10 – 20 %. На основании сказанного следует заключить, что использование шлаков, содержащих оксиды РЗМ, является более технологичным, чем применение шлака типа Ca–CaF<sub>2</sub> для проведения процесса дефосфорации хромистой стали в восстановительных условиях, так как при этом требуется около 0,5 % алюминия в металле.

В работе была сделана попытка провести анализ влияния отношения содержания оксидов РЗМ (ОРЗМ) к оксиду кальция на степень дефосфорации расплава. Как показали проведенные эксперименты и результаты расчетов, увеличение выше выбранного параметра (ОРЗМ/СаО) оказывает положительное влияние на степень дефосфорации хромистого расплава, причем до 0,4 – 0,7 эффект более значим. Представляется наиболее технологичным иметь содержание оксидов РЗМ около 20 % в составе рафинирующего шлака.

Как показано в табл. 2, снижение содержания оксидов РЗМ (ОРЗМ) в шлаковой смеси производили за счет добавления в нее извести (СаО) и замене оксидов РЗМ оксидами кальция. На рис. 3 показано

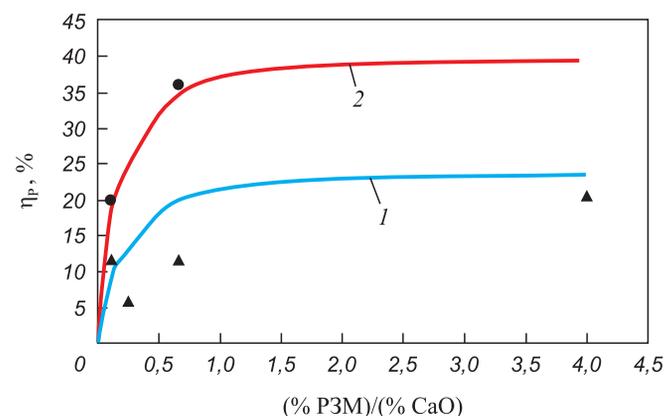


Рис. 3. Влияние отношения концентраций оксидов РЗМ и оксида кальция в шлаковой смеси на степень дефосфорации хромистой стали (13 % Cr): 1, 2 – расчет по формулам (10) и (14) при  $\lambda = 0,03$  и 0,1 соответственно; точки – экспериментальные данные

Fig. 3. Effect of concentrations ratio of rare earth oxides and calcium oxide in slag mixture on dephosphorization degree of chromium steel (13 % Cr): 1 and 2 correspond to the calculation with the formulas (10) and (14) at  $\lambda = 0.03$  and 0.1, respectively; points on the graph correspond to the experimental data

влияние такой замены на степень дефосфорации металла. Видно, что при замене оксидов РЗМ на CaO и снижении отношения (% ОРЗМ)/(% CaO) степень дефосфорации вначале не меняется, а затем, начиная с (% ОРЗМ)/(% CaO) = 0,67 стремительно снижается, несмотря то, что концентрация алюминия в металле при этом не применяется.

Рис. 3 наглядно демонстрирует определяющую роль оксидов РЗМ в процессе восстановительной дефосфорации металла по сравнению с оксидами кальция.

Таким образом, термодинамические расчеты и экспериментальные данные показывают, что при обработке железо-хромистого расплава (13 % Cr, 0,4 – 0,6 % [Al]) шлаковыми смесями (при 1600 °С), имеющими в своем составе оксиды РЗМ и кальция, концентрация фосфора в металле может быть снижена с 0,034 – 0,039 до 0,027 – 0,025 %. С увеличением кратности шлака от 0,03 до 0,10 максимальная степень дефосфорации повышается с 20 до 36 %. Рациональное отношение концентраций оксидов РЗМ и оксида кальция в шлаковой смеси равно 0,67. Условия дефосфорации можно отнести к восстановительным, потери хрома при этом процессе отсутствуют. Предложена адекватная модель процесса дефосфорации, основывающаяся на допущении, что фосфор образует в шлаке раствор фосфида церия с пониженной активностью фосфида.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Masamichi Kowaka, Hisao Fujikawa. Effects of phosphorus and nitrogen on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in boiling MgCl<sub>2</sub> solution // Journal Japan Institute of Metals and Materials. 1970. Vol. 34. No. 10. P. 1047 – 1054.
- Setsuo Kawasijima, Yukio Aoyama, Futoshi Fukui etc. A new testing method to evaluate a weld cracking susceptibility for stainless steel sheets // Tetsu-to-Hagane. 1976. Vol. 62. No. 10. P. 1386 – 1391.
- Yasushi Nakamura, Kazu-umi Harshima, Michihisa Ito. Phosphorus removal from Fe-Cr-C alloys with CaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> flux // Tetsu-to-Hagane. 1977. Vol. 63. No. 14. P. 2287 – 2291.
- Петрухин С.Н., Григорян В.А., Стомахин А.Я. и др. Дефосфорация расплава железа фторидным шлаком с добавкой кальция // Изв. вуз. Черная металлургия. 1977. № 5. С. 65 – 67.
- Hiroyuki Katayama, Hiroyuki Kajioka, Makoto Inatomi, Kazuumi Harshima. Dephosphorization of molten high chromium steel with CaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> flux // Tetsu-to-Hagane. 1979. Vol. 65. No. 8. P. 1167 – 1175.
- Дауд А.Д., Семин А.Е., Котельников Г.И. Исследование процесса дефосфорации высокохромистого расплава при обработке металла оксидами РЗМ // Черные металлы. 2015. № 10. С. 46 – 47.
- Павлов А.В., Уточкин Ю.И., Казаков Ю.В. и др. Изучение возможности внепечной дефосфорации ферросплавов путем применения РЗМ // Сталь. 1994. № 9. С. 40 – 43.
- Уточкин Ю.И., Семин А.Е., Павлов А.В. и др. Проблема удаления фосфора из высоколегированных расплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1994. № 5. С. 1 – 7.
- Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко и др. – М.: Металлургия, 1989. – 286 с.
- Thermo-Calc Software. <http://www.thermocalc.com/media/41190/tchea1.pdf>.
- Outotec. <http://www.outotec.com/en/Products--services/HSC-Chemistry/Databases>.
- Балковой Ю. В., Алеев Р. А., Баканов В. К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
- Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // ДАН. 1983. Т. 268. № 5. С. 115 – 117.
- Sigworth G.K., Elliot J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal science Journal. 1974. Vol. 8. No. 9. P. 298 – 310.
- Yamada K., Kato E. Mass spectrometric determination of activities of phosphorus in liquid Fe-P-Si, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Nb and Mo alloys // Tetsu-to-Hagane. 1979. Vol. 65. No. 2. P. 273 – 280.
- Куликов И. С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
- Лаборатория крупного слитка. Параметры взаимодействия первого порядка. [http://steelcast.ru/first-order\\_interaction\\_coefficients](http://steelcast.ru/first-order_interaction_coefficients).

Поступила 27 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 1, pp. 54–59.

## DEPHOSPHORIZATION OF HIGH-CHROMIUM STEELS USING RARE EARTH OXIDES

A.D. Dawood, A.E. Semina, G.I. Kotelnikov, L.E. Shchukina

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)  
Moscow, Russia

**Abstract.** High phosphorus content in chromium steels causes reducing of the service characteristics and increasing of steel liability to brittle fracture. It is known that the process of dephosphoration in reducing conditions by treating the metal with calcium or REM depends on the possibility of retention of these elements in the melt, where the loss of chromium by this process do not exist. This work presents results of the study of dephosphorization of chromium steel (13 % Cr) by slag mixtures containing rare earth metals. The proposed thermodynamic model confirmed the possibility of dephosphoration of high-alloyed steels with low contents of carbon, when other ways to get it are not possible. The experiments were performed in a resistance furnace with a graphite heater, argon was used as a protective atmosphere at a temperature of 1600 °C. After melting of the metal the mixture of the slag

was added for 5 minutes. Moreover, the main influence on this process has an oxidation potential of the system “metal–slag”, which in turn is determined by the aluminum content in the steel. The volume of removed phosphorus increases with increasing content of rare earth metals oxides in the slag mixture. When this content reaches 40 % of rare earth metals oxides in the slag mixture (slag ratio 0.03) the volume of removed phosphorus amounts to 0.007 %, which corresponds to the dephosphoration degree of 20 %. When slag-metal ratio is 0.1 and 20 % of rare earth oxides in the slag, the phosphorus concentration is reduced to 0.014 %, i.e. by 36 %. The experimental data on dephosphoration on chromium-containing metal are consistent with the calculated data under the assumption of phosphorus transfer into the slag in the form of cerium phosphide. After the replacement of rare earth oxides (REO) to CaO the reduction ratio (% REO)/(% CaO) the degree of dephosphoration in the beginning is not changed, then, since (% REO)/(% CaO) = 0,67 it is rapidly declining, despite the fact that the concentration of aluminum in the metal does not change. It was noticed, that increasing of the REO content in the slag higher than

25 % is not economically attractive, as the degree of dephosphorization is constant.

**Keywords:** steel refining, dephosphorization, rare earth oxides, synthetic slag, chromium steel, dephosphorization degree.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-1-54-59

## REFERENCES

1. Masamichi Kowaka, Hisao Fujikawa. Effects of phosphorus and nitrogen on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in boiling  $MgCl_2$  solution. *Journal Japan Institute of Metals and Materials*. 1970, vol. 34, no. 10, pp. 1047–1054.
2. Setsuo Kawasijima, Yukio Aoyama, Futoshi Fukui, Syogo Inoue, Kenzi Harada. A new testing method to evaluate a weld cracking susceptibility for stainless steel sheets. *Tetsu-to-Hagane*. 1976, vol. 62, no. 10, pp. 1386–1391.
3. Yasushi Nakmura, Kazu-umi Harshima, Michihisa Ito. Phosphorus removal from Fe-Cr-C alloys with  $CaC_2$ - $CaF_2$  flux. *Tetsu-to-Hagane*. 1977, vol. 63, no. 14, pp. 2287–2291.
4. Petrukhin S.N., Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya. etc. Dephosphorization of iron alloys by fluoride slag with calcium addition. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1977, no. 5, pp. 65–67. (In Russ.).
5. Hiroyuki Katayama, Hiroyuki Kajioka, Makoto Inatomi, Kazuumi Harshima. Dephosphorization of molten high chromium steel with  $CaC_2$ - $CaF_2$  flux. *Tetsu-to-Hagane*. 1979, vol. 65, no. 8, pp. 1167–1175.
6. Dawood A.D., Semin A.E., Kotel'nikov G.I. Study of the process of dephosphorization of high chromium steel in the processing of metal by rare earth oxides. *Chernye metally*. 2015, no. 10, pp. 46–47. (In Russ.).
7. Pavlov A.V., Utochkin Yu.I., Kazakov Yu.V. etc. Study of the potential of secondary dephosphorization of ferroalloys through the application of REM. *Stal'*. 1994, no. 9, pp. 40–43. (In Russ.).
8. Utochkin Yu.I., Semin A.E., Pavlov A.V., Utkin Yu.V., Grigoryan V.A., Ostrovskii O.I. The problem of phosphorus removal from high-alloyed steels. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1994, no. 5, pp. 1–7. (In Russ.).
9. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Utochkin Yu.I., Kotel'nikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov*

[Physical and chemical calculations of EAF processes]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 286 p. (In Russ.).

10. *Thermo-Calc Software*. Available at URL: <http://www.thermocalc.com/media/41190/tchea1.pdf>
11. *Outotec*. Available at URL: <http://www.outotec.com/en/Products-services/HSC-Chemistry/Databases/>
12. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: obzor. inform.* [Interaction parameters of the first order in alloys based on iron: information review]. Moscow: In-t "Chermetinformatsiya", 1987, 42 p. (In Russ.).
13. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983, vol. 268, no. 5, pp. 115–117. (In Russ.).
14. Sigworth G.K., Elliot J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal science Journal*. 1974, vol. 8, no. 9, pp. 298–310.
15. Yamada K., Kato E. Mass spectrometric determination of activities of phosphorus in liquid Fe-P-Si, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Nb, and Mo alloys. *Tetsu-to-Hagane*. 1979, vol. 65, no. 2, pp. 273–280.
16. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Oxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
17. *Laboratoriya krupnogo sliitka. Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka* [Laboratory of large ingot. The interaction parameters of the first order]. Available at URL: [http://steelcast.ru/first-order\\_interaction\\_coefficients](http://steelcast.ru/first-order_interaction_coefficients) (In Russ.).

## Information about the authors:

**A.D. Dawood**, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (adad2000@hotmail.com)

**A.E. Semin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (asemin2007@yandex.ru)

**G.I. Kotel'nikov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (gikotelnikov@yandex.ru)

**L.E. Shchukina**, Assistant of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

Received July 27, 2016