

**С. М. Григорьев, А. С. Петрищев\***

Запорожский национальный университет, Запорожье

\*Запорожский национальный технический университет, Запорожье

## Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления хрома

*Проведен термодинамический анализ вероятности протекания реакций в системе Cr-O-C в температурном интервале 300-2000 К. Исследованы фазовые превращения в процессе углеродотермического восстановления оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выявлена высокая вероятность параллельного карбидообразования наряду с металлизацией. Фрактограммы и результаты рентгеновского микроанализа подтвердили и уточнили картину фазовых превращений. На основе комплекса исследований построена схема превращений в системе Cr-O-C в температурном интервале 1073-1473 К.*

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, вероятность реакций, фазовые превращения, углеродотермическое восстановление, карбидизация

**В**себестоимости передела выплавки специальных сталей, легированных тугоплавкими элементами, доля затрат на ферросплавы составляет 40-92 %. Одними из распространенных легирующих материалов являются ферросплавы на основе хрома. Несмотря на то, что их стоимость значительно ниже их аналогов на основе молибдена, вольфрама, ванадия и других, объемы потребления легирующих материалов на основе хрома в десятки раз выше. Поэтому совершенствование технологии производства и повышение качества легирующих материалов и эффективности в металлургии специальных сталей представляет практический интерес. В период значительных колебаний цен на металлопродукцию на мировом рынке особую значимость приобрело направление ресурсо-, энергосбережения и конкурентоспособности целевой продукции [1, 2].

Анализ формирования безотходных технологий получения новых легирующих материалов из рудных концентратов и утилизации ценных элементов из техногенных отходов в отечественной и зарубежной практике свидетельствует об их высокой эффективности [3, 4].

Проблемы создания экономически выгодных технологий производства легирующих материалов на основе хрома с заданными свойствами остаются актуальными. В связи с этим исследования механизма фазовых превращений соединений хрома необходимы для разработки оптимальных ресурсосберегающих технологий параметров его восстановления и регулирования свойств целевого продукта.

*Цель работы* заключалась в разработке мероприятий, существенно снижающих ресурсо- и энергозатраты при утилизации техногенных отходов, а также переработке рудных концентратов и использовании полученных продуктов в качестве легирующих добавок в сталеплавильном производстве. Конкретная задача настоящих исследований – изучение термодинамического равновесия соответствующих реакций в системе Cr-O-C; фазовых и структурных

превращений, протекающих при углеродотермическом восстановлении хромосодержащего оксидного сырья.

Для сравнительной вероятности прохождения восстановительных реакций в системе Cr-O-C при температурах 300-2000 К использовали данные термодинамических величин ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ), взятые из справочников [5-7]. С целью повышения точности расчетов использовали методику с учетом влияния изменения теплоемкости  $C_p$  и прохождения полиморфных преобразований в исходных компонентах и продуктах реакций с изменением температуры на указанные выше термодинамические величины [5].

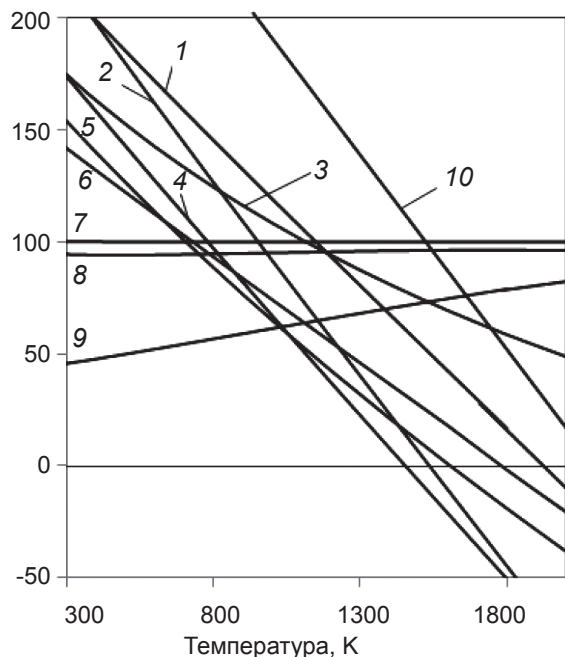
Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473 К в течение 1 ч. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение O/C = 1,33). С целью приближения состава образцов к химическому и минералогическому составам рудного сырья разработали состав шихтовых компонентов, который позволяет регулировать сопутствующие оксидные примеси, присутствующие в рудном сырье. Одним из таковых является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003).

Фазовый состав хромосодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [8]. Режим сканирования – 40 кВ, 20 мА. Качественный и количественный фазовые анализы проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [9, 10].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, оснащенной системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (PCMA) JED 2200 производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [11] методике. Работу выполняли при

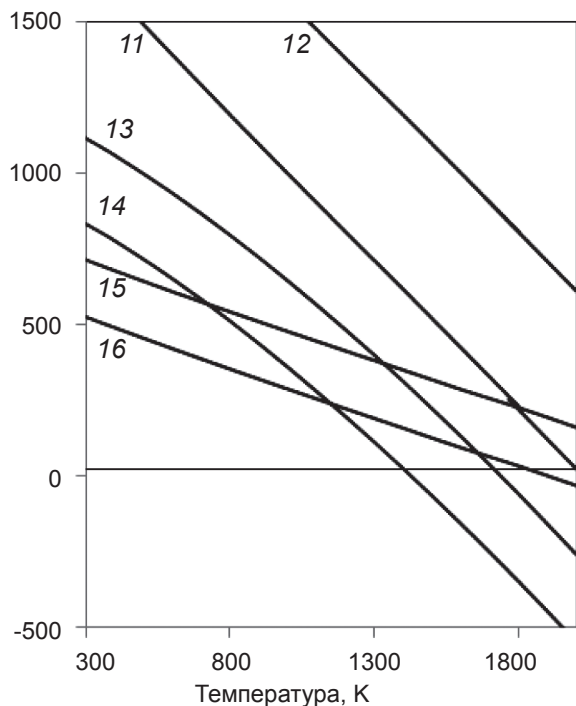
ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм (диаметр зоны возбуждения рентгеновского излучения составлял при этом порядка 1 мкм). Состав фаз определяли безэталонным методом расчета фундаментальных параметров:

$\Delta G$ , кДж



а

$\Delta G$ , кДж



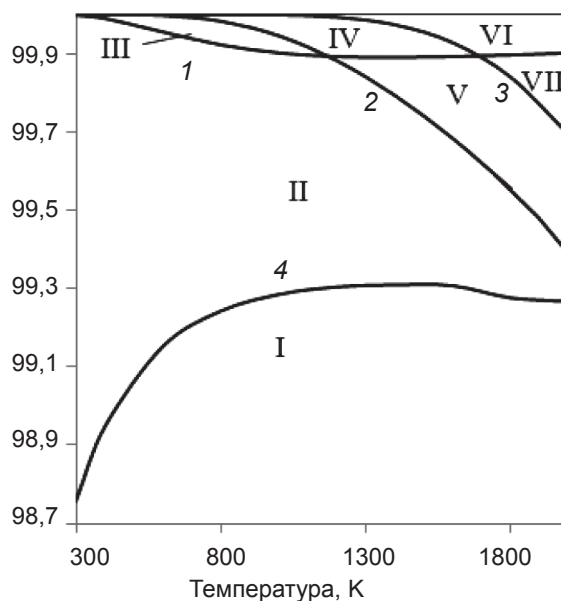
б

**Рис. 1.** Изменение свободной энергии Гиббса реакций восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при участии С, СО и карбидов хрома от температуры: 1 –  $49/93\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4/93\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 69/93\text{CO}_2$ ; 2 –  $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3\text{Cr} + \text{CO}$ ; 3 –  $14/33\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4/33\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21/33\text{CO}_2$ ; 4 –  $23/81\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/81\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 69/81\text{CO}$ ; 5 –  $7/27\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/27\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21/27\text{CO}$ ; 6 –  $6/17\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4/17\text{Cr}_2\text{C}_2 + 9/17\text{CO}$ ; 7 –  $7/33\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/33\text{Cr}_7\text{C}_3 + 27/33\text{CO}_2$ ; 8 –  $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Cr} + \text{CO}_2$ ; 9 –  $23/93\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/93\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 81/93\text{CO}_2$ ; 10 –  $2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4/3\text{Cr} + \text{CO}_2$ ; 11 –  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 27\text{Cr} + 6\text{CO}$ ; 12 –  $4\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 31\text{Cr} + 6\text{CO}_2$ ; 13 –  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 11\text{Cr} + 3\text{CO}_2$ ; 14 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 9\text{Cr} + 3\text{CO}$ ; 15 –  $4/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 17/3\text{Cr} + 6/3\text{CO}_2$ ; 16 –  $2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 13/3\text{Cr} + 6/3\text{CO}$

расчетом поправочных коэффициентов отражения электронов зонда, поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Химический состав фаз определяли на участках, отмеченных соответствующими условными обозначениями.

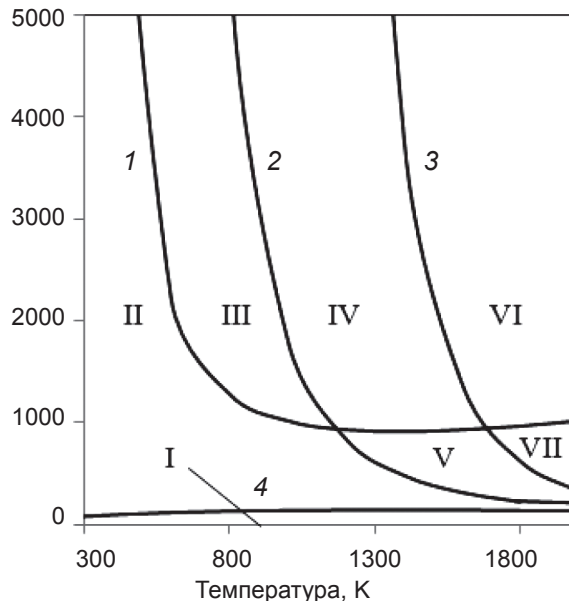
Угар легирующих элементов при выплавке стали как расходная статья может осуществляться переходом их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработку мероприятий, приводящих к его снижению и, как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Из рис. 1 видно, что реакции восстановления  $\text{pCO}$ , %



а

$\text{pCO} / \text{pCO}_2$ , %



б

**Рис. 2.** Диаграмма термодинамического равновесия в системе Cr-O-C: 1 –  $7/33\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/33\text{Cr}_7\text{C}_3 + 27/33\text{CO}_2$ ; 2 –  $23/93\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/93\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 81/93\text{CO}_2$ ; 3 –  $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3\text{Cr} + \text{CO}$ ; 4 –  $3/17\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/17\text{Cr}_2\text{C}_2 + 13/17\text{CO}_2$

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> углеродом эндотермичны и до 1450 К линии данных реакций находятся в положительной области графика. Это свидетельствует о смещении равновесия в сторону исходных реагентов в данном температурном интервале. Кривые реакции взаимодействия Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с монооксидом углерода экзотермичны (кривые 7-9) и на всем исследуемом температурном интервале лежат в положительной части графика, однако относительно остальных реакций до температур 800-1000 К термодинамически имеют наибольшую вероятность. До температуры 700 К относительно реакций восстановления углеродом свободным наименьшее значение ΔG имеет кривая б, в которой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается до Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. В температурном интервале 700-1100 К наибольшей вероятностью обладает реакция 5 – восстановление Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Выше значения 1100 К в исследуемой системе термодинамически наиболее вероятна реакция с образованием карбида Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Следует также обратить внимание, что при температурах близких к 1000 К и выше увеличивается прочность монооксида углерода, который образуется в системе в результате газификации углерода (как продукт реакций восстановления по

отношению к CO<sub>2</sub> [12]), что неизбежно приводит к повышению концентрации и парциального давления монооксида углерода, усиливая его воздействие как восстановителя (реакции 7-9). Образование хрома металлического при восстановлении углеродом в исследуемой системе приобретает большую вероятность по отношению к восстановлению до Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, выше 1250 и 1450 К соответственно (реакции 2, 5, 6). Однако восстановление Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> термодинамически вероятнее, чем до хрома на всем исследуемом температурном интервале. Из рис. 1, а вытекает, что с повышением температуры термодинамически возможно участие карбидов хрома в качестве восстановителей, и тогда кривые данных реакций перейдут в области меньших значений свободной энергии Гиббса относительно реакций с восстановлением при помощи углерода и монооксида углерода лишь при температурах выше 1300 К.

С целью определения возможности влияния на характер реакций величины парциального давления монооксида и двуоксида углерода в системе Cr-O-C была построена соответствующая диаграмма термодинамического равновесия (рис. 2).

**Количественное соотношение основных фаз Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и хрома в образцах, восстановленных при разных температурах**

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0	95,8	32,3	17,4	42,3
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0,0	0,0	20,3	0,0	0,0
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0,0	4,2	47,4	82,6	0,0
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	45,1
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	12,6

**Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах**

Спектр	C	O	Al	Si	Ca	Cr	Итого
1073 К							
015	0,92	9,99	0,00	1,58	0,40	87,11	100
016	0,75	8,75	0,00	1,88	0,48	88,14	100
017	3,54	17,02	0,28	58,65	1,61	18,90	100
018	0,73	11,41	0,00	1,50	0,46	85,90	100
1273 К							
019	3,57	27,63	0,96	43,90	1,72	22,22	100
020	4,03	27,13	1,09	44,47	6,05	17,23	100
021	2,50	2,92	0,73	6,83	1,58	85,44	100
022	2,86	2,71	0,53	5,56	1,33	87,00	100
1473 К							
1	0,00	5,32	0,00	0,46	0,49	93,73	100
2	3,45	19,39	0,06	1,55	0,47	75,08	100
3	2,90	62,25	0,82	8,14	1,40	24,49	100
4	0,40	27,83	0,79	8,45	21,41	41,12	100
5	6,38	40,02	2,47	9,12	26,54	15,47	100

Примечание: определение элемента F не выполнялось; данные по углероду приведены в сравнительных целях

При парциальном давлении монооксида углерода ниже линии реакции 4 в системе вероятно присутствие лишь Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область I). С повышением pCO равновесие смещается в область II с образованием Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Дальнейшее повышение pCO приводит к переходу в область III, в которой наиболее вероятным продуктом реакции выступает Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. С повышением температуры выше 1100 К создаются более выгодные термодинамические условия для образования Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (область V) по отношению к Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Переход в область V облегчается необходимостью поддержания более низкого парциального давления относительно области III и промежуточной области IV, в которой находятся в равновесии Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Для получения в продуктах реакции хрома металлического согласно рис. 2 (области VI и VII) необходимо, чтобы температура была выше 1300 К с поддержанием pCO выше кривой 3. Области на рис. 2, б соответствует рис. 2, а, наглядно представляя необходимое соотношение парциальных давлений pCO/pCO<sub>2</sub> для возможности протекания реакций восстановления. С целью подтверждения термодинамических расчетов была проведена серия экспериментов по углеродотермическому восстановлению хромосодержащих таблеток на основе технически чистого оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в температурном

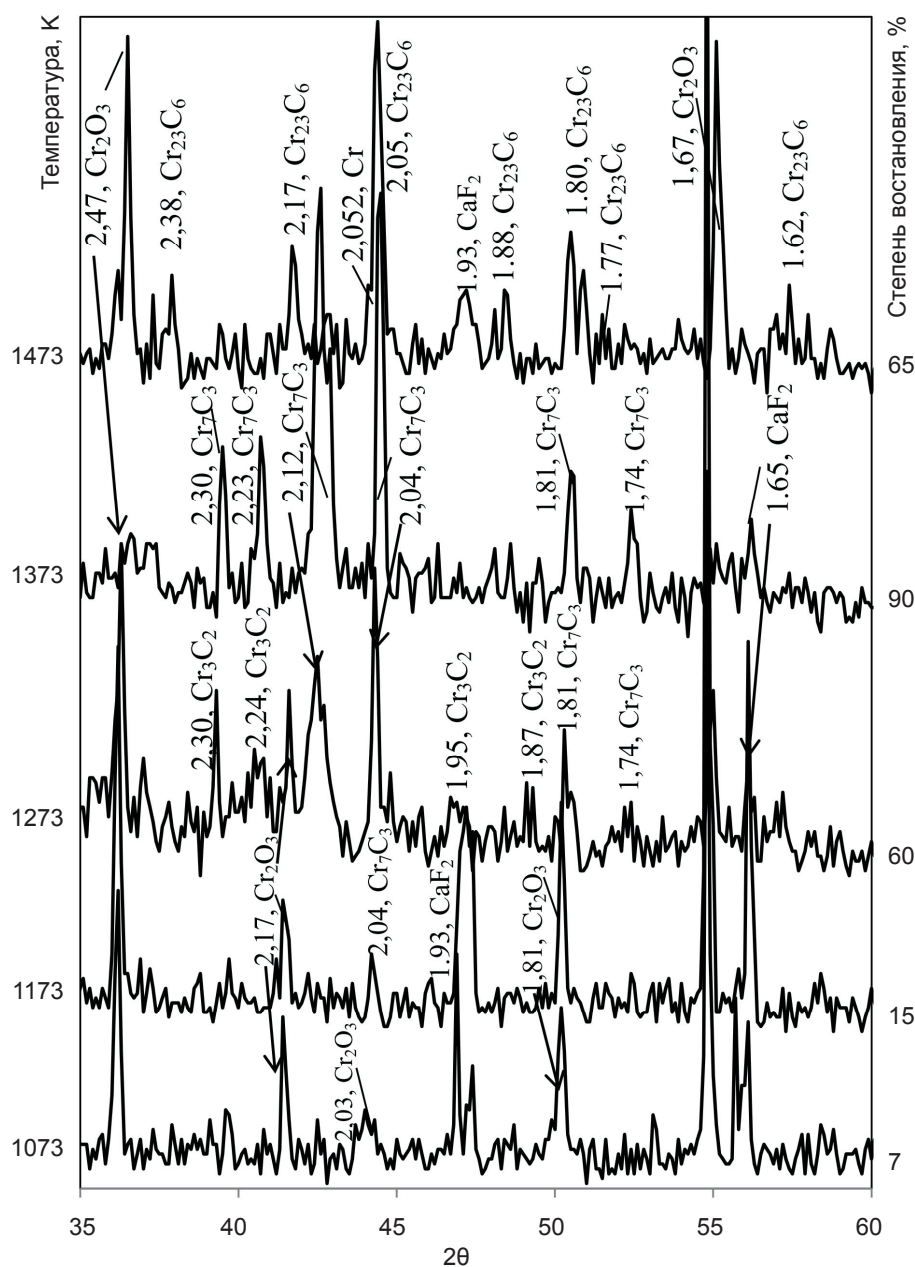
интервале 1073-1473 К. Участки дифрактограмм полученных образцов приведены на рис. 3.

Из дифрактограмм на рис. 3 и соответствующей табл. 1 с результатами количественного анализа видно, что образец, восстановленный при 1073 К, состоит в основном из оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С повышением температуры восстановления до 1173 К наблюдается появление карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  в количестве 4,2 %.

При этом следует учитывать, что с применением твердого восстановителя (например, графита) низкая упругость паров  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на начальных стадиях процесса не дает возможности переноса в паразитной фазе молекул оксидов хрома к восстановителю, затрудняя тем самым активацию процесса. Активными центрами при этом остаются только области соприкосновения с графитом, а контакт между двумя твердыми телами довольно несовершенен с точки зрения размера максимального пятна контакта [12].

Более активное карбидообразование отмечено

лишь с повышением температуры до 1273 К. В образцах вместе с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  выявлены карбиды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  в количестве 20,3 и 47,4 % (табл. 1). С повышением температуры до 1373 К прослеживается дальнейшее уменьшение количества оксида хрома до 17,4 %, с повышением содержания карбидной фазы – до 82,6 %. При этом выявлен лишь один карбид  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . С повышением температуры восстановления до 1473 К в образце обнаружен карбид  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (45,1 %) и хром металлический в количестве 12,6 %, а пики других карбидов не выявлены. Повышение остаточного содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 42,3 % относительно образцов, восстановленных при 1273 и 1373 К, может объясняться плотной оплавленной структурой, что могло препятствовать газообмену в процессе восстановления с развитием явления импеданса [12]. В образцах на всем исследуемом температурном интервале выявлены также примеси, внесенные флюсом АН-295.



**Рис. 3.** Участок дифрактограмм хромосодержащих таблеток на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  после углеродотермического восстановления при различных температурах

Фрактограммы (рис. 4) и результаты рентгеновского микроанализа (табл. 2), полученные на растровом электронном микроскопе подтверждают вышеприведенные исследования. После восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная (рис. 4, а), состоит из разупорядоченно расположенных частичек размерами до 10 мкм. Спектрами 15, 16 и 18 отмечены недовосстановленные частицы оксида хрома с небольшим содержанием сопутствующих примесей и остаточным содержанием кислорода 9,99, 8,75 и 11,41 %мас. соответственно. Спектр 17 указывает на частицу примеси с 58,65 %мас. Si.

С повышением температуры восстановления до 1273 К в структуре излома образца наблюдаются светлые спеченные округлые частицы в более темной матрице (рис. 4, б). Результаты рентгеновского микроанализа свидетельствуют, о том что более светлые округлые частицы (спектры 21, 22) содержат меньшее количество кислорода (2,50-2,86 %мас.) и примесей алюминия, кремния и кальция, чем матрица (спектры 19, 20). Основываясь на полученные данные, с уверенностью можно предположить, что спектры 21 и 22 указывают на карбидные образования, а спектры 19 и 20 – на недовосстановленную хромо-содержащую оксидную составляющую и примеси.

В образцах, восстановленных при температуре 1473 К, структура плотноспеченная (рис. 4, в)

с округлыми светлыми включениями с размерами до 15 мкм в темной матрице, имеющей слоистое строение. Излом с выраженным сколом как матрицы, так и округлых частиц говорит о целостности и повышенной хрупкости структуры. Спектры 1-5 показывают, что наименьшее количество кислорода и примесей содержится в округлых включениях (табл. 1), что говорит о карбидной или металлической природе данной фазы. В табл. 2 выявлено большее содержание кислорода, чем в табл. 1 (19,39 %мас.). Это также могут быть карбидная или оксикарбидная фазы. В точках 3-5 выявлено

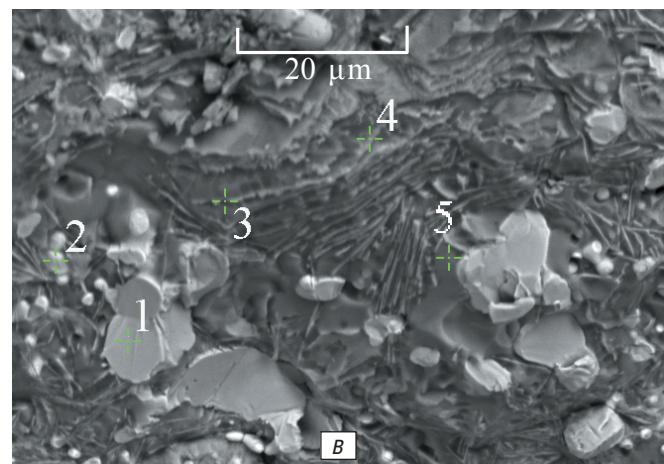
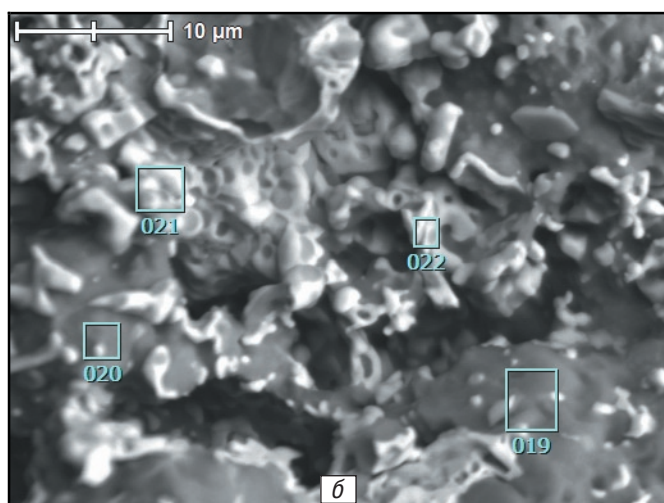
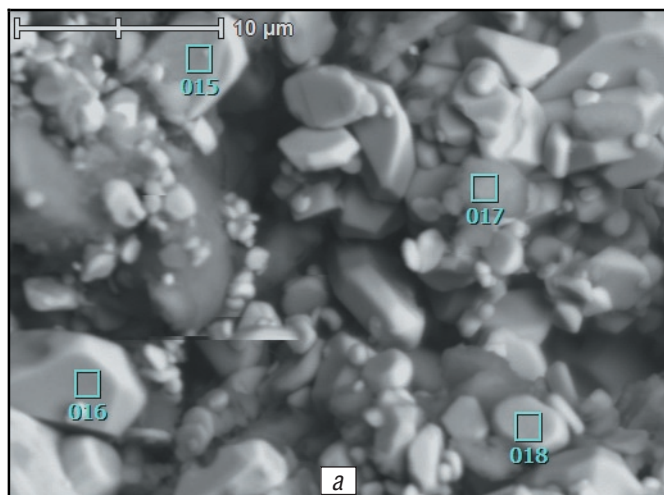
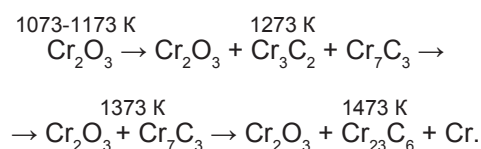


Рис. 4. Фрактограммы изломов образцов  $\times 4000$  (а),  $\times 3000$  (б),  $\times 2000$  (в), восстановленных при температурах: 1073 К (а); 1273 К (б); 1473 К (в)

повышенное содержание кислорода, алюминия, кремния и кальция, что характерно для комплекса недовосстановленного оксида хрома вместе с сопутствующими примесями.

Исследованиями установлено, что при углеродотермическом восстановлении оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  реакции карбидообразования более вероятны, чем восстановления до хрома металлического (рис. 1, 2), а вероятность получения безуглеродистого продукта в гетерогенной системе ничтожно мала. Исходя при этом из термодинамических расчетов, полное восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температурах ниже 1350-1400 К маловероятно. Это также подтверждено проведенными качественным и количественным фазовыми анализами хромосодержащих таблеток, которые свидетельствует о присутствии остаточного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в продуктах восстановления даже после тепловой обработки при температурах 1373-1473 К (рис. 3, табл. 1). Определен механизм фазовых превращений при углеродотермическом восстановлении хромосодержащих таблеток на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Экспериментально подтверждено, что процессы карбидообразования протекают наряду с металлизацией по схеме



Проведенные исследования микроструктуры с использованием рентгеновского микроанализа также указывают на активное карбидообразование и не исключают присутствия выделений хрома металлического как самостоятельной фазы (рис. 4, в; табл. 2, спектр 1). Следовательно, углеродотермическое восстановление оксидного хромосодержащего и рудного сырья в исследуемом температурном интервале дает возможность перевести большую часть  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в карбидные соединения, обладающие повышенным восстановительным потенциалом и не склонные к сублимации. Присутствие остаточного углерода позволяет пройти довосстановление оксидной хромосодержащей составляющей непосредственно в жидкой ванне в процессе легирования, обеспечивая при этом дополнительную защиту от вторичного окисления. Описанные выше процессы могут быть использованы при разработке технологических решений по повышению степени усвоения и снижению потерь хрома и других легирующих элементов в результате угара при введении полученного материала как легирующей добавки в сталь.

Проведенные промышленные испытания прямого восстановления хромовой руды углеродотермическим способом с последующим применением полученного продукта в качестве легирующего материала показали высокую эффективность восстановительных процессов при температуре до 1473 К [13]. Данное обстоятельство свидетельствует о вполне достаточном протекании процессов с неполным восстановлением оксидов хрома до оксикарбидных и карбидных соединений с дальнейшим

довосстановлением лигатуры с избыточным содержанием углерода в расплаве стали с высоким усвоением хрома. Использование карбидизированных хромосодержащих брикетов, производимых по ТУУ 322-297-04-96, для легирования стали типа Х12, Х12МФ в количестве 50-120 кг/т стали не вызывает технологических осложнений и обеспечивает усвоение 92-95 % Cr расплавом [13]. Экономия по себестоимости передела выплавки стали марки 12Х18Н10Т в дуговой электропечи по затратам на хром составила 27,99 долларов США на тонну стали. Сокращается время выплавки на 0,7 ч, в результате чего снижается расход электроэнергии и экономия составляет 1,32 долларов США на тонну стали [14].

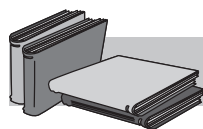
### Выводы

Термодинамический анализ системы Cr-O-C и построение диаграмм равновесия влияния парциального давления монооксида и двуоксида углерода на вероятность протекания реакций в температур-

ном интервале 300-2000 К позволили выявить высокую вероятность с повышением температуры первоочередного карбидообразования по отношению к процессам металлизации в гетерогенной системе.

Восстановление оксидного хромосодержащего сырья углеродом в температурном интервале 1073-1473 К сопровождается образованием карбидов  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  и Cr. Карбиды вместе со свободным углеродом и монооксидом углерода впоследствии принимают активное участие в реакциях восстановления  $Cr_2O_3$ . Конкретные технические решения по сокращению потерь хрома в результате угара предусмотрены при разработке технологических параметров получения хромосодержащих брикетов для легирования стали.

Результаты проведенных исследований и промышленного внедрения нового легирующего материала на основе хрома в сталеплавильном производстве подтверждают технико-экономическую целесообразность выбранного направления.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Керкхофф Х. Ю. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему // Чер. металлы. – 2010. – № 10. – С. 61-66.
2. Поволоцкий Д. Я., Рошин В. Е. Современные проблемы электрометаллургии стали: XII Междунар. науч. конф. (окт. 2004 г.) // Сталь. – 2005. – № 1. – С. 51-52.
3. Ратчек У. Оптимизированные технологические процессы и улучшенная переработка вторичных материалов // Чер. металлы. – 2009. – № 6. – С. 58-62.
4. Ожогин В. В., Жерлицина О. В., Бочек А. П. Использование нетрадиционных восстановителей в производстве металлизированных брикетов // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 96-99.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 492 с.
6. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
7. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
8. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализы. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
10. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. – М.: Металлургия, 1969. – 166 с.
11. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
12. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
13. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении хромовой руды / С. М. Григорьев, А. С. Москаленко, М. С. Карпунина и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2000. – № 3. – С. 29-31.
14. Григор'єв С. М. Стратегічні й тактичні напрями ресурсо- та енергозбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей // Держава та регіони. – 2009. – № 6. – С. 70-76.

### Анотація

Григор'єв С. М., Петрищев А. С.

Деякі фізико-хімічні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрома

Проведено термодинамічний аналіз вірогідності протікання реакцій в системі Cr-O-C в температурному інтервалі 300-2000 К. Досліджено фазові перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксида хрома  $Cr_2O_3$ . Виявлено високу вірогідність паралельного карбидоутворення поряд з металізацією. Фрактограми і результати рентгенівського мікроаналіза підтвердили та уточнили картину фазових перетворень. На основі комплексу досліджень побудовано схему перетворень в системі Cr-O-C в температурному інтервалі 1073-1473 К.

## Ключові слова

термодинамічний аналіз, вірогідність реакцій, фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, карбідизація

## Summary

Grigoryev S., Petrishchev A.

Some physical and chemical regularities of carbothermic chrome restoration

The thermodynamic analysis of reaction probability in Cr-O-C system in a temperature interval 300-2000 K is carried out. Phase transformations while process of chromium oxide  $Cr_2O_3$  carbothermic reduction are investigated. The high probability of parallel carbide-forming along with metallization is revealed. Factograms and results of the x-ray microanalysis confirmed and specified a course of phase transformations. On the basis of a complex research the circuit of transformations in system Cr-O-C in a temperature interval 1073-1473 K is drawn up.

## Keywords

thermodynamic analysis, reaction probability, phase transformations, carbothermic reduction, carbide-forming

Поступила 06.06.11

УДК 669.184.244.66

Т. С. Кияшко, С. И. Семькин, Е. В. Семькина, В. И. Пищида\*, С. М. Онацкий\*

Институт черной металлургии НАН Украины, Днепропетровск

\*ПАО «Евраз-ДМЗ», Днепропетровск

## Разработка и опробование ресурсосберегающей технологии рафинирования металла при выплавке в конвертере с низковольтными воздействиями

Промышленно опробована технология конвертерной плавки с заданным режимом смены полярности налагаемого низковольтного потенциала, способствующим эффективному снижению содержания в металле вредных примесей и газов, повышению остаточного уровня марганца и экономии раскислителей на плавку.

**Ключевые слова:** низковольтный потенциал, кислородное конвертирование, вредные примеси, смена полярности

В течение многих лет в Институте черной металлургии НАН Украины проводятся исследования способа наложения низковольтных потенциалов, в частности при кислородном конвертировании, способствующего улучшению теплофизических, физико-химических и экологических показателей процесса [1-2]. На основании проведенных ранее исследований можно сказать, что получение того или иного эффекта зависит от полярности подводимого к фурме потенциала. В связи с этим актуальными являются разработка и исследование электрического

режима смены полярности по ходу продувки плавки, обеспечивающего получение более высокого уровня эффектов, присущих каждой из полярностей.

Цель работы – разработка и исследование эффективной технологии конвертерной плавки с заданным режимом смены полярности по ходу продувки налагаемого низковольтного потенциала для обеспечения наилучших показателей по рафинированию металла и ресурсосбережению.

С целью исследования характера влияния низковольтного потенциала при неизменной полярности