

О.М. Гришин, А.А. Надточій, В.О. Петренко, В.С. Киричок

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ЗНЕВУГЛЕЦЬОВУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВУГЛЕЦЕВОТЕРМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ Cr_2O_3

Анотація. У роботі виконано термодинамічний аналіз процесу вуглецевотермічного відновлення сировини, що містить хром, для визначення умов отримання лігатури з низьким вмістом вуглецю. Виконаний шестифакторний експеримент математичного планування з використанням напіврепліки повного факторного експерименту. Отримано рівняння регресії, що дозволяє кількісно визначити оптимальне значення кожного фактора. За допомогою фазового аналізу систем Cr-O-C та Cr-Fe-O-C визначені умови, що забезпечують зниження вуглецю в кінцевому продукті. Розглянуто умови появи метастабільних карбідів. Визначено термодинамічні параметри, що забезпечують стабільність твердих фаз. Розглянуто особливості механізму карбідотермічного відновлення. Введення в шихту заліза створює передумови зниження вуглецю, а також інтенсифікує процес твердофазного відновлення.

Ключові слова: оксид хрому, лігатура, твердофазне відновлення, карбід, факторний аналіз.

Вступ

Губчасті легуючі матеріали мають вагомі переваги перед традиційними феросплавами. Одержувані за технологією твердофазного відновлення за участю вуглецю губчасті легуючі матеріали мають високий вміст вуглецю, що звужує сферу їхнього подальшого використання. Можливість регулювання вмісту вуглецю в губчастих легуючих матеріалах є актуальним завданням, вирішення якого можливе за двома напрямками: оптимізація технологічних параметрів процесу; доопрацювання отриманого високовуглецевого продукту.

Отже, метою даної роботи є аналіз термодинамічних та кінетичних параметрів процесу отримання низьковуглецевих хромовмісних лігатур.

Методика проведення досліджень

Розрахунок термодинамічних параметрів процесу твердофазного відновлення оксиду хрому виконано із застосуванням програмного комплексу

HSC Chemistry 5.1 (створено у Фінляндії компанією Outokumpu Research Oy). Застосували метод планування експерименту щодо побудови математичної моделі впливу параметрів на вміст вуглецю. Дослідження кінетики процесу проведено за допомогою термогравіметричної установки.

Загальний вуглець визначали спаленням навішування зразка у порцеляновому човнику в потоці кисню при температурі 1553 K. CO₂, що утворився при цьому, поглинався аскаритом і вміст вуглецю розраховували по зважуванню з урахуванням маси навішування. Вільний вуглець визначали шляхом спалення навішування в потоці кисню при 873 K. Карбідний вуглець визначали як різницю між загальним та вільним.

Аналіз теоретичних та експериментальних досліджень

У технічній літературі є велика кількість робіт, присвячених питанням отримання низьковуглецевих губчастих лігатур. Серед таких робіт насамперед слід виділити такі огляди [1-3]. Наведені в цих роботах відомості, в основному, стосуються оптимізації деяких технологічних параметрів процесу з метою отримання кінцевого продукту, що задовольняє різним якісним показникам, у тому числі за вмістом вуглецю. Отже, в основному представлені рішення приватних технологічних завдань, що корисно на початковому етапі розробки умов процесу твердофазного відновлення. Для комплексного вирішення поставленого завдання необхідно визначити фізико-хімічні умови, за допомогою яких можна регулювати вміст вуглецю в кінцевому продукті твердофазного відновлення шихти.

Аналіз твердофазного відновлення хромовмісної шихти проведено з урахуванням таких факторів: температура, час, склад газової фази, відносини C/O, Cr/Fe та Fe/Ni. Виконаний шестифакторний експеримент, при математичному плануванні використовували напіврепліку повного факторного експерименту. В якості функції відгуку використано вміст вуглецю в кінцевому продукті.

Статистична обробка результатів дозволила отримати лінійне рівняння регресії для карбідного вуглецю, яке було перевірено на адекватність з використанням критерію Фішера

$$\%C = 4,701 + 1,430 \cdot X_1 + 1,54 \cdot X_2 - 1,479 \cdot X_3 - 0,547 \cdot X_4 - 0,582 \cdot X_5 - 0,008 \cdot X_6, \quad (1)$$

де X_1 - час ізотермічної видержки; X_2 - температура, K; X_3 - Cr/Fe; X_4 - Fe/Ni; X_5 - O/C; X_6 - водень у системі.

Аналіз одержаних результатів свідчить про можливість оптимізувати умови відновлення, які забезпечать одержання губчатого продукту з низьким вмістом вуглецю. Водночас слід зазначити, що у цих дослідах залишається значна кількість вільного вуглецю, який не бере участі в реакціях. Вирішити це питання можна, наприклад, введенням у шихту додаткової кількості оксидів.

Аналіз отриманого рівняння дозволяє зробити деякі висновки:

1. Вибір умов відновлення складної шихти, що дає можливість отримати багатокomпонентну лігатуру з низьким вмістом вуглецю.

2. Найбільше на підвищення вуглецю впливають зростання температури процесу і час відновлення.

3. Зниження вмісту вуглецю в лігатурі досягається за рахунок зменшення відношення Cr/Fe та збільшення Fe/Ni та O/C.

4. Введення в систему водню при O/C = const слабо впливає на вуглець у лігатурі.

Рівняння регресії для загального вуглецю має вигляд

$$\%C = 16,025 - 0,165 \cdot X_1 - 2,645 \cdot X_2 - 0,945 \cdot X_3 + 1,037 \cdot X_4 + 0,735 \cdot X_5 + 0,228 \cdot X_6. (2)$$

Порівняльний аналіз отриманих рівнянь (1) та (2) показує, що практично усі обрані фактори якісно та кількісно по-різному впливають на вільний та карбідний вуглець у лігатурі. Так, наприклад, підвищення температури призводить до зниження загального вуглецю і при цьому зростає карбідний вуглець.

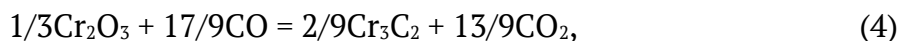
Процес вуглецевотермічного та комплексного відновлення оксидів хрому проходить за кількома паралельними реакціями, серед яких слід виділити реакції відновлення та реакції карбідоутворення. У межах обраних умов пріоритетний розвиток може мати та чи інша реакція. Слід також враховувати високу спорідненість хрому до вуглецю, можливе утворення оксикарбідів, взаємодію продуктів приватних реакцій між собою, існування проміжних та метастабільних фаз, що змінює термодинамічну картину процесу.

Деякі умови появи таких фаз дозволяє визначити термодинамічний аналіз взаємодій у системах Cr-O-C та Cr-O-C-H. Подібний аналіз таких систем був виконаний авторами [2, 4, 5], проте багатоваріантність реакцій, що розвиваються при відновленні Cr₂O₃, викликає певні труднощі. Якщо реакції твердофазного відновлення хрому досить детально описані в літературі, то карбідоутворення більшою мірою носить гіпотетичний характер.

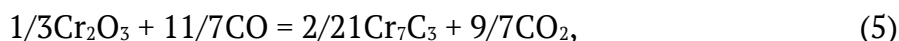
Дослідження проведено в діапазоні 1273-1773 К на основі сукупності реакцій газифікації твердого вуглецю його діоксидом та відновлення Cr_2O_3 монооксидом вуглецю:



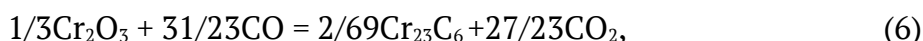
$$\lg K_3 = -20035/T + 20,569, \quad (3 \text{ a})$$



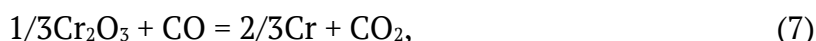
$$\lg K_4 = -301,96/T + 9,005, \quad (4 \text{ a})$$



$$\lg K_5 = -3232,9/T - 5,786, \quad (5 \text{ a})$$



$$\lg K_6 = -6152,5/T - 3,643, \quad (6 \text{ a})$$



$$\lg K_7 = -10716,3/T - 0,33. \quad (7 \text{ a})$$

Враховувалась також можливість взаємодії CO_2 з карбідами хрому, зокрема



$$\lg K_8 = -22270/T + 20,283. \quad (8 \text{ a})$$

Результати термодинамічних розрахунків, виконаних для тиску вуглецевих газів $P=1$ (або 0,1 МПа), графічно відображені на рисунку 1.

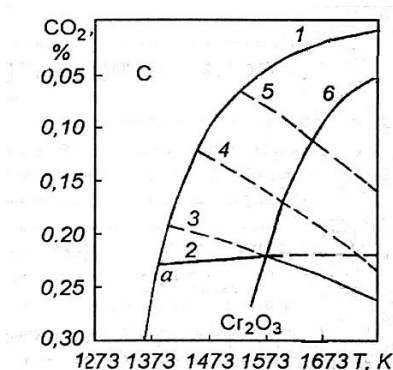
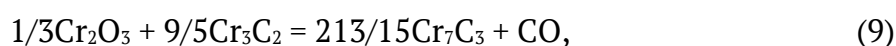


Рисунок 1 – Діаграма рівноваги у системі Cr-O-C, де лінії рівноваги реакцій 1-6 – реакції (3-8), відповідно

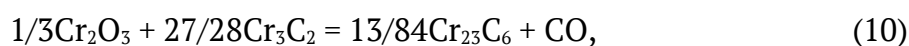
Використання діаграм рівноваги дозволяє отримати цінну інформацію про фазові зміни та температурні межі різних перетворень [2, 5, 6]. Однак це недостатньо для глибокого регулювання вмісту вуглецю продукту. За наявності у шихті надлишкового вуглецю буде витрачено весь Cr_2O_3 . Залишаться в

системі стабільно співіснувати $C_{\text{тв}}$, карбід Cr_3C_2 і газова фаза, для якої співвідношення CO_2 і CO у всьому діапазоні температур, що розглядаються, повинно відповідати рівновазі реакції (3) (лінія 1 на рис. 1). У разі строго стехіометричного співвідношення вихідних речовин по відношенню до реакції (4) у процесі відновлення витрачається і Cr_2O_3 , і $C_{\text{тв}}$. Система, що утворена твердими продуктами відновлення Cr_3C_2 і газами при фіксованому тиску останніх, має дві ступені свободи. Це дозволяє варіювати температурою та співвідношенням CO_2/CO в межах області, обмеженої лініями 1,2,6 на рис. 1, без порушення стабільності вищого карбіду хрому. Отже, аналіз системи Cr-O-C свідчить, що у зазначеної області температур стійкий карбід Cr_3C_2 . Про перевагу його утворення при відновленні Cr_2O_3 в умовах достатньої кількості вільного вуглецю в шихтовій суміші свідчить також зіставлення ΔG^0 для реакцій (4)-(7). Термодинамічна картина зазнає істотних коректив у разі дефіциту вуглецю в шихті. При фіксованих значеннях тиску і температури рівновага у системі встановлюється лише після зникнення $C_{\text{тв}}$. Але вищий карбід хрому Cr_3C_2 , як видно з рисунку 1, стабільно співіснує з надлишковим Cr_2O_3 та газами до $\sim 1570\text{ K}$ (за даними [4, 6] до 1540 або 1560 K).

Вище цієї температури термодинамічні переваги у присутності Cr_2O_3 переходять до проміжного карбіду Cr_7C_3 . Область його стійкості на рисунку 1 обмежена лініями 3 і 6. Він може рівноважно співіснувати лише з надлишковим оксидом хрому чи карбідом Cr_3C_2 . Істотно, що карбід набуває відновлювальної здатності по відношенню до Cr_2O_3 вище 1570 K з утворенням Cr_7C_3 , а вище 1741 K – з утворенням Cr_{23}C_6 :



$$\Delta G^0 = 264661 - 168,54 \cdot T, \quad (9 \text{ а})$$



$$\Delta G^0 = 283757 - 163,008 \cdot T. \quad (10 \text{ а})$$

За реакцією (10) поява метастабільного Cr_{23}C_6 принципове можливе вже за температури $\sim 1603\text{ K}$, але лише за умов досить високих концентрацій CO , що поставляється реакцією (3).

У такому випадку $C_{\text{тв}}$ розподіляється між процесами відновлення та карбідоутворення в енергетично найбільш вигідному співвідношенні (ΔG^0 , Дж/г-ат.С). Це співвідношення визначається термодинамічної перевагою витрачання вуглецю на утворення різних карбідів хрому в порівнянні з

витрачанням його на відновлення Cr_2O_3 : $\Delta G^0_{\text{карб}} < \Delta G^0_{\text{відн}}$. При дефіциті вуглецю в системі залишається невідновлений Cr_2O_3 , а також карбід.

Існування певних меж термодинамічної стійкості окремих твердих продуктів вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому (Cr_3C_2 і Cr_7C_3 в області температур, що розглядаються) не виключає принципової можливості утворення за ходом процесу інших продуктів, але в нестабільному стані. Причиною цього повинні бути успішний розвиток реакції (3) (досить високі концентрації CO в об'ємі шихти – рис. 1) та уповільнений розвиток (гальмування) реакцій карбідоутворення. Нижче 1570 K найімовірніше поява, поряд з Cr_3C_2 , проміжного карбіду Cr_7C_3 за умови уповільненого перебігу реакції $3/15\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO} = 7/5\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO}_2$.

Вище 1570 K поруч із термодинамічно стійким Cr_7C_3 можливе утворення, насамперед, нестабільного карбіду Cr_3C_2 , умовою накопичення якого є загальмованість реакції (8). Підйом температури спричиняє термодинамічні зрушення, що ускладнюють утворення Cr_3C_2 (рис. 1). При цьому, природно, зберігається необхідність уповільненого розвитку супутніх реакцій, згаданих раніше.

Як зазначалося, за умов підвищених температур стає можливим участь Cr_3C_2 у відновленні оксиду хрому. Реалізація цієї можливості найбільш ймовірна у разі витрачання вільного вуглецю шихти, що сприяє зневуглецюванню продукту відновлення. Термодинамічні передумови розвитку процесу таким шляхом і відновлення Cr_2O_3 за допомогою вільного вуглецю істотно коригується у присутності металевго заліза.

Аналіз системи Cr-Fe-O-C був виконаний авторами [7] для випадку утворення металевих розчинів, що містять 7 та 25% хрому. Утворення змішаних карбідів $(\text{Fe,Cr})_x\text{C}_y$ при цьому не враховувалось через відсутність необхідних термохімічних відомостей. Встановлені термодинамічні зрушення показали значне збільшення можливостей вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 під час введення у систему заліза. Подібний результат отримано нами стосовно процесів за участю $\text{C}_{\text{тв}}$ і Cr_3C_2 у широкому діапазоні співвідношень Cr/Fe у продукті відновлення.

Детальний термодинамічний аналіз системи Cr-Fe-O-C (не пов'язаний із процесом відновлення) здійснено авторами [8, 9] з урахуванням присутності як металевих розчинів, так і карбідних фаз різного складу. У цілому результати

аналізу свідчать, що у присутності заліза карбід Cr_3C_2 нестійкий. З металевою фазою стабільно співіснують змішані карбіди $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ та $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$. Перший утворюється при малих вмістах хрому у системі; останній – за підвищених концентрацій його. Найбільш широка сфера існування карбіду $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$. Характер фазових перетворень, що протікають у процесі теплової обробки суміші Cr_3C_2 із залізом експериментально вивчений у роботах [10, 11].

Наведені результати термодинамічного аналізу свідчать про можливість зниження рівня вуглецю в залізохромистій лігатурі за допомогою залучення у процес відновлення карбідної фази, а також введенням у систему металевого заліза, яке розчиняє в собі хром. Однак, можливості такого механізму обмежені температурою. Слід також враховувати кінетичні закономірності карбідотермічного відновлення та впливу на цей процес $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Отримані експериментальні дані [12] свідчать, що характер впливу добавок $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 вільним вуглецем і карбідом Cr_3C_2 прямо протилежний. Значне прискорення процесу в останньому випадку вказує на додаткові можливості твердого продукту як за рахунок розведення його залізом, так і шляхом посиленого залучення карбідної фази відновлення оксиду хрому.

Введення $\text{Fe}_{\text{мет}}$ у шихту суттєво змінює кінетичну картину процесу. Насамперед, звертає на себе увагу той факт, що присутність $\text{Fe}_{\text{мет}}$ забезпечує відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 вже при температурі 1473 К (рис. 2).

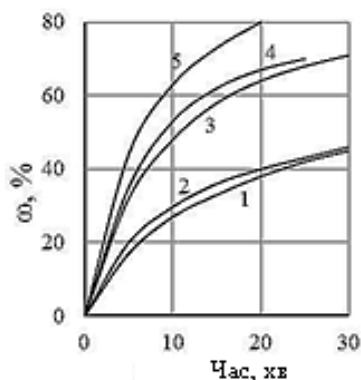


Рисунок 2 – Кінетика відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 без добавок (2, 4) та у присутності металевого заліза (1, 3, 5) при атомному співвідношенні $\text{Fe/Cr}=1$:
1 – 1473K; 2,3 – 1573K; 4,5 – 1673K

Підйом до 1573 K, природно, форсував процес, а введення заліза збільшувало швидкість $\sim 1,3$ раз. Ступінь відновлення зразка, що досягається за 0,5 години, склала 70%. Подібні зрушення у присутності заліза мали місце і за 1673 K, а ступінь відновлення протягом 20 хв досягала 80%. Такий глибокий розвиток процесу при 1573 і 1673 K свідчить про появу твердого продукту на базі нижчого карбіду хрому Cr_{23}C_6 .

Цей висновок знаходить підтвердження у результатах досліджень [10, 11], які дозволяють деталізувати сутність змін, що відбуваються. Автори із застосуванням різноманітних методів фізико-хімічного аналізу досліджували фазові перетворення, що відбуваються при тепловій обробці пресованої суміші Cr_3C_2 та заліза у вакуумі. Встановлено, що взаємодія твердих реагентів починається з односторонньої дифузії атомів хрому і переважно вуглецю в металеве залізо. Карбід збіднюється вуглецем, а структура його розпушується. Відбувається перерозподіл атомів вуглецю у карбіді, орторомбічна структура Cr_3C_2 перебудовується на гексагональну Cr_7C_3 . Гексагональний карбід хрому, що утворився, здатний розчинити в собі до 60% заліза, перетворюючись таким чином на спільний хромозалістий карбід $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$. У свою чергу міграція C і Cr з кристалічної решітки вихідного Cr_3C_2 і розчиненням (заміщенням) їх у металевому залізі, може призводити до утворення складних карбідів на основі $\text{Fe}_{\text{мет}}$. На думку авторів [10, 11] при подальшому розвитку процесу можливе утворення спільних карбідів типу $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. Присутність цього карбіду було встановлено при 1373 K. З урахуванням викладеного ймовірнісний механізм впливу $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетику вуглецевотермічного відновлення Cr_2O_3 є наступним. Як відомо, вищий карбід хрому дуже обмежено замінює атоми хрому атомами заліза. Дифузійний перехід атомів в металеве залізо утруднений, так як останній вже сильно науглецьований внаслідок перебігу реакцій (11) та (12):



Міграція атомів Cr з карбіду до $\text{Fe}_{\text{мет}}$ без супроводу (або дифузії, що випереджає) вуглецю розвиватися не може. Тому в присутності вільного вуглецю, що обмежує перебіг реакції (8) особливо в області не дуже високих температур, утворення твердих розчинів Fe-Cr-C і спільних карбідів $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ сильно утруднено. Вплив добавок заліза на шихту обмежується в основному тими напрямками, які були розглянуті вище.

Витрата $C_{\text{ТВ}}$ і вступ Cr_3C_2 у процес відновлення Cr_2O_3 кардинально змінює ситуацію. Завдяки розвитку реакції (8), на поверхні карбіду виникає дефіцит вуглецю і відбувається фазове перетворення $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$. У відсутності вільного вуглецю перебіг реакцій (11) і (12) утруднюється і навіть не виключена можливість перебігу їх у зворотному напрямку. Отже, відкриваються шляхи для зустрічної дифузії атомів Cr і Fe з утворенням залізохромистого карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ і розчинів Fe-Cr-C. Менш імовірно в умовах перебігу реакції (3) поява карбіду $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$. На користь такого твердження свідчить значно більша міцність Cr_3C_2 проти Fe_3C – зменшення вільної енергії при утворенні останнього багаторазово поступається аналогічної величині для вищого карбіду хрому. Поява в кристалічній решітці Fe_3C до 20% Cr не може, мабуть, змінити зазначене співвідношення ΔG^0 на протилежне. У той самий час у ході подальшого розвитку процесу стає принципово можливі появи змішаного карбіду $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ [10,11].

Утворення розчинів Fe-Cr-C і змішаних карбідів викликає значні термодинамічні зрушення в системі. Зокрема, зниження активності хрому, зумовлене розчиненням їх у залізі, і зростання рівноважних концентрацій CO_2 створюють сприятливі передумови у розвиток реакції (7) [6-8]. Однак не ця ланка визначає швидкість процесу, що спостерігається. Виконані в цій роботі дослідження дозволяють стверджувати, що визначальна роль належить в основному реакції (3). Про це свідчить зростання швидкості відновлення Cr_2O_3 при подрібненні вуглецю, збільшенні його вмісту в шихті та у разі заміни графіту високореакційним деревним вугіллям або піролігніном. Але у присутності $\text{Fe}_{\text{мет}}$ переважає вплив негативних факторів на швидкість газифікації $C_{\text{ТВ}}$ та розвиток процесу в цілому.

Вступ Cr_3C_2 у відновлення Cr_2O_3 змінює характер впливу $\text{Fe}_{\text{мет}}$ на кінетику процесу. Перекристалізація Cr_3C_2 у Cr_7C_3 відкриває можливість утворення змішаного карбіду $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$. Останній можна розглядати як практично ідеальний розчин хрому і заліза в решітці заміщення спільного карбіду [14]. Утворення такого розчину сприяє розвитку реакцій (5) і (8) внаслідок зменшення активності карбідної фази, що з'являється. Тому прискорюється реакція (9), що описує відновлення Cr_2O_3 у цілому, але із заміною Cr_7C_3 на $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$.

Особливості впливу $Fe_{мет}$ на кінетику відновлення Cr_2O_3 вуглецем і зміни механізму цього впливу наочно ілюструється рисунком 3.

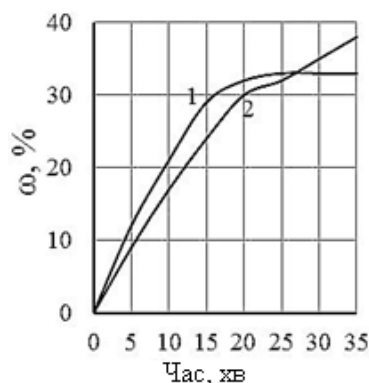


Рисунок 3 – Кінетика відновлення Cr_2O_3 графітом при 1573 К при атомному співвідношенні $Fe/Cr=1$ та $C/O=0,5$: 1 – без $Fe_{мет}$; 2 – з добавкою $Fe_{мет}$

У разі великого дефіциту $C_{тв}$ чітко проявляється перехід від ефекту гальмування до інтенсифікації процесу. Підйом температури до 1673 К полегшує перекристалізацію Cr_3C_2 з утворенням змішаного карбиду (рис. 4).

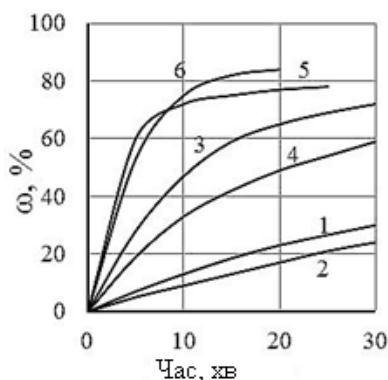


Рисунок 4 – Кінетика відновлення Cr_2O_3 графітом без добавок (1,3,5) та у присутності металевого заліза (2,4,6) при атомному співвідношенні $Fe/Cr=1$ та $C/O=1$; 1,2 – 1473 К; 3,4 – 1573 К; 5,6 – 1673 К

Більш того, як зазначалося раніше, глибина розвитку процесу рівня, що відповідає переходу $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$, і свідчить про появу залізохромистої карбідної фази на основі $Cr_{23}C_6$. Дифузійне перенесення атомів металу не носить, звичайно, односторонній характер. Тому за рахунок дифузії хрому в металеве залізо утворюється розчин $Fe-Cr-C$. У разі відновлення Cr_2O_3 Cr_3C_2 , що попередньо отриманий, розвиваються подібні процеси.

Отже, результати виконаних досліджень свідчать про принципову можливість досить швидко здійснювати повне відновлення Cr_2O_3 в присутності заліза, наприклад, при 1673 К. Отриманий у цих умовах металізований продукт значною мірою піддається зневуглецьовуванню. Розрахунки показують, що при співвідношенні Cr_2O_3 і $\text{C}_{\text{тв}}$ у шихті та атомному відношенні $\text{Cr}/\text{Fe} \approx 1$ вміст вуглецю в кінцевому продукті становить $\sim 4,5\%$. Шихтова суміш принципово дозволяє знизити концентрацію вуглецю до $\sim 2,8\%$.

Дуже суттєво, що заміна $\text{Fe}_{\text{мет}}$ оксидами заліза не знижує швидкісні характеристики процесу. Про це свідчать результати спільного відновлення заліза та хрому із суміші магнетитового та хромітого концентратів при 1673 К. Слід зазначити, що заміна Cr_2O_3 на природний матеріал супроводжується істотним зниженням швидкості відновлення.

Висновки

Виконано термодинамічний та кінетичний аналіз участі карбідів у процесі відновлення оксиду хрому. Визначено умови можливого утворення метастабільних фаз у системі $\text{Cr}-\text{C}-\text{O}$. Досліджено вплив введеного в шихту металевого заліза на кінетику процесу твердофазного відновлення Cr_2O_3 . Отримано рівняння регресії, що описує вплив деяких параметрів вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому на вміст вуглецю в цільовому продукті.

ЛІТЕРАТУРА

1. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавленные лигатуры из рудного и техногенного сырья (термодинамика, фазовые и структурные превращения, технология получения и использования, повышение степени утилизации, экономика). Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. 306с. ISBN978-966-599-434-3
2. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. К.: Техніка, 1992. 128 с.
3. Гришин А.М., Иващенко В.П., Щеглова И.С., Дзююра Р.С. Термодинамические закономерности получения губчатых лигатур с низким содержанием углерода. ЭлектроМеталлургия. 2018. №9. С.16-23.
4. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$. Известие вузов, Черная металлургия. 1986. №10. С.1-3.
5. Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. О механизме твердофазного восстановления Cr_2O_3 углеродом. Теория и практика металлургии. 1998. №2. С.17-20.
6. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 228с.
7. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$. Известия вузов, Черная металлургия. 1987. №4. С.1-4.
8. Термодинамический анализ системы железо-хром-углерод / Б.И. Леонович, В.Е. Серебряков, Н.Р. Фраго и др. Известия вузов, Черная металлургия. 1989. №1. С.4-10.

9. Термическая устойчивость фаз в сплавах железо-хром-углерод / Б.И. Леонович, О.И. Кочурина, Г.Г. Михайлов и др. Известия вузов, Черная металлургия. 1991. №3. С.4-7.
10. Растворение карбида Cr_3C_2 в железной матрице/ Власюк Р.З., Деймович В.Б., Мамонова И.А. и др. Порошковая металлургия. 1981. №10. С.26-30.
11. Власюк Р.З., Грипачевский А.Н., Родомыслевский И.Д. Изменение химического и фазового состава частицы Cr_3C_2 , находящейся в контакте с железной матрицей при спекании. Порошковая металлургия. 1984. №8. С.28-33.
12. Гришин О.М., Надточий А.А. Вплив добавок заліза на кінетику відновлення оксиду хрому вуглецем і карбідами. Вчені записки ТНУ ім. В.І.Вернадського. Серія Технічні науки. 2019. Т. 30(69). № 6. Ч.2. С.24-29. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/05>.
13. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784с.
14. Гордиенко С.П., Маслюк В.А. Компьютерное моделирование фазовых превращений Cr_3C_2 в контакте с железом при нагреве. Порошковая металлургия. 1996. №42. С.69-73.

REFERENCES

1. Grigor'ev S.M., Petrishchev A.S., Kovalev A.M. Gubchatye i plavlenye ligatury iz rudnogo i tekhnogenogo syr'ya (termodinamika, fazovye i strukturnye prevrashcheniya, tekhnologiya polucheniya i ispol'zovaniya, povyshenie stepeni utilizatsii, ekonomika). Zaporozh'e: Zaporozhskij nacional'nyj universitet, 2013. 306s. ISBN978-966-599-434-3
2. Ostrik P.N., Gasik M.M., Pirog V.D. Metallurgiya gubchatykh i poroshkovykh ligatur. K.: Tekhnika, 1992. 128 s.
3. Grishin A.M., Ivashchenko V.P., Shcheglova I.S., Dzyuzyura R.S. Termodinamicheskie zakonomernosti polucheniya gubchatykh ligatur s nizkim soderzhaniem ugleroda. ElektroMetallurgiya. 2018. №9. S.16-23.
4. Popov A.A., Ostrik P.N., Gasik M.M. Termodinamika vosstanovleniya i karbidoobrazovaniya v sisteme Cr-O-S. Izvestie vuzov, Chernaya metallurgiya. 1986. №10. S.1-3.
5. Simonov V.K., Zolotareva V.V., Vlasenko V.N. O mekhanizme tverdogaznogo vosstanovleniya Cr_2O_3 uglеродом. Teoriya i praktika metallurgii. 1998. №2. S.17-20.
6. Kazachkov E.A. Raschety po teorii metallurgicheskikh processov. M.: Metallurgiya, 1988. 228s.
7. Popov A.A., Ostrik P.N., Gasik M.M. Termodinamika vosstanovleniya i karbidoobrazovaniya v sisteme Fe-Cr-O-S. Izvestiya vuzov, Chernaya metallurgiya. 1987. №4. S.1-4.
8. Termodinamicheskij analiz sistemy zhelezo-hrom-uglerod / B.I. Leonovich, V.E. Serebryakov, N.R. Frago i dr. Izvestiya vuzov, Chernaya metallurgiya. 1989. №1. S.4-10.
9. Termicheskaya ustojchivost' faz v splavah zhelezo-hrom-uglerod / B.I. Leonovich, O.I. Kochurina, G.G. Mihajlov i dr. Izvestiya vuzov, Chernaya metallurgiya. 1991. №3. S.4-7.
10. Rastvorenie karbida Cr_3C_2 v zheleznoj matrice/ Vlasjuk R.Z., Dejmovich V.B., Mamonova I.A. i dr. Poroshkovaya metallurgiya. 1981. №10. S.26-30.
11. Vlasjuk R.Z., Gripachevskij A.N., Rodomysel'skij I.D. Izmenenie himicheskogo i fazovogo sostava chasticy Cr_3C_2 , nahodyashchejsya v kontakte s zheleznoj matricej pri spekanii. Poroshkovaya metallurgiya. 1984. №8. S.28-33.
12. Grishin O.M., Nadtochij A.A. Vpliv dobavok zaliza na kinetiku vidnovlennya oksidu hromu vugleцем і карбідами. Vcheni zapiski TNU im. V.I.Vernads'kogo. Seriya Tekhnichni nauki. 2019. T. 30(69). № 6. CH.2. S.24-29. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/05>.
13. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov. M.: Metallurgiya, 1988. 784s.
14. Gordienko S.P., Maslyuk V.A. Komp'yuternoe modelirovanie fazovykh prevrashchenij Cr_3C_2 v kontakte s zhelezom pri nagreve. Poroshkovaya metallurgiya. 1996. №42. S.69-73.

Received 04.02.2022.

Accepted 19.02.2022.

PHYSICO-CHEMICAL PREREQUISITES FOR DECARBURIZATION OF CARBON-THERMAL REDUCTION PRODUCTS Cr_2O_3

The development of physicochemical bases for solid-phase reduction of ore and man-made materials makes it possible to obtain spongy ligatures with specified properties. The use of such materials in metallurgy can significantly save mineral and energy resources. The thermodynamic analysis of the process of carbon-thermal reduction of chromium-containing raw materials to determine the conditions for obtaining an alloy with low carbon content.

A six-factor mathematical planning experiment was performed using a half-replica of a complete factorial experiment. The analysis of solid-phase reduction of chromium-containing charge was carried out taking into account the following factors: temperature, time, gas phase composition, C/O, Cr/Fe and Fe/Ni ratios. A regression equation is obtained, which makes it possible to quantify the optimal value of each factor.

By phase analysis of the Cr-O-C and Cr-Fe-O-C systems, the conditions that ensure the reduction of carbon in the final product are determined. The conditions for the appearance of metastable carbides are considered. Thermodynamic parameters that ensure the stability of solid phases are determined. Thermodynamic analysis with the participation of carbides in the process of solid-phase reduction was performed. Features of the carbido-thermal reduction mechanism are considered.

The introduction of metallic iron into the charge creates the preconditions for the reduction of carbon, as well as intensifies the process of solid-phase reduction. The results of the performed researches testify to the fundamental possibility of complete reduction of Cr_2O_3 in the presence of iron rather quickly. The metallized product obtained under these conditions is largely susceptible to decarburization. Calculations show that at a ratio of Cr_2O_3 and carbon in the charge and an atomic ratio of Cr/Fe ≈ 1 , the carbon content in the final product is $\sim 4.5\%$. The charge mixture in principle allows to reduce the carbon concentration to $\sim 2.8\%$. Replacing iron with iron oxides does not reduce the speed characteristics of the process. It should be noted that the replacement of Cr_2O_3 by natural material is accompanied by a significant reduction in the rate of recovery. The influence of some parameters on the speed characteristics of carbido-thermal reduction of chromium-containing materials is analyzed.

Keywords: chromium oxide, ligature, solid-phase reduction, carbide, factor analysis.

Гришин Олександр Михайлович – доцент, к.т.н., доцент кафедри теоретичних основ металургійних процесів, Український державний університет науки і технологій.

Надточій Анжела Анатоліївна – доцент, к.т.н., доцент кафедри теоретичних основ металургійних процесів, Український державний університет науки і технологій.

Петренко Віталій Олександрович – професор, д.т.н., професор кафедри інтелектуальної власності та управління проектами, Український державний університет науки і технологій.

Киричок Владислав Сергійович – аспірант кафедри теоретичних основ металургійних процесів, Український державний університет науки і технологій.

Grishin Alexander – PhD, Associate Professor, Department of Theoretical Foundations of Metallurgical Processes, Ukrainian State University of Science and Technology.

Nadtochij Angela – PhD, Associate Professor, Department of Theoretical Foundations of Metallurgical Processes, Ukrainian State University of Science and Technology.

Petrenko Valery – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Intellectual Property and Project Management, Ukrainian State University of Science and Technology.

Kyrychok Vladislav – PhD Student, Department of Theoretical Foundations of Metallurgical Processes, Ukrainian State University of Science and Technology.