

DOI: 10.34185/1991-7848.itmm.2022.01.004

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВИХ ГУБЧАТИХ ЛІГАТУР

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

*Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна*

**Вступ.** Переробка мінеральної сировини та техногенних відходів за допомогою твердофазного відновлення дозволяє збільшити вилучення легуючих елементів, регулювати властивості кінцевого продукту та тим самим значно скоротити матеріальні та енергетичні витрати. Метою даного дослідження є аналіз фізико-хімічних закономірностей процесу відновлення залізохромистої шихти, що забезпечують зниження вмісту вуглецю у твердому продукті.

**Основний матеріал.** У технічній літературі досить детально проаналізовано різноманітні технологічні аспекти отримання різних губчастих лігатур (напр. [1]). Для комплексного вирішення поставленого завдання необхідно визначити фізико-хімічні умови, за допомогою яких можна регулювати вміст вуглецю в кінцевому продукті твердофазного відновлення шихти. У зв'язку з цим є перспективними два напрямки пошуку розв'язання задачі: оптимізація параметрів вуглецевотермічного відновлення складної шихти за допомогою факторного аналізу, а також оцінка термодинамічних і кінетичних аспектів процесу залучення карбідної фази у відновлення. Виконані нами дослідження дозволяють вибрати оптимальні умови, які забезпечать суттєве зниження вуглецю в кінцевому продукті, використовуючи отримане рівняння регресії. Однак ці напрямки обмежені температурними рамками твердофазного відновлення, що не дає змоги знизити вуглець менш 2,5%.

Водночас залучення карбідів у процес відновлення є ефективним способом зниження вуглецю. Аналіз діаграми Cr-O-C дозволяє визначити термодинамічні параметри участі карбідів у процесі відновлення, області сталого існування різних фаз, температурні межі. Слід також враховувати кінетичні особливості участі карбідів у процесах відновлення та впливу  $Fe_{мет}$ . Отримані експериментальні дані [2] свідчать про те, що характер впливу

добавок  $Fe_{мет}$  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  $Fe_{мет}$  у шихту суттєво змінює кінетичну картину процесу. Перш за все, привертає увагу той факт, що присутність  $Fe_{мет}$  забезпечує відновлення  $Cr_2O_3$  карбідом  $Cr_3C_2$  вже при температурі 1473 К (рис. 1).

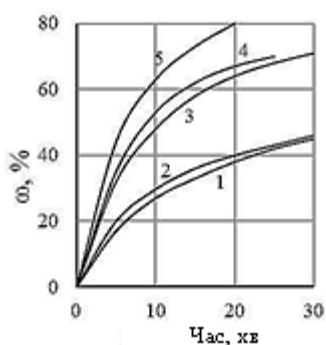


Рисунок 1 – Кінетика відновлення  $Cr_2O_3$  карбідом  $Cr_3C_2$  без добавок (2,4) та у присутності металевого заліза (1, 3, 5) при атомному співвідношенні  $Fe/Cr=1:1$  – 1473К; 2,3 - 1573К; 4,5 – 1673К

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

Особливості впливу  $Fe_{мет}$  на кінетику відновлення  $Cr_2O_3$  вуглецем і зміни механізму цього впливу наочно ілюструється рисунком 2.

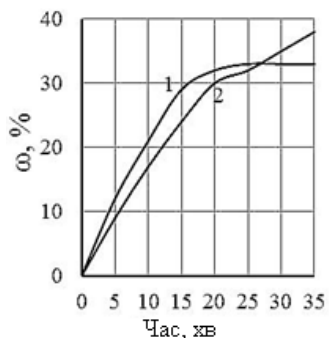


Рисунок 2 – Кінетика відновлення  $Cr_2O_3$  графітом при 1573 К при атомному співвідношенні  $Fe/Cr=1$  та  $C/O=0,5$ : 1 – без  $Fe_{мет}$ ; 2 – з добавкою  $Fe_{мет}$

Введення у систему заліза знижує активність хрому за допомогою його розчинення у залізі, що у кінцевому результаті знижує вуглець у системі. Отримані термодинамічні дані однозначно свідчать про значне зниження вуглецю за рахунок введення у відновлення карбідів.

З урахуванням викладеного проаналізовано ймовірнісний механізм впливу  $Fe_{мет}$  на кінетику вуглецевотермічного відновлення  $Cr_2O_3$ . Вступ  $Cr_3C_2$  у відновлення  $Cr_2O_3$  змінює характер впливу  $Fe_{мет}$  на кінетику процесу. Перекристалізація  $Cr_3C_2$  у  $Cr_7C_3$  відкриває можливість утворення змішаного карбиду  $(Cr,Fe)_7C_3$ . Останній можна розглядати як практично ідеальний розчин хрому і заліза в решітці заміщення спільного карбиду [5]. Утворення такого розчину сприяє розвитку реакцій



внаслідок зменшення активності карбідної фази, що з'являється. Тому прискорюється реакція  $1/3Cr_2O_3 + 9/5Cr_3C_2 = 213/15Cr_7C_3 + CO$ , що описує відновлення  $Cr_2O_3$  в цілому, але із заміною  $Cr_7C_3$  на  $(Cr,Fe)_7C_3$ .

**Висновок.** Найбільш ефективним методом зниження вуглецю може бути доробка продукту твердофазного відновлення за допомогою окисного рафінування [2] або шляхом використання отриманого продукту як твердий відновник [3]. Отже, технологічно процес складається з двох етапів: отримання вуглецевого напівпродукту та подальша його доробка.

### Література

1. Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. Губчатые и плавные 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. Симонов В.К., Гришин А.М. Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах. ЭлектроМеталлургия. 2016. №8. С.16-20.
3. Гришин А.М., Иващенко В.П., Щеглова И.С., Дзюзюра Р.С. Термодинамические закономерности получения губчатых лигатур с низким содержанием углерода. ЭлектроМеталлургия. 2018. №9. С.16-23.
4. Гришин О.М., Надточій 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>

5. 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.

## PHYSICO-CHEMICAL BASIS FOR OBTAINING LOW-CARBON SPONGE ALLOYS

Grishin Oleksandr, Nadtochij Anzhela, Petrenko Vitaliy, Kyrychok Vladyslav

**Abstract.** The alloying materials obtained by the technology of solid-phase reduction have higher physical and chemical parameters in comparison with traditional ferroalloys. A thermodynamic analysis of the Cr-O-C system in the temperature range of 1273-1673K was carried out, which makes it possible to clarify the possible ways of developing carbothermic reduction of  $Cr_2O_3$  with the formation of stable and unstable solid products at various C/O ratios in the charge. The thermodynamic and structural shifts caused by the presence of iron in the reacting system are analyzed. The available possibilities for reducing the carbon concentration in solid reduction products are considered. A regression equation was obtained using the factor analysis method, which determines the influence of various parameters on the carbon content in the product.

The kinetics of reduction of  $Cr_2O_3$  in the presence of iron has been experimentally studied. The features of the effect of iron introduced into the charge mixture in the metallic form and in the form of oxide on the development of the process at different temperatures and at individual stages of  $Cr_2O_3$  reduction are revealed. Ideas about the mechanism of the influence of Fe on the rate regularities and the depth of chromium reduction from the oxide phase are developed.

**Keywords:** solid-phase reduction, spongy alloying materials, regression equation, iron, kinetics.

### References

1. Grigor'ev S.M., Petrishchev A.S., Kovalev A.M. Gubchatye i plavlenye ligatury iz rudnogo i tekhnogennogo syr'ya (termodinamika, fazovye i strukturnye prevrashcheniya, tekhnologiya polucheniya i ispol'zovaniya, povyshenie stepeni utilizacii, ekonomika). Zaporozh'e: Zaporozhskij nacional'nyj universitet, 2013. 306s.ISBN978-966-599-434-3

2. Simonov V.K., Grishin A.M. Termodinamicheskie predposylki okislitel'nogo obezuglerozhivaniya karbidov hroma v tverdyh fazah. ElektroMetallurgiya. 2016. №8. S.16-20.
3. Grishin A.M., Ivashchenko V.P., Shcheglova I.S., Dzyuzyura R.S. Termodinamicheskie zakonomernosti polucheniya gubchatykh ligatur s nizkim sodержaniem ugleroda. ElektroMetallurgiya. 2018. №9. S.16-23.
4. Grishin O.M., Nadtochij A.A. Vpliv dobavok zaliza na kinetiku vidnovlennya oksidu hromu vuglecom i karbidami. 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>.
5. Gordienko S.P., Maslyuk V.A. Komp'yuternoe modelirovanie fazovykh prevrashchenij  $Cr_5C_2$  v kontakte s zhelezom pri nagreve. Poroshkovaya metallurgiya. 1996. №42. S.69-73.