

## Выводы

Рассмотрение методов исследования ОУМ на шлакоустойчивость показывает необходимость комплексного подхода к данной проблеме, а именно сочетание статических и динамических методов с исследованиями термонапряженного состояния, минералогического изменения и др.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.Н. На чем варится сталь / А.Н.Смирнов // *Металл.*- 2008.- № 3 (99).- С. 26-33.
2. Lee W.E. Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories / Lee W.E., Zhang S. // *International Materials Reviews.*- 1999.- Vol. 44.- № 3.- P. 77-104.
3. Зуев А.Л. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции / А.Л. Зуев, К.Г. Костарев // *Успехи физических наук.*- 2008.- Т.178.- №10.- С. 1065-1085.

Поступила в редакцию 04.06.2010

Рецензент д-р техн. наук, проф. А.А. Троянский

© Смирнов А.Н., Епишев М.В., 2010

УДК 669.15–198

А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус

## АНАЛИЗ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cr-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Проведены соответствующие расчеты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления, который свидетельствует о большой вероятности параллельного протекания реакций карбидообразования. Такая же тенденция наблюдается при восстановлении хрома из оксидов монооксидом углерода, что подтверждает про ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этих системах. Полученные результаты являются достаточно весомой теоретической основой для разработки методов утилизации хромсодержащего металлооксидного сырья при изготовлении марок стали, где нет жестких ограничений по углероду.

Ключевые слова: термодинамическое равновесие, хром, кислород, углерод

### Введение

Углубление исследований технологических параметров углеродотермического восстановления хромсодержащего оксидного сырья

направлено на повышение степени сквозного использования легирующего элемента и снижение объемов безвозвратных потерь как при производстве так и при использовании при выплавке сталей нового легирующего материала.

Для этого выполнены соответствующие расчеты, и анализ термодинамического равновесия в системе Cr-O-C применительно к технологии металлизации хромсодержащего оксидного сырья.

Хром обеспечивает комплекс необходимых характеристик и применяется для легирования большого количества выплавляемых специальных и быстрорежущих сталей [1].

Метод восстановления оксидов углеродом является наиболее эффективным и экономичным в том случае, если нет ограничений по содержанию углерода в металле или созданы условия по предотвращению его науглероживания [2].

Для прогнозирования свойств целевого продукта практический интерес представляет анализ условий образования карбидов и их участия в реакциях восстановления оксидов хрома в системе Cr-O-C. Термодинамические расчеты показывают, что при получении тугоплавких металлов процесс карбидообразования неизбежно сопутствует восстановлению оксидов хрома углеродом, в результате чего образуется не чистый, а карбидизированный продукт [3].

Известно, что хром, как и другие тугоплавкие элементы, такие как молибден, вольфрам и ванадий склонен в процессе восстановления к интенсивному карбидообразованию [4-8]. Поэтому, при разработке технологий металлизации рудных концентратов хрома и хромсодержащих техногенных отходов эти факторы необходимо учитывать.

### **Цель работы**

Целью работы было разработка технологий получения губчатого феррохрома и утилизации хрома из техногенных отходов производства металлопродукции специальных сталей, а задачи настоящих исследований заключались в анализе термодинамического равновесия построения диаграммы состояния в системе Cr-O-C и разработки схемы восстановления ведущего элемента.

### **Основная часть**

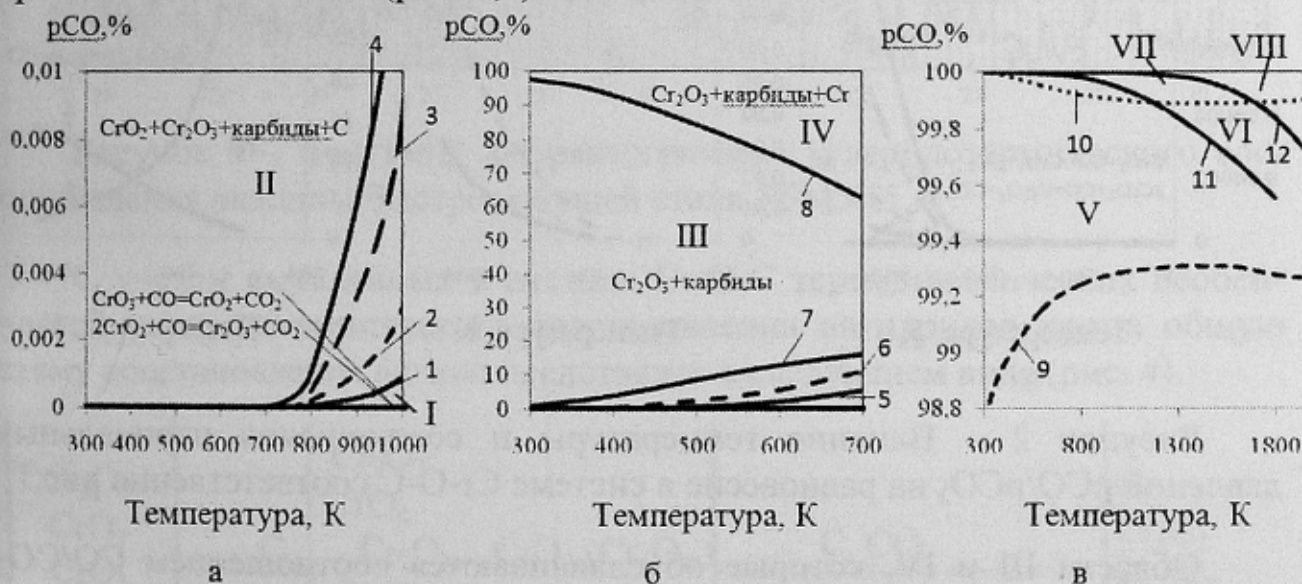
Для достижения поставленной цели была разработана общая программа расчетов  $\Delta G$ ,  $I_g$ ,  $K_p$  и  $T_p$ . Для повышения точности расчетов использован метод Симпсона с учетом влияния изменения теплоемкости  $C_p$  материала с изменением температуры и влияние полиморфных преобразований исследуемых веществ на указанные выше термодинамические величины [6]. Справочные данные термодинамических величин ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ) использованы из источников [9-14].



Исходя из того, что оксиды хрома  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}$  из рассмотренных выше источников разлагаются с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при достаточно низких температурах, внимание было сконцентрировано на исследовании термодинамического равновесия соответствующих реакций в системе  $\text{Cr-O-C}$  с участием оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Результатом исследований являются диаграммы термодинамического равновесия в системе  $\text{Cr-O-C}$  (рис. 1), из которой возможно четко выделить несколько областей существования конденсированных фаз, которые отображают положение системы в координатах парциальное давление – температура ( $P_{\text{CO}}$  – Температура). Температурный интервал на диаграммах с участием  $\text{CrO}_3$  и  $\text{CrO}_2$  ограничен температурами их разложения с образованием более стойкого оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [9]. Из диаграмм следует, что все превращения в системе протекают через образование фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}$  в результате следующих реакций:

В области I прослеживается возможность протекания реакций понижения оксидов хрома  $\text{CrO}_3$  и  $\text{CrO}_2$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Область II является результирующей реакций 1-4 и указывает на высокую термодинамическую вероятность восстановления  $\text{CrO}_3$  до низших оксидов, карбидов хрома и хрома металлического (рис. 1,а).



- |   |   |
|---|---|
| 1 - $1/3\text{CrO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{Cr} + \text{CO}_2$ ;                                  | 2 - $23/81\text{CrO}_3 + \text{CO} = 1/81\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 75/81\text{CO}_2$ ;       |
| 3 - $7/27\text{CrO}_3 + \text{CO} = 1/27\text{Cr}_7\text{C}_3 + 24/27\text{CO}_2$ ;               | 4 - $3/13\text{CrO}_3 + \text{CO} = 1/13\text{Cr}_3\text{C}_2 + 11/13\text{CO}_2$ ;           |
| 5 - $3/10\text{CrO}_2 + \text{CO} = 1/10\text{Cr}_3\text{C}_2 + 8/10\text{CO}_2$ ;                | 6 - $7/20\text{CrO}_2 + \text{CO} = 1/20\text{Cr}_7\text{C}_3 + 17/20\text{CO}_2$ ;           |
| 7 - $23/58\text{CrO}_2 + \text{CO} = 1/58\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 52/58\text{CO}_2$ ;           | 8 - $1/2\text{CrO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{Cr} + \text{CO}_2$ ;                              |
| 9 - $3/17\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/17\text{Cr}_3\text{C}_2 + 13/17\text{CO}_2$ ;      | 10 - $7/33\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/33\text{Cr}_7\text{C}_3 + 27/33\text{CO}_2$ ; |
| 11 - $23/93\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/93\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 81/93\text{CO}_2$ ; | 12 - $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/3\text{Cr} + \text{CO}_2$ .                    |

Рисунок 1 – Диаграмма термодинамического равновесия в системе  $\text{Cr-O-C}$ .

С повышением давления  $\text{CO}$  в системе, практическое значение приобретают области III и IV (рис. 1,б), в пределах которых имеют большую вероятность реакции восстановления оксида хрома  $\text{CrO}_2$  до карбидов хрома

$\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (область III), а также до хрома металлического (область IV). При этом, в системе остается некоторое количество оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , восстановление которого до карбидов хрома и хрома металлического при помощи монооксида углерода приобретает высокую термодинамическую вероятность лишь в зоне повышенных температур и давлении CO (рис. 1, в, области V-VIII).

Аналогичные результаты иллюстрируют диаграммы на рис. 2, где рассматривается термодинамическая вероятность протекания реакций восстановления оксидов хрома монооксидом углерода в зависимости от температуры и соотношения  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ .

В области I (рис. 2, а) прослеживается высокая вероятность протекания реакций понижения оксидов хрома  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_3$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и восстановление оксида  $\text{CrO}_3$  до карбидов хрома и хрома металлического.

Область II указывает на высокую вероятность протекания реакций образования карбидов  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  при восстановлении оксида хрома  $\text{CrO}_2$ .

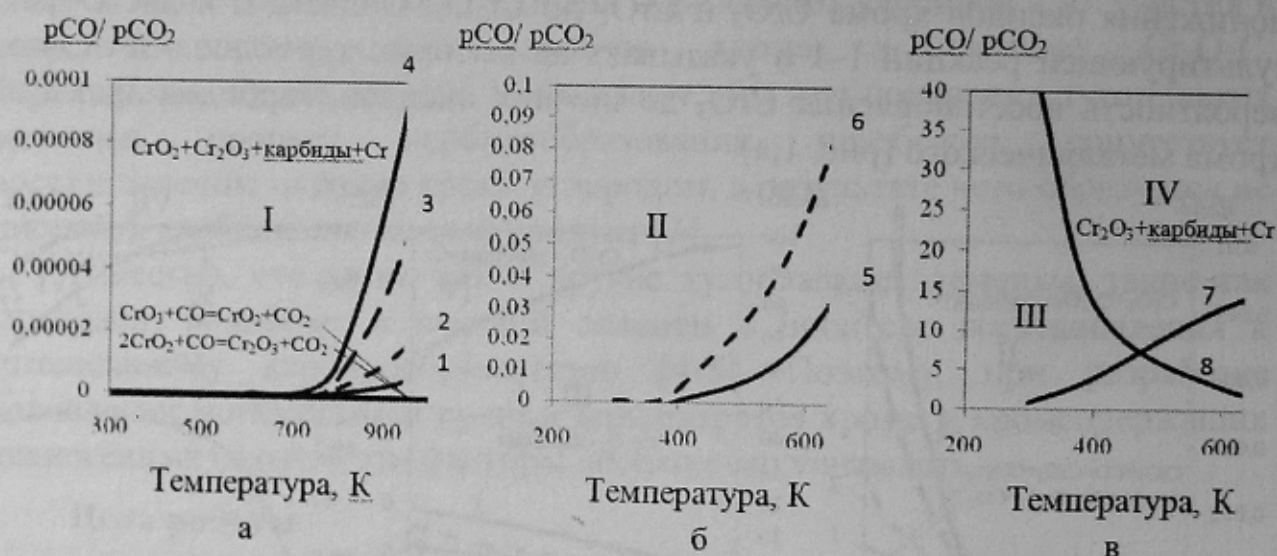


Рисунок 2 – Влияние температуры и соотношения парциальных давлений  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  на равновесие в системе Cr-O-C соответственно рис. 1

Области III и IV, которые обуславливаются соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  выше 15 указывают на высокую вероятность протекания реакций восстановления  $\text{CrO}_2$  до карбидов хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (область III), а также до хрома металлического (область IV).

Области III и IV, которые обуславливаются соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  выше 15 указывают на высокую вероятность протекание реакций восстановления  $\text{CrO}_2$  до карбидов хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (область III), а также до хрома металлического (область IV).

В рассмотренных выше областях I-IV наблюдается наличие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , повышение вероятности восстановления которого происходит при высокой температуре и содержании CO в системе (рис. 2, в).



Восстановление оксидов хрома в исследуемой системе реакций без появления жидких фаз возможно при температурах более низких, чем известные в практике способы металлизации [4].

Для подтверждения вероятности образования фаз и соединений при восстановлении окалины стали Р6М5К5 проведены рентгеноструктурные исследования по методике, описанной в работе [5]. На рис.3 представлены фрагменты дифрактограммы углеродотермического восстановления окалины быстрорежущей стали марки Р6М5К5, подтверждающие наличие практически всех фаз и соединений, установленных термодинамическими исследованиями.

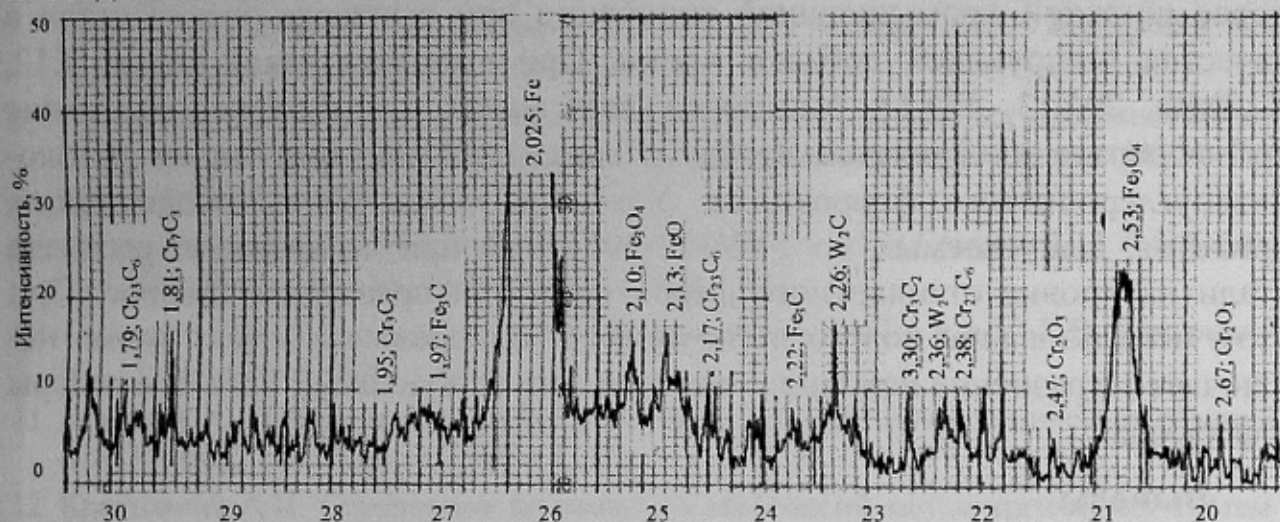


Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы углеродотермического восстановления окалины быстрорежущей стали Р6М5К5.

С учетом выявленных в системе Cr-O-C термодинамических особенностей углеродотермического восстановления ангидридов хрома общую схему восстановления можно представить в следующем виде (рис. 4).

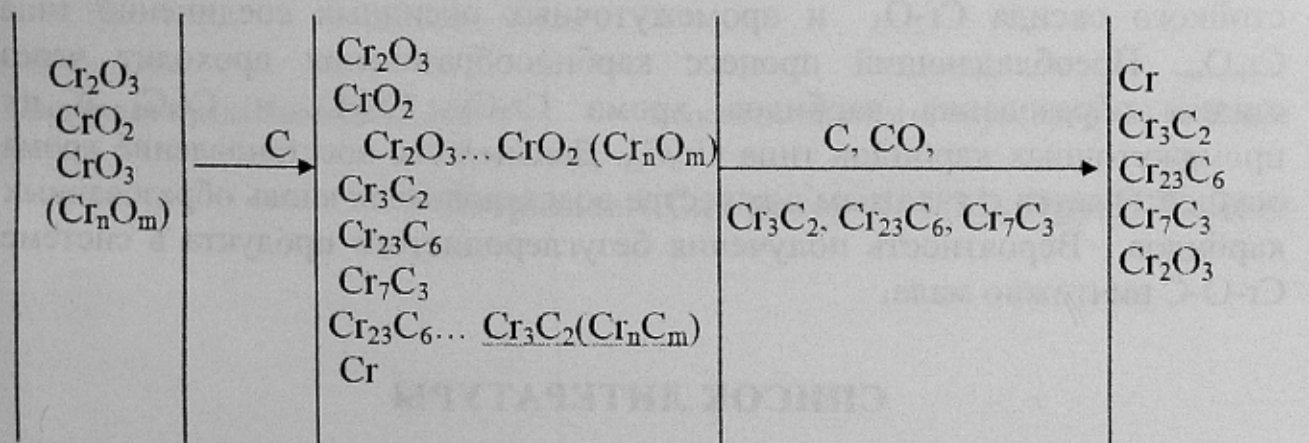


Рисунок 4 – Схема фазовых превращений при восстановлении оксидов хрома в системе Cr-O-C.

Есть все предпосылки с высокой вероятностью указать, что металлизированный хром содержит остаточный кислород в форме низших соедине-

ний хрома типа  $\text{Cr}_n\text{O}_m$ , которые не обладают заметной летучестью при нагреве, в отличие от его высших оксидных соединений  $\text{CrO}_3$  и  $\text{CrO}_2$ . Последние при нагреве имеют высокую упругость паров, что является причиной высоких потерь хрома при вводе их в расплав стали.

Данными исследованиями установлено с высокой вероятностью, что процессы карбидообразования имеют большее развитие по отношению к процессам восстановления, поэтому вероятность получения безуглеродистого продукта в системе  $\text{Cr-O-C}$  ничтожно мала. Остаточный углерод в конечном продукте связан в карбиды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Металлизированный хромсодержащий брикет прошел сертификацию после широкой промышленной апробации при выплавке электростали в качестве легирующей добавки хрома. При выплавке стали марок X12, X12МФ, 20X13, 40X13, быстрорежущих марок и других использование хромсодержащих брикетов наряду и вместо стандартных марок высокоуглеродистого феррохрома. Усвоение хрома из хромсодержащих брикетов, выпускаемых по ТУУ322-297-04-96 при легировании расплава стали на уровне стандартного феррохрома или превышает таковое. При этом использование нового легирующего материала на основе хрома исключает загрязнение исходного металла сопутствующими примесями серы и фосфора.

### Выводы

Исследованиями установлены термодинамические особенности восстановления хрома в системе  $\text{Cr-O-C}$  с учетом влияния изменения теплоемкости веществ и полиморфных превращений от температуры на протекание реакций. В интервале температур 300-2000К на начальных стадиях процесса реакции карбидообразования хрома более вероятных в сравнении с реакциями восстановления. Процесс протекает через стадию образования стойкого оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и промежуточных оксидных соединений типа  $\text{Cr}_n\text{O}_m$ . Преобладающий процесс карбидообразования проходит через стадии образования карбидов хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и их промежуточных карбидов типа  $\text{Cr}_n\text{C}_m$ . Дальнейшее восстановление хрома осуществляется с участием в качестве восстановителя вновь образованных карбидов. Вероятность получения безуглеродистого продукта в системе  $\text{Cr-O-C}$  ничтожно мала.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. Завод «Днепроспецсталь». - Днепропетровск – Областная книжная типография. - 587 с.
2. Елютин В.П. Высокотемпературные материалы / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов. – М.: Металлургия, 1972. – Ч.1. – 264с.



3. Вакуумная металлургия тугоплавких металлов / М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, Е.Д. Доронькин и др. – М.: Металлургия, 1981. – 272с.
4. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, А.Н. Шуршакова и др. // М.: Металлургия, 1974. – 288с.
5. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, В.И. Бабенко и др. // Сталь. – 1988. – №8 – С.94-97.
6. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев и др. // Сталь. – 1999. – №11. – С. 33-36.
7. Григорьев С.М. Разработка ресурсосберегающей технологии получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко // Сталь. – 1999. – №9. – С.32-35.
8. Григорьев С.М. Механизм некоторых фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении окислы быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // Сталь. – 1996. – №3. – С.55-59.
9. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г.В.Самсонов, А.Л.Борисова, Т.Л. Жидкова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
10. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник; [2-е изд.] / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1976. – 176 с.
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – С.328.
12. Крестовник А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – С. 356.
13. Куликов. И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – С.137.
14. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470с.

Поступила в редакцию 09.12.2009

Рецензент д-р техн. наук, проф. М.П. Ревун

© Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В., 2010