

## МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.112.2:669.26

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/05>

**Гришин О.М.**

Національна металургійна академія України

**Надточій А.А.**

Національна металургійна академія України

### ВПЛИВ ДОБАВОК ЗАЛІЗА НА КІНЕТИКУ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ХРОМУ ВУГЛЕЦЕМ І КАРБІДАМИ

*Експериментально досліджено кінетику відновлення  $Cr_2O_3$  в присутності заліза. Виявлено фізико-хімічні особливості впливу заліза, введеного в шихтових суміші в металевій формі і у вигляді оксиду, на розвиток процесу при різних температурах і на окремих етапах відновлення  $Cr_2O_3$ . Висунуто уявлення про вплив заліза на термодинамічні закономірності твердофазного відновлення хрому в простих і складних системах.*

*Представлена діаграма рівноваги системи  $Cr-Fe-C-O$ , з урахуванням якої розглянуті особливості навуглецьовування заліза і вплив цього процесу в цілому на аналізовану систему. Проаналізовано вплив заліза на кінетику процесу в умовах різних температур, складу шихти, виду твердого відновника. Розвинені уявлення про механізм впливу заліза на швидкісні закономірності та глибину відновлення хрому з оксидної фази, зокрема при дефіциті вуглецю, що на пізніх етапах включає в процес відновлення карбід  $Cr_3C_2$  в якості відновника. Виявлено, що характер впливу добавок заліза на кінетику відновлення  $Cr_2O_3$  вуглецем і карбідом  $Cr_3C_2$  протилежний. Виконані дослідження з кінетики відновлення оксиду хрому вищим карбідом  $Cr_3C_2$  при варіації температури, складу шихти. Присутність заліза забезпечує відновлення  $Cr_2O_3$  карбідом  $Cr_3C_2$  вже при температурі 1473К. Підйом температури до 1573К значно форсує процес, а введення заліза збільшує швидкість в  $\sim 1,3$  рази. Розвинене уявлення про механізм впливу заліза на відновлення оксиду хрому його вищим карбідом. Введення заліза у вигляді магнетитового концентрату прискорює відновлення хрому і збільшує глибину розвитку процесу при незмінному вмісті вуглецю в зразках, що досліджуються. Одночасно створюються умови для деякого зневуглецьовування отриманого твердого продукту, при чому попереднє згрудкування шихти може значно підвищити швидкісні характеристики процесу.*

**Ключові слова:** оксид хрому, лігатура, відновлення, залізо, кінетика, механізм процесу, карбід.

**Постановка проблеми.** Впровадження енерго- та ресурсозберігаючих технологій в металургії дозволяє значно підвищити ефективність виробництва. Використання губчастих лігатур, отриманих в процесі твердофазного комплексного відновлення збільшує витяг легуючого елемента з руди, значно знижує енерговитрати, а також забезпечує отримання продукту з більш високими фізико-хімічними і технологічними показниками.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вуглецевотермічне відновлення хрому з його оксиду є предметом багатьох досліджень [1–3; 4, с. 232; 5, с. 323; 6], деякі частково торкалися питання впливу добавок заліза металевого на процес. Як свідчать дослідження, при відновленні складних оксидів, що містять хром, наприклад

феритів хрому і марганцю, на початковій стадії першим відновлюється залізо. Однак, участі у процесі заліза, що утворилося або введене в систему, вивчено недостатньо. Це стосується термодинамічних і кінетичних аспектів.

Термодинамічні зміни в системі при введенні заліза, в основному, можуть стосуватися зміни рівноважного складу газової фази, фазового складу за рахунок утворення карбиду  $Fe_3C$ , подальшого формування за різними фізико-хімічними схемами спільних карбідів, а також міжфазної взаємодії [7]. Висока рівноважна концентрація CO при відновленні хрому вуглецем, безумовно, забезпечує навуглецьовування заліза і утворення його карбиду. Утворені в подальшому при відновленні атоми хрому розчиняються в

карбіді заліза, або взаємодіють з вуглецем, перетворюючись послідовно в карбід  $Cr_7C_3$ . Оцінити ймовірні схеми формування спільних карбідів, а також виконати термодинамічний аналіз системи важко, тому що немає термохімічних даних їх утворення.

**Постановка завдання.** Оскільки ця робота спрямована на розробку фізико-хімічних основ твердофазного отримання залізохромистих легуючих матеріалів, необхідно оцінити вплив металевго заліза на кінетику процесу та встановити можливий механізм такого впливу.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Відповідні дослідження виконані, в основному, з використанням хімічно чистих реагентів з додаванням різних кількостей тонкодисперсного металевго заліза (з розміром часток до 70 мкм).

Встановлено, що введення заліза гальмує відновлення  $Cr_2O_3$  вуглецем при 1473 – 1573К (рис. 1).

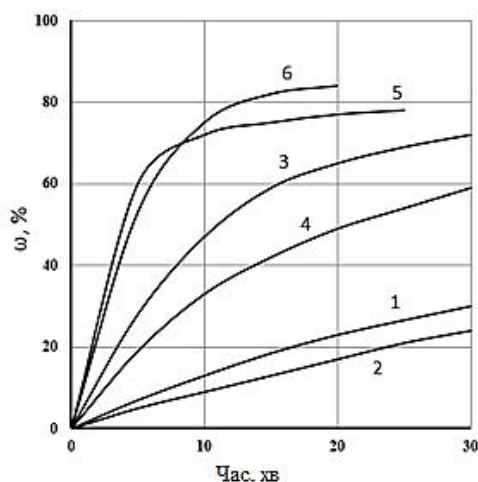


Рис. 1. Кінетика відновлення  $Cr_2O_3$  графітом без добавок (1,3,5) й в присутності металевго заліза (2,4,6) при  $Fe/Cr = 1$  та  $C/O = 1$ ; 1,2 – 1473К; 3,4 – 1573К; 5,6 – 1673К

Це узгоджується з літературними відомостями [8, 9]. Негативний ефект мав місце і мало змінювався при варіюванні маси добавки в межах від 10 до 100% відносно початкового вмісту хрому в зразку (рис. 2).

При 1673К картина відновлення істотно змінюється. Як видно з кінетичних кривих, що представлені на рис. 1, присутність металевго заліза уповільнює процес на початкових етапах відновлення і значно прискорює в заключний період. При цьому кінцева ступінь відновлення  $Cr_2O_3$  за час дослідження досягає 85%, при чому дана величина більше ніж можливо для повного перетворення  $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$  в умовах прийнятого співвідношення  $C/O$  в шихті.

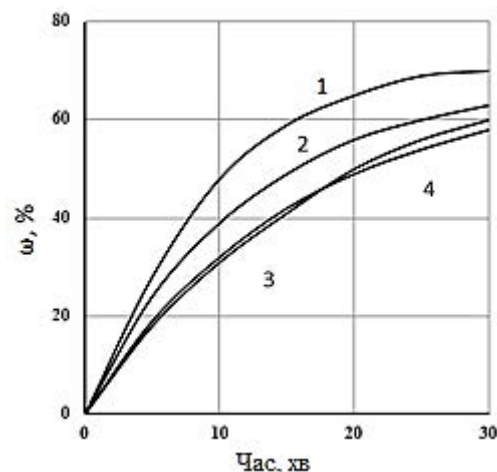
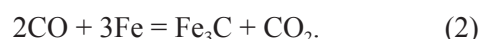


Рис. 2. Вплив металевго заліза на кінетику відновлення  $Cr_2O_3$  графітом при 1573К й атомному співвідношенні  $C/O = 1$ : 1 - без  $Fe_{мет}$ ; 2 -  $Fe/Cr = 0,1$ ; 3 -  $Fe/Cr = 0,5$ ; 4 -  $Fe/Cr = 1$

Ефект гальмування процесу добавками металевго заліза не можна пов'язати з погіршенням контакту оксидної фази з твердим вуглецем, до такого висновку дійшли автори [8, 9]. Він суперечить незмінності швидкості відновлення  $Cr_2O_3$  при введенні в шихту навіть великих кількостей інертного розчинника –  $Al_2O_3$  [9, 10]. Пояснення встановленому факту слід шукати з урахуванням неоднозначного впливу заліза на кінетику процесу. З одного боку, залізо може прискорювати відновлення внаслідок каталітичного впливу на реакцію газифікації вуглецю вуглекислим газом і розчинення в ньому хрому і його карбідів. З іншого боку, можливе уповільнення процесу через витрачання частини  $CO$  на навуглецьовування заліза і утворення його карбідів:



Термодинамічні передумови для розвитку цих реакцій наближено ілюструє рис. 3, при побудові якого не враховано утворення розчинів і змішаних залізо-хромистих карбідів в системі  $Cr-Fe-O-C$ . Навуглецьовування заліза не тільки знижує відновлювальний потенціал газової фази, а й призводить до утворення невеликих кількостей металевго розплаву. Про це свідчить наявність затверділих найдрібніших корольків в охолодженому продукті відновлення.

Розплав, що утворився, блокує частину поверхні твердих реагентів від контакту з газовою фазою  $CO-CO_2$ , сповільнюючи процес в цілому. До аналогічного висновку дійшли також і автори [11].

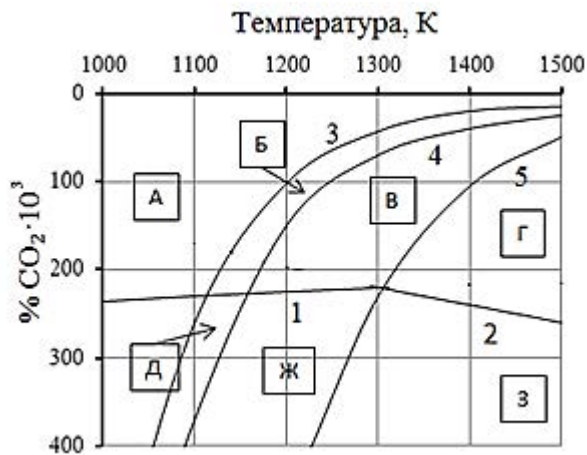
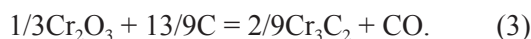


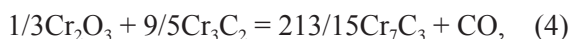
Рис. 3. Діаграма рівноваги в системі Cr-Fe-O-C: 1, 2 - відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , відповідно; 3, 4, 5 - газифікація C,  $\text{Fe}_3\text{C}$  й  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  газом  $\text{CO}_2$ ; області стійкості А) C, Б)  $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_3\text{C}_2$ , В)  $\text{Cr}_3\text{C}_2 + [\text{C}]_{\text{Fe}}$ , Г)  $\text{Cr}_7\text{C}_3 + [\text{C}]_{\text{Fe}}$ , Д)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ , Ж)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + [\text{C}]_{\text{Fe}}$ , З)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + [\text{C}]_{\text{Fe}}$

З урахуванням викладеного та експериментальних даних, представлених на рис. 1, можна зробити висновок, що при 1473 – 1573K і на початковому етапі відновлення при 1673K переважає негативна дія добавок металевого заліза. В умовах досить глибокого розвитку процесу, коли, в основному, вільний вуглець витрачений і в відновлення включається  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , ситуація кардинально змінюється – присутність заліза значно форсує видалення кисню з оксидної фази.

Подібний зсув має місце і при 1573K в дослідях з шихтою складу ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{C}$ ). Як видно з кінетичних кривих рис.4, за відсутності заліза процес різко гальмується після досягнення  $\omega \approx 33\%$ , що означає завершення реакції



У присутності металевого заліза в початковий період відновлення (описується зазначеної реакцією) протікає уповільнено. В кінцевому періоді ( $\omega > 30\%$ ), коли в процес включається реакція



відновлення значно прискорюється.

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що характер впливу добавок заліза на кінетику відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вільним вуглецем і карбідом  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  протилежний. Значне прискорення процесу в останньому випадку вказує на можливість зневуглицювання твердого продукту шляхом посиленого залучення карбідної фази в відновлення оксиду хрому.

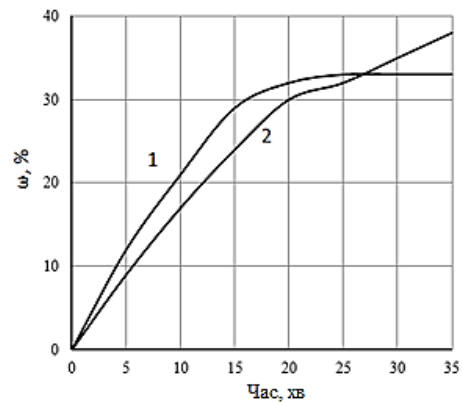


Рис. 4. Кінетика відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  графітом при 1573K, атомному співвідношенні Fe/Cr=1 й C/O=0,5: 1 - без  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ , 2 - з добавкою  $\text{Fe}_{\text{мет}}$

В рамках цієї роботи піддалася дослідженню кінетика відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  попередньо отриманим карбідом  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  самостійно і в присутності заліза за реакцією (4). Вміст карбиду в шихті в співвідношенні, що відповідає реакції (4), забезпечує досягнення ступеня відновлення  $\omega = 50\%$ . Як уже зазначалося, в присутності добавок заліза при 1473K відновлення не отримує розвитку. Підйом температури до 1573K забезпечує перебіг процесу зі значною швидкістю та за 30 хвилин дослідів ступінь відновлення зразка наближається до граничної  $\omega \approx 46\%$  (рис. 5).

Перехід до 1673K сильно інтенсифікує процес, глибина розвитку якого ( $\omega \sim 70\%$ ), значно перевищує раніше зазначену граничну величину ( $\omega = 50\%$ ).

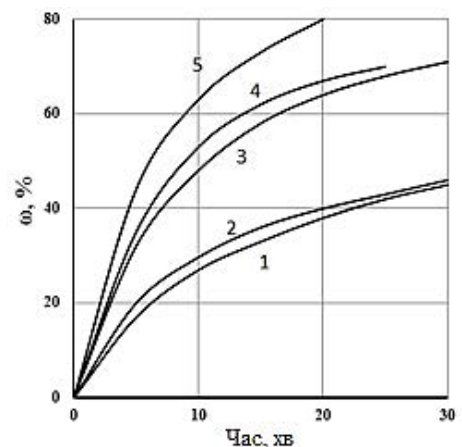
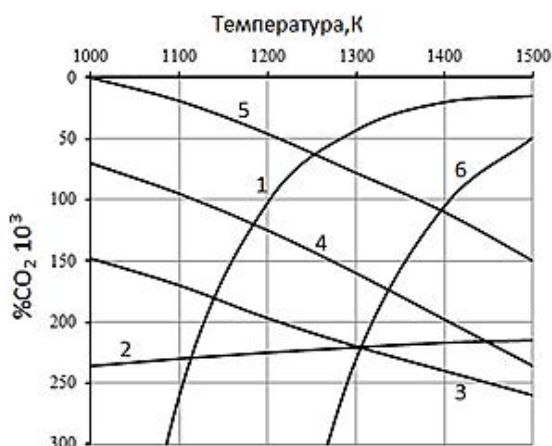


Рис. 5. Кінетика відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  карбідом  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  без добавок (2,4) й в присутності металевого заліза (1,3,5) при атомному співвідношенні Fe/Cr=1: 1 – 1473K; 2,3 – 1573K; 4,5 – 1673K

Це свідчить про появу нестабільного карбиду  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , що стає термодинамічно можливим завдяки прискореному течію реакції і зростання

концентрації CO в обсязі шихти в результаті підвищення температури до 1673K (рис. 6).



**Рис. 6. Діаграма рівноваги в системі Cr-O-C:**  
 1 –  $C + CO_2 = 2CO$ ; 2 –  $1/3Cr_2O_3 + 17/9CO = 2/9Cr_3C_2 + 13/9CO_2$ ; 3 –  $1/3Cr_2O_3 + 11/7CO = 2/21Cr_7C_3 + 9/7CO_2$ ; 4 –  $1/3Cr_2O_3 + 31/23CO = 2/69Cr_{23}C_6 + 27/23CO_2$ ; 5 –  $1/3Cr_2O_3 + CO = 2/3Cr + CO_2$ ; 6 –  $7/5Cr_3C_2 + CO_2 = 3/5Cr_7C_3 + 2CO$

Введення металевго заліза в шихту істотно змінює кінетичну картину процесу. Перш за все, звертає на себе увагу той факт, що присутність заліза забезпечує відновлення  $Cr_2O_3$  карбідом  $Cr_3C_2$  вже при температурі 1473K (рис. 5). Підйом до 1573K природно форсує процес, а введення заліза збільшує швидкість в  $\sim 1,3$  рази. Ступінь відновлення зростає, що досягається за 0,5 години становить 70%. Подібні зрушення в присутності заліза мають місце і при 1673K, а ступінь відновлення протягом 20 хвилин досягає 80%. Настільки глибокий розвиток процесу при 1573 і 1673K свідчить про появу твердого продукту на базі нижчого карбїду хрому  $Cr_{23}C_6$ .

Цей висновок знаходить підтвердження в 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  $Cr_3C_2$  і 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 в карбїді, орторомбічна структура  $Cr_3C_2$  перебудовується в гексагональну  $Cr_7C_3$ . Гексагональний карбїд хрому, що утворюється, здатний розчинити в собі до 60% заліза, перетворюючись таким чином в спільний хромо-залістий карбїд  $(Cr,Fe)_7C_3$ . У свою чергу міграція вуглецю і

хрому з кристалічної решітки вихідного  $Cr_3C_2$  і розчиненням (заміщенням) їх в залізі, може призводити до утворення складних карбїдів на основі металевго заліза. На думку авторів [12, 13], при подальшому розвитку процесу можливе утворення спільних карбїдів типу  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ . Присутність цього карбїду було встановлено при 1373K.

З урахуванням викладеного, імовірніший механізм впливу заліза на кінетику вуглецево-термічного відновлення  $Cr_2O_3$  представляється наступним. Як відомо, вищий карбїд хрому дуже обмежено заміщає атоми хрому атомами заліза. Дифузійний перехід атомів вуглецю в металеве залізо утруднений, тому що останній вже сильно навуглецьований внаслідок перебігу реакцій (1) і (2). Міграція атомів хрому з карбїду в залізо (або випереджаючої дифузії) без супроводу вуглецю розвиватися не може. Тому в присутності вільного вуглецю, що обмежує перебіг реакції



особливо в області помірних температур, утворення твердих розчинів Fe-Cr-C і спільних карбїдів  $(Fe,Cr)_3C$  сильно утруднено. Вплив добавок заліза в шихту на процес відновлення обмежується в основному тими напрямками, які були розглянуті вище.

Витрата вуглецю і вступ  $Cr_3C_2$  в процес відновлення  $Cr_2O_3$  кардинально змінює ситуацію. Завдяки розвитку реакції (5), на поверхні карбїду виникає дефіцит вуглецю і відбувається фазове перетворення  $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3$ . У відсутності вільного вуглецю протікання реакцій (1) і (2) не можливе і навіть не виключена можливість протікання їх в зворотному напрямі. Таким чином, відкриваються шляхи для зустрічної дифузії атомів Cr і Fe з утворенням залізо-хромистого карбїду  $(Cr,Fe)_7C_3$  і розчинів Fe-Cr-C. Менш імовірно в умовах перебігу реакції (5) поява карбїду  $(Fe,Cr)_3C$ . На користь такого твердження свідчить більш висока термодинамічна міцність  $Cr_3C_2$  порівняно з  $Fe_3C$  – зменшення вільної енергії при утворенні останнього багаторазово поступається аналогічній величині для вищого карбїду хрому. Поява в кристалічній решітці  $Fe_3C$  до 20% Cr [5, с. 323] не може, мабуть, змінити зазначене співвідношення  $\Delta G^0$  на протилежне. У той же час в ході подальшого розвитку процесу стає принципово можлива поява змішаного карбїду  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  [12, 13].

Утворення розчинів Fe-Cr-C і змішаних карбїдів викликає суттєві термодинамічні зрушення в даній системі. Зокрема [14, 15], зниження активності хрому, обумовлене розчиненням його в залізі, і

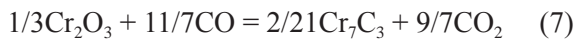


зростання рівноважних концентрацій  $\text{CO}_2$  створюють сприятливі передумови для розвитку реакції



Однак не це ланка визначає спостережувану швидкість процесу. Виконані в роботі дослідження дозволяють стверджувати, що визначальна роль належить, в основному, реакції (1). Про це свідчить зростання швидкості відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при подрібненні вуглецю, збільшенні його вмісту в шихті і в разі заміни графіту високореакційним дерев'яним вугіллем або піролігініном. В присутності заліза переважає вплив негативних чинників на швидкість газифікації вуглецю і розвиток процесу в цілому.

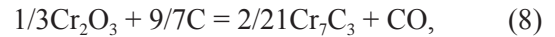
Вступ  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  у відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  змінює характер взаємодії і можливість утворення змішаного карбїду  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ . Останній можна розглядати як практично ідеальний розчин хрому і заліза в підрешітці заміщення спільного карбїду [16]. Утворення такого розчину сприяє розвитку реакцій (5) і



внаслідок зменшення активності карбїдної фази, що з'являється. Тому прискорюється реакція (4), що описує відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в цілому, але із заміною  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  на  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ .

Особливості впливу заліза на кінетику відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вуглецем і зміни механізму цього впливу наочно ілюструється рис. 4. В умовах великого дефіциту вуглецю чітко проявляється перехід від ефекту гальмування до інтенсифікації процесу. Підйом температури до 1673К полегшує перекристалізацію  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  з утворенням змішаного карбїду (рис.1). Більш того, як зазначалося раніше, глибина розвитку процесу рівню, що відповідає переходу  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ , і свідчить про появу залізо-хромової карбїдної фази на основі  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Дифузійний перенос атомів металу не носить, звичайно, односторонній характер. Тому за рахунок дифузії хрому в металеве залізо утворюється розчин Fe-Cr-C. У разі відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  попередньо отриманим карбїдом  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  розвиваються подібні процеси.

Таким чином, результати виконаних досліджень свідчать про принципову можливість досить швидко здійснювати повне відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в присутності заліза, наприклад, при 1673К. Отриманий в цих умовах металізований продукт значною мірою піддається зневуглецюванню. Розрахунки показують, що при співвідношенні  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і вуглецю в шихті, що відповідає реакції



і атомному співвідношенні  $\text{Cr/Fe} \approx 1$ , вміст вуглецю в кінцевому продукті становить  $\sim 4,5\%$ . Шихтова суміш, що відповідає реакції



принципово дозволяє знизити концентрацію вуглецю до  $\sim 2,8\%$ .

Істотно заміна металевого заліза оксидами заліза не знижує швидкісні характеристики процесу. Про це свідчать результати спільного відновлення заліза і хрому з суміші магнетитового і хромистого концентратів при 1673К, що представлені на рис. 7.

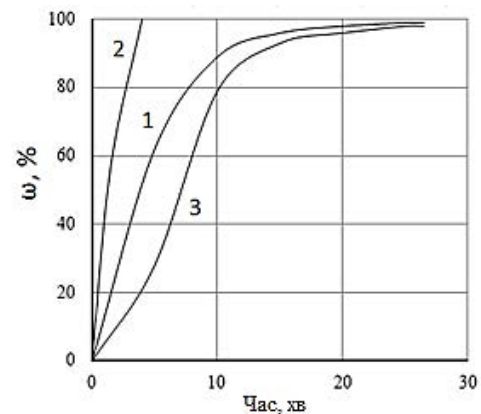


Рис. 7. Кінетика відновлення заліза і хрому графітом з суміші магнетитового концентрату й  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 1673К: 1 – сумарна ступінь відновлення; 2 – ступінь відновлення концентрату; 3 – ступінь відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Слід зауважити, однак, що заміна  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на природний матеріал супроводжується істотним зниженням швидкості відновлення.

**Висновки.** Таким чином, введення в шихту губчастого заліза, отриманого методом глибокої металізації магнетитового концентрату, значно збільшує кінетичні параметри процесу отримання лігатур, що містять хром, а також сприяє зниженню вмісту вуглецю в продукті за допомогою залучення до процесу карбїдів. При практичній реалізації технології твердофазного відновлення оксидів, з метою отримання губчастих лігатур, необхідно грудкування вихідної шихти. При цьому використовуються різні сполучні матеріали, а отримані брикети піддаються термічній обробці з метою їх зміцнення. Зазначені дії, безумовно, приведуть до зміни кінетичних характеристик, що вимагає окремого дослідження.

## Список літератури:

1. Морозов А.Н. Изучение восстановимости хромовых руд: сб. научно-техн. тр. НИИМ. Челябинск : Челябинское книжное изд-во, 1960. Вып. 2. С. 173–177.
2. Лисняк С.С., Беликов А.М., Морозов А.Н., Вшивкова Л.А. Поведение хромшпинелидов при нагревании в восстановительной и окислительных газовых средах. *Огнеупоры*. 1962. № 9. С. 417–420.
3. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом. Механизм и кинетика восстановления металлов: сб. научн. тр. М. : Наука, 1970. С. 40–48.
4. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев Б.В. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М. : Металлургия, 1976. 359 с.
5. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М. : Металлургия, 1988. 784 с.
6. Григорьев Д.С. Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления смеси окалины быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата. *Металл и литье Украины*. 2010. № 9–10. С. 57–61.
7. Дымченко В.А. Исследование металлокерамической системы железо-орторомбический карбид хрома. Материалы II научно-техн. конференции Краматорск. н.-и и проектно-технол. ин-та машиностр. Краматорск, 1970. С. 27–28.
8. Топорищев Г.А., Волков В.С., Гетманчук В.М. Влияние примесей на кинетику восстановления оксида хрома углеродом. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов: сб. науч. тр. М. : Наука, 1977. С. 129–132.
9. Яковенко А.И., Ашин А.К., Ростовцев С.Т. Исследование кинетики восстановительных процессов в системах Cr-O-C и Cr-Fe-O-C. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов : сб. науч. тр. М. : Наука, 1977. С. 139–142.
10. 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.
11. Кадарметов Х.Н., Поволоцкий В.Д. Образование зародышей металла и шлака при твердофазном углеродотермическом восстановлении хромовых руд. *Металлы*. 1987. № 3. С. 19–21.
12. Власюк Р.З., Деймович В.Б., Мамонова И.А. и др. Растворение карбида  $Cr_3C_2$  в железной матрице. *Порошковая металлургия*. 1981. № 10. С. 26–30.
13. 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.
14. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.М. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Fe-Cr-O-C. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987. № 4. С. 1–4.
15. Б.И. Леонович В.Е. Серебряков, Н.Р. и др. Термодинамический анализ системы железо-хром-углерод. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1989. № 1. С. 4–10.
16. 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.

### Hryshyn O.M., Nadtochii A.A. THE EFFECT OF IRON SUPPLEMENTS ON THE KINETICS OF REDUCTION OF CHROMIUM OXIDE BY CARBON AND CARBIDES

*The kinetics of  $Cr_2O_3$  reduction in the presence of iron was experimentally investigated. The physicochemical peculiarities of the effect of iron introduced into the charge mixture in metallic form and in the form of oxide on the development of the process at different temperatures and at separate stages of  $Cr_2O_3$  reduction are revealed. The idea of the effect of iron on the thermodynamic regularities of solid-phase chromium reduction in simple and complex systems has been put forward. The equilibrium diagram of the Cr-Fe-C-O system is presented, taking into account the features of iron carbonization and the impact of this process on the whole system. The influence of iron on the kinetics of the process at different temperatures, the composition of the charge, the type of solid reducing agent is analyzed.*

*Developed ideas about the mechanism of the effect of iron on the speed patterns and depth of reduction of chromium from the oxide phase, in particular in carbon deficiency, which in the later stages involves the process of reduction of  $Cr_3C_2$  carbides as a reducing agent. It was found that the effect of iron additives on the kinetics of  $Cr_2O_3$  reduction by carbon and  $Cr_3C_2$  carbide is opposite. Studies have been performed on the kinetics of the reduction of chromium oxide with higher  $Cr_3C_2$  carbide with variation in temperature, charge composition. The presence of iron ensures the recovery of  $Cr_2O_3$  by  $Cr_3C_2$  carbide at a temperature of 1473K. Raising the temperature to 1573K significantly speeds up the process, and the introduction of iron increases the speed by ~ 1.3 times. The idea of the mechanism of the effect of iron on the reduction of chromium oxide by its higher carbide has been developed.*

*The introduction of iron in the form of a magnetite concentrate accelerates the recovery of chromium and increases the depth of development of the process with a constant carbon content in the samples under study. At the same time, conditions are created for some decarburization of the obtained solid product, whereby pre-loading of the charge can significantly increase the speed characteristics of the process.*

**Key words:** oxide of chrome, ligature, reduction, iron, kinetics, mechanism of process, carbide.