



УДК 669.187.28.539.55

DOI 10.17073/0368-0797-2024-3-351-359



Оригинальная статья

Original article

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА И БОРА В ШЛАКАХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРИОДА АКР-ПРОЦЕССА

А. А. Бабенко, В. И. Жучков, И. Н. Кель[✉],

А. Г. Уполовникова, Р. Р. Шартдинов

■ Институт металлургии Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амудсена, 101)

✉ dunnington@mail.ru

Аннотация. В работе приведены результаты термодинамического моделирования процесса восстановления хрома и бора из шлаков восстановительного периода аргоноокислородного рафинирования комплексным восстановителем, содержащим кремний и алюминий. При помощи симплекс решетчатого метода построена матрица планирования эксперимента, содержащая 16 составов оксидной системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(3-6\%) \text{B}_2\text{O}_3-12\% \text{Cr}_2\text{O}_3-3\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ переменной основности 1,0–2,5. Результаты термодинамического моделирования представлены графически в виде диаграмм зависимости равновесного распределения хрома и бора от состава шлака при температурах 1600 и 1700 °С. Построенные диаграммы позволили количественно оценить влияние температуры, основности и содержания B_2O_3 на равновесное межфазное распределение хрома и бора. Установлено, что повышение основности шлака с 1,0 до 2,5 улучшает процесс восстановления хрома, но ухудшает восстановление бора. При увеличении содержания B_2O_3 в шлаке происходит незначительное ухудшение процесса восстановления хрома, при этом увеличивается содержание бора в металле. При одновременном повышении основности до 2,5 и снижении содержания оксида бора в шлаке с 5 до 3 % коэффициент межфазного распределения хрома снижается до $1,5 \cdot 10^{-3}$. Изменение температуры процесса с 1600 до 1700 °С не оказывает существенного влияния на процесс восстановления хрома, однако ухудшает условия восстановления бора. На основе анализа фаз формируемого шлака и термодинамики реакций их образования установлено, что восстановление хрома протекает в основном за счет алюминия с частичным развитием силикотермических реакций. Остаточное содержание кремния восстанавливает бор, чем объясняется его низкая концентрация в металле. Результаты проведенных высокотемпературных экспериментов показали высокую согласованность с результатом термодинамического моделирования.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, аргоноокислородное рафинирование, восстановительный период, термодинамическое моделирование, хром, бор, межфазное распределение

Благодарности: Исследование выполнено за счет государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования: Бабенко А.А., Жучков В.И., Кель И.Н., Уполовникова А.Г., Шартдинов Р.Р. Термодинамическое моделирование межфазного распределения хрома и бора в шлаках восстановительного периода АКР-процесса. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2024;67(3):351–359. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-3-351-359>

THERMODYNAMIC MODELING OF INTERPHASE DISTRIBUTION OF CHROMIUM AND BORON IN SLAGS OF AOD REDUCTION PERIOD

A. A. Babenko, V. I. Zhuchkov, N. I. Kel'[✉],

A. G. Upolovnikova, R. R. Shartdinov

■ Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsen Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

✉ dunnington@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of a thermodynamic modeling of the chromium and boron reduction from slags of reduction period of argon-oxygen decarburization (AOD) by a complex reducing agent containing silicon and aluminum. Using the simplex lattice method, an experiment planning matrix is constructed containing 16 compositions of the oxide system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(3-6\%) \text{B}_2\text{O}_3-12\% \text{Cr}_2\text{O}_3-3\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$

of variable basicity 1.0 – 2.5. The results of thermodynamic modeling are graphically presented in form of dependence of equilibrium distribution of chromium and boron on the slag composition at temperatures of 1600 and 1700 °C. The constructed diagrams make it possible to quantify the influence of the temperature, basicity and B_2O_3 in the slag on equilibrium interphase distribution of chromium and boron. It is established that increasing the slag basicity from 1.0 to 2.5 improves the process of chromium reduction, but restores the boron stability. With an increase in B_2O_3 content in the slag, a slight deterioration of chromium reduction process occurs, while the boron content in the metal increases. With a simultaneous increase in basicity up to 2.5 and a decrease in boron oxide in the slag from 5 to 3 %, the interphase distribution coefficient of chromium is reduced to $1.5 \cdot 10^{-3}$. Changing the process temperature from 1600 to 1700 °C does not have a negative effect on the process of chromium reduction, but worsens the boron reduction conditions. Based on analysis of the formed slag phases and thermodynamics of the reactions of their formation, it is established that chromium is mainly reduced by aluminum with only partial development of silicothermy. The residual silicon content reduces boron, thereby limiting its concentration in the metal. The results of high-temperature experiments showed high correspondence with the results of thermodynamic studies.

Keywords: stainless steel, argon-oxygen decarburization (AOD), reduction period, thermodynamic modeling, chromium, boron, interphase distribution

Acknowledgements: The work was carried out according to the state assignment for IMET UB RAS.

For citation: Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Kel' I.N., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Thermodynamic modeling of interphase distribution of chromium and boron in slags of AOD reduction period. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(3):351–359.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-3-351-359>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нержавеющей стали отведена большая роль в современной хозяйственной деятельности, что ярко демонстрируют ежегодно возрастающие объемы ее потребления и широкий спектр применения от медицинских изделий [1] до конструкционных материалов¹. Большая популярность нержавеющей стали обусловлена стойкостью к коррозии в различных агрессивных средах за счет образования оксидного слоя на поверхности металла с высокой концентрацией хрома (12 мас. % и более), что препятствует контакту стали с кислородом воздуха [2 – 4]. Несмотря на очевидные преимущества нержавеющей стали, объемы ее производства отечественными предприятиями небольшие и потребности в данной стали закрываются за счет импорта [5].

На текущий момент основным способом производства низкоуглеродистой нержавеющей стали является дуплекс-процесс с выплавкой в дуговой сталеплавильной печи углеродистого полупродукта (1,5 – 2,0 мас. % C) и последующей обработкой в агрегате аргоноокислородного рафинирования (АКР) [6; 7]. Процесс АКР протекает в два периода: окислительный и восстановительный. В окислительный период углеродистый полупродукт нержавеющей стали продувают смесью кислорода и аргона с целью его обезуглероживания. При достижении концентрации углерода в металле на уровне 0,03 мас. % и ниже начинается восстановительный период плавки, во время которого ванну агрегата продувают исключительно аргоном и осуществляют присадку извести, ферросплавов (ферросилиций, ферросиликохром) и плавикового шпата [8].

В результате окисления хрома кислородом происходит повышение концентрации Cr_2O_3 в шлаке, что

оказывает негативное влияние на технологические процессы, протекающие в восстановительный период плавки, интенсивность развития которых лимитируется вязкостью формируемой оксидной системы. Согласно данным работы [9], Cr_2O_3 обычно имеет низкую растворимость (5 %) в шлаках на основе $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$, что увеличивает их температуру плавления и, как следствие, вязкость. В связи с этим для снижения вязкости шлаков восстановительного периода плавки используют плавиковый шпат (CaF_2). Негативной стороной использования данного флюса является ухудшение экологической обстановки окружающей среды за счет образования летучих канцерогенных фтористых соединений, непостоянство физических свойств формируемых шлаков и сохранение эффекта силикатного распада твердых шлаков при хранении. Исходя из этого, целесообразен поиск замены плавикового шпата на иные разжижающие добавки, например, пегматит [10], Al_2O_3 [11] или B_2O_3 [12]. Несмотря на предотвращения образования летучих фтористых соединений при использовании Al_2O_3 , согласно данным работы [11], снижается рафинирующая способность шлака. В связи с этим его применение ограничено. Поэтому использование борсодержащего материала целесообразно, поскольку он является недорогим, доступным и экологически безопасным флюсующим материалом.

Несмотря на то, что B_2O_3 является кислым оксидом и выступает в роли полимеризатора [13], он способствует снижению вязкости шлака за счет изменения структурных составляющих сетки расплава. Ввод B_2O_3 в шлак приводит к улучшению кинетики процессов восстановления хрома и десульфурации металла [14; 15]. Помимо разжижения шлака оксидом бора [16], ожидается частичное восстановление бора кремнием и алюминием, растворенными в стали, с последующим переходом его в металл, что улучшит прокаливаемость низкоуглеродистой стали и снизит эффект старения [17].

¹ Stainless Steel in Figures 2019. URL: http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2019_English_public_version.pdf (дата обращения 27.03.2023)

В отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют сведения об эффективности развития процесса межфазного распределения хрома и бора при их восстановлении комплексным ферросплавом, содержащим алюминий и кремний.

В работе приведены результаты термодинамического моделирования равновесного межфазного распределения хрома и бора, восстановленных кремнием и алюминием из оксидной системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ комплексным ферросплавом ферросиликоалюминием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамическое моделирование равновесного межфазного распределения хрома и бора, восстановленных кремнием и алюминием комплексного восстановителя (ферросиликоалюминия) из оксидной системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, выполнено с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12. Данное программное обеспечение основано на выполнении расчета равновесных составов и количества образующихся продуктов по алгоритму минимизации энергии Гиббса.

Термодинамическое моделирование проведено для температур 1600 и 1700 °С. Масса рабочего тела составляла 115 кг (100 кг металла и 15 кг шлака) при объеме газовой фазы (N_2) 2,24 м³ и давлении в системе

0,098 МПа. Количество восстановителя 0,89 кг. Коэффициенты межфазного распределения хрома и бора получены соотношением их концентраций в шлаке и металле ($L_{\text{B}} = (\text{B}_2\text{O}_3)/[\text{B}]$ и $L_{\text{Cr}} = (\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}]$).

Состав оксидной системы соответствует 16 точкам плана локального симплекса и приведен в табл. 1. Во всех шлаках, кроме оксидов кальция, кремния и бора, дополнительно присутствуют оксиды хрома, магния и алюминия в количестве 12, 8 и 3 % соответственно. Металлическая часть представлена нержавеющей сталью, содержащей, %: 16,0 Cr; 0,03 C; 0,28 Si; 0,010 S; 1,46 Mn; 6,98 Ni; 0,01 Al; остальное – Fe и комплексным сплавом – ферросиликоалюминием (ФСА), содержащим, %: 55,8 Si; 18,8 Al; 25,4 Fe.

Результаты термодинамического моделирования представлены аппроксимирующими математическими моделями в виде приведенного полинома третьей степени, которые описывают влияние состава шлаков изучаемой оксидной системы на коэффициенты межфазного распределения хрома и бора при температурах 1600 и 1700 °С [18]. Адекватность построенных математических моделей проверялась по трем контрольным точкам, не входящим в матрицу планирования эксперимента, с помощью *t*-критерия при уровне значимости 0,01.

Графическое изображение результатов математического моделирования представлено в виде диаграмм состав – свойство на рис. 1, 2. Сплошными линиями

Таблица 1. Состав шлака 16 точек плана локального симплекса

Table 1. Composition of slag in 16 points of the local simplex plan

Индекс шлака	Состав шлака						
	в координатах псевдокомпонентов, дол. ед.				в координатах исходных компонентов, мас. %		
	X_1	X_2	X_3	X_4	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃
Y_1	1,00	0	0	0	37,00	37,00	3
Y_2	0	1,00	0	0	52,86	21,14	3
Y_3	0	0	1,00	0	50,71	20,29	6
Y_4	0	0	0	1,00	35,50	35,50	6
Y_{12}	0,67	0,33	0	0	42,29	31,71	3
Y_{13}	0,33	0,67	0	0	47,57	26,43	3
Y_{21}	0	0,67	0,33	0	52,14	20,86	4
Y_{22}	0	0,33	0,67	0	51,43	20,57	5
Y_{31}	0	0	0,67	0,33	45,64	25,36	6
Y_{32}	0	0	0,33	0,67	40,57	30,43	6
Y_{41}	0,33	0	0	0,67	36,00	36,00	5
Y_{42}	0,67	0	0	0,33	36,50	36,50	4
Y_{121}	0,67	0	0,33	0	41,57	31,43	4
Y_{122}	0,33	0	0,33	0,33	41,07	30,93	5
Y_{131}	0,33	0,33	0,33	0	46,86	26,14	4
Y_{132}	0,33	0	0,67	0	46,14	25,86	5

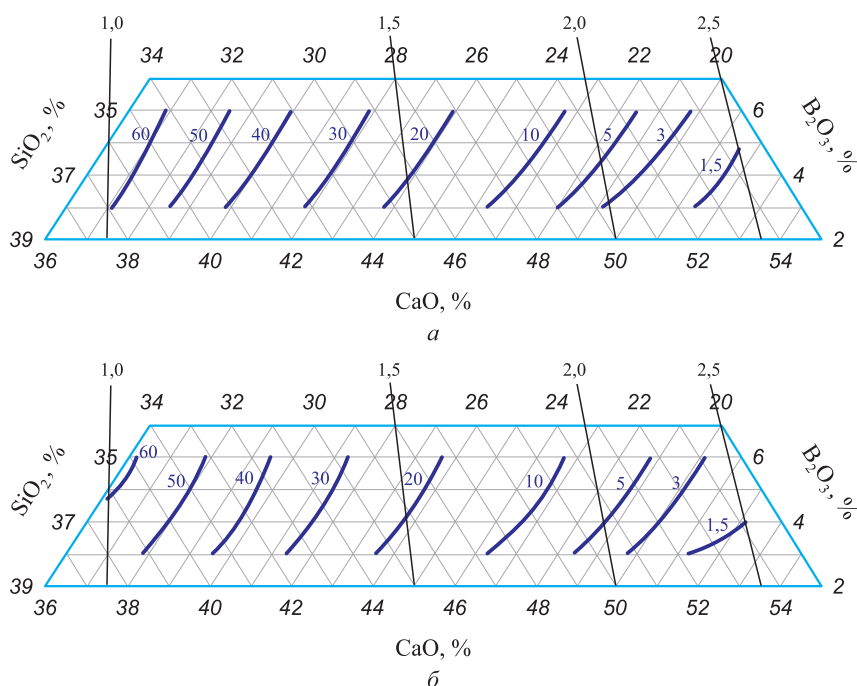


Рис. 1. Зависимость коэффициента равновесного межфазного распределения хрома от химического состава шлака при 1600 (а) и 1700 °С (б)

Fig. 1. Dependence of the coefficient of equilibrium interphase distribution of chromium on the slag chemical composition at 1600 (a) and 1700 °C (б)

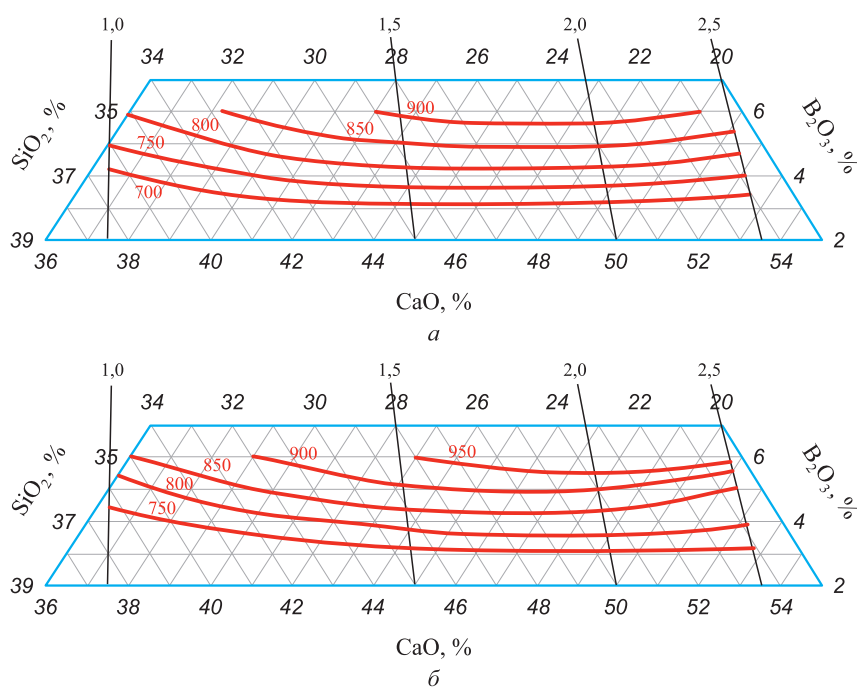


Рис. 2. Зависимость коэффициента равновесного межфазного распределения бора от химического состава шлака при 1600 (а) и 1700 °С (б)

Fig. 2. Dependence of the coefficient of equilibrium interphase distribution of boron on the slag chemical composition at 1600 (a) and 1700 °C (б)

показаны изолинии равновесного межфазного распределения хрома и бора, тонкими линиями – основность шлака (CaO/SiO_2) с указанием значения.

Наряду с термодинамическим моделированием равновесного межфазного распределения хрома и бора, были проведены высокотемпературные эксперимен-

тальные исследования с использованием электрической печи сопротивления в магнезиальных тиглях в токе аргона при температуре 1600 °С. Время выдержки низкоуглеродистой нержавеющей стали под шлаками базовых точек локального симплекса составляло 30 мин. Измерение температуры проведено с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/20. Образцы металла готовили из стружки нержавеющей стали марки AISI 304 и стали ЗСП, а также шлака двух базовых точек Y_1 и Y_3 (табл. 1). Навеску измельченного металла и шлака брали в массовых количествах 75 и 50 г для достижения максимальной поверхности контакта фаз и исключения влияния массы металлической и шлаковой фаз на коэффициенты межфазного распределения хрома и бора [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования равновесного межфазного распределения хрома и бора в зависимости от основности шлаков изучаемой оксидной системы и температуры приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

В диапазоне изменения основности шлака от 1,0 до 1,5 и концентрации оксида бора от 3 до 6 мас. % наблюдается снижение коэффициента межфазного распределения хрома с $60 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3}$ при температуре 1600 °С (рис. 1, а). Повышение основности шлаков до 2,5 приводит при изменении концентрации

оксида бора с 5 до 3 % к снижению коэффициента межфазного распределения хрома до $1,5 \cdot 10^{-3}$, что говорит о более эффективном развитии процесса восстановления хрома с ростом основности формируемых шлаков. Рост концентрации оксида бора сопровождается незначительным ухудшением процесса восстановления хрома. Увеличение содержания B_2O_3 в шлаке с 3 до 6 % сопровождается (например, при основности 2,0) повышением коэффициента равновесного межфазного распределения хрома с $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ при температуре 1600 °С (рис. 1, а). Рост температуры с 1600 до 1700 °С оказывает слабое влияние на коэффициент межфазного распределения хрома (табл. 2). Его величина при температуре 1700 °С в рассматриваемом диапазоне основности и содержания оксида бора сохраняется на уровне от $60 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ (рис. 1, б).

В диапазоне основности формируемых шлаков от 1,0 до 2,5 с ростом концентрации оксида бора с 3 до 6 % наблюдается повышение коэффициента равновесного межфазного распределения бора с 700 до 900 (рис. 2, а). При этом явно прослеживается влияние оксида бора на коэффициент равновесного межфазного распределения при слабом влиянии основности. Например, в диапазоне основности 1,5 – 2,5, коэффициент равновесного межфазного распределения бора при концентрации его оксида 5,7 – 6,0 % находится на уровне 900. Уменьшение концентрации оксида бора до 5,0 – 5,3 % в рассматриваемом диапазоне основности сопровождается снижением коэффициента рав-

Таблица 2. Коэффициент равновесного межфазного распределения хрома и бора

Table 2. Interfacial distribution coefficient of chromium and boron

Индекс шлака	Основность (CaO/SiO ₂)	1600 °С		1700 °С	
		$L_{Cr} \cdot 10^{-3}$	L_B	$L_{Cr} \cdot 10^{-3}$	L_B
Y_1	1,0	60,28	619,114	56,26	642,657
Y_2	2,5	0,90	654,000	0,98	724,683
Y_3	2,5	2,16	887,343	2,31	983,439
Y_4	1,0	69,43	796,648	64,95	845,092
Y_{12}	1,3	27,53	677,126	25,63	710,389
Y_{13}	1,8	6,71	685,229	7,21	733,197
Y_{21}	2,5	1,19	745,779	1,48	802,996
Y_{22}	2,5	1,60	822,055	1,95	845,092
Y_{31}	1,8	12,89	922,397	12,85	976,023
Y_{32}	1,3	36,95	885,245	33,96	921,957
Y_{41}	1,0	66,68	751,965	60,48	777,277
Y_{42}	1,0	63,46	694,136	57,51	719,056
Y_{121}	1,3	31,45	762,105	29,07	797,220
Y_{122}	1,3	34,20	830,599	31,51	866,934
Y_{131}	1,8	8,73	780,574	9,09	831,897
Y_{132}	1,8	11,07	858,519	11,22	911,182

новесного межфазного распределения бора до 850. Аналогичная закономерность в поведении коэффициента равновесного межфазного распределения бора наблюдается при достижении концентрации оксида бора на уровне 3,0 – 3,4 %.

Увеличение температуры процесса до 1700 °С приводит к незначительному повышению L_B на 50 ед. и ухудшает процесс восстановления бора (рис. 2, б).

Положительное влияние основности формируемых шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс восстановления хрома и бора можно качественно объяснить с позиции формирования фазового состава (табл. 3) и термодинамики реакций восстановления хрома и бора алюминием и кремнием (табл. 4).

Состав хромосодержащих фаз низкоосновного шлака Y_1 , согласно результатам термодинамического моделирования (табл. 3), представлен преимущественно фазами Cr_2O_3 и $CaO \cdot Cr_2O_3$, количество которых снижается в процессе восстановления хрома с 8,1 и 5,4 % до 0,7 и 0,4 % соответственно. При этом процесс восстановления хрома за счет кремния преимущественно протекает по реакциям (1) и (2) (табл. 4), что подтверждается повышением в конечном шлаке содержания SiO_2 и $CaSiO_3$ с 4,8 и 18,8 % до 5,8 и 20,6 % соответственно (табл. 3). Восстановление хрома за счет алюминия происходит по реакциям (6) и (7) (табл. 4), что подтверждается повышением содержания продуктов этих реакций Al_2O_3 и $CaO \cdot Al_2O_3$ с 0,8 и 0,3 % до 1,2 и 0,4 % (табл. 3).

Восстановление хрома из низкоосновного шлака Y_4 (основность 1,0) протекает по тем же реакциям, что и для шлака Y_1 . Для низкоосновных шлаков характерно восстановление хрома преимущественно алюминием по реакциям (6) и (7) с частичным развитием сили-

котермических реакций (1) и (2) (табл. 4), что объясняется более высоким отрицательным значением ΔG алюмотермических реакций по сравнению с силикотермическими.

В высокоосновном шлаке Y_2 (основность 2,5) в присутствии большого количества свободного CaO восстановление хрома кремнием происходит более активно по реакциям (2) – (4) (табл. 4). Из-за высокой основности шлака содержание $CaO \cdot Cr_2O_3$ в Y_2 значительно выше, чем в низкоосновном Y_1 . В связи с этим значительное количество данной фазы восстанавливается алюминием по реакции (7) (табл. 4). При этом отмечено, что хромосодержащие фазы после восстановления хрома присутствуют в незначительных количествах, т. е. наблюдается уменьшение Cr_2O_3 с 1,0 до 0,002 %, а $CaO \cdot Cr_2O_3$ с 15,1 до 0,02 % (табл. 3). Аналогичным образом происходит восстановление хрома из высокоосновного шлака Y_3 .

Бор незначительно восстанавливается из шлаков, поскольку изменение свободной энергии Гиббса реакций его восстановления алюминием и кремнием из боратов кальция минимальное, что и обеспечивает незначительный переход бора в металл для всех изучаемых составов шлака по реакциям (8) – (10) (табл. 4).

Для проверки адекватности результатов термодинамического моделирования межфазного распределения хрома и бора проведены высокотемпературные экспериментальные исследования. В результате эксперимента установлено, что содержание Cr_2O_3 в шлаке при 1600 °С составляет 0,96 мас. %, что соответствует коэффициенту межфазного распределения $49,8 \cdot 10^{-3}$. Межфазное распределение бора при этом достигает 648 при остаточном содержании B_2O_3 в шлаке 3,89 мас. %. В целом результаты эксперимента близки к термоди-

Таблица 3. Фазы шлака, участвующие в процессе восстановления хрома и бора при температуре 1600 °С

Table 3. Slag phases involved in reduction of chromium and boron at 1600 °C

Фаза, %	Шлак							
	Y_1		Y_2		Y_3		Y_4	
	до	после	до	после	до	после	до	после
Cr_2O_3	8,1	0,7	1,0	0,002	1,6	0,007	8,7	0,9
$CaO \cdot Cr_2O_3$	5,4	0,4	15,1	0,020	14,2	0,040	4,5	0,4
$Ca_2B_2O_5$	4,4	4,2	2,8	3,4	7,5	9,0	7,9	7,6
$Ca_3B_2O_6$	0,5	0,4	15,1	5,6	10,2	8,1	0,6	0,6
Al_2O_3	0,8	1,2	0,3	0,6	0,4	0,8	0,8	1,3
$CaO \cdot Al_2O_3$	0,3	0,4	2,1	3,1	1,6	2,3	0,2	0,3
CaO	0,2	0,2	5,0	3,4	2,7	1,8	0,2	0,2
SiO_2	4,8	5,8	0	0,1	0,1	0,2	6,0	6,9
$CaSiO_3$	18,8	20,6	3,2	5,0	4,3	6,8	17,9	19,4
$2CaO \cdot SiO_2$	8,9	9,0	33,7	37,2	26,4	27,9	6,5	6,6
$3CaO \cdot 2SiO_2$	10,0	10,8	6,1	11,0	6,9	11,9	6,7	7,2

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса реакций восстановления хрома и бора из оксидов при 1600 °С

Table 4. Change in Gibbs energy during reduction of chromium and boron from oxides at 1600 °C

Номер	Химические реакции	ΔG_{1600} , кДж
Восстановление хрома		
(1)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si} = 2\text{Cr} + 1,5\text{SiO}_2$	–210,95
(2)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si} + 1,5\text{CaO} = 1,5\text{CaSiO}_3 + 2\text{Cr}$	–347,82
(3)	$1,3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Si} + 3\text{CaO} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2,7\text{Cr}$	–542,6
(4)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si} + 3\text{CaO} = 1,5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Cr}$	–441,64
(5)	$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Si} = 2\text{Cr} + \text{CaO} + 1,5\text{SiO}_2$	–141,83
(6)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$	–421,04
(7)	$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$	–408,11
Восстановление бора		
(8)	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 2\text{Al} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$	–50,148
(9)	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$	–78,91
(10)	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 1,5\text{Si} = 1,5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{B}$	–12,79

на химическому моделированию, а разница между ними объясняется кинетическими факторами.

Выводы

В результате термодинамического моделирования получены новые данные, на основе которых построены аппроксимирующие математические модели соотношения состав – свойство с графическим отображением в виде диаграмм равновесного межфазного распределения хрома и бора в зависимости от температуры процесса, содержания B_2O_3 и основности изучаемой оксидной системы. Построенные диаграммы позволили количественно оценить влияние описанных выше факторов на равновесное межфазное распределение хрома и бора.

Установлено, что повышение основности оксидной системы с 1,0 до 2,5 при прочих равных условиях благоприятно влияет на полноту восстановления хрома. При этом рост концентрации оксида бора сопровождается незначительным снижением степени восстановления хрома. Повышение температуры процесса не оказывает существенного влияния на восстановление хрома, однако негативно влияет на восстановление бора. Установлено, что процесс восстановления хрома происходит преимущественно за счет алюминия с частичным развитием силикотермических реакций. Проведенный высокотемпературный эксперимент подтвердил результаты термодинамического моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Илларионов А.Г., Греб С.В., Юровских А.С., Волокитина Е.А., Гилев М.В., Азорина Т.С. Применение металлических материалов для медицинских имплантатов. *Вестник Ивановской медицинской академии*. 2017;22(4):46–50.
- Илларионов А.Г., Греб С.В., Юровских А.С., Волокитина Е.А., Гилев М.В., Азорина Т.С. Usage of metal materials for medical implants. *Bulletin of the Ivanovo Medical Academy*. 2017;22(4):46–50. (In Russ.).
- Бельтюков Е.А., Шартдинов Р.Р., Лобанова Л.А. и др. Влияние бора на свойства нержавеющей стали. В кн.: *Уральская школа молодых металлургов: материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых 07–11 февраля 2022, Екатеринбург*. Екатеринбург: Издательство Уральского университета; 2022:394–399.
- Capitan M.J., Lefebvre S., Traverse A., Paúl A., Odriozola J.A. Anomalous scattering study of oxide scales formed at 1173 K on surface modified stainless steel. *Journal of Materials Chemistry*. 1998;8(10):2293–2298. <https://doi.org/10.1039/A802233J>
- Wei D.B., Huang J.X., Zhang A.W., Jiang Z.Y., Tieu A.K., Shi X., Jiao S.H., Qu X.Y. Study on the oxidation of stainless steels 304 and 304L in humid air and the friction during hot rolling. *Wear*. 2009;267(9–10):1741–1745. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.11.030>
- Грибков А.А., Бродов А.А. Настоящее и будущее рынка нержавеющей стали России. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2021;77(2):193–199. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2021-2-193-199>
- Gribkov A.A., Brodov A.A. Present and future of Russian market of stainless steel. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2021;77(2):193–199. (In Russ.). <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2021-2-193-199>
- Токовой О.К. Аргонокислородное рафинирование нержавеющей стали: Монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ; 2015:250.
- Cai J., Li J. Decarburization and chromium conservation model in AOD refining process of 304 stainless steel. In: *12th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer: Cham; 2022:71–80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92388-4_7

8. Поволоцкий Д.Я., Гудим Ю.А. Производство нержавеющей стали. Челябинск: Издательство ЮУрГУ; 1988:236.
9. Корниевский В.Н., Панченко А.И., Логозинский И.Н. и др. Разработка технологии внепечной обработки электростали с применением пегматита как заменителя плавикового шпата. *Современная электрометаллургия*. 2015;(4):38–46.
Kornievskii V.N., Panchenko A.I., Logozinskii I.N., etc. Development of technology for ladle-furnace processing of electric steel using pegmatite as a substitute for fluorspar. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2015;(4):38–46. (In Russ.).
10. Morii L., Kumura Sh., Mori H., Shinkai M., Sakuma H. Development of new refining process for manufacture of stainless steel. *DENKI-SEIKO*. 1993;64(1):4–12.
<https://doi.org/10.4262/denkiseiko.64.4>
11. Hongming W., Tingwang Z., Hua Z. Effect of B_2O_3 on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux. *ISIJ International*. 2011;51(5): 702–708. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
12. Forsbacka L. Experimental study and modelling of viscosity of chromium containing slags: Dr. Tech. Sci. Diss, Helsinki; 2007:88.
13. Wu T., Zhang Y., Yuan F., An Z. Effects of the Cr_2O_3 content on the viscosity of CaO-SiO₂-10 Pct Al₂O₃-Cr₂O₃ quaternary slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2018;49:1719–1731.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1258-z>
14. Акбердин А.А., Киреева Г.М., Ким А.С. Физические свойства борсодержащих доменных шлаков. *Комплексное использование минерального сырья*. 1996;(3):27–31.
Akberdin A.A., Kireeva G.M., Kim A.S. Physical properties of boron-containing blast furnace slags. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1996;(3):27–31. (In Russ.).
15. Бабенко А.А., Жучков В.И., Уполовникова А.Г., Кель И.Н. Изучение вязкости шлаков системы CaO – SiO₂ – B₂O₃ – 25 % Al₂O₃ – 8 % MgO. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017;60(10):820–825.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-820-825>
Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Upolovnikova A.G., Kel' I.N. Study of the viscosity of slags of CaO – SiO₂ – B₂O₃ – 25 % Al₂O₃ – 8 % MgO system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017;60(10):820–825. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-820-825>
16. Mills K.C., Yuan L., Li Z., Zhang G.H., Chou K.C. A review of the factors affecting the thermophysical properties of silicate slags. *High Temperature Materials and Processes*. 2012;31(4–5):301–321.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0097>
17. Назюта Л.Ю., Тихонюк Л.С., Костыря И.Н. и др. Особенности микролегирования бором при выплавке низколегированных конструкционных сталей. *Металл и литье Украины*. 2018;298–299(3–4):18–27.
Nazyuta L.Yu., Tikhonyuk L.S., Kostyrya I.N., etc. Features of microalloying with boron in the smelting of low-alloy structural steels. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2018;298–299(3–4): 18–27. (In Russ.).
18. Ким В.А., Николай Э.Н., Акбердин А.А. и др. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков: Методическое пособие. Алма-Ата: Наука; 1989:116.
19. Бороненков В.Н., Зиниград М.И., Леонтьев Л.И. и др. Моделирование структуры, свойств и процессов межфазного взаимодействия в системе металл-оксидный расплав-газ. Екатеринбург: УрО РАН; 2010:452.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Анатолий Алексеевич Бабенко, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, руководитель отдела черной металлургии, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0003-0734-6162
E-mail: babenko251@gmail.com

Владимир Иванович Жучков, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
E-mail: ntm2000@mail.ru

Илья Николаевич Кель, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0001-6411-6932
E-mail: dunnington@mail.ru

Алена Геннадьевна Уполовникова, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-6698-5565
E-mail: upol.ru@mail.ru

Руслан Рафикович Шартдинов, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0003-0852-1161
E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Anatoly A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher, Head of the Department of Ferrous Metallurgy, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-0734-6162
E-mail: babenko251@gmail.com

Vladimir I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science
E-mail: ntm2000@mail.ru

Il'ya N. Kel', Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0001-6411-6932
E-mail: dunnington@mail.ru

Alena G. Upolovnikova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-6698-5565
E-mail: upol.ru@mail.ru

Ruslan R. Shartdinov, Junior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-0852-1161
E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. А. Бабенко – разработка и предложение матрицы планирования эксперимента, обсуждение и анализ полученных данных, редактирование текста.

В. И. Жучков – обсуждение и анализ полученных данных, редактирование текста.

И. Н. Кель – проведение термодинамического моделирования, написание текста.

А. Г. Уполовникова – визуализация данных, редактирование текста.

Р. Р. Шартдинов – написание текста, подготовка проб для рентгенофазового анализа.

A. A. Babenko – development and proposal of an experiment planning matrix, discussion and analysis of results, editing the text.

V. I. Zhuchkov – discussion and analysis of results, editing the text.

I. N. Kel' – thermodynamic modeling, writing the text.

A. G. Upolovnikova – data visualization, editing the text.

R. R. Shartdinov – writing the text, preparing the samples for X-ray phase analysis.

Поступила в редакцию 25.10.2023

После доработки 31.10.2023

Принята к публикации 28.03.2024

Received 25.10.2023

Revised 31.10.2023

Accepted 28.03.2024