А. М. Гришин

Национальная металлургическая академия Украины, Днепр

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ Fe-Cr КАРБИДОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМА

В процессе твердофазного восстановления хрома в сложных системах с участием углерода образуется карбидная фаза, вид морфология и состав которой будут определяться условиями процесс: температура, отношение С/О и Fe/Cr. В литературе практически отсутствуют термохимические данные по совместным Fe-Cr карбидам, что усложняет термодинамический анализ. При твердофазном восстановлении хрома, гипотетически, последовательность превращений в условиях дефицита углерода можно представить следующим образом:

Данная схема может распространяться и далее, однако это сопряжено с высокими температурами. В качестве исходной оксидной фазы может быть и Cr_2FeO_4 . В системе Fe-Cr-C-O термодинамически возможно появление простых карбидов и $(Fe_{1-z}Cr_z)_3C$, $(Fe_{1-z}Cr_z)_3C_2$, $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$, образование которых можно описать реакциями:

$$3 FeO + C = Fe_3C + CO$$

$$3/4 Cr_2 FeO_4 + C = 1/4 Fe_3C + 3/4 Cr_2O_3 + 3/4 CO$$

$$3/4 Cr_2O_3 + C = 1/2 Cr_3C_2 + 9/4 CO$$

$$3/17 Cr_2 FeO_4 + C = 1/17 Fe_3C + 2/17 Cr_3C_2 + 12/17 CO$$

$$Cr_2 FeO_4 + C = (Fe_{1-z}Cr_z)_3C + CO$$

$$Cr_2 FeO_4 + (Fe_{1-z}Cr_z)_3C = (Fe_{1-x}Cr_x)_3C_2 + CO$$

$$Cr_2 FeO_4 + (Fe_{1-x}Cr_x)_3C_2 = (Cr_{1-y}Fe_y)_7C_3 + CO$$

Последние три реакции – образование совместных карбидов – реализуются в условиях начального дефицита углерода. Значения коэффициентов по литератур-

ным данным можно принять в диапазоне: $z = 0 \div 0,18$; x = 0,25 - 035; $y = 0 \div 0,5$. Оценить термодинамическую прочность того либо иного карбида можно по величине ΔG^0 (из расчета на один атом углерода). Термодинамические данные для совместных карбидов были рассчитаны с использованием метода CalPhaD (Calculation of Phase Diagrams). Это феноменологический метод, позволяющий рассчитать термодинамические функции химического соединения по их элементарному составу.

УДК:669.018:669.112

А .М. Гришин, А. М. Горделюк

Национальная металлургическая академия Украины, Днепр

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Механизм и кинетические закономерности формирования карбидной фазы в процессе твердофазного восстановления хрома исследованы недостаточно. При этом необходимо, на наш взгляд, разделять процесс формирования карбидов при кристаллизации легированных хромом марок стали и при низкотемпературном восстановлении. Значимость этого вопроса определяется тем, что карбидная фаза при твердофазном восстановлении является и продуктом и реагирующей фазой. Литературные данные и результаты наших исследований системы Cr - Fe - O - C свидетельствуют о многостадийном, сложно сопряжённом механизме образования и трансформации совместных железо-хромистых карбидов переменного состава. Учитывая очередность восстановления Fe и Cr в рассматриваемой системе, температуру процесса, начальное соотношение C/O и Cr/Fe, можно выделить стадии:

- 1. Восстановление железа до Fe_{мет} либо Fe₃C.
- 2. Начало восстановление хрома и растворение его в карбиде железа. По литературным данным количество растворенного хрома в решетке цементита незначительное и приводит к появлению (Fe,Cr)₃C.
- 3. Дальнейшее восстановление хрома, невозможность его растворения в карбиде железа и наличие в системе свободного углерода может привести к появлению карбида хрома Cr_3C_2 .