

# Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.017.3 + 544.3.01

DOI: 10.14529/met190301

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМА С КИСЛОРОДОМ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

*О.В. Самойлова, Л.А. Макроец*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Изучение возможности взаимодействия хрома с кислородом при производстве хромосодержащих сталей является одной из практически значимых задач для сталеплавильного производства. В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Fe–Cr–O в условиях существования расплава на основе железа (в интервале температур 1600–1800 °C). Термодинамический анализ был выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле, которая представляет собой диаграмму, связывающую изменения в составах жидкого металла с изменениями в составах образующихся продуктов взаимодействия. Для моделирования использовались данные по константам равновесия протекающих в расплаве реакций, а также значения параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) компонентов в жидком железе. В ходе работы было установлено, что в интервале температур 1600–1800 °C в качестве продуктов взаимодействия могут образоваться: жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава (FeO, CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); твердые частицы феррохромита FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; чистый твердый оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; твердые частицы соединения Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Также были определены границы термодинамической стабильности данных оксидных фаз, образующихся в расплаве системы Fe–Cr–O. По результатам расчета проведена оценка раскислительной способности хрома в кислородосодержащем расплаве на основе железа. Определено, что максимум раскислительной способности хрома при 1600 °C приходится на область равновесия жидкого металла с твердым оксидом хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом минимальная концентрация кислорода составляет 0,0204 мас. % для 5,31 мас. % хрома. Полученные в ходе настоящего расчета результаты сопоставлены с имеющимися литературными данными.

*Ключевые слова:* система Fe–Cr–O, термодинамическое моделирование, фазовые равновесия.

Изучение возможности взаимодействия хрома с кислородом при производстве хромосодержащих сталей является одной из практически значимых задач для сталеплавильного производства. Расход хрома на взаимодействие с кислородом влечет за собой как образование оксидных неметаллических хромосодержащих включений, так и понижение концентрации хрома в твердом растворе системы Fe–Cr и, соответственно, понижение качества получаемого металла.

Целью настоящей работы являлось проведение термодинамического анализа процессов взаимодействия в системе Fe–Cr–O в интервале температур 1600–1800 °C.

Термодинамический анализ в данной работе был выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости

компонентов в металле (ПРKM) [1, 2], которая позволяет связать изменения в составе металлического расплава с изменениями в составе образующихся продуктов взаимодействия и определить области термодинамической стабильности оксидных фаз, находящихся в равновесии с металлическим кислородосодержащим расплавом. Также данная методика позволяет рассчитывать кривые раскислительной способности элементов в выбранном интервале температур в условиях существования жидкого железа.

Для определения оксидных фаз, которые могут образоваться при взаимодействии в системе Fe–Cr–O, необходимо рассмотреть как простые двойные Fe–O и Cr–O системы, так и оксидную систему FeO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При анализе сталеплавильных процессов

## Физическая химия и физика металлургических систем

для кислородсодержащего жидкого железа принимается во внимание в основном возможность образования монооксида железа (вюстита) FeO [1, 3], температура плавления которого составляет 1378 °С [4]. В системе Cr–O возможно образование оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO, а также соединения Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [5]. Температура плавления оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 2300 °С [6]. Существование оксида CrO в виде отдельной конденсированной фазы принято только гипотетически в условиях равновесия с металлическим хромом; присутствие иона Cr<sup>2+</sup> в литературе рассматривается только либо в составе соединений (например, силикатов), либо в составе оксидных хромсодержащих расплавов

[5, 7–9]. Литературные данные по температуре плавления соединения Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> различаются между собой. Так, согласно работе [5] температура плавления Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 1705 °С. В справочнике [7] указано, что соединение Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> плавится инконгруэнтно при температуре порядка 2100 °С. А в диссертации [10] равновесие жидкого железа с Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> рассматривается вплоть до температуры 1900 °С.

В оксидной системе FeO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> помимо наличия соединения Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> также имеется соединение FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с температурой плавления порядка 2100 °С [11].

Таким образом, в интервале температур 1600–1800 °С в качестве продуктов взаимо-

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия химических реакций\*, протекающих в расплаве системы Fe–Cr–O

lg K	Значение lg K при 1600 °С (1873 К)	Источник
(FeO) = [Fe] + [O]		
-6320/T + 4,734	+1,360	[1]
(CrO) = [Cr] + [O]		
-8200/T + 4,510	+0,132	[12]
-12516/T + 6,495	-0,187	[настоящая работа]
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 2[Cr] + 3[O]		
-33460/T + 14,850	-3,014	[12]
-55600/T + 26,010	-3,675	[13]
-36332/T + 15,675	-3,723	[настоящая работа]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   = [Fe] + 2[Cr] + 4[O]		
-51870/T + 24,480	-3,214	[12]
-51806/T + 21,832	-5,827	[14]
-53420/T + 22,920	-5,601	[15]
-45796/T + 18,830	-5,621	[16]
-50755/T + 21,660	-5,438	[17]
-50873/T + 22,744	-4,417	[настоящая работа]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   = 2[Cr] + 3[O]		
-40010/T + 17,370	-3,992	[12]
-43140/T + 18,634	-4,399	[14]
-44040/T + 19,420	-4,093	[15]
-45531/T + 20,250	-4,059	[16]
-36200/T + 16,100	-3,227	[18]
-41800/T + 17,800	-4,517	[настоящая работа]
Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   = 3[Cr] + 4[O]		
-53350/T + 23,510	-4,974	[12]
-48850/T + 21,430	-4,651	[16]
-53510/T + 23,960	-4,609	[17]
-53521/T + 23,960	-4,615	[19]
-56170/T + 24,300	-5,689	[настоящая работа]

\* В уравнениях реакций в квадратных скобках приведены компоненты металлического расплава, в круглых – оксидного расплава, в прямых скобках – твердые вещества.

действия могут образоваться: жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава ( $\text{FeO}$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); частицы феррохромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; чистый твердый оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; частицы соединения  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ .

Непосредственно расчет ПРКМ основан на законе действующих масс, связывающем константы равновесия высокотемпературных химических реакций с активностями компонентов металлического и оксидного расплава, а также конденсированных фаз.

Для расчета координат ПРКМ необходимы сведения о температурных зависимостях констант равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве исследуемой системы. В табл. 1 приведены данные по константам равновесия из разных литературных источников в сравнении как между собой, так и с используемыми в ходе настоящей работы значениями.

Расчет активностей оксидного расплава для системы  $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  проводили с использованием приближения теории субрегулярных ионных растворов [1], энергетические параметры которой оказались равными [20]:

$$Q_{1112} = 0 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1122} = +12115 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1222} = -60565 \text{ Дж/моль}.$$

Моделирование оксидного расплава систем  $\text{FeO}-\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}-\text{CrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  проводили с использованием теории совершенных ионных растворов [1].

Активности металлического расплава рассчитывались с использованием параметров взаимодействия первого порядка по Вагнеру (табл. 2).

Активности чистых твердых веществ (в данном случае оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также соединений  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ) принимались равными единице.

Результаты расчета ПРКМ системы  $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$  представлены на рис. 1. В области I приведены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом переменного состава ( $\text{FeO}$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); в области II – с твердыми частицами соединения  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; в области III – с твердыми частицами оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; в области IV – с твердыми частицами соединения  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Также на рис. 1 приведены границы стабильности фаз: линия  $a-b$  определяет трехфазное равновесие «жидкий металл – оксидный расплав –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ »; линия  $c-d$  – «жидкий металл –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ »; линия  $e-f$  – «жидкий металл –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  –  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ». Максимум раскислительной способности хрома приходится на область III, соответ-

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в жидком железе  $e_i^j$  (1600 °C)

$i \backslash j$	O	Cr
O	-0,2 [21]	-0,055 [15]
Cr	-0,179 [настоящая работа]	-0,0003 [22]

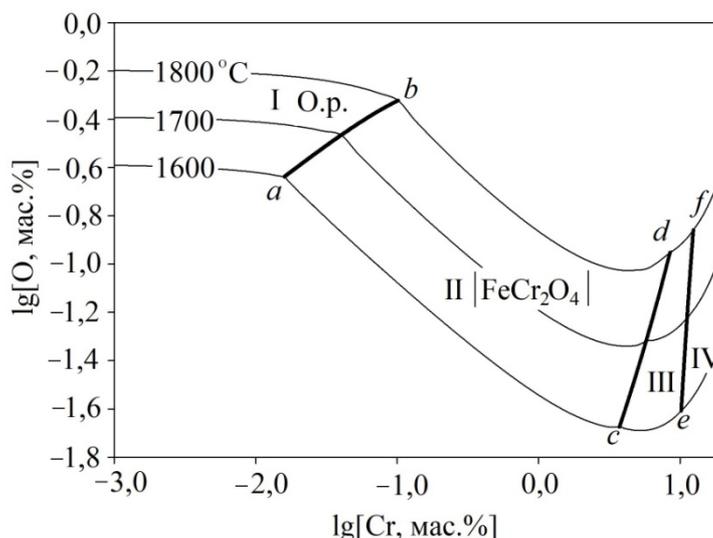


Рис. 1. Поверхность растворимости компонентов в металле системы  $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$  для интервала температур 1600–1800 °C

## Физическая химия и физика металлургических систем

вуюющую равновесию жидкого металла с твердым оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При этом минимальная концентрация кислорода составляет 0,0204 мас. % для 5,31 мас. % хрома при 1600 °С.

Полученные в ходе настоящего расчета результаты по раскислительной способности хрома в системе Fe–Cr–O при 1600 °С были сравнены с имеющимися в литературе данными (рис. 2 и табл. 3).

Согласно рис. 2 угол наклона полученной

в ходе настоящего расчета изотермы растворимости кислорода в системе Fe–Cr–O при 1600 °С (для области с концентрациями хрома менее чем 3 мас. %) согласуется с результатами работ [16, 26], однако расчетная изотерма проходит при более низких концентрациях кислорода по сравнению с литературными значениями. В области же с концентрациями хрома более чем 10 мас. %, угол наклона расчетной изотермы имеет хорошую сходимость с данными, опубликованными в работах [14, 18, 26].

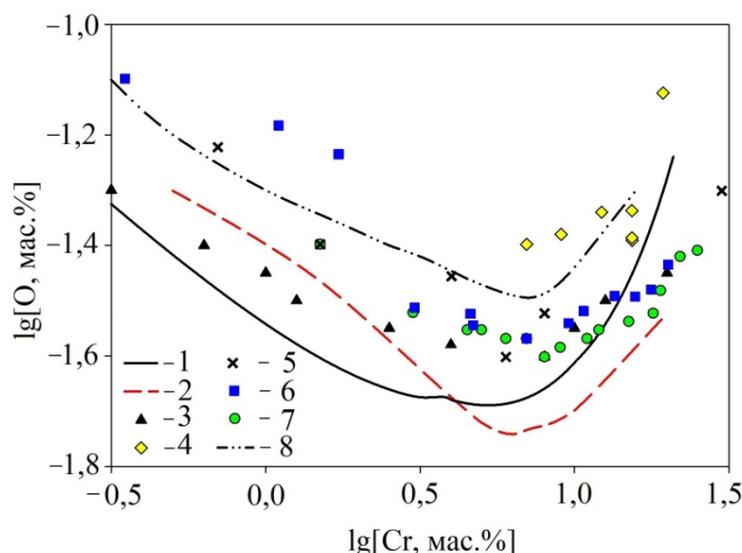


Рис. 2. Раскислительная способность хрома при 1600 °С в системе Fe–Cr–O: 1 – настоящая работа; 2 – данные И.С. Куликова [14]; 3 – результаты расчета А. Ghosh и G.V.R. Murthy [16]; 4 – экспериментальные данные Т. Itoh et al. [18]; 5 – экспериментальные данные D.C. Hilty et al. [23]; 6 – экспериментальные данные R.J. Fruehan [24]; 7 – экспериментальные данные D. Janke и W.A. Fischer [25]; 8 – расчет I.-H. Jung et al. [26]

Таблица 3

Границы стабильности фаз и максимум раскислительной способности хрома при 1600 °С в системе Fe–Cr–O

Границы стабильности фаз по концентрации [Cr], мас. %			Максимум раскислительной способности хрома		Источник
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[Cr], мас. %	[O] <sub>min</sub> , мас. %	
< 1,78	1,78–11,00	> 11,00	~ 11,20	~ 0,0200	[10]
< 0,95	> 0,95	–	7,10	0,0185	[14]
< 3,00	3,00–8,00	> 8,00	~ 8,00	0,0250	[16]
< 2,00	2,00–8,00	> 8,00	5,00	~ 0,0250	[17]
–	–	–	7,00	0,0400	[18]
< 3,00	3,00–8,00	> 8,00	6,00	0,0250	[23]
–	–	–	7,00	0,0270	[24]
< 1,50	1,50–8,00	> 8,00	8,00	0,0250	[25]
< 4,47	> 4,47	–	7,08	0,0320	[26]
< 3,73	3,73–10,19	> 10,19	5,31	0,0204	[настоящая работа]

Положение максимума раскислительной способности хрома практически совпадает с данными работы J. Chipman [17] по концентрации хрома и с расчетами Г.Г. Михайлова [10] по концентрации кислорода. Результаты расчета минимальной концентрации кислорода при 1600 °С превышают данные И.С. Куликова [14], но несколько ниже значений, приведенных в работах [18, 26].

Таким образом, полученные в ходе настоящей работы результаты показывают хорошую сходимость с литературными данными.

На основании проведенного исследования можно заключить, что хром не является сильным раскислителем для жидкого кислородсодержащего железа и должен рассматриваться в первую очередь как легирующий компонент. Потери хрома все же возможны при выплавке хромсодержащих сталей, в частности, при использовании недостаточного количества раскисляющих лигатур.

#### Выводы

Проведен термодинамический анализ взаимодействия хрома с кислородом в жидком железе. Для этого был выполнен расчет координат поверхности растворимости компонентов в металле в системе Fe–Cr–O для интервала температур 1600–1800 °С. В результате чего были определены границы термодинамической стабильности оксидных фаз, образующихся в процессе взаимодействия компонентов исследуемой системы. Так, для температуры 1600 °С жидкие неметаллические включения будут образовываться в качестве продуктов раскисления при концентрациях хрома в железе менее чем 0,016 мас. %; частицы феррохромита – при концентрациях хрома в железе от 0,016 до 3,73 мас. %; частицы оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 3,73 до 10,19 мас. % хрома; а образование в качестве продукта раскисления Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> возможно лишь при концентрациях хрома в железе более чем 10,19 мас. %. В ходе моделирования также были построены изотермы раскислительной способности хрома в исследуемой системе. Минимальная концентрация кислорода, которую можно достичь в системе, составляет величину 0,0204 мас. % при 1600 °С. Таким образом, хром не является сильным раскислителем для жидкого кислородсодержащего железа и должен рассматриваться в первую очередь как легирующий компонент.

#### Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
2. Самойлова, О.В. Фазовые равновесия в жидком металле системы Cu–Al–Cr–O / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. – № 5. – С. 19–27. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-5-19-27
3. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system / T. Hidayat, D. Shishin, E. Jak, S.A. Decterov // Calphad. – 2015. – Vol. 48. – P. 131–144. DOI: 10.1016/j.calphad.2014.12.005
4. Кубашевский, О. Металлургическая термехимия / О. Кубашевский, К.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
5. Degterov, S. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO systems / S. Degterov, A.D. Pelton // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – Vol. 17, no. 6. – P. 476–487. DOI: 10.1007/BF02665994
6. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
7. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
8. De Villiers, J.P.R. Liquidus–solidus phase relations in the system CaO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / J.P.R. de Villiers, A. Muan // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, no. 6. – P. 1333–1341. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04191.x
9. Experimental determination of CaO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> and thermodynamic modeling of the CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> system / S. Arnout, M. Guo, I.-H. Jung et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92, no. 8. – P. 1831–1839. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03115.x
10. Михайлов, Г.Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений: дис. ... д-ра техн. наук: в 2 т. / Г.Г. Михайлов. – Челябинск, 1985. – Т. 2. – 765 с.
11. Диаграмма фазовых равновесий системы FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский, Л.Н. Русаков и др. // Журнал физической химии. – 1968. – Т. XLII, № 7. – С. 1635–1637.

12. Михайлов, Г.Г. Диаграммы фазовых равновесий в металлических расплавах системы Fe–Si–Cr–Mn–O–C / Г.Г. Михайлов, Л.А. Чернова // Вестник Приазовского государственного технического университета. – 1999. – № 7. – С. 94–105.
13. Белов, Б.Ф. Взаимодействие жидкого железа с окисными расплавами переменного состава ( $n\text{FeO} + m\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (ж) / Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский // Журнал физической химии. – 1974. – Т. XLVIII, № 11. – С. 2860–2864.
14. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
15. *Steelmaking Data Sourcebook*, Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking. – New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. – 325 p.
16. Ghosh, A. An assessment of thermodynamic parameters for deoxidation of molten iron by Cr, V, Al, Zr and Ti / A. Ghosh, G.V.R. Murthy // *Transactions ISIJ*. – 1986. – Vol. 26, no. 7. – P. 629–637. DOI: 10.2355/isijinternational1966.26.629
17. Chipman, J. Atomic interaction in molten alloy steels / J. Chipman // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1955. – Vol. 180. – P. 97–106.
18. Itoh, T. Equilibrium between dissolved chromium and oxygen in liquid high chromium alloyed steel saturated with pure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / T. Itoh, T. Nagasaka, M. Hino // *ISIJ International*. – 2000. – Vol. 40, no. 11. – P. 1051–1058. DOI: 10.2355/isijinternational.40.1051
19. Arh, B. The oxidation and reduction of chromium during the elaboration of stainless steels in an electric arc furnace / B. Arh, F. Tehovnik // *Materials and Technology*. – 2007. – Vol. 41, no. 5. – P. 203–211.
20. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм оксидных систем FeO–MgO, FeO– $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO– $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и FeO–MgO– $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 18–25. DOI: 10.14529/met190102
21. Evolution mechanisms of  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway / L.J. Wang, Y.Q. Liu, Q. Wang, K.C. Chou // *ISIJ International*. – 2015. – Vol. 55, no. 5. – P. 970–975. DOI: 10.2355/isijinternational.55.970
22. Sigworth, G.K. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys / G.K. Sigworth, J.F. Elliott // *Metal Science*. – 1974. – Vol. 8. – P. 298–310.
23. Hilty, D.C. Oxygen solubility and oxide phases in the Fe–Cr–O system / D.C. Hilty, W.D. Forgeng, R.L. Folkman // *Transactions AIME. Journal of Metals*. – 1955. – Vol. 203. – P. 253–268.
24. Fruehan, R.J. Activities in the liquid Fe–Cr–O system / R.J. Fruehan // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1969. – Vol. 245. – P. 1215–1218.
25. Janke, D. Gleichgewichte von chrom und mangan mit sauerstoff in eisenschmelzen bei 1600 °C / D. Janke, W.A. Fischer // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. – 1976. – Vol. 47, no. 3. – P. 147–151.
26. Jung, I.-H. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel / I.-H. Jung, S.A. Deckerov, A.D. Pelton // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2004. – Vol. 35B, no. 3. – P. 493–507. DOI: 10.1007/s11663-004-0050-4

**Самойлова Ольга Владимировна**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

**Макровец Лариса Александровна**, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetcia@susu.ru.

*Поступила в редакцию 7 июня 2019 г.*

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE INTERACTION BETWEEN CHROMIUM AND OXYGEN IN THE LIQUID IRON

O.V. Samoylova, [samoilovaov@susu.ru](mailto:samoilovaov@susu.ru),

L.A. Makrovets, [makrovetcla@susu.ru](mailto:makrovetcla@susu.ru)

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The study of the possibility of the interaction between chromium and oxygen during the production of chromium-containing steels is one of the practically important tasks for the steelmaking. In the present work, thermodynamic modeling of phase equilibria in the temperature range 1600–1800 °C for the Fe–Cr–O system was carried out. Thermodynamic analysis was performed using the method for constructing of the surface solubility of components in a metal, which is a diagram linking changes in the compositions of the liquid metal with changes in the compositions of the resulting interaction products. For the simulation, we used the data on the equilibrium constants of the reactions occurring in the melt, as well as the values of the first-order interaction parameters (according to Wagner) of the components in the liquid iron. In the course of the work, it was found that, in the temperature range 1600–1800 °C, the following products can be formed as interaction products: liquid oxide nonmetallic inclusions of variable composition (FeO, CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); solid particles of the ferrochromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; pure solid chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; solid particles of the compound Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The boundaries of the thermodynamic stability of these oxide phases formed in the melt of the Fe–Cr–O system were also determined. According to the calculation results, the deoxidizing ability of chromium in an oxygen-containing iron-based melt was evaluated. It is determined that the maximum deoxidizing ability of chromium at 1600 °C falls on the equilibrium region of the liquid metal with the solid chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while the minimum oxygen concentration is 0.0204 wt. % for 5.31 wt. % chromium. The results obtained in the course of this calculation were compared with the available literature data.

*Keywords: Fe–Cr–O system, thermodynamic modeling, phase equilibria.*

### References

1. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISIS Publ., 2009. 520 p.
2. Samoylova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G. Phase Equilibria in Liquid Metal of the Cu–Al–Cr–O System. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2017, vol. 58, no. 6, pp. 579–585. DOI: 10.3103/S1067821217060116
3. Hidayat T., Shishin D., Jak E., Decterov S.A. Thermodynamic Reevaluation of the Fe–O System. *Calphad*, 2015, vol. 48, pp. 131–144. DOI: 10.1016/j.calphad.2014.12.005
4. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, Pergamon Press Ltd Publ., 1979. 392 p.
5. Decterov S., Pelton A.D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO Systems. *Journal of Phase Equilibria*, 1996, vol. 17, no. 6, pp. 476–487. DOI: 10.1007/BF02665994
6. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physico-Chemical Properties of Oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 456 p.
7. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent Oxide Systems]. Kiev, Naukova dumka, 1970. 544 p.
8. De Villiers J.P.R., Muan A. Liquidus–Solidus Phase Relations in the System CaO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, no. 6, pp. 1333–1341. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04191.x
9. Arnout S., Guo M., Jung I.-H., Blanpain B., Wollants P. Experimental Determination of CaO–CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> and Thermodynamic Modeling of the CrO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, no. 8, pp. 1831–1839. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03115.x

10. Mikhailov G.G. *Termodinamicheskie printsipy optimizatsii protsessov raskisleniya stali i modifitsirovaniya nemetallicheskih vklyucheniy*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Thermodynamic Principles of Optimization of the Process of Deoxidizing Steel and Modifying Non-Metallic Inclusions. Dr. sci. diss.]: Vol. 2. Chelyabinsk, 1985. 765 p.
11. Belov B.F., Novohatskiy I.A., Rusakov L.N., Goroh A.V., Savinskaya A.A. Phase Equilibrium Diagram of the FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of Physical Chemistry*, 1968, vol. XLII, no. 7, pp. 1635–1637. (in Russ.)
12. Mikhailov G.G., Chernova L.A. [Phase Equilibria Diagrams in the Metal Melts of the Fe–Si–Cr–Mn–O–C System]. *Bulletin of the Pryazovskyi State Technical University*, 1999, no. 7, pp. 94–105. (in Russ.)
13. Belov B.F., Novohatskiy I.A. The Interaction of Liquid Iron with Oxide Melts of Variable Composition (nFeO + mCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (L). *Journal of Physical Chemistry*, 1974, vol. XLVIII, no. 11, pp. 2860–2864. (in Russ.)
14. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.
15. *Steelmaking Data Sourcebook*, Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking. New York, Gordon and Breach Science Publishers, 1988. 325 p.
16. Ghosh A., Murthy G.V.R. An Assessment of Thermodynamic Parameters for Deoxidation of Molten Iron by Cr, V, Al, Zr and Ti. *Transactions ISIJ*, 1986, vol. 26, no. 7, pp. 629–637. DOI: 10.2355/isijinternational1966.26.629
17. Chipman J. Atomic Interaction in Molten Alloy Steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1955, vol. 180, pp. 97–106.
18. Itoh T., Nagasaka T., Hino M. Equilibrium between Dissolved Chromium and Oxygen in Liquid High Chromium Alloyed Steel Saturated with Pure Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *ISIJ International*, 2000, vol. 40, no. 11, pp. 1051–1058. DOI: 10.2355/isijinternational.40.1051
19. Arh B., Tehovnik F. The Oxidation and Reduction of Chromium during the Elaboration of Stainless Steels in an Electric Arc Furnace. *Materials and Technology*, 2007, vol. 41, no. 5, pp. 203–211.
20. Samoylova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic Modeling of the Phase Diagrams of Oxide Systems FeO–MgO, FeO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO–MgO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 18–25. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190102
21. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution Mechanisms of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inclusions by Cerium in Spring Steel Used in Fasteners of High-Speed Railway. *ISIJ International*, 2015, vol. 55, no. 5, pp. 970–975. DOI: 10.2355/isijinternational.55.970
22. Sigworth G.K., Elliott J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. *Metal Science*, 1974, vol. 8, pp. 298–310.
23. Hilty D.C., Forgeng W.D., Folkman R.L. Oxygen Solubility and Oxide Phases in the Fe–Cr–O System. *Transactions AIME. Journal of Metals*, 1955, vol. 203, pp. 253–268.
24. Fruehan R.J. Activities in the Liquid Fe–Cr–O System. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1969, vol. 245, pp. 1215–1218.
25. Janke D., Fischer W.A. Gleichgewichte von Chrom und Mangan mit Sauerstoff in Eisenschmelzen bei 1600 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1976, vol. 47, no. 3, pp. 147–151.
26. Jung I.-H., Deckerov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, vol. 35B, no. 3, pp. 493–507. DOI: 10.1007/s11663-004-0050-4.

Received 7 June 2019

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Самойлова, О.В. Термодинамический анализ взаимодействия хрома с кислородом в жидком железе / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 5–12. DOI: 10.14529/met190301

### FOR CITATION

Samoylova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic Analysis of the Interaction between Chromium and Oxygen in the Liquid Iron. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 5–12. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190301