

УДК 669.02/09:669.162.275.2-154

Д. О. Степаненко¹, к.т.н., зав. відділом, ORCID 0000-0001-5913-2284А. І. Белькова^{1*}, к.т.н., ст.н.с., ORCID 0000-0001-8519-9351Д. М. Тогобицька¹, д.т.н., проф., пров.н.с., ORCID 0000-0001-6413-4823Л. О. Лісова¹, к.т.н., ст.н.с., ORCID 0000-0001-6298-9115С. В. Греков¹, н.с., ORCID 0000-0003-2849-0999¹ Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України* Автор для листування: alla2904b8@gmail.com

ВПЛИВ ВМІСТУ Cr_2O_3 НА ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

Анотація. При виплавці феррохромистих сталей ключову роль грають процеси шлакоутворення, що визначають рафінування металу та збереження хрому. Шлаки системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ широко застосовуються завдяки регульованим фізико-хімічним властивостям, однак присутність оксиду хрому Cr_2O істотно впливає на їх структуру та властивості, що в свою чергу визначає розподіл елементів між фазами та ступінь втрат хрому. Аналіз відкритих літературних публікацій свідчить про складний зв'язок між вмістом Cr_2O_3 і в'язкістю шлаку, який залежить від різних показників конкретної шлакової системи та процесу виплавки металу. Його амфотерна природа обумовлює подвійну дію: при низьких концентраціях він знижує в'язкість, при високих - підвищує, а також сприяє утворенню твердих фаз, які додатково збільшують її. Дані про електропровідність суперечливі, що свідчить про необхідність цілеспрямованих досліджень. Для більш точного аналізу та прогнозування поведінки проаналізована вкрай складна багатокомпонентна шлакова система, яка включає оксиди CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , MnO та Cr_2O_3 . Кожен оксид надає специфічний і взаємопов'язаний вплив на структуру та властивості шлаку, особливо на в'язкість. Вплив компонентів, включаючи Cr_2O_3 , слід розглядати в контексті синергетичних чи антагоністичних взаємодій з іншими компонентами. Для розробки прогнозних моделей певні можливості надають інтегральні параметри моделі оксидної системи з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку, які дозволяють комплексно врахувати вплив всього компонентного складу шлакової системи на його властивості. Встановлено високий рівень зв'язку в'язкості із показниками хімічного еквівалента складу шлаку Δ_e та хімічної індивідуальності tga та показано, що шлаки, різні за технологічним призначенням, ідентифікуються конкретними значеннями параметра Δ_e .

© Д. О. Степаненко, А. І. Белькова, Д. М. Тогобицька, Л. О. Лісова, С. В. Греков, 2025



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk>

Виконані дослідження підтверджують доцільність та ефективність використання інтегральних параметрів складу оксидної системи для прогнозування та оцінки властивостей хромовмісних шлаків з метою оптимізації шлакоутворюючих сумішей та підвищення ефективності виплавки ферохромистих сталей.

Ключові слова: ферохромиста сталь, шлак, оксид хрому Cr_2O_3 , в'язкість, електропровідність, параметри міжатомної взаємодії в розплавах, прогнозні моделі.

Посилання для цитування: Вплив вмісту Cr_2O_3 на властивості шлакових розплавів систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ / Д. О. Степаненко, А. І. Белькова, Д. М. Тогобицька, Л. О. Лісова, С. В. Греков // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2025. Вип. 39. С. 61-77. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2025-39-06>

Вступ. Розвиток сучасного виробництва ферохромистих сталей пов'язаний із необхідністю забезпечення високої якості продукції при мінімізації втрат дорогих легуючих елементів. Одним з визначальних факторів виступають процеси шлакоутворення в системах $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, що широко застосовуються при виплавці ферохромистих сталей завдяки їх рафінуючій здатності, термодинамічній стійкості та регульованим фізико-хімічним характеристикам. Оксид хрому Cr_2O_3 є важливим компонентом сталеплавильних шлаків, його вміст значно впливає на структурно-енергетичний стан та фізико-хімічні властивості шлаку, такі як в'язкість та електропровідність, а також на розподіл легуючих елементів між фазами. Ці фактори визначають ступінь рафінування металу від домішок та стійкість легованого хрому в сталі. Створення фундаментальних основ прогнозування та оцінки цих процесів є необхідною умовою для оптимізації складу шлакоутворювальних сумішей, що забезпечує необхідну якість сталі. У свою чергу це дозволить скоротити витрати дорогих феросплавів, знизити собівартість виробництва та зменшити утворення хромовмісних відходів, що особливо важливо в умовах сучасних вимог до енергоефективності та екологічності металургійних процесів.

Метою роботи є дослідження впливу вмісту оксиду хрому Cr_2O_3 на властивості шлакових розплавів системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ для розробки прогнозних моделей з використанням параметрів міжатомної взаємодії у розплавах.

Стан питання. Більшість зарубіжних публікацій з результатами вивчення в'язкості та фазового складу оксидних систем за участю оксиду хрому Cr_2O_3 [1-14] містять експериментальні дані щодо фазової рівноваги, мінералогічний склад, температури плавлення та

електропровідність багатокомпонентних шлаків [1, 4], а також по розподілу хрому в системі «метал-шлак» при виплавці металу.

В роботі [1] виконано моделювання термодинамічних та транспортних властивостей шлакової системи $\text{CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-NiO-Cu}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Досліджено в'язкість та реологічні властивості хромовмісних шлаків та визначено, що збільшення вмісту Cr_2O_3 призводить до збільшення в'язкості через утворення твердих фаз, таких як шпінель MgCr_2O_4 та нерозчинний Cr_2O_3 . Однак конкретний ефект може залежати і від інших факторів, таких як основність шлаку та температура. У шлаках з низькою основністю збільшення Cr_2O_3 може спочатку знизити в'язкість, тоді як у шлаках з високою основністю в'язкість підвищується. В'язкість шлаків, що містять Cr_2O_3 , також змінюється в залежності від температури. За більш високих температур тверді фази можуть розчинятися, що сприяє зниженню в'язкості.

Так, у дослідженні [2] показано, що в мідному конвертерному шлаку при збільшенні Cr_2O_3 від 0 до 5% підвищується його в'язкість з 0,464 Па·с до більш ніж 8 Па·с при 1300°C (1573 K) (рис.1). Це збільшення пояснюється утворенням фаз з високою температурою плавлення, таких як шпінель (MgCr_2O_4 , MgCrAlO_4), які збільшують рівень полімеризації шлаку. Також тугоплавкі фази утворюються при взаємодії оксиду хрому з силікатною структурою шлаку.

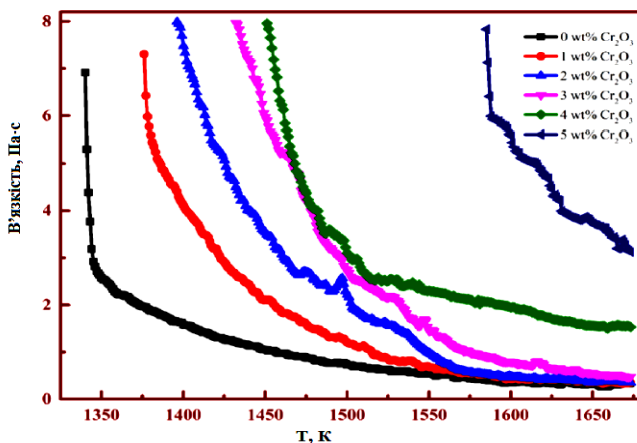


Рисунок 1 – Зміна в'язкості мідного конвертерного шлаку з додаванням Cr_2O_3 у безперервному відновленні [2].

У публікації [3] зазначається, що при вмісті Cr_2O_3 до 0,3% в'язкість високотитанового доменного шлаку $\text{CaO-SiO}_2\text{-15%Al}_2\text{O}_3\text{-9%MgO-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ знижується, при проміжному вмісті Cr_2O_3 (0,5 - 1,5%) може

утворюватися фаза перовскіту (CaTiO_3), що збільшує в'язкість (рис. 2). При високому вмісті Cr_2O_3 більше 1,5% утворення шпінельної фази MgAlCrO_4 стає значним, що збільшує в'язкість та потенційно впливає на плинність шлаку. При цьому підвищена основність (співвідношення CaO/SiO_2) може деякою мірою пом'якшити збільшення в'язкості, викликане Cr_2O_3 , але висока основність може також сприяти утворенню перовскіту, що призводить до більш високої в'язкості. Визначено, що для задовільної текучості та термічної стабільності шлаку, вміст Cr_2O_3 не повинен перевищувати 0,5 % мас.

У процесі конвертерної плавки хромовмісного чавуну [4] додавання Cr_2O_3 від 0 до 9,09% в системі 19% CaO -42% SiO_2 -39% FeO обумовлює формування твердого розчину хромовмісної шпінелі ($\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$). При цьому кількість рідкої фази в шлаку зменшується, а вміст фази шпінелі збільшується. Ця зміна фазового складу призводить до підвищення в'язкості шлаку, що може перешкоджати шлакоутворенню та розчиненню вапна на початкових стадіях конвертерного процесу. Зі збільшенням вмісту Cr_2O_3 до 4,76% у шлаку утворюється дендритний Fe_3O_4 і гранульована хромовмісна залізна шпінель ($\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$). При подальшому збільшенні вмісту Cr_2O_3 до 9,09 % відбувається повністю трансформація в фазу шпінелі, що містить залізо. Вплив оксиду хрому на структуру шлаку не є однозначним, оскільки дослідження показують, що для кожної шлакової системи є граничне значення Cr_2O_3 нижче якого оксид хрому виступає в ролі модифікатора, а вище нього полімеризує структуру та підвищує в'язкість.

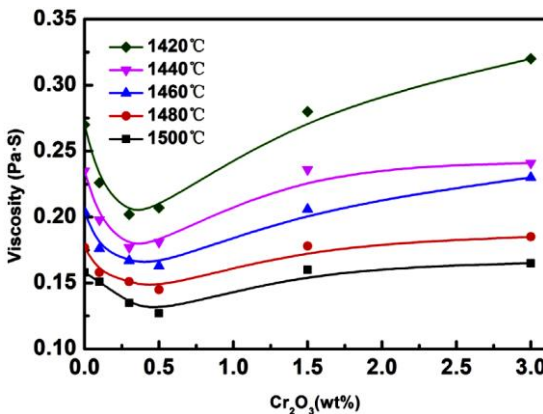


Рисунок 2 – Вплив вмісту оксиду хрому на в'язкість шлаку при фіксованому відношенні $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,1$ [3].

Підвищення вмісту Cr_2O_3 з 5 % до 7 % у шлаковій системі $\text{CaO-SiO}_2-10\% \text{Al}_2\text{O}_3-x\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ призводить до збільшення температури кристалізації з 1510°C до 1540°C (з 1783 K до 1813 K) та раптовому підвищенні в'язкості вище зазначених температур для шлаків з вмістом 5 та 7 % мас. оксиду хрому відповідно [5]. При цьому в складі шлаку відбувається зростання вмісту сполуки CaCr_2O_4 . Для шлаку системи $\text{CaO-SiO}_2-10\%\text{Al}_2\text{O}_3-x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ підвищення вмісту Cr_2O_3 до 10 % призводить до значного підвищення в'язкості з 0,26 до 1,61 Па·с при 1500°C (1773 K). При температурах вище 1600°C (1873 K) в'язкість знижувалась, що пов'язується авторами зі зниженням вмісту твердої частки Cr_2O_3 в рідині. Для шлаку $\text{CaO-SiO}_2-x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ при температурах $1520^\circ\text{C} - 1680^\circ\text{C}$ (1793 K – 1953 K) значення в'язкості знижуються. Проте при зростанні Cr_2O_3 до 6% мас. криві в'язкості спадають, а при вмісті від 6 до 9 % в'язкість підвищується від 0,134 до 0,143 Па·с. В роботі зроблений висновок, що на в'язкість найбільше впливає комбінація основності та вмісту Cr_2O_3 . При високій основності та високому вмісті Cr_2O_3 присутність твердих частинок у шлаку має першорядний вплив на в'язкість.

Цей висновок підтверджено авторами роботи [6], які експериментально дослідили вплив температури, основності шлаку та вмісту Cr_2O_3 на в'язкість шлаків для виробництва нержавіючої сталі. Відзначено, що необхідні подальші експериментальні дослідження для розробки моделі, яка може передбачити комбінований вплив основності шлаку та наявності твердих частинок на в'язкість шлаку з нержавіючої сталі, враховуючи неньютонівську поведінку плинності.

Аналогічні дослідження про вплив основності та вмісту оксиду хрому в шлаках виконані в роботі [7] для системи $\text{CaO-SiO}_2-\text{MgO-TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,9-1,3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0-4\%$). Встановлено, що в'язкість шлаку значно збільшується зі збільшенням вмісту Cr_2O_3 при фіксованій основності. Збільшення основності може певною мірою знизити в'язкість шлаку. Це дослідження включало використання теоретичних розрахунків та експериментів, щоб довести, що Cr_2O_3 в доменному шлаку може легко реагувати з MgO і Al_2O_3 з утворенням шпінельної фази (MgCr_2O_4 , MgCrAlO_4) з високими температурами плавлення, тим самим збільшуючи в'язкість. Фаза перовскіту з високими температурами плавлення легко кристалізується при високих температурах зі збільшенням вмісту Cr_2O_3 і основності, що змушує в'язкість шлаку різко збільшуватися зі збільшенням співвідношення CaO/SiO_2 . Крім того, це дослідження аналізувало силікатну структуру шлаку за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Додавання Cr_2O_3 мало впливає на силікатну структуру шлаку. Однак

в'язкість шлаку швидко збільшувалася через осадження високоплавкої фази перовскіту.

У той же час, у роботах [8, 10], в яких експериментально досліджували властивості систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-2\% MgO-CrO}$ та $\text{CaO-SiO}_2\text{-5\% Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}$, зазначено, що в'язкість шлаку зменшувалася зі збільшенням основності, вмісту CrO та Cr_2O_3 (рис. 3). CrO діє як мережевий модифікатор, руйнуючи структуру шлаку і знижуючи його в'язкість. Цей ефект більш виражений, ніж у Cr_2O_3 . Автори припустили, що нижчий парціальний тиск призводить до того, що Cr_2O_3 перетворюється на CrO , що сприяє поліпшенню плинності шлаку.

В публікаціях [12-13] досліджено вплив вмісту Cr_2O_3 на температури розм'якшення, текучості і плавлення, а також на в'язкість і енергію активації в'язкого плинину для шлакових систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ та $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Cr}_2\text{O}_3$. При цьому, окрім основності шлаку розглянуто вплив співвідношення FeO/SiO_2 та вмісту CaO , Al_2O_3 на в'язкість [13]. Зниженню в'язкості сприяють високе співвідношення FeO/SiO_2 (1,25) та високий вміст CaO . Високий вміст Al_2O_3 (5 %) відповідає більш високим значенням в'язкості.

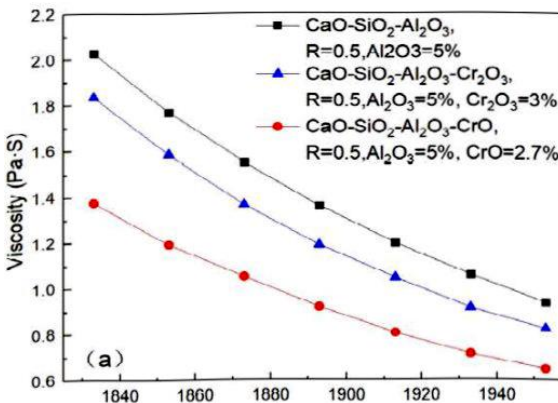


Рисунок 3 – Вплив CrO та Cr_2O_3 на в'язкість шлаків систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-2\% MgO-CrO}$ та $\text{CaO-SiO}_2\text{-5\% Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}$ з основністю $(\text{CaO/SiO}_2) R=0,5$ [8, 10].

Вплив оксиду хрому на поверхневий натяг шлаку системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-9.25\% MgO-14.7\% Al}_2\text{O}_3\text{-22\% TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ досліджено в роботі [14]. Показано, що збільшення вмісту Cr_2O_3 до 3% призводить до підвищення поверхневого натягу, оскільки поверхневий натяг Cr_2O_3 є

найвищим серед усіх компонентів, а SiO_2 має найнижче значення. Інша причина полягає в тому, що аніони відштовхуються до поверхневого шару шлаку і адсорбуються. З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується. Це пояснюється зменшенням сили взаємодії між іонами та зменшенням об'ємної фазової щільності між двома фазами, що прилягають до поверхневого шару.

Таким чином, аналіз публікацій свідчить про складний зв'язок між вмістом Cr_2O_3 і в'язкістю шлаку, який залежить від різних показників конкретної шлакової системи та процесу виплавки металу. Основними факторами впливу є компонентний хімічний склад шлаків (титановмісні, вміст алюмінію, магнію і т.д.) та температура виміру. В цілому, підвищена в'язкість та утворення фаз з високою температурою плавлення можуть негативно впливати на металургійні властивості шлаку та ефективність плавки.

Основні результати досліджень. З метою подальшого вивчення взаємозв'язків властивостей багатокомпонентних хромовмісних оксидних систем з хімічним складом та температурою шлаків на підставі літературного огляду вищенаведених публікацій сформовано представницький масив даних. Статистичні характеристики хімічного складу та розраховані показники складу за даними різних авторів наведені в таблицях 1, 2. Традиційно для оцінки складу та властивостей шлакових систем використовується співвідношення основності CaO/SiO_2 та інші співвідношення: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, FeO/SiO_2 , $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO})/\text{SiO}_2$, MgO/FeO , MgO/CaO . Для врахування впливу всіх компонентів шлакової системи на її властивості доцільно використовувати інтегральні характеристики хімічного складу, а саме, параметри фізико-хімічної моделі оксидної системи, які враховують її повний хімічний склад на рівні міжатомних взаємодій у розплаві [15]. У цьому зв'язку для зазначених шлаків розраховані такі показники оксидної системи: параметр хімічного еквіваленту складу шлакової системи - Δ_e , що характеризує взаємодію у зв'язку катіон-аніон; середньостатистичне значення між'ядерної відстані - d ; показник стехіометрії шлакової системи - ρ , що визначається відношенням числа катіонів до числа аніонів; показник індивідуальності катіонної підрешітки розплаву - tga (табл. 2).

Аналіз представленої інформації свідчить про відмінність компонентного хімічного складу шлакових систем, а також значень окремих компонент і розрахованих співвідношень хімічного складу, що пояснюється технологічним призначенням застосування конкретного шлаку при виплавці металу. Тому пошук універсальної аналітичної залежності в даному випадку для розрахунку в'язкості з урахуванням впливу основності або інших окремих співвідношень

компонентів, а також вмісту оксиду хрому на всьому масиві даних (497 значень) є неоднозначно вирішуваним завданням, що потребує залучення додаткових статистичних методів з метою розділення масиву даних на групи за певними їх ознаками.

На рис. 4 проілюстровано вплив окремих компонентів шлаку на в'язкість за розрахованими середніми значеннями хімічного складу шлаків конкретного призначення за даними авторів публікацій, зазначених у табл. 1,2. Представлені дані свідчать про відсутність чіткого зв'язку між в'язкістю та температурою (рис. 4а), хоча цей зв'язок достовірно доведений експериментальними та термодинамічними дослідженнями: при підвищенні температури в'язкість шлаків, у тому числі хромовмісних, однозначно зменшується. Також на рис 4б відсутній однозначний зв'язок між в'язкістю та вмістом хрому в шлаку. Зв'язок з іншими компонентами та співвідношеннями складу шлаку слабкий, наприклад, із вмістом оксиду алюмінію зв'язок на рівні $R^2=0,17$ (R^2 – коефіцієнт детермінації) (рис. 4в). І хоча встановлено хороший рівень зв'язку в'язкості з основністю шлаку CaO/SiO_2 на рівні $R^2=0,54$, проте для прогнозової оцінки в'язкості необхідно враховувати весь хімічний склад шлаку.

Врахувати повний хімічний склад дозволяє процедура його згортки на основі інтегральних характеристик хімічного складу шлаку, працездатність яких підтверджена багаторічними дослідженнями шлаків доменного та сталеплавильного виробництв. Зокрема, рис. 5 демонструє високий рівень зв'язку в'язкості із середніми значеннями хімічного еквівалента Δe та показника хімічної індивідуальності $\text{tg}\alpha$ різних за призначенням шлаків, що підтверджує доцільність та ефективність використання модельних параметрів оксидної системи для оцінки їх властивостей. Зокрема, представлений зв'язок показує, що шлаки, різні за технологічним призначенням, ідентифікуються конкретними значеннями параметра Δe .

Різноманітність і неоднорідність сформованої вибірки даних наочно демонструють рис 6, 7, що відображають зв'язок в'язкості з температурою та вмістом хрому в шлаку за даними різних авторів. При цьому, саме інтегральна характеристика складу шлаку параметр Δe , по-перше, ідентифікує весь масив на групи у відповідності з призначенням шлаку (рис. 8), і, по-друге, завдяки хорошему зв'язку з в'язкістю на всьому масиві (рис. 9) може бути використаний в якості модельного параметра при моделюванні в'язкості поряд з температурою, що є завданням наступних етапів виконання досліджень.

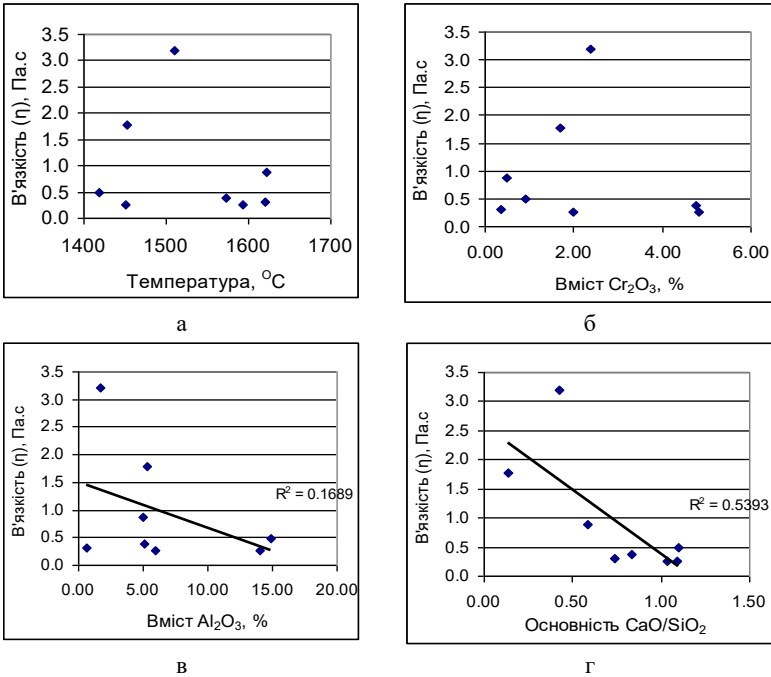


Рисунок 4 – Вплив окремих компонентів хромовмісного шлаку на в'язкість за розрахованими середніми значеннями хімічного складу за даними різних авторів.

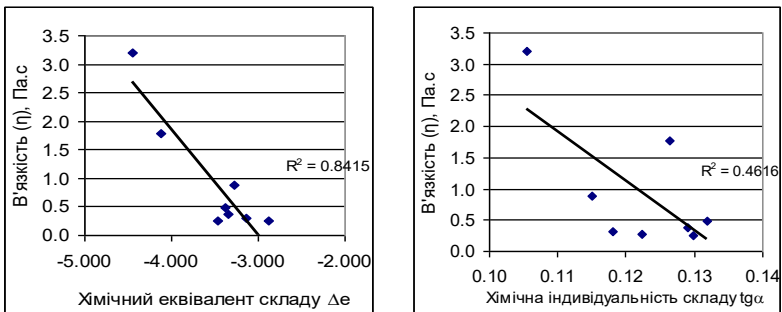


Рисунок 5 – Зв'язок в'язкості із середніми значеннями хімічного еквівалента Δe та показника хімічної індивідуальності $\text{tg}\alpha$ різних за призначенням шлаків.

Таблиця 1 – Статистичні характеристики хімічного складу хромовмісних шлаків по даним авторів різних публікацій.

№ статті	Автор/Кіл-ть даних	В'язкість (η)		Тем-ра	Хімічний склад, %												CrO
		Па.с	lnη		SiO ₂	FeO	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	CuO	ZnO	TiO ₂	
1	[1] 59	мін	0.174	-1.749	1350	44.60	9.40	15.00	0.00	3.10	3.30	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	22.410	3.110	1589	28.50	24.40	0.00	10.00	7.20	3.50	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		середнє	1.776	-0.381	1452	48.64	17.14	19.63	0.00	6.62	5.29	1.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	[2] 101	мін	0.268	-1.317	1338	31.21	6.85	0.19	0.00	13.31	1.70	0.00	8.05	12.90	4.47	2.15	0.00
		мак	8.000	2.079	1674	32.78	7.19	0.19	0.00	13.99	1.79	5.00	8.45	13.55	4.70	2.25	0.00
		середнє	3.202	0.828	1510	32.04	7.03	0.19	0.00	13.67	1.75	2.37	8.26	13.24	4.59	2.20	0.00
3	[3] 102	мін	0.127	-2.064	1374	24.97	0.00	8.74	0.00	27.46	14.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	1.261	0.232	1500	25.71	0.00	9.00	0.00	28.29	15.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		середнє	0.492	-0.926	1419	25.49	0.00	8.92	0.00	28.04	14.87	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	[5] 49	мін	0.103	-2.273	1480	36.36	0.00	0.00	0.00	40.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	1.625	0.486	1680	55.43	0.00	0.00	0.00	49.09	10.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		середнє	0.266	-1.502	1593	44.49	0.00	0.00	0.00	44.75	5.92	4.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	[6] 36	мін	0.068	-2.688	1550	31.20	0.30	5.30	0.00	21.70	3.80	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	2.388	0.870	1600	63.10	1.90	19.50	2.40	43.40	6.70	9.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		середнє	0.380	-1.384	1573	43.65	0.88	10.34	1.33	33.91	5.13	4.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	[7] 48	мін	0.130	-2.040	1400	23.50	0.00	8.00	0.00	25.60	14.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	0.920	-0.083	1500	28.40	0.00	8.00	0.00	30.50	14.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		середнє	0.258	-1.451	1452	25.86	0.00	8.00	0.00	28.14	14.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	[8] 58	мін	0.118	-2.137	1560	49.40	0.00	0.00	0.00	29.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	1.531	0.426	1680	65.30	0.00	2.00	0.00	43.60	5.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.10
		середнє	0.309	-1.371	1621	54.80	0.00	1.52	0.00	39.99	0.60	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	2.51
8	[10] 44	мін	0.149	-1.904	1560	48.20	0.00	0.00	0.00	28.90	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		мак	2.036	0.711	1680	63.30	0.00	0.00	0.00	42.20	5.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.10
		середнє	0.881	-0.365	1621	58.60	0.00	0.00	0.00	33.46	5.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	2.45

Таблиця 2 – Розрахункові показники хімічного складу хромовмісних шлаків відповідно до даних таблиці 1.

№ статті	Автор/Кількість даних	CaO/SiO ₂	FeO/SiO ₂	MgO/CaO	MgO/FeO	Al ₂ O ₃ /MgO	(Al ₂ O ₃ +SiO ₂)/MgO	Між'ятерна відстань d, 10 ⁻¹ нм	Хімічний еквівалент Δe, e	Стехіометрія ρ	Індивідуальність катіонної підґрунті tga
1	[1] 59	мін	0.05	0.16	2.20	0.53	0.22	3.233	-4.259	0.637	0.119
		мак	0.22	0.64	6.68	2.20	0.36	3.19	-4.002	0.686	0.131
		середнє	0.14	0.36	3.33	1.35	0.27	2.79	-4.122	0.671	0.126
2	[2] 101	мін	0.43	0.22	0.01	0.03	9.20	177.76	-4.610	0.659	0.104
		мак	0.43	0.22	0.01	0.03	9.24	178.59	-4.298	0.659	0.107
		середнє	0.43	0.22	0.01	0.03	9.23	178.23	-4.451	0.659	0.106
3	[3] 102	мін	1.10	0.00	0.32	0.32	1.67	4.52	-3.509	0.670	0.131
		мак	1.10	0.00	0.32	0.32	1.67	4.53	-3.319	0.670	0.132
		середнє	1.10	0.00	0.32	0.32	1.67	4.52	-3.377	0.670	0.132
4	[5] 49	мін	0.80	0.00	0.00	0.00		2.672	-3.589	0.650	0.115
		мак	1.20	0.00	0.00	0.00		3.152	-2.030	0.692	0.128
		середнє	1.04	0.00	0.00	0.00		2.950	-2.875	0.675	0.122
5	[6] 36	мін	0.34	0.01	0.17	4.50	0.34	1.94	-3.786	0.614	0.119
		мак	1.24	0.05	0.63	37.75	0.75	11.45	-2.708	0.743	0.140
		середнє	0.84	0.02	0.31	16.72	0.54	5.67	-3.337	0.690	0.129
6	[7] 48	мін	0.90	0.00	0.26	0.26	1.75	4.69	-3.595	0.655	0.128
		мак	1.30	0.00	0.31	0.31	1.75	5.30	-3.320	0.677	0.131
		середнє	1.09	0.00	0.28	0.28	1.75	4.98	-3.467	0.666	0.130
7	[8] 58	мін	0.50	0.00	0.00	0.00		2.807	-4.002	0.613	0.111
		мак	0.80	0.00	0.07	0.07		3.200	-2.699	0.674	0.121
		середнє	0.74	0.00	0.04	0.04		2.953	-3.136	0.651	0.118
8	[10] 44	мін	0.50	0.00	0.00	0.00		2.761	-3.910	0.609	0.111
		мак	0.80	0.00	0.00	0.00		3.172	-2.569	0.668	0.121
		середнє	0.58	0.00	0.00	0.00		2.948	-3.275	0.626	0.115

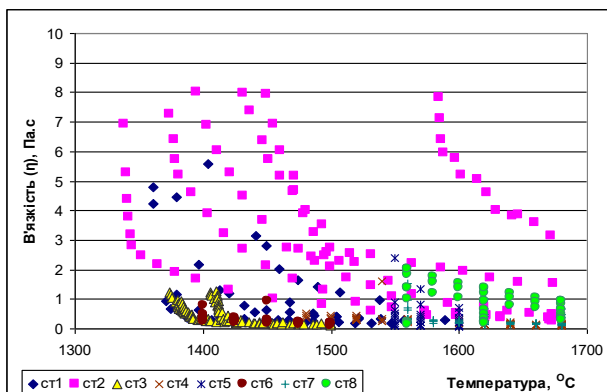


Рисунок 6 –
Зв'язок в'язкості з
температурою
шлаків за даними
різних авторів.

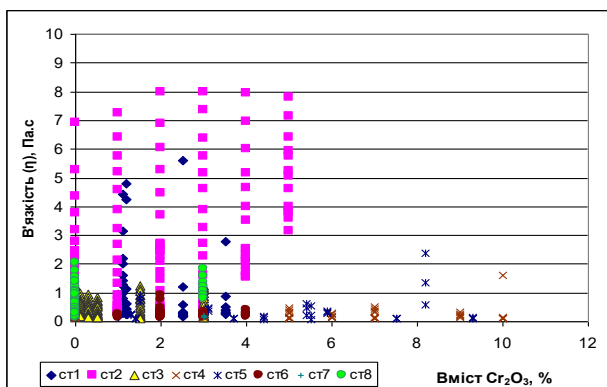


Рисунок 7 –
Зв'язок в'язкості з
вмістом оксиду
хрому за даними
різних авторів.

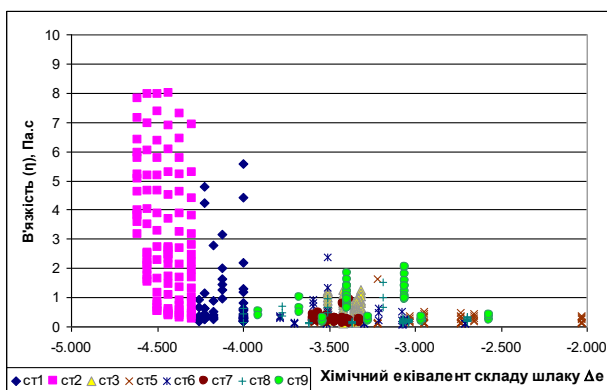


Рисунок 8 –
Зв'язок в'язкості з
хімічним
еквівалентом
складу шлаків за
даними різних
авторів.

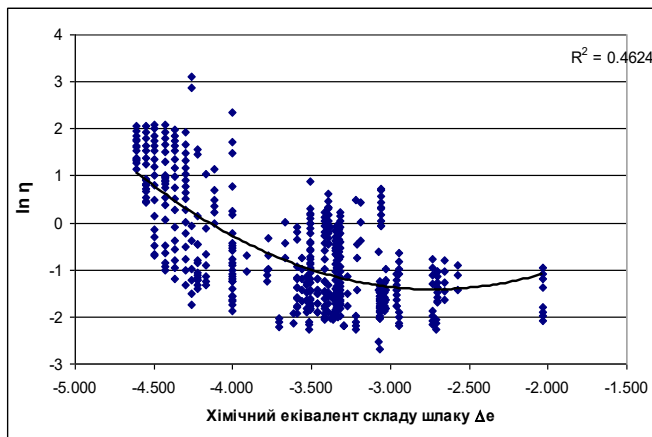


Рисунок 9 - Зв'язок логарифму в'язкості ($\ln \eta$) з хімічним еквівалентом складу шлаків - Δe на всій вибірці даних.

Таким чином, вплив Cr_2O_3 на в'язкість шлаку залежить від його концентрації, основності шлаку CaO/SiO_2 і температури. В цілому, збільшення вмісту Cr_2O_3 , особливо в системах $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$, призводить до збільшення в'язкості шлаку, що може негативно позначитися на процесі виробництва сталі. Експериментальні дані показують, що ця залежність не завжди є монотонною або прямолінійною і має складний характер взаємодії Cr_2O_3 зі структурою шлаку. Зокрема, при низьких концентраціях Cr_2O_3 (1-2%) або кислих шлаках вміст Cr_2O_3 може знижувати в'язкість, при більш високих концентраціях або в основних шлаках, Cr_2O_3 збільшує в'язкість. Такий ефект свідчить про те, що Cr_2O_3 не є простим модифікатором або структуроутворювачем сітки, а виявляє амфотерну поведінку, при якій його роль визначається загальною хімією шлаку.

Що стосується електропровідності, аналіз доступних досліджень показує відсутність конкретних числових даних та кількісних залежностей, що ілюструють електропровідність розплавлених сталеплавильних шлаків залежно від вмісту Cr_2O_3 або загального хімічного складу. Обговорюються загальні принципи електропровідності у шлаках, повідомлені ефекти впливу Cr_2O_3 на електропровідність шлаку складні та суперечливі в різних дослідженнях. Деякі з них показують, що добавки Cr_2O_3 збільшують питомий опір шлаку, що безпосередньо призводить до зниження електропровідності [16]. І навпаки, інші дослідження вказують на те,

що додавання Cr_2O_3 покращує провідність, що описується як «незвичайна» поведінка і не може бути повністю пояснено звичайними механізмами іонної провідності. Більш того, ефект може залежати від температури: добавки Cr_2O_3 можуть знижувати електропровідність нижче за температуру ліквідуса, але збільшувати її вище температури ліквідуса. Таким чином, вплив Cr_2O_3 на електропровідність шлаків визнається (хоча і з протиріччями), його точний кількісний ефект менш охарактеризовано та опубліковано порівняно з в'язкістю.

Висновки

1. Одним з визначальних факторів забезпечення високої якості металопродукції та технологічної енергоефективності є раціональний перебіг процесів шлакоутворення в системах $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, які широко застосовуються при виплавці ферохромистих сталей. Істотний вплив на властивості цих шлаків надає оксид хрому Cr_2O_3 , що надходить до них із металевої ванни.

2. Виконано літературний огляд відкритих публікацій, присвячених дослідженням впливу оксиду хрому на властивості шлакових розплавів системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$. Незважаючи на значний обсяг представлених даних, питання комплексного впливу Cr_2O_3 на властивості багатокомпонентних шлаків вказаної системи залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, відсутні системні дані про закономірності зміни в'язкості, температури плавлення, електропровідності та рафінуючої здатності шлаків при різних концентраціях Cr_2O_3 .

3. Оксид хрому Cr_2O_3 у сталеплавильних шлаках має складний і багатогранний вплив на їх фізико-хімічні властивості – в'язкість та електропровідність. Його вплив на в'язкість визначається амфотерною природою: при низьких концентраціях Cr_2O_3 знижує її, а за високих – збільшує, виступаючи структуроутворювачем. Додатково в'язкість зростає через утворення твердих фаз – шпінелі, перовскіту та донаїту.

Вплив на електропровідність вивчено недостатньо: одні роботи показують її зниження, інші – зростання чи аномальні температурні залежності. Це вказує на серйозну прогалину та необхідність поглиблених досліджень.

4. Аналізована багатокомпонентна шлакова система, що включає $\text{CaO, SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO, FeO, MnO}$ і Cr_2O_3 є надзвичайно складною для точного аналізу і прогнозування її поведінки. Кожен із цих оксидів має специфічний, а найчастіше і взаємопов'язаний вплив на структуру та властивості шлаку, зокрема, на в'язкість. Вплив окремих компонентів, таких як Cr_2O_3 не може бути розглянутий ізольовано. Цей вплив

необхідно розуміти у контексті синергетичних чи антагоністичних взаємодій з іншими компонентами. Розробці конкретних моделей повинно передувати застосування відповідних методів систематизації та кластеризації. В якійсь мірі таку можливість надають інтегральні параметри моделі оксидної системи з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку, які дозволяють комплексно врахувати вплив всього компонентного складу шлакової системи на його властивості.

5. Встановлений високий рівень зв'язку в'язкості хромовмісних шлаків з показниками міжатомної взаємодії - хімічного еквівалента складу шлаку Δe та хімічної індивідуальності $\text{tg}\alpha$ та показано, що шлаки, різні за технологічним призначенням, ідентифікуються конкретними значеннями параметра Δe . Виконані дослідження підтверджують доцільність та ефективність використання інтегральних параметрів складу оксидної системи для прогнозування та оцінки властивостей хромовмісних шлаків з метою оптимізації шлакоутворюючих сумішей та підвищення ефективності виплавки ферохромистих сталей.

Перелік посилань / References

1. Ling Zhang, Shouyi Sun & Sharif Jahanshahi. (2009) Modelling Cr containing slags for PGM smelting. CHAPTER 01 Mathematical Modelling. CSIRO Minerals, Australia. P.391-402.
2. Hou, Xing & Xiao, Guoqing & Donghai, Ding & Zhang, Ningxuan & Gao, Yunqin. (2021). Effects of Cr_2O_3 content on viscosity and microstructure of copper converter slag. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 574. 121147. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121147>.
3. Yang, Ding & Zhou, Hanghang & Wang, Jian & Qiu, Guibao. (2021). Influence of Cr_2O_3 Content on Phase of Chromium-Containing High-Titanium Blast Furnace Slag. *Journal of materials research and technology*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65253-1_19.
4. Li, S., Li, J., Yu, Y. H., & Zhu, H. (2022). Effect of Cr_2O_3 on Physicochemical Properties of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Slags during BOF Smelting Process of Chromium-Bearing Iron. *Superalloys*. <https://doi.org/10.3390/met12071110>.
5. Yuan, F., Zhao, Z., Zhang, YL. *et al.* Influence of Cr_2O_3 content on viscosity and rheological behavior of Cr_2O_3 -containing slags. *J. Iron Steel Res. Int.* **29**, 601–611 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42243-021-00679-y>.
6. Liu, Zhuangzhuang & Dekkers, Rob & Blanpain, Bart & Guo, Muxing. (2019). Experimental Study on the Viscosity of Stainless Steelmaking Slags. *ISIJ International*. 59. 404-411.
7. G. Qiu, L. Chen, J. Zhu, Lv, C. Bai, (2015). Effect of Cr_2O_3 Addition on Viscosity and Structure of Ti-bearing Blast Furnace Slag, *ISIJ International*, V. 55, Pp 1367-1376. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1367>.

8. Yuan, Fang & Zhao, Zheng & Wu, Shaowen & Zhang, Yanling & Wu, Tuo. (2021). Viscosity Measurements of CrO-bearing CaO–SiO₂–2%MgO–CrO Slag. *ISIJ International*. 61. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-709.

9. Chen, Jiawen & Zheng, Weichao & Chen, Liangbin & Deng, Ying & Hao, Jiachang & Tian, Zhenyun & Qiu, Guibao. (2024). Effect of MgO/CaO Ratio on Viscosity and Phase Structure of Chromium-containing High-titanium Blast Furnace Slag. *ISIJ International*. 64. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-148.

10. Yuan, Fang & Zhao, Zheng & Zhang, Yanling & Gao, Jintao & Wu, Tuo. (2020). Viscosity Measurements of CrO-bearing CaO–SiO₂–5%Al₂O₃–CrO Slag Equilibrating with Metallic Cr. *ISIJ International*. 60. 613-615. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-377.

11. Chen, Zhang & He, Xiaobo & Wang, Lijun & Chou, Kuo-Chih. (2023). Effect of Cr₂O₃ Content on the Viscosity and Crystallization Properties of Continuous Casting Mold Slag. *Iron Steel Res. Int.* 94. <https://doi.org/10.1002/srin.202300125>.

12. Zeng, R., Wang, N., & Li, W. (2023). Influence of Cr₂O₃ on the viscous flow behavior and structure of Cr-containing molten titanium slag. *Steel Research International*. <https://doi.org/10.1002/srin.202300150>.

13. Isaksson, J., Andersson, A., & Lennartsson, A. (2024). Effects of FeO/SiO₂ ratio and optical basicity on viscosity and melt structure of FeO–SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–Cr₂O₃ melts. 81–90. <https://doi.org/10.62053/mhjc2933>

14. Cui, Y. et al. (2023). Investigation of the Effect of Cr₂O₃ Content on the Surface Tension of Chromium-Containing High-Titanium Blast Furnace Slag. In: Zhang, M., et al. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2023*. TMS 2023. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22576-5_16

15. Togobitska D. & Belkova A. (2024) New approach to evaluating the thermodynamic consistency of melts in the "Metal-Slag" system based on interatomic interaction parameters. *Lithuanian Journal of Physics*. Vol. 64, No. 1, pp. 58-71. <https://doi.org/10.3952/physics.2024.64.1.6>.

16. Holappa, Lauri & Xiao, Yanping. (2004). Slags in ferroalloys production - Review of present knowledge. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 104. 429-437.

D. O. Stepanenko¹, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-5913-2284

A. I. Belkova^{1,*}, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-8519-9351

D. M. Togobitskaya¹, D. Sc. (Tech.), Professor, Leading Researcher, ORCID 0000-0001-6413-4823

L. O. Lisova¹, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-6298-9115

S. V. Grekov¹, Researcher, ORCID 0000-0003-2849-0999

¹ *Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine*

* *Corresponding author: alla2904b8@gmail.com*

INFLUENCE OF Cr_2O_3 CONTENT ON THE PROPERTIES OF SLAG MELTS OF THE $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ SYSTEMS

Abstract. In the smelting of ferrochromium steels, slag formation processes play a key role, determining metal refining and chromium retention. Slags of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ system are widely used due to their controllable physicochemical properties, however, the presence of chromium oxide Cr_2O significantly affects their structure and properties, which in turn determines the distribution of elements between phases and the degree of chromium loss. Analysis of open literature publications indicates a complex relationship between the Cr_2O_3 content and slag viscosity, which depends on various indicators of a specific slag system and the metal smelting process. Its amphoteric nature causes a double effect: at low concentrations it reduces viscosity, at high concentrations it increases it, and also promotes the formation of solid phases, which additionally increase it. Data on electrical conductivity are contradictory, which indicates the need for targeted research. For accurate analysis and prediction of behavior, the analyzed multicomponent slag system, which includes oxides CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , MnO and Cr_2O_3 , is extremely complex. Each oxide has a specific and interconnected effect on the structure and properties of the slag, especially on viscosity. The effect of components, including Cr_2O_3 , should be considered in the context of synergistic or antagonistic interactions with other components. For the development of predictive models, certain opportunities are provided by the integral parameters of the oxide system model from the position of the concept of directional chemical bonding, which allow comprehensively taking into account the effect of the entire component composition of the slag system on its properties. A high level of viscosity correlation with the indicators of the chemical equivalent of the slag composition Δe and chemical individuality $\text{tg}\alpha$ has been established, and it has been shown that slags, different in technological purpose, are identified by specific values of the parameter Δe . The conducted studies confirm the feasibility and effectiveness of using integral parameters of the oxide system composition for predicting and evaluating the properties of chromium-containing slags in order to optimize slag-forming mixtures and increase the efficiency of smelting ferrochromium steels.

Key words: ferrochromium steel, slag, chromium oxide Cr_2O_3 , viscosity, electrical conductivity, parameters of interatomic interaction in melts, predictive models.

For citation: Stepanenko, D. O., Belkova, A. I., Togobitskaya, D. M., Lisova, L. O., & Grekov, S. V. (2025). Influence of Cr_2O_3 content on the properties of slag melts of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ systems. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 39, 61-77. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2025-39-04>

Рукопис надійшов до редакції / Received 10.07.2025
Рекомендовано до друку / Accepted 21.10.2025