

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ПЕТРИЩЕВ АРТЕМ СТАНІСЛАВОВИЧ

УДК 669.169.6:669.283

**РОЗВИТОК ТЕОРІЇ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ
ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ З ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ МАТЕРІАЛІВ,
ЩО МІСТЯТЬ ЛЕГУЮЧІ ТУГОПЛАВКІ ЕЛЕМЕНТИ**

Спеціальність 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних
сплавів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Донецьк - 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Запорізькому національному технічному університеті (м. Запоріжжя) Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
ГРИГОР'ЄВ Станіслав Михайлович,
Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» МОН України (м. Запоріжжя), професор кафедри «Бізнес-адміністрування і менеджменту зовнішньоекономічної діяльності».

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
НАЗЮТА Людмила Юріївна,
Державний вищий навчальний заклад «Приазовський державний технічний університет» МОН України (м. Маріуполь), професор кафедри «Металургія сталі»;

кандидат технічних наук, доцент
КУБЕРСЬКИЙ Сергій Володимирович,
Донбаський державний технічний університет МОН України (м. Алчевськ), професор кафедри «Металургія чорних металів».

Захист відбудеться 2014 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 11.052.01 Державного вищого навчального закладу «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема, 58, I навчальний корпус, малий актовий зал.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема, 58, II навчальний корпус.

Автореферат розісланий

2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 11.052.01, д.т.н., проф.

О. В. Яковченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В Україні відсутні промислові джерела сировини для одержання тугоплавких легуючих матеріалів. Однак, практично, усі галузі народного господарства виробляють або використовують продукцію, що містить спеціальні сталі, леговані тугоплавкими елементами. Їх дефіцит у металургії спеціальних сталей поповнюється імпорнтними поставками з-за кордону.

Діючі виробництва рудно- і металотермії одержання феросплавів на основі тугоплавких елементів практично вичерпали свої можливості в підвищенні ефективності та якості легуючих матеріалів, характеризуються високими витратами по переділу, безповоротними механічними втратами і сублімацією коштовних елементів, відсутністю гнучкості в технологіях. Їх використання при виплавці сталей відрізняється високими ресурсо- та енерговитратами. Особливо ця проблема загострилася у зв'язку з різким підвищенням цін на легуючі матеріали на світовому ринку.

Сучасні технології одержання губчастих молібдену, вольфраму, хрому та інших тугоплавких елементів і утилізації цільових компонентів методами порошкової металургії значною мірою усувають відомі недоліки, однак резерви в підвищенні технологічності ресурсо- і енергозбереження й одержанні легуючих матеріалів на основі техногенних відходів легованих сталей із заданими технологічними властивостями для спеціальної металургії далеко не вичерпані.

Таким чином, актуальність роботи визначена сучасним рівнем використання легуючих елементів і їх якістю, що пов'язане з конкурентоспроможністю металопродукції на світовому ринку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Питання і завдання, розглянуті в дисертаційній роботі, відповідають Концепції Загальнодержавної цільової економічної програми розвитку промисловості на період до 2020 року. Результати частини дисертаційної роботи, в якій на основі промислових випробувань побудовано математичні моделі, отримані в процесі виконання науководослідної роботи в Запорізькому національному технічному університеті «Стратегічні та тактичні напрямки розвитку промислового підприємства та підприємництва» (№ держреєстрації 0109U007676), у якій автор приймав участь у якості виконавця.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розвиток фізико-хімічних положень відновлення тугоплавких легуючих елементів вуглецем за рахунок уточнення умов термодинамічної рівноваги відповідних реакцій і уявлень щодо кінетики, фазових і структурних перетворень при металізації окалини швидкоріжучої сталі та удосконалення ресурсозберігаючих технологій утилізації тугоплавких елементів із техногенних відходів шляхом розробки нових складів шихти з добавками рудних концентратів молібдену і вольфраму та раціоналізації технологічних параметрів одержання металізованої окалини швидкоріжучої сталі в капсулах у нагрівальних печах і виплавки сплавів для легування та розкиснення сталі.

Для досягнення зазначеної мети в роботі сформульовані завдання:

- виконати аналіз наукової і технічної інформації щодо завдань ресурсозбереження, тенденцій і пріоритетних напрямків розвитку технологій виробництва та утилі-

- зації тугоплавких легуючих матеріалів із техногенних відходів різних джерел утворення, фізико-хімічних особливостях відновлення металооксидної сировини;
- дослідити фізико-хімічні закономірності відновлення в системах Me-O-C, Me-O-C-Si стосовно до умов удосконалювання технологій одержання і використання металізованих і плавлених легуючих матеріалів на основі техногенних відходів, що містять тугоплавкі легуючі елементи;
 - виконати комплекс фізико-хімічних досліджень щодо розробки шихти і вибору технологічних параметрів одержання металізованих легуючих матеріалів на основі техногенних відходів і поліпшення їх якості;
 - дослідити фізико-хімічні властивості сплаву для легування та розкиснення інструментальних легуваних сталей на основі техногенних відходів, а також фазовий і структурний склад сплаву з різним співвідношенням вуглецю і кремнію у шихті для його одержання;
 - розробити заходи щодо розвитку технологічних параметрів металізації металооксидних техногенних відходів з тугоплавкими легуючими елементами, що забезпечують підвищення ступеня їх використання;

Об'єкт дослідження. Процес одержання тугоплавких легуючих матеріалів на основі техногенних відходів.

Предмет дослідження. Фізико-хімічні закономірності та технологічні параметри відновлення металооксидних з'єднань тугоплавких елементів, що містяться у техногенних відходах.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження ґрунтуються на: теорії металургійних і масообмінних процесів і методах практичних розрахунків у термодинаміці хімічних реакцій, що використовуються для визначення фізико-хімічних закономірностей відновлення в системах Me-O-C, Me-O-C-Si; методах математичного моделювання з використанням подвійних систем взаємозалежних параметрів і регресійного аналізу багатофакторних систем, що використовуються для уточнення технологічних параметрів одержання легуючих матеріалів на основі техногенних відходів. Експериментальні дослідження включають: термогравіметричний контроль хімічних перетворень на установці з масоконтролюючим пристроєм; контроль хімічного складу вихідних компонентів, проміжних і кінцевих продуктів реакцій з використанням квантометра; рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків з використанням дифрактометра ДРОН-6; дослідження мікроструктури зразків з визначенням хімічного складу окремих включень і фаз на растрових електронних мікроскопах РЕМ-106И і JSM 6360LA із системою рентгенівського мікроаналізу; систематизацію і аналіз даних, отриманих експериментальним шляхом, з використанням персонального комп'ютера.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукову новизну дисертації представляють наступні її положення:

1. Отримали подальший розвиток наукові уявлення щодо впливу часу теплової обробки на ступінь відновлення металізованої техногенної сировини.

Встановлено, що при відновленні вуглецем окалини швидкоріжучої сталі марок Р12МЗК5Ф2, Р18 та Р6М5Ф3 при співвідношенні О/С у шихті рівному 1,4-1,6 і

температурі 1523 К після 10 хвилин теплової обробки досягається ступінь відновлення 71 %, 64 % і 54 % відповідно, після 20 хвилин – 92 %, 88 % і 82 % відповідно, після 35 хвилин – 95 %, 92 % і 89 % відповідно, що забезпечує можливість використовувати металізований продукт як шихтову заготовку при виплавці швидкоріжучих сталей з витратою 150-320 кг/т.

2. Вперше при відновленні вуглецем окалини швидкоріжучої сталі марок Р12МЗК5Ф2, Р18 та Р6М5Ф3 при температурі 1523 К і співвідношенні О/С у шихті рівному 1,4-1,6 встановлено вплив часу теплової обробки від 3 до 35 хвилин на фазовий склад продуктів відновлення при використанні фазового рентгеноструктурного аналізу з уточненням отриманих даних за допомогою растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу.

Після теплової обробки окалини в ізотермічному режимі впродовж 3...5 хвилин на дифрактограмах найбільш чітко простежувалися з'єднання FeO, Fe₃O₄, α-Fe, FeW₃C, FeWO₄, Fe₃W₃C на відміну від (Fe₃W₃C-Fe₄W₂C)-Fe₃Mo₃C, WC, W₂C, VC, V₂C, Mo₂C·W₂C, (Fe,Cr)₂O₄, які виявлено фрагментарно; впродовж 7...10 хвилин – посилюється прояв α-Fe відносно ліній FeO, Fe₃O₄ і FeWO₄, а також виявлено карбіди FeW₃C, Fe₂C, WC, VC. Підвищення часу теплової обробки в межах від 10 до 35 хвилин призводить до переважання у фазовому складі α-Fe і карбідів Fe₃C, Fe₂C з проявом фрагментарно WC, W₂C, V₂C. Виявлені з'єднання не мають високої пружності пари і не вимагають створення спеціальних умов, що запобігають втратам легуючих елементів сублімацією їх вищих оксидних з'єднань, як при металізації, так і при введенні в розплав сталі.

3. Отримали подальший розвиток наукові уявлення щодо впливу на час розчинення тугоплавких елементів у розплаві сталі вмісту вуглецю, молібдену і вольфраму у продуктах металізації окалини швидкоріжучих сталей з добавками рудних концентратів молібдену і вольфраму.

Визначено область заданих значень, в якій при вмісті у продуктах металізації С, Мо і W, % мас: 3,81-4,93; 0,27-14,34 і 8,10-33,67 відповідно із здаваною щільністю 2,9-3,8 г/см³ при витраті 35-200 кг/т сталі забезпечується ступінь засвоєння легуючих елементів (у середньому), % мас.: Мо в межах від 95,7 до 96,7, W - від 96,3 до 97,9 і скорочення часу легування на 4-7 % у порівнянні з базовою технологією легування феросплавами і металевими легуючими матеріалами.

Отримана залежність представлена рівнянням

$$y = -249,36 - 329,44 \cdot \left(\frac{1}{x_1} \right) + 61,18 \cdot \ln x_2 - 0,0076 \cdot x_3^2 + 0,12 \sqrt{x_4}$$

де y – скорочення часу легування розплаву із застосуванням металізованого легуючого матеріалу, %; x_1 – вміст вуглецевого відновника в шихті, % мас.; x_2 – засвоєння молібдену і вольфраму при виплавці сталі, %; x_3 – вміст оксидного молібденового концентрату в шихті, % мас.; x_4 – вміст оксидного вольфрамового концентрату в шихті, % мас.

4. Вперше встановлено вплив співвідношення О/С в межах 0,73-3,04 і С/Si в межах 0,94-5,83 у шихті для виплавки сплаву на основі техногенних відходів швидкоріжучих сталей при температурі 1873-1913 К на вміст елементів у сплаві.

У першому випадку співвідношення O/C 0,73; 0,86; 1,07; 1,21; 1,39; 1,98; 3,04 у шихті без добавок феросиліцію призводить до залишкового вмісту вуглецю у сплаві в середньому відповідно, % мас. 5,6; 4,9; 4,1; 3,3; 2,5; 2,0; 1,8. У другому випадку співвідношення C/Si 0,94; 1,32; 2,07; 3,10; 5,83 у шихті (при O/C – 1,21-1,39) призводить до залишкового вмісту кремнію у сплаві в середньому відповідно, % мас. 7,4; 6,0; 4,1; 2,9; 1,7 при вмісті C – 2,0...4,5 % мас. Вміст легуючих елементів в обох випадках був в межах, % мас. Cr – 1...6, Mo – 2...5, W – 6,0 ...10,6, V – 1...3, Co – н.б. 1,0, Fe – решта.

Співвідношення C/Si в межах 0,94-5,83 (при O/C – 1,21-1,39) забезпечує залишковий вміст вуглецю і кремнію у вигляді карбідних і силіцидних фаз і з'єднань типу Me_nC_m і Me_nSi_m , що призводить до розчинення тугоплавких легуючих елементів у сталі з одночасним розкисненням розплаву, забезпечуючи зниження витрат феросплавів і металевих легуючих матеріалів молібдену в середньому на 4,79 % мас., вольфраму в середньому на 23,82 % мас., у порівнянні з базовою технологією виплавки швидкоріжучої сталі без використання сплаву.

Практичне значення отриманих результатів. Підтверджена технологічна можливість і економічна доцільність використання нових матеріалів для легування та розкиснення спеціальних сталей, отриманих на основі техногенних відходів. Це забезпечує зниження витрати стандартних феросплавів при виплавці сталі та підвищення ступеня використання тугоплавких легуючих елементів. Удосконалено технологічні параметри одержання металізованих техногенних відходів у капсулах у термічних печах. Розроблено шихту та склад металізованої окалини і сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів, що забезпечує зниження витрат тугоплавких легуючих елементів при їх використанні.

Отримані автором результати досліджень фізико-хімічних закономірностей відновлення тугоплавких елементів вуглецем були впроваджені у навчальний процес і науково-методичну діяльність кафедри металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії за курсами "Металургійна термодинаміка" і "Виробництво сплавів кольорових металів" і використовуються студентами для виконання курсових і дипломних проектів (робіт) (акт впровадження від 20 грудня 2012 р., Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя).

Науково-практичні результати дисертаційної роботи були впроваджені при виробництві швидкоріжучої сталі в промислових умовах на заводі ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь» ім. А.Н. Кузьміна» з удосконаленням хімічного складу сплаву SiP за ТУ 14-146-78-89 на чотири марки SiP 1.1...SiP 4.1. При виплавці промислової швидкоріжучої сталі в результаті присадки сплаву марки SiP 1.1 за ТУ 14-146-78-89 у кількості (130-175) кг/т сталі знижується масова витрата Cr на (4,5-6,0) %, Mo на (6,6-8,9) %, W на (15-18) %, V на (7-8) %. Фактичний економічний ефект від впровадження сплаву SiP 1.1 в обсязі 63,4 т у промисловому виробництві швидкоріжучої сталі склав 77371 грн. (частка здобувача становить 20 %, 15474 грн.). При цьому рекомендовано нарощування обсягів використання комплексного легуючого та розкиснюючого матеріалу на основі техногенних відходів і вторинної сировини до 1500-1600 т на рік, який дозволяє з високою ефективністю утилізувати легуючі елементи, дефіцит яких поповнюється імпортними постав-

ками (акт впровадження від 15 жовтня 2013 р., завод ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь» ім. А.Н. Кузьміна», м. Запоріжжя).

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї досліджень належать авторові дисертації. Автор виконав постановку завдань і проведення лабораторних досліджень, обробку та систематизацію експериментальних результатів, моделювання досліджуваних процесів, аналіз і узагальнення результатів досліджень, на основі яких автором запропонована раціоналізація хімічного складу і технологічних параметрів одержання та застосування легуючих матеріалів тугоплавких елементів на основі рудних концентратів і техногенних відходів.

У розробці ряду технічних рішень і їх реалізації брали участь співробітники Запорізького національного технічного університету, ДВНЗ «Запорізький національний університет», що знайшло відбиття в спільних публікаціях.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові положення дисертації доповідалися й обговорювалися на: всеукраїнській науково-практичній конференції «Проблеми управління економічним потенціалом регіонів» (м. Запоріжжя, 2011 р.); всеукраїнській науково-практичній конференції студентів «Металургія XXI століття глазами молодых» (м. Донецьк, 2012 р.); VI науково-практичній конференції «Донбас-2020: перспективи розвитку очима молодих вчених» (м. Донецьк, 2012 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Инновационные технологии металлургического производства», присвяченій 125-річчю заснування «Дніпропетровського металургійного заводу ім. Г. І. Петрівського» (м. Дніпропетровськ, 2012 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Литье-2012» (м. Запоріжжя, 2012 р.); VIII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (Varna (Bulgaria), 2012); II Міжнародній науково-практичній конференції «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология» (м. Київ, 2012 р.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Литье. Металлургия. 2013» (м. Запоріжжя, 2013 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 наукові праці. Основні наукові результати дисертаційної роботи викладені в 18 публікаціях. Додаткові результати викладені в 4 публікаціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів та додатків. Повний обсяг дисертації становить 211 сторінок, на яких приведені 29 рисунків, 40 таблиць і 4 додатка. Список використаних джерел містить 189 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі «Діючі технології виробництва легуючих матеріалів і способи легування тугоплавкими елементами, їх утилізація з відходів і вторинної сировини» проведено аналіз фізико-хімічних і технологічних особливостей одержання та введення в розплав сталі легуючих матеріалів тугоплавких елементів, їх вплив на властивості металопродукції. Досліджено тенденції розвитку в області утилізації цільових з'єднань з техногенних відходів і вторинної сировини в металургії, які визначають необхідність підвищення ступеню використання легуючих елементів. Найбільш перспективними є ресурсозберігаючі напрямки металізації компактованих

металооксидних техногенних відходів і утилізація забруднених шкідливими домішками техногенних відходів за допомогою рафінувальної плавки.

Виконаний аналіз джерел інформації дозволив сформулювати мету та завдання досліджень дисертаційної роботи. З них впливає необхідність підвищення ступеню утилізації тугоплавких елементів із техногенних відходів швидкоріжучих сталей, разом з розробкою легуючих матеріалів з якісно новими заданими технологічними властивостями, які відповідають сучасним вимогам сталеплавильного виробництва.

У другому розділі «Методика досліджень фізико-хімічних закономірностей відновлення металооксидних з'єднань і утилізації елементів з техногенних відходів» показано, що в термодинамічних розрахунках рівноваги реакцій відновлення та карбідизації при побудові діаграм термодинамічної рівноваги реакцій у системах Mo-O-C, W-O-C та Cr-O-C були використані довідкові дані стандартних значень ентальпії, ентропії та вираження залежності теплоємності від температури для відповідних фаз і з'єднань. З використанням вищевідзначених показників визначали константи рівноваги та, в подальшому, рівноважний вміст CO (% об'ємні) для досліджуваних реакцій.

Теплова обробка техногенних відходів швидкоріжучих сталей і рудних концентратів молібдену та вольфраму в лабораторних умовах проводилася з використанням у якості відновника циклонного пилу вуглеграфітного виробництва. Інтервал температур теплової обробки рудних концентратів 1073-1473 К. Лабораторні дослідження виплавки сплаву для легування та розкиснення проводилися в печі непрямого нагрівання з вугільною футеровкою в алундових тиглях. У якості вихідного матеріалу використовували окалину швидкоріжучих сталей з добавками стружки силового шліфування та металоабразивного пилу обробки товарних заготовок швидкоріжучих сталей. Розкиснювач - феросиліцій марки ФС45. Температура виплавки - 1873-1913 К. Після виплавки алундові тиглі разом зі сплавом виймалися з печі та охолоджувалися при температурі навколишнього середовища.

При дослідженні відновлення металооксидних техногенних відходів використовували термогравіметричну установку (рисунок 1), яка оснащена механоелектричним перетворювачем типу 6МХ8Б, що забезпечує стабільність і точність вимірів лінійних переміщень у діапазоні ± 100 мкм.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-6 у випромінюванні мідного катода з нікелевим фільтром і кобальтового катода із залізним фільтром. Природу фаз визначали за допомогою комплексу програм PDWin 2.0, а також порівнянням експериментальних значень міжплощинної відстані d_{HKL} з табличними літературними довідковими даними. Фотографії структури зразків отримані у вторинних і відбитих електронах зі збільшенням 500-7000 крат на растрових електронних мікроскопах РЕМ-106И і JSM 6360LA із системою рентгенівського мікроаналізу. Визначення складу фаз і включень виконували безеталонним методом розрахунків фундаментальних параметрів: розрахунками поправкових коефіцієнтів відбиття електронів зонда, поглинання характеристичного рентгенівського випромінювання та флуоресценції. Хімічний аналіз зразків виконаний з використанням квантометра. На основі отриманих результатів досліджень проведено аналіз і відбір найбільш значимих функціональних залежностей, а потім розробку математи-

чної моделі подвійних систем взаємозалежних параметрів і комплексної багатofакторної математичної моделі на основі регресійного аналізу.

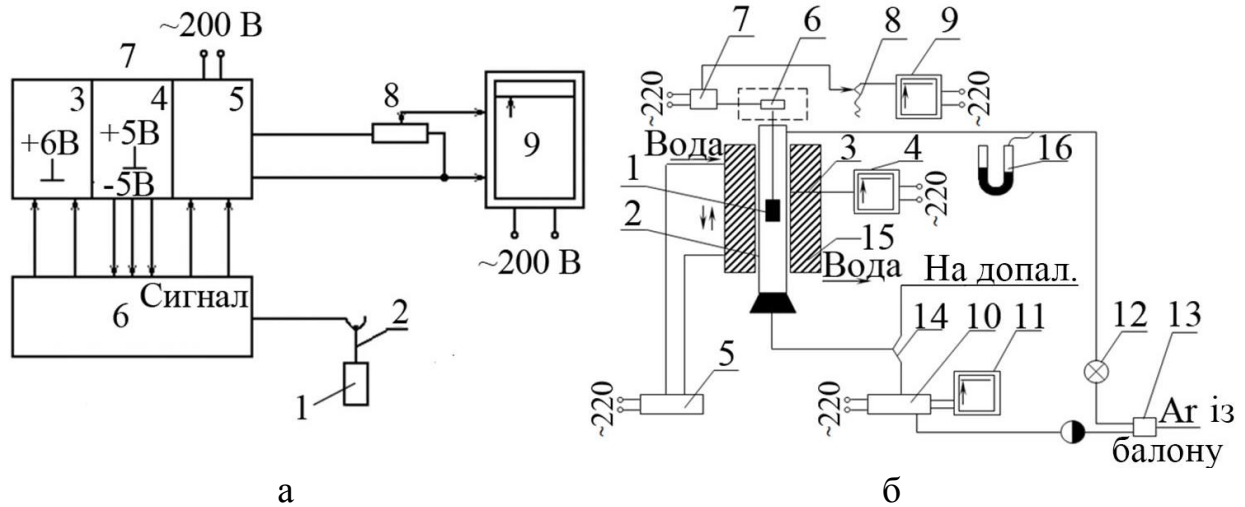


Рисунок 1. Схема термогравіметричної установки: а) електрична схема гравіметричної частини експериментальної установки: 1 – зразок; 2 – підвісна система; 3 – гніздо живлення каналу механотрона; 4 – гніздо живлення анодів механотрона; 5 – гніздо узгодження; 6 – механотрон 6МХ8Б; 7 – електронний блок; 8 – регулювальний опір МКЛ-49; 9 – потенціометр Рісотест М3500А; б) схема руху газів у термогравіметричній установці: 1 - зразок; 2 – реакційна труба; 3 – термопара; 4, 9, 11 – потенціометр Рісотест М3500А; 5 – блок керування піччю; 6 – механотрон 6МХ8Б; 7 – електронний блок; 8 – регулювальні опори МКЛ-49; 10 – хроматограф ЛХМ-80; 12 – регулювальні крани; 13 – газовий редуктор; 14 – трійник; 15 – піч опору; 16 – манометр

У третьому розділі «Дослідження фізико-хімічних закономірностей відновлення тугоплавких елементів і виплавки сплаву на основі техногенних відходів» удосконалено діаграми термодинамічної рівноваги реакцій у системах Мо-О-С, Сr-О-С та V-О-С у координатах $T, K - \varphi_{CO}, \%$ об'ємні із встановленням, відповідно, чотирьох, двох і п'яти фігуративних точок на перетині кривих реакцій відновлення та карбідизації за участю $MoO_3, Mo_4O_{11}, MoO_2, Cr_2O_3, V_2O_5, V_2O_4, V_2O_3, VO, Mo_2C, Cr_2C_3, Cr_{23}C_6, Cr_7C_3, VC, V_2C, Mo, V, Cr, CO, CO_2$. При цьому утворюються області співіснування фаз і з'єднань, що перебувають у рівновазі. У розрахунках враховувалася вплив фазових перетворень, зміни теплоємності фаз і з'єднань, що брали участь у реакціях, у температурному інтервалі 300-2000 К. Діаграми термодинамічної рівноваги в системах Мо-О-С і Сr-О-С доповнено дослідженнями температурного інтервалу від 300 до 1273 К. У діаграмі в системі Мо-О-С додано розрахунки рівноваги реакцій за участю проміжного оксиду Mo_4O_{11} . Перехід оксидних з'єднань молібдену, хрому та ванадію в сировині для легування сталі в карбіди або метали вільні призводить до зниження втрат даних елементів за рахунок зниження окисного потенціалу системи та схильності до сублімації з'єднань. У зв'язку із цим на діаграмі термодинамічної рівноваги реакцій у системі Мо-О-С становить практичний інтерес область, розташована в температурному інтервалі 980-2000 К при вмісті СО у ме-

жах від 63 до 99,9 % об'ємних вище кривої реакції відновлення MoO_2 до Mo та нижче – газифікації вуглецю ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$). Дана область має порівняно широкі межі та характеризується зсувом рівноваги реакцій вбік Mo та Mo_2C . На діаграмі термодинамічної рівноваги реакцій у системі Cr-O-C практичний інтерес представляє область, що перебуває в температурному інтервалі 1270-2000 К при вмісті CO у межах від 99,29 до 99,98 % об'ємних, обмежена кривими реакцій переходу Cr_2O_3 у Cr_3C_2 і газифікації вуглецю. В даній області залежно від вмісту CO і температури рівновага реакцій зміщується вбік утворення карбідів Cr_2C_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 і хрому вільного. На діаграмі термодинамічної рівноваги реакцій у системі V-O-C практичний інтерес представляють області існування карбідів ванадію або ванадію вільного з мінімальною кількістю недовідновлених оксидів. Даним вимогам у достатній мері відповідає область діаграми, розташована в температурному інтервалі 1330-2000 К при вмісті CO від 99,69 до 99,98 % об'ємних, вище кривої реакції переходу V_2O_3 у VC і нижче кривої реакції газифікації вуглецю. Можливість одержання продуктів відновлення без присутності карбідних фаз у розглянутих вище системах є малоюмовірною. Отримані залежності застосовні до технологій одержання металізованих матеріалів, що містять тугоплавкі елементи, у тому числі й на основі техногенних відходів.

У четвертому розділі «Дослідження механізму фазових і структурних пе-

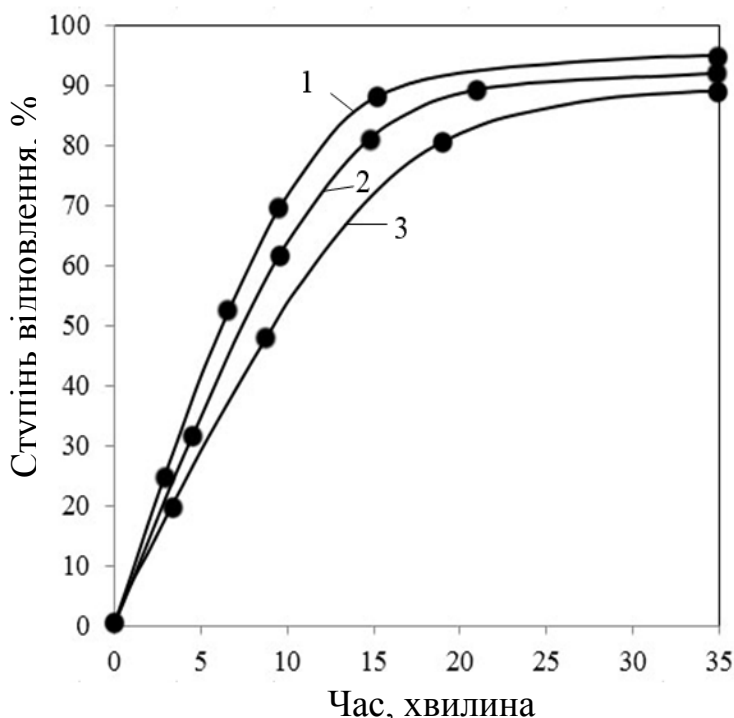


Рисунок 2. Кінетика відновлення окалини швидкоріжучої сталі марок вуглецем: 1 – P12M3K5Ф2; 2 – P18; 3 – P6M5Ф3. Точки на кривих відповідають часу і ступеню відновлення відібраних проб для фазового аналізу. Співвідношення O/C у шихті – 1,4-1,6. Температура відновлення – 1523 К. Відновник - циклонний пил вуглеграфітного виробництва. Захисне середовище – атмосфера аргону

ретворень відновлення оксидних з'єднань тугоплавких елементів з техногенних відходів» уточнено фазовий склад і структуру окалини швидкоріжучих сталей марок P6M5Ф3 та P12M3K5Ф2 і оксидних концентратів молібдену та вольфраму, як шихтових добавок, які використовуються при металізації техногенних відходів, а також досліджено кінетичні закономірності відновлення окалини швидкоріжучої сталі марок P12M3K5Ф2, P18 та P6M5Ф3 вуглецем (рисунок 2) з побудовою графіків залежностей ступеню відновлення від часу теплової обробки. Окалина представлена комплексом оксидів заліза Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO із присутністю в них легуючих елементів у вигляді атомів заміщення. Нечітко проявлялися карбіди тугоплавких легуючих елементів. На відміну від окалини, оксидні концентрати молібдену та вольфраму представлені переважно оксидами Mo і W і супутніми домішками оксидів Ca , Al ,

Mg і Si. Мікроструктура в обох випадках розупорядкована з розвиненою поверхнею та значною хімічною неоднорідністю часток.

Встановлено, що після 10 хвилин теплової обробки досягається ступінь відновлення 71 %, 64 % і 54 % відповідно, після 20 хвилин – 92 %, 88 % і 82 % відповідно, після 35 хвилин – 95 %, 92 % і 89 % відповідно, що забезпечує можливість використовувати металізований продукт як шихтову заготовку при виплавці швидкоріжучих сталей з витратою 150-320 кг/т. Виявлені з'єднання в зразках з різним ступенем відновлення (таблиця 1) не мають високої пружності пари і не вимагають створення спеціальних умов, що запобігають втраті легуючих елементів сублимацією їх вищих оксидних з'єднань, як при металізації, так і при введенні в розплав сталі. Фотографії структури окалини сталі Р6М5Ф3 з різним ступенем відновлення наведено на рисунку 3.

Таблиця 1

Порівняльна оцінка фазового складу металізованої окалини сталей Р6М5Ф3, Р18 і Р12М3К5Ф2 з різним ступенем відновлення

Р6М5Ф3	%	Р18	%	Р12М3К5Ф2	%
FeO, Fe ₃ O ₄ , α-Fe, FeW ₃ C, WC, (Fe ₃ W ₃ C-Fe ₄ W ₂ C)-Fe ₃ Mo ₃ C, Mo ₂ C·W ₂ C, VC	20	FeO, α-Fe, FeWO ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ W ₃ C, W ₂ C, V ₂ C	32	FeO, α-Fe, Fe ₃ O ₄ , FeW ₃ C, FeWO ₄ , (Fe,Cr) ₂ O ₄ , W ₂ C	25
		α-Fe, FeO, FeWO ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ C, (Fe,Cr) ₇ C ₃	62	α-Fe, FeO, FeW ₃ C, FeWO ₄ , Fe ₃ O ₄	52
α-Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , VC, WC	48	α-Fe, Fe ₃ C, Fe ₂ C, V ₂ C	81	α-Fe, Fe ₃ C, W ₂ C	70
α-Fe, FeO, Fe ₃ C, Fe ₃ O ₄	80	α-Fe, Fe ₃ C, Fe ₂ C	89	α-Fe, Fe ₃ C, Fe ₂ C, W ₂ C	88
α-Fe, Fe ₃ C, Fe ₂ C, WC	89	α-Fe, Fe ₃ C, Fe ₂ C	92	α-Fe, Fe ₂ C	95

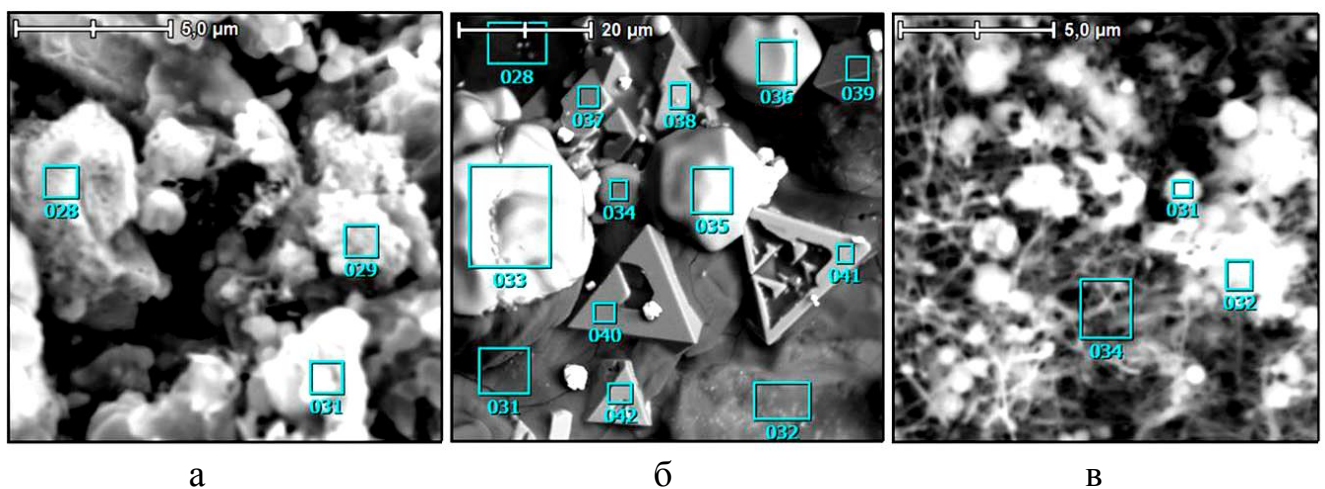


Рисунок 3. Мікроструктура зразків окалини сталі Р6М5Ф3 з різним ступенем відновлення: а – 22 %, б – 45 %, в – 74 % при збільшенні а – $\times 7000$, б – $\times 1500$, в – $\times 7000$

Встановлено залежності фазового складу продуктів відновлення вуглецем оксидних молібденового та вольфрамового рудних концентратів, як компонентів шихти для одержання легуючих матеріалів на основі техногенних відходів при співвідношенні O/C у шихті 1,33. Уточнено умови, що дозволяють перевести переважну частину оксидних з'єднань молібдену та вольфраму в карбідні -і/або металеві фази, що досягається в першому випадку після теплової обробки впродовж 60 хвилин при температурах 1273-1473 К, у другому – 1373-1473 К. Це призводить до зниження пружності пари над продуктами реакцій, і, як наслідок, втрат молібдену і вольфраму у вигляді сублімації їх оксидних з'єднань.

Встановлено залежність впливу співвідношення O/C в межах 0,73-3,04 і C/Si в межах 0,94-5,83 у шихті для виплавки сплаву з використанням техногенних відходів швидкоріжучих сталей на залишковий вміст C та Si в сплаві. В першому випадку співвідношення O/C 0,73; 0,86; 1,07; 1,21; 1,39; 1,98; 3,04 у шихті без добавок феросиліцію призводить до залишкового вмісту вуглецю в сплаві в середньому відповідно, % мас. 5,6; 4,9; 4,1; 3,3; 2,5; 2,0; 1,8. В другому випадку співвідношення C/Si 0,94; 1,32; 2,07; 3,10; 5,83 у шихті (при O/C – 1,21-1,39) призводить до залишкового вмісту кремнію в сплаві в середньому відповідно, % мас. 7,4; 6,0; 4,1; 2,9; 1,7 при вмісті C – 2,0...4,5 % мас. (рисунок 4). Вміст легуючих елементів в обох випадках був в межах, % мас. Cr – 1...6, Mo – 2...5, W – 6,0...10,6, V – 1...3, Co – н.б 1,0, основа – залізо.

Співвідношення C/Si в межах 0,94-5,83 (при O/C – 1,21-1,39) забезпечує залишковий вміст вуглецю та кремнію у вигляді карбідних і силіцидних фаз і з'єднань

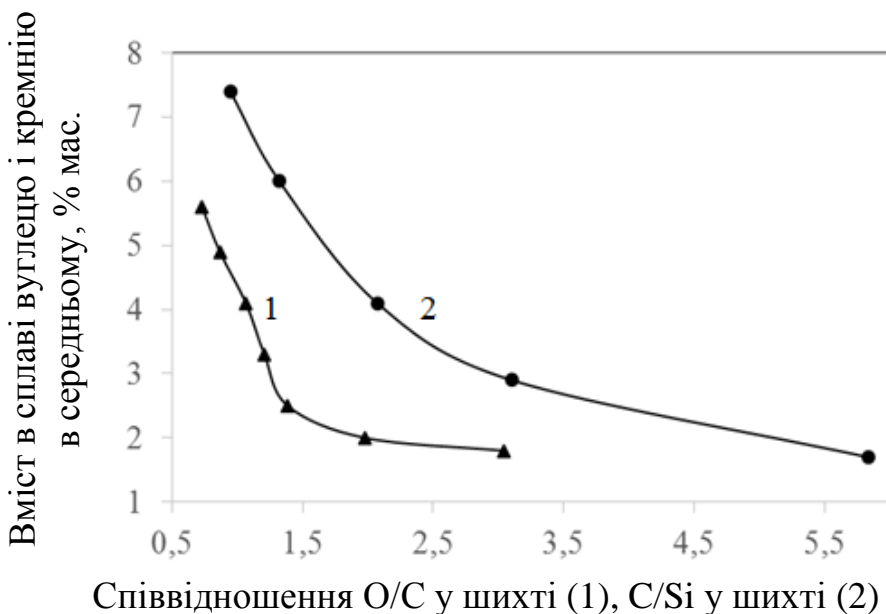


Рисунок 4. Вплив співвідношення O/C в шихті (1) і співвідношення C/Si в шихті (2) на величину залишкового вмісту вуглецю і кремнію в сплаві

(SiR2) вмістом кремнію отримані з дослідних партій, виплавлених у промислових умовах.

типу Me_nC_m і Me_nSi_m , що знижує окисну здатність системи і забезпечує при використанні сплаву розчинення тугоплавких легуючих елементів у сталі з одночасним розкисненням розплаву. На присутність складних карбідних або інтерметалідних з'єднань вказують фотографії мікроструктури сплаву для легування та розкиснення в комплексі з результатами рентгенівського мікроаналізу в режимі картування розподілу елементів (рисунок 5). Зразки для досліджень сплаву з відносно низьким (SiR1) і високим

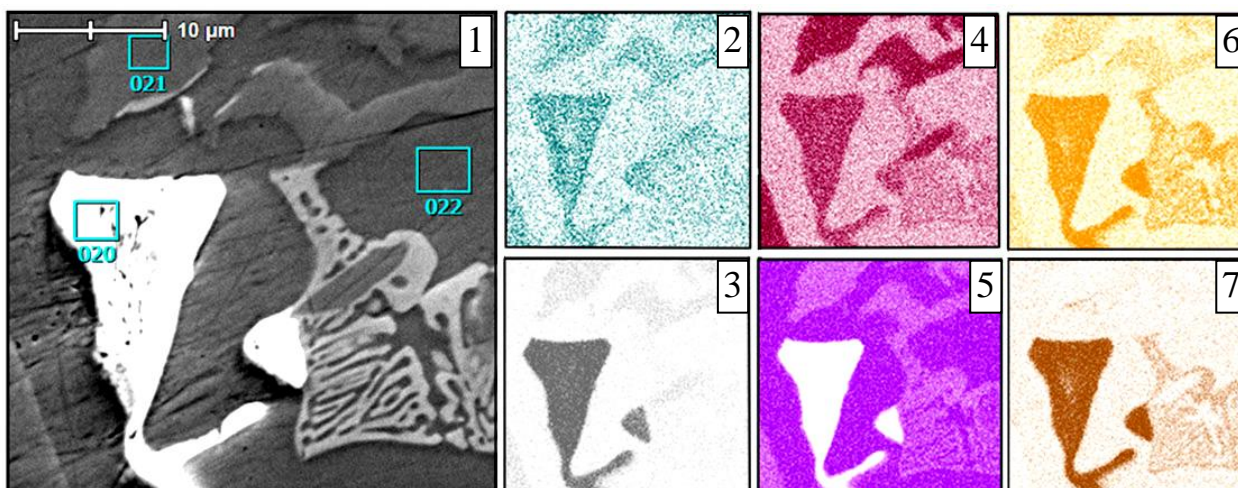


Рисунок 5. Мікроструктура сплаву зі співвідношенням C/Si у шихті рівним 2,07 зі збільшенням $\times 3000$ (1) і відповідні їй результати рентгенівського мікроаналізу в режимі картування із зазначенням розподілу C (2), V (3), Cr (4), Fe (5), Mo (6), W (7). Більшому вмісту елемента відповідає більш інтенсивне забарвлення

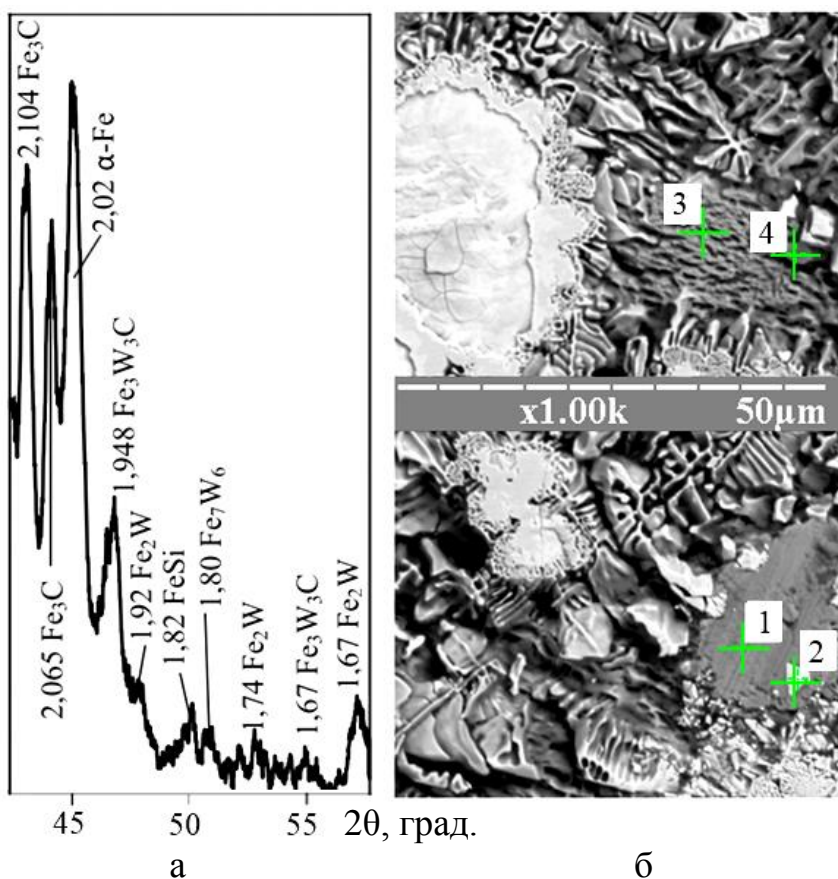


Рисунок 6. Дифрактограма (а) і мікроструктура (б) сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів з відносно низьким вмістом кремнію зі збільшенням $\times 1000$

Сплав SiR1 отримано в електродугових печах трифазного струму з вугільною футеровкою ємністю тигля 3 т у цеху №9 Нікопольського заводу феросплавів (рисунок 6), а сплав SiR2 – в електродугових печах ДСП-1,5 з кислотою футеровкою (“Динас”) на ділянці грануляції цеху №1 Запорізького заводу феросплавів (рисунок 7). Температура виплавки сплаву – 1873-1913 К. У якості вихідного матеріалу використовували окалину швидко-ріжучих сталей з добавками стружки силового шліфування та металообразивного пилу обробки товарних заготовок швидко-ріжучих сталей. Відновлення проводили добавками в шихту вуглецю циклонного пилу вуглеграфітного виробництва в кількості 15 % мас. Розкиснення сплаву та збільшення залиш-

кового вмісту кремнію в ньому досягали введенням феросиліцію марки ФС45. Розливання сплаву проводили в чавунні піддони, оброблені розчином вапна, для одержання злитків 20-25 кг.

Дослідження фазового складу та структури сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів з відносно низьким вмістом кремнію (SiR1, Si - 1-4,5 % мас.) свідчать, що поряд із твердим розчином тугоплавких легуючих елементів в α -Fe у ньому присутні включення карбідних (Fe_3C , $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$) і силіцидних фаз (рисунок 6). У сплаві з відносно високим вмістом кремнію (SiR2, Si - 4,5-6,9 % мас.) відзначено більший прояв силіцидних фаз, таких як Fe_5Si_3 , FeSi_2 , FeSi , W_5Si_3 , WSi_2 , Mo_5Si_3 , по відношенню до карбідних (рисунок 7). В обох випадках деяка частина заліза та вольфраму перебуває в інтерметалідах Fe_2W та Fe_7W_6 . Дослідження фазового складу добре узгоджуються з результатами рентгенівського мікроаналізу у відповідних точках на рисунках 6, б і 7, б, які характеризують ділянки як з переважним вмістом заліза, так і тугоплавких легуючих елементів.

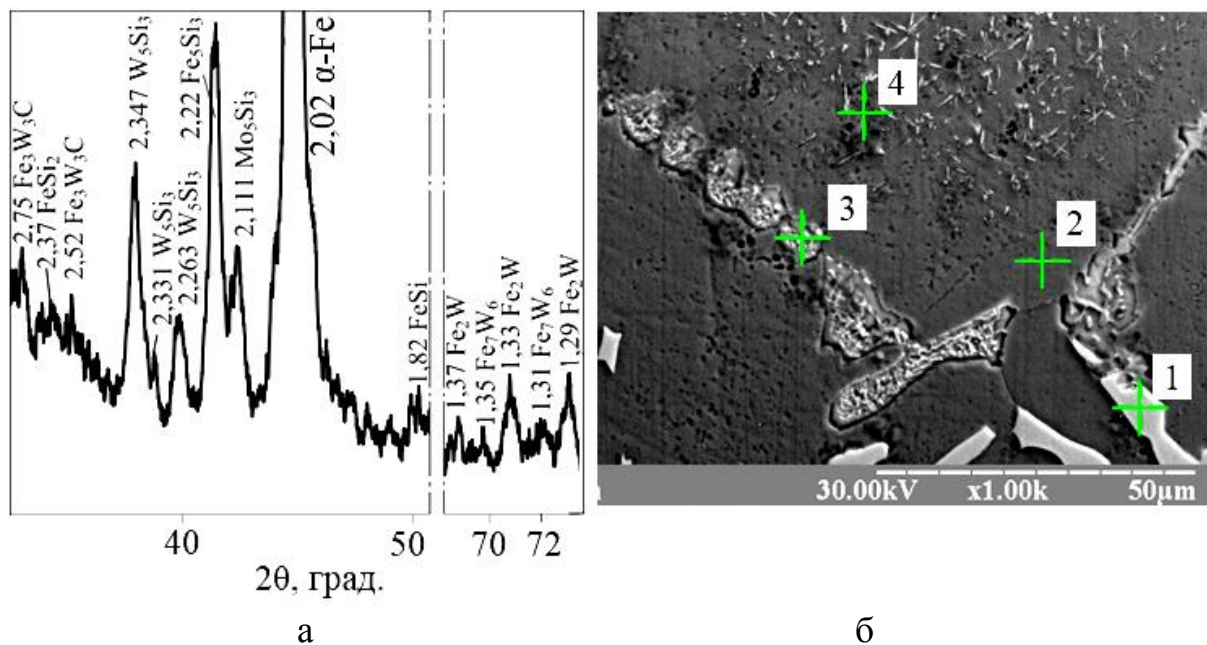


Рисунок 7. Дифрактограма (а) і мікроструктура (б) сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів з відносно високим вмістом кремнію зі збільшенням $\times 1000$

Деякий надлишковий вміст вуглецю та кремнію в сплаві щодо їх вмісту в сталі дозволяє розчиняти тугоплавкі елементи в сталі з одночасним розкисненням металу, що при виплавці сталі Р6М5К5 забезпечило зниження витрати феросплавів і металевих легуючих матеріалів молібдену – у середньому на 4,79 % мас., вольфраму – у середньому на 23,82 % мас. у порівнянні з базовою технологією без застосування сплаву.

У п'ятому розділі «Технологічні параметри ресурсозбереження при одержанні та використанні нових легуючих матеріалів на основі тугоплавких елементів

і їх утилізації з техногенних відходів» удосконалено склад і технологічні параметри металізації окалини швидкоріжучих сталей у капсулах з добавкою рудних концентратів молібдену і вольфраму при вмісті у шихті вуглецевого відновника, в якості якого виступало деревне вугілля – 2,27-15,57 % мас., оксидного молібденового концентрату – 0-21,60 % мас., оксидного вольфрамового концентрату – 5,70-39,66 % мас. В якості металевої добавки для поліпшення теплопровідності до центральних частин капсул у шихту в кількості 14,21-18,13 % мас. додавали леговані дрібнодисперсні відходи обробки швидкоріжучих сталей: шліфувальний металообразивний пил, циклонний пил і некондиційний по хімічному та гранулометричному складу порошок, стружку силового шліфування поверхонь та інші. Розміри капсул: довжина – 1600 мм, діаметр – 300 мм, товщина стінки – 3 мм. Швидкість нагрівання капсул у середньому становила 2 К у хвилину. Загальний час теплової обробки – 10-11 годин. Проведені дослідження забезпечують одержання металізованої легуючої добавки на основі техногенних відходів у нагрівальних печах без застосування захисної атмосфери.

Одержали подальший розвиток наукові уявлення про вплив на час розчинення тугоплавких елементів у розплаві сталі вмісту вуглецю, молібдену та вольфраму в продуктах металізації окалини швидкоріжучих сталей з добавками рудних концентратів молібдену і вольфраму. Визначено область заданих значень, у якій при вмісті в продуктах металізації С, Мо і W, % мас: 3,81-4,93; 0,27-14,34 і 8,10-33,67 відповідно зі здаваною щільністю 2,9-3,8 г/см³ при витраті 35-200 кг/т сталі забезпечується ступінь засвоєння легуючих елементів (у середньому), % мас.: Мо в межах від 95,7 до 96,7, W - від 96,3 до 97,9 і скорочення часу легування на 4-7 % в порівнянні з базовою технологією легування феросплавами та металевими легуючими матеріалами.

Отримана залежність представлена рівнянням

$$y = -249,36 - 329,44 \cdot \left(\frac{1}{x_1} \right) + 61,18 \cdot \ln x_2 - 0,0076 \cdot x_3^2 + 0,12 \sqrt{x_4}, \quad (1)$$

де y – скорочення часу легування розплаву із застосуванням металізованого легуючого матеріалу, %; x_1 – вміст вуглецевого відновника в шихті, % мас.; x_2 – засвоєння молібдену і вольфраму при виплавці сталі, %; x_3 – вміст оксидного молібденового концентрату в шихті, % мас.; x_4 – вміст оксидного вольфрамового концентрату в шихті, % мас. Похибка отриманої залежності відносно даних експерименту в середньому склала 6 %.

Розроблено шихту для одержання сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів з підвищеним вмістом в ній молібдену та вольфраму шляхом додавання відповідних рудних концентратів, який залежно від дослідної партії був в межах: Мо - від 1,60 до 10,22 % мас., W – від 3,58 до 25,55 % мас. У якості компонентів, що містять комплекс тугоплавких елементів, використовували окалину швидкоріжучих сталей і металевий порошок (шліфувальний металообразивний пил, циклонний пил і некондиційний за хімічним та гранулометричним складом порошок, стружку силового шліфування поверхонь та інші) марок P10M2K5, P6M5Ф3K8, P9M4K8, P6M5K5, P12K5Ф5 та інших, високохромистих сталей 95X18, X23 та інших, які утворюються на переділах термообробки -і/або обробки металу тиском і доведення металопродукції до кондиційних розмірів. Для попе-

редньої металізації та карбідизації оксидних компонентів шихти використовували вуглецевий відновник, яким слугував циклонний пил вуглеграфітного виробництва. У якості розкиснювача використовували стандартний феросиліцій -і/або кристалічний кремній переважно некондиційних марок по фракційному складу (фракції розміром 5-10 мм, циклонний пил і відсів) для більш досконалого контакту реагентів при перемішуванні шихти. Одержання сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей здійснювали в індукційній печі промислової частоти з нейтральною футеровкою (плавлений електрокорунд), ємністю тигля 4000 кг. Для захисту розплаву металу від окиснення легуючих елементів киснем атмосфери печі використовували флюс АН-295 (ГОСТ 30756-2001). Після доведення розплаву сплаву до заданого хімічного складу, виливання проводили на виливному стенді з одержанням чушок масою 20-25 кг. У промислових умовах в індукційній печі ИСТ-4 і в печі непрямого нагрівання ємністю тигля 1000 кг із нейтральною футеровкою випробувано дослідні партії запропонованої шихти згідно з діючою інструкцією в порошковому виробництві швидкоріжучої сталі ЦПМ заводу ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь» ім. А.Н. Кузьміна». Це призвело до зниження витрати феросплавів при виплавці сталі з використанням сплаву (у середньому, кг/т сталі): феромолібдену - від 17,05 до 13,20, феровольфраму – від 20,90 до 16,75, ферохрому - від 15,95 до 13,95 відносно варіанта з використанням сплаву згідно ТУ 14-146-78-89. Встановлено парні залежності, що дозволяють визначити вплив складу шихти на вміст (% мас.) молібдену, вольфраму і хрому в межах 1,60-10,22, 3,58-25,55, 3,07-6,51 відповідно в сплаві. Комплексна залежність, побудована на основі регресійного аналізу, дозволила визначити зміну ступеня засвоєння вольфраму розплавом сталі в межах від 94 до 98 % при виплавці з використанням сплаву від вмісту окалини швидкоріжучих сталей, оксидного вольфрамового концентрату, компонентів, що містять вуглець і кремній, у шихті сплаву. Отримані залежності мають похибку відносно даних експерименту в середньому від 1 до 8 % і визначають області заданих значень, що забезпечують найбільш прийнятний вміст легуючих і розкиснюючих елементів у сплаві на основі техногенних відходів і, як наслідок, зниження собівартості виплавки сталі з його використанням.

Науково-практичні результати дисертаційної роботи було впроваджено при виробництві швидкоріжучої сталі в промислових умовах на заводі ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь» ім. А.Н. Кузьміна» з удосконаленням хімічного складу сплаву СиР за ТУ 14-146-78-89 на чотири марки СиР 1.1...СиР 4.1. При виплавці промислової швидкоріжучої сталі в результаті присадки сплаву марки СиР 1.1 за ТУ 14-146-78-89 у кількості (130-175) кг/т сталі знижується масова витрата Cr на (4,5-6,0) %, Mo на (6,6-8,9) %, W на (15-18) %, V на (7-8) %. Фактичний економічний ефект від впровадження сплаву СиР 1.1 в обсязі 63,4 т у промисловому виробництві швидкоріжучої сталі склав 77371 грн. (частка здобувача становить 20 %, 15474 грн.). При цьому рекомендовано нарощування обсягів використання комплексного легуючого та розкиснюючого матеріалу на основі техногенних відходів і вторинної сировини до 1500-1600 т на рік, який дозволяє з високою ефективністю утилізувати легуючі елементи, дефіцит яких поповнюється імпортованими поставками.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальне науково-технічне завдання з розвитку фізико-хімічних положень відновлення тугоплавких легуючих елементів вуглецем за рахунок уточнення умов термодинамічної рівноваги відповідних реакцій і уявлень про кінетику, фазові і структурні перетворення при металізації окалини швидкоріжучої сталі. На основі цього вдосконалено ресурсозберігаючі технології утилізації тугоплавких елементів з техногенних відходів шляхом розробки нових складів шихти з добавками рудних концентратів молібдену і вольфраму і раціоналізації технологічних параметрів отримання металізованої окалини швидкоріжучої сталі в капсулах в нагрівальних печах і виплавки сплавів для легування та розкиснення сталі.

Забезпечено підвищення ступеня засвоєння Mo від 95,7 % до 96,7 %, W від 96,3 % до 97,9 %, скорочення часу легування металізованим матеріалом в капсулах на 4-7 % в порівнянні з базовою технологією легування феросплавами і металевими легуючими матеріалами, а також зниження витрати стандартних феросплавів (в середньому, кг/т сталі) Mo від 17,05 до 13,20, W від 20,90 до 16,75, Cr від 15,95 до 13,95.

1. У вітчизняній і закордонній науці та практиці в розробках одержання легуючих матеріалів на основі тугоплавких елементів і утилізації їх з техногенних відходів віддається перевага процесам металізації в системах без появи рідких фаз. У випадку переробки “забруднених” шкідливими домішками шихтових матеріалів застосовується рафінувальна плавка з використанням шлакоутворювачів, інертних газів, вакууму і їх поєднання. При цьому резерви в підвищенні технологічності та ефективності виробництва і використання їх при виплавці сталі далеко не вичерпані. Для їх реалізації необхідний розвиток теорії та удосконалювання ресурсозберігаючих технологій отримання металізованих і плавлених легуючих матеріалів тугоплавких елементів на основі техногенних відходів із заданими якісно новими технологічними властивостями, що визначене сучасними тенденціями розвитку спеціальної металургії.

2. Розроблено більш досконалі діаграми термодинамічної рівноваги реакцій у системах Mo-O-C, Cr-O-C і V-O-C застосовно до металізації оксидних з'єднань, що характеризують зсув термодинамічної рівноваги реакцій відновлення і карбідизації від зміни температури і вмісту CO, які відрізняються більш складним характером рівноважних областей і умов існування конденсованих вуглецевих та кисневих фаз і з'єднань тугоплавких елементів.

3. Уточнено фазовий і структурний склад окалини сталей P6M5Ф3 та P12M3K5Ф2, а також оксидних рудних концентратів вольфраму і молібдену. Основу окалини становлять оксиди Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO. Карбіди легуючих елементів проявлялися фрагментарно. Основна частина легуючих елементів перебуває у вигляді атомів заміщення в оксидах заліза. Оксидні рудні концентрати W і Mo складаються з їх з'єднань із киснем і рудних домішок оксидів Ca, Al, Mg, Si і інших. І у окалини, і у концентратів мікроструктура характеризується розвиненою поверхнею, розупорядкованістю і неоднорідністю за хімічним складом.

4. Встановлено залежність ступеня відновлення окалини сталі марок Р12М3К5Ф2, Р18 і Р6М5Ф3 вуглецем від часу теплової обробки при $O/C = 1,4-1,6$ і температурі $T=1523$ К. Так, при обробці впродовж 35 хвилин ступінь відновлення склав 95 %, 92 %, і 89 % відповідно. Фазові перетворення в процесі металізації проходять через утворення карбідних з'єднань: WC , $Mo_2C \cdot W_2C$, VC , $(Fe_3W_3C-Fe_4W_2C)-Fe_3Mo_3C$, FeW_3C , W_2C , V_2C , Fe_3W_3C , $(Fe,Cr)_7C_3$, а також твердого розчину легуючих елементів в α -Fe. Структура відновленої окалини має високу пористість. Фаз і з'єднань тугоплавких елементів, що мають високу пружність пари, не виявлено, що вказує на можливість застосовувати металізований продукт у якості шихтової заготовки при виплавці швидкоріжучих сталей. У промисловому варіанті ця можливість підтверджується з витратою попередньо підготовленої окалини 150-320 кг/т.

5. При відновленні вуглецем молібденового і вольфрамового концентратів в інтервалі 1273-1473 К та 1373-1473 К відповідно впродовж 60 хвилин при співвідношенні O/C у шихті 1,33 утворюються металеві Mo , W і карбіди Mo_2C , WC , W_2C у переважній кількості. В результаті даних фазових перетворень забезпечується зниження тиску пари над продуктами реакцій, а, отже, зниження втрат молібдену і вольфраму в газову фазу разом з їх вищими оксидними з'єднаннями.

6. Встановлено, що зміна співвідношення O/C від 0,73 до 3,04 у шихті для виплавки сплаву для легування та розкиснення на основі техногенних відходів без добавок феросиліцію призводить до зниження залишкового вмісту вуглецю в сплаві в середньому від 5,6 % мас. до 1,8 % мас. Зміна співвідношення C/Si від 0,94 до 5,83 (при $O/C - 1,21-1,39$) забезпечує зниження залишкового вмісту кремнію в сплаві в середньому від 7,4 % мас. до 1,7 % мас. при вмісті $C - 2,0...4,5$ % мас. Вуглець і кремній у деякому надлишку, щодо їх вмісту в сталі, перебуває у вигляді з'єднань типу Me_nC_m і Me_nSi_m , що забезпечує при використанні сплаву розчинення тугоплавких легуючих елементів з одночасним розкисненням розплаву.

7. Встановлено, що фазовий склад сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей з відносно низьким вмістом кремнію ($SiR1$, $Si - 1-4,5$ % мас.) представлений включеннями карбідів Fe_3C , Fe_3W_3C і силіцидів $FeSi$ у твердому розчині легуючих елементів в α -Fe. У випадку підвищеного вмісту кремнію в сплаві ($SiR2$, $Si - 4,5-6,9$ % мас.) виявлено силіцидні фази Fe_5Si_3 , $FeSi_2$, $FeSi$, W_5Si_3 , WSi_2 , Mo_5Si_3 , які характеризуються більшою інтенсивністю, чим карбідні фази. В обох випадках присутні інтерметаліди Fe_2W і Fe_7W_6 . Виявлені у сплаві карбідні та силіцидні з'єднання забезпечують на практиці високі розкиснюючу здатність і ступінь засвоєння тугоплавких легуючих елементів розплавом сталі. Так, при виплавці сталі Р6М5К5 досягнуто зниження витрати стандартних феросплавів і металевих легуючих матеріалів молібдену – у середньому на 4,79 % мас., вольфраму – у середньому на 23,82 % мас. у порівнянні з базовою технологією без застосування сплаву.

8. Розроблено і випробувано в промислових умовах склад шихти і технологічні параметри металізації окалини швидкоріжучих сталей у капсулах з добавкою рудних концентратів молібдену і вольфраму при вмісті залишкового вуглецю в межах 3,81-4,93 % мас., молібдену 0,58-14,34 % мас., вольфраму 8,10-33,67 % мас. і видаткових коефіцієнтах від 35 до 200 кг/т сталі. Це забезпечує одержання металізованої легуючої добавки в нагрівальних печах без застосування захисної атмосфери з досягненням ступеня засвоєння легуючих елементів розплавом сталі (у середньому), %

мас.: молібдену в межах від 95,7 до 96,7, вольфраму - від 96,3 до 97,9. При цьому в порівнянні з базовою технологією легування феросплавами і металевими легуючими матеріалами час легування скорочується на 4-7 %. З використанням математичного моделювання побудовано залежність між технологічними параметрами, при цьому погрішність відносно даних експерименту в середньому склала 6 %.

9. Запропоновано склад шихти для одержання сплаву для легування та розкиснення швидкоріжучих сталей на основі техногенних відходів за рахунок підвищення вмісту в ній молібдену і вольфраму оксидними рудними концентратами. У шихту було введено окалину -і/або стружку сталей високолегованих хромом. Це забезпечило зниження витрати феросплавів при виплавці сталі з використанням сплаву (у середньому, кг/т сталі): феромолібдену – від 17,05 до 13,20, феровольфраму – від 20,90 до 16,75, ферохрому – від 15,95 до 13,95.

10. На основі результатів промислових випробувань з використанням математичного моделювання встановлено залежності, що визначають вплив шихтового складу сплаву для легування та розкиснення сталі на вміст (% мас.) молібдену, вольфраму і хрому в межах 1,60-10,22, 3,58-25,55, 3,07-6,51 відповідно, а також на зміну ступеня засвоєння вольфраму розплавом сталі в межах від 94 до 98 % при виплавці з використанням сплаву. Отримані залежності мають похибку відносно даних експерименту в середньому від 1 до 8 % і визначають області заданих значень, що забезпечують найбільш прийнятний вміст легуючих і розкиснюючих елементів у сплаві і, як наслідок, зниження собівартості виплавки сталі з його використанням.

11. Вдосконалено хімічний склад сплаву SiP за ТУ 14-146-78-89 на чотири марки SiP 1.1...SiP 4.1 із впровадженням його в промислових умовах при виробництві швидкоріжучої сталі на заводі ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпро-спецсталь» ім. А.Н. Кузьміна». В результаті присадки сплаву SiP 1.1 у кількості (130-175) кг/т сталі знизилася масова витрата Cr на (4,5-6,0) %, Mo на (6,6-8,9) %, W на (15-18) %, V на (7-8) %, при цьому фактичний економічний ефект від впровадження сплаву в обсязі 63,4 т склав 77371 грн. (частка здобувача становить 20 %, 15474 грн.).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

1. Григорьев С. М. Губчатые и плавленные лигатуры из рудного и техногенного сырья (термодинамика, фазовые и структурные превращения, технологии получения и использования, повышение степени утилизации, экономика): Монография / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев, А. М. Ковалёв. – Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. – 306 с.
2. Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления оксидного молибденового концентрата / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Сталь. – 2012. – №12. – С. 27-30.
3. Григорьев С. М. Оптимизация содержания кремния в исходной шихте при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // Сталь. – 2012. – №10. – С. 52-57.

4. Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления тугоплавких элементов в системе (Mo, W, Cr, V, Nb) - O - C / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Процессы литья. – 2012. – №5. – С. 3-9.
5. Григорьев С. М. Анализ поведения молибдена при тепловой обработке обожженного концентрата / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев, А. М. Ковалев // Сталь. – 2012. – №6. – С. 29-32.
6. Петрищев А. С. Оптимизация технико-экономических показателей технологии металлизации окалины быстрорежущих сталей / А. С. Петрищев // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2012.– №1.- С. 71-76.
7. Петрищев А. С. Исследование карбосилицидопревращений при восстановительной плавке металлооксидных техногенных отходов быстрорежущих сталей / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Металл и литье Украины. – 2012. – №6. – С. 28-32.
8. Петрищев А. С. Оптимизация состава шихты для получения сплава с целью легирования и раскисления быстрорежущей стали / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Процессы литья. – 2012. – №3. – С. 21-28.
9. Григорьев С. М. Ресурсо- и энергосбережение при изучении особенностей сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали с низким содержанием кремния / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // Сталь. – 2012. – №5. – С. 82-85. (Grigor'ev S. M. Resource- and energy-conserving low-silicon alloys in the production of high-speed steel / S. M. Grigor'ev, A. S. Petrishchev // Steel in Translation.– 2012. – №5 – P. 472-476. Scopus).
10. Петрищев А. С. Особенности некоторых физико-химических закономерностей при восстановлении окалины быстрорежущей стали / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Процессы литья. – 2012. – №2. – С. 3-11.
11. Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности получения металлизированной окалины быстрорежущей стали / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // Сталь. – 2012. – №3. – С. 20-25.
12. Григорьев С. М. Сравнительная оценка фазовых и структурных особенностей окалины сталей P6M5Ф3 и P12M3K5Ф2 как вторичного сырья / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // Сталь. – 2012. – №3. – С. 56-59. (Grigor'ev S. M. Assessing the phase and structural features of the scale on P6M5Ф3 and P12M3K5Ф2 steel / S. M. Grigor'ev, A. S. Petrishchev // Steel in Translation. – 2012. – №3 – P. 272-275. Scopus).
13. Григор'єв С. М. Оптимізація техніко-економічних показників технології виробництва сплаву “СiP” / С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, Г. А. Шишканова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.– 2011.– №2. – С. 72-78.
14. Григорьев С. М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ванадия / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // Металл и литье Украины. – 2011. – №12. – С.24-30.

15. Григорьев С. М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления хрома / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // *Металл и литье Украины*. – 2011. – №11. – С. 14-20.

16. Григорьев С. М. Оптимизация технологических параметров получения и использования сплавов для легирования и раскисления быстрорежущих сталей / С. М. Григорьев, А. С. Петрищев // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2008. – №2. – С. 61-66.

17. Петрищев А. С. Исследование фазовых и структурных превращений при углеродотермии окалины быстрорежущей стали / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // *Сборник научных трудов ДонГТУ, серия «Металлургия»*. – 2012. – №36. – С.238-247.

18. Петрищев А. С. Математическая модель оптимизации технико-экономических показателей металлизации окалины быстрорежущих сталей / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // *Вісник ПГТУ*. – 2011. – №23. – С.62-68.

19. Пат. 81125 України, МПК С22С 35/00. Шихта для одержання сплаву для легування та розкиснення сталі: Пат. 81125 України, МПК С22С 35/00 / С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, А. М. Ковальов (Україна). №u201214040; Заявл. 10.12.2012; Опубл. 25.06.2013; Бюл. №12.– 6 с.

Опубліковані роботи, які додатково відбивають наукові результати дисертації.

20. Петрищев А. С. Развитие ресурсосбережения при получении сплава для легирования и раскисления стали на основе техногенных отходов / А. С. Петрищев, С. М. Григорьев // *Тезисы доклада в сборнике материалов II Международной научно-практической конференции «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология», г. Киев, 19-21 ноября 2012 г. – Киев, 2012. – С. 229-231.*

21. Петрищев А. С. Развитие направления комплексной утилизации легирующих элементов из отходов производства быстрорежущих сталей / А. С. Петрищев // *Тезисы доклада в сборнике материалов VIII Международной научно-практической конференции «Литье-2012», Запорожье 22-25 мая 2012 г. – Запорожье, 2012. – С. 342-344.*

22. Петрищев А. С. Утилизация железа и тугоплавких легирующих элементов из техногенных металлооксидных отходов / А. С. Петрищев // *Тезисы доклада Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии металлургического производства» (Днепропетровск 17-18 мая 2012 г.): в журнале. «Металлургическая и горнорудная промышленность»*. – 2012. – №7. – С. 280-281.

Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві:

[1, 2, 4, 5, 12, 14, 15] – уточнено параметри переходу оксидних з'єднань тугоплавких елементів з техногенних відходів і рудних концентратів у карбідні та металеві фази при відновленні вуглецем, які знижують втрати легуючих елементів у газову фазу; [3, 7-9, 19, 20] – визначено вплив технологічних параметрів виплавки сплаву для легування та розкиснення швидкоріжущих сталей на основі техногенних відхо-

дів на його хімічний і фазовий склад, структуру та підвищення ефективності застосування сплаву; [10, 11, 17] – уточнено кінетичні закономірності, фазові та структурні перетворення і визначено найбільш прийнятні технологічні параметри при відновленні вуглецем окалини швидкоріжучих сталей; [13, 16, 18] – визначено області показників технологічних параметрів отримання металізованих і плавлених легуючих матеріалів на основі техногенних відходів, що забезпечують найбільш повне вилучення тугоплавких елементів і зниження їх втрат.

АНОТАЦІЯ

Петрищев А. С. Развитие теории та вдосконалення ресурсозберігаючих технологій отримання з техногенних відходів матеріалів, що містять легуючі тугоплавкі елементи. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів. - Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет», Донецьк, 2014.

У дисертації вирішено актуальне науково-технічне завдання по розвитку фізико-хімічних положень відновлення тугоплавких легуючих елементів вуглецем за рахунок уточнення умов термодинамічної рівноваги відповідних реакцій і уявлень про кінетику, фазові і структурні перетворення при металізації окалини швидкоріжучої сталі. На основі цього вдосконалено ресурсозберігаючі технології утилізації тугоплавких елементів з техногенних відходів шляхом розробки нових складів шихти з добавками рудних концентратів молібдену і вольфраму і раціоналізації технологічних параметрів отримання металізованої окалини швидкорізальної сталі в капсулах в нагрівальних печах і виплавки сплавів для легування та розкиснення сталі.

Ключові слова: техногенні відходи, тугоплавкі легуючі елементи, утилізація, ресурсозбереження, відновлення вуглецем, карбідоутворення, металізована окалина, рафінувальна плавка, сплав для легування та розкиснення, ступінь засвоєння.

АННОТАЦИЯ

Петрищев А. С. Развитие теории и совершенствование ресурсосберегающих технологий получения из техногенных отходов материалов, содержащих легирующие тугоплавкие элементы. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 Metallurgiya chernykh i tsvetnykh metallorv i spetsialnykh spлавov. - Государственное высшее учебное заведение «Донецкий национальный технический университет», Донецк, 2014.

В диссертации решена актуальная научно-техническая задача по развитию физико-химических положений восстановления тугоплавких легирующих элементов углеродом за счет уточнения условий термодинамического равновесия соответствующих реакций и представлений о кинетике, фазовых и структурных превращениях при металлизации окалины быстрорежущей стали. На основе этого усовершенствованы ресурсосберегающие технологии утилизации тугоплавких элементов из

техногенных отходов путем разработки новых составов шихты с добавками рудных концентратов молибдена и вольфрама и рационализации технологических параметров получения металлизированной окалины быстрорежущей стали в капсулах в нагревательных печах и выплавки сплавов для легирования и раскисления стали.

Усовершенствованы диаграммы термодинамического равновесия реакций в системах Mo-O-C, Cr-O-C и V-O-C, которые дают удовлетворительное представление об областях со смещением равновесия в сторону исследуемых фаз в зависимости от температуры и содержания CO в газовой смеси в зоне реакции.

Установлена зависимость степени восстановления окалины стали марок P12M3K5Ф2, P18 и P6M5Ф3 углеродом от времени тепловой обработки при O/C = 1,4-1,6 и температуре T=1523 К. Так, при обработке в течении 35 минут степень восстановления составила 95 %, 92 %, и 89 % соответственно. Фазовые превращения в процессе металлизации проходят через образование карбидных соединений: WC, Mo₂C·W₂C, VC, (Fe₃W₃C-Fe₄W₂C)-Fe₃Mo₃C, FeW₃C, W₂C, V₂C, Fe₃W₃C, (Fe,Cr)₇C₃, а также твердого раствора легирующих элементов в α-Fe. Структура восстановленной окалины обладает высокой пористостью. Фаз и соединений тугоплавких элементов, обладающих высокой упругостью паров, не обнаружено, что определяет возможность применять металлизированный продукт в качестве шихтовой заготовки при выплавке быстрорежущих сталей. В промышленном варианте эта возможность подтверждается с расходом предварительно подготовленной окалины 150-320 кг/т.

Установлено, что изменение соотношения O/C от 0,73 до 3,04 в шихте для выплавки сплава для легирования и раскисления на основе техногенных отходов без добавок ферросилиция приводит к снижению содержания углерода в сплаве в среднем от 5,6 % мас. до 1,8 % мас. Изменение соотношения C/Si от 0,94 до 5,83 (при O/C -1,21-1,39) приводит к снижению содержания кремния в сплаве в среднем от 7,4 % мас. до 1,7 % мас. при содержании C - 2,0...4,5 % мас. Углерод и кремний в некотором избытке, относительно их содержания в стали, находится в виде соединений типа Me_nC_m и Me_nSi_m, что обеспечивает при использовании сплава растворение тугоплавких легирующих элементов в стали с одновременным раскислением расплава

Уточнены фазовый состав и структура сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей с относительно низким содержанием кремния (SiR1, Si - 1-4,5 % мас.) и повышенным содержанием кремния (SiR2, Si - 4,5-6,9 % мас.). Выявлено наряду с твердым раствором тугоплавких легирующих элементов в α-Fe присутствие включений карбидных (Fe₃C, Fe₃W₃C), силицидных (Fe₅Si₃, FeSi₂, FeSi, W₅Si₃, WSi₂, Mo₅Si₃) и интерметаллидных (Fe₂W и Fe₇W₆) фаз.

Усовершенствован состав и технологические параметры металлизации окалины быстрорежущих сталей в капсулах с добавкой рудных концентратов молибдена и вольфрама при содержании остаточного углерода в пределах 3,81-4,93 % мас., молибдена 0,58-14,34 % мас., вольфрама 8,10-33,67 % мас. и расходе от 35 до 200 кг/т стали, что обеспечивает получение металлизированной легирующей добавки в нагревательных печах без применения защитной атмосферы с достижением степени усвоения легирующих элементов расплавом стали (в среднем), % мас.: Mo в пределах от 95,7 до 96,7, W - от 96,3 до 97,9 и сокращение времени легирования на 4-7% по сравнению с базовой технологией легирования ферросплавами и металлическими

легирующими материалами.

Выполнено усовершенствование состава шихты для сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей на основе техногенных отходов за счет повышения содержания в ней тугоплавких элементов путем добавления оксидных рудных концентратов молибдена, вольфрама и окалины -и/или стружки сталей высоколегированных хромом. Это позволило снизить расход стандартных ферросплавов (в среднем, кг/т стали) Мо от 17,05 до 13,20, W от 20,90 до 16,75, Cr от 15,95 до 13,95.

Использование математического моделирования позволило установить зависимости, определяющие влияние шихтового состава сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей на содержание (% мас.) молибдена, вольфрама и хрома в пределах 1,60-10,22, 3,58-25,55, 3,07-6,51 соответственно, а также на изменение степени усвоения вольфрама расплавом стали пределах от 94 до 98 % при выплавке с использованием сплава. Полученные зависимости определяют области заданных значений, обеспечивающие наиболее выгодное содержание легирующих и раскисляющих элементов в сплаве и, как следствие, снижение себестоимости выплавки стали с его использованием.

Выполнено совершенствование химического состава сплава SiP по ТУ 14-146-78-89 на четыре марки SiP 1.1...SiP 4.1 с внедрением его в промышленных условиях при производстве быстрорежущей стали на заводе ПАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь» им. А. Н. Кузьмина». В результате присадки сплава SiP 1.1 в количестве (130-175) кг/т стали снижается массовый расход Cr на (4,5-6,0) %, Мо на (6,6-8,9) %, W на (15-18) %, V на (7-8) %, при этом фактический экономический эффект от внедрения сплава в объеме 63,4 т составил 77371 грн. (доля соискателя составляет 20 %, 15474 грн.).

Ключевые слова: техногенные отходы, тугоплавкие легирующие элементы, утилизация, ресурсосбережение, восстановление углеродом, карбидообразование, металлизированная окалина, рафинировочная плавка, сплав для легирования и раскисления, степень усвоения

ABSTRACT

Petryshchev A. S. Development of theory and improvement of resource-saving technologies of production materials from technogenic waste containing alloying refractory elements. - As the manuscript.

The candidate of thesis by specialty 05.16.02 Metallurgy of ferrous and non-ferrous metals and special alloys. The State higher educational institution «Donetsk national technical university», Donetsk, 2014.

In the dissertation the actual scientific and technical problem on development of physical and chemical rules of restoration of refractory alloying elements by carbon at the expense of refinement of conditions of thermodynamic equilibrium of matching reactions and representations about kinetics, phase and structural transformations at metallization of a calx of a rapid tool steel is solved. On the basis of it are developed resource-saving production engineering of salvaging of refractory elements from a technogenic waste by working out of new compositions of a charge with additives of ore concentrates of molyb-

denum and tungsten and rationalisation of technological parameters of reception of metallized rapid tool steel calxes in capsules in heating furnaces and smeltings of alloys for alloying and a steel deoxidation.

Key words: technogenic waste, refractory alloying elements, salvaging, resource-saving, restoration by carbon, formation of carbides, metallized calx, refining fusion, alloy for alloying and deoxidation, assimilation extent.