

УДК 669.245+669.28

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.109738

## Дослідження особливостей утилізації окалини нікель-молібденвмісних прецизійних сплавів методом водневого відновлення

С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, А. М. Ковальов, Г. А. Шишканова,  
М. М. Ямшинський, Г. Є. Федоров, Я. В. Чумаченко, О. Л. Мізерна,  
Є. О. Голєв, О. А. Щербина

*Досліджено кінетику водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву. Ступінь відновлення 99 % було досягнуто обробкою при 1273 К. Цільовий продукт металізації мав губчасту мікроструктуру і складався з  $\gamma$ -Fe, FeNi, фази Mo та залишку недовідновлених  $Fe_3O_4$  та FeO. Дослідно-промислові випробування підтвердили ефективність використання нової легуючої добавки з паралельною утилізацією техногенних відходів*

*Ключові слова: окалина, прецизійний сплав, водневе відновлення, фазовий аналіз, мікроструктура, ресурсозбереження, легування*

### 1. Вступ

В останні роки підвищується попит на сталь, леговану рідкісними і тугоплавкими елементами, зокрема Ni та Mo. При цьому ціни на відповідні легуючі матеріали на світовому ринку мають тенденцію зростання [1].

Одним із альтернативних джерел одержання легуючих матеріалів Ni та Mo є утилізація та повернення у виробництво легованих техногенних відходів. До них відноситься окалина нікель-молібденвмісних прецизійних сплавів. Обсяги утворення останньої відносно високі і складають 3–4 % мас. від виплавки, а при виробництві дрібносортих заготовок – 9–12 % мас. Специфічна особливість цього виду відходів полягає у високому ступені легованості. Це обумовлює необхідність врахування складного характеру фізико-хімічної взаємодії елементів при розробці технологічних умов утилізації.

Отже, актуальною є проблема ресурсо- та енергозбереження із зниженням втрат Ni та Mo при переробці та використанні окалини прецизійних сплавів у сталеплавильному виробництві. Стратегічним напрямком у вирішенні цієї проблеми є розвиток уявлень щодо механізму відновлення оксидної нікель-молібденвмісної сировини. Разом з цим значимою є проблема поліпшення екологічної ситуації в промислових регіонах. Досягти позитивних результатів у вирішенні цієї проблеми можливо заміною ресурсо- та енергомістких технологій виплавки тугоплавких легувальних матеріалів на сучасні методи твердофазної металізації в порошковій металургії.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

З переліку способів твердофазного відновлення оксидної техногенної сировини в порошковій металургії можна виділити вуглецевотермічне та водневе. Вуглецевотермія технологічно простіше і економічно більш приваблива. Але в

продуктах відновлення можлива присутність залишкового вуглецю, пов'язаного в оксикарбідних і карбідних сполуках [2]. Тим більше, Fe та Mo (як основний легуючий елемент багатьох марок прецизійних сплавів) є карбідоутворювачами. Підтверджено утворення карбідів Fe [3] і Mo [4] паралельно з відновленням в процесі вуглецевотремії оксидної сировини. В свою чергу нікель-молібденвмісні прецизійні сплави, такі як 79НМ [5, 6], мають жорсткі обмеження по вуглецю. Враховуючи це, використання вуглецевотремії для відновлення та рециркуляції окалини прецизійних сплавів може викликати технологічні ускладнення, а в деяких випадках взагалі неможливе. Більш раціонально в даному випадку обрати водневе відновлення.

Дослідження кінетики і механізму водневого відновлення  $\text{MoO}_3$ , який може бути присутній в якості компонента окалини прецизійних сплавів, до  $\text{MoO}_2$  представлені в роботі [7]. Дослідження в температурному інтервалі 735–829 К експериментально підтвердили можливість утворення проміжного оксиду  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  і паралельні реакції відновлення:

- 1)  $\text{MoO}_3$  до  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ;
- 2)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  до  $\text{MoO}_2$ .

Водневе відновлення  $\text{MoO}_3$  при 1323 К супроводжувалося утворенням проміжного продукту  $\text{MoO}_2$  та подальшим отриманням ультрадисперсного порошку Mo металевого високої чистоти [8]. Тобто для більш повного відновлення  $\text{MoO}_3$  при утилізації молібденвмісних оксидних відходів прецизійних сплавів доцільно дотримуватися зазначених вище температурних показників.

У роботі [9] автори представили можливість отримання порівняно чистих порошоків Mo металевого з оксидів Mo при обробці плазмою з використанням водню. Слід враховувати, що використання плазми супроводжується дією на оксиди Mo відносно високих температур, що може викликати суттєві його втрати сублімацією. З цих міркувань вибір метода обробки плазмою не є доцільним для відновлення молібденвмісних оксидних відходів прецизійних сплавів.

Дослідження відновлення NiO при температурах 543–1593 К виконали автори роботи [10]. Визначено, що при 543–773 К продуктами реакцій була суміш Ni та NiO. При 1173–1593 К значно підвищилась швидкість реакцій і досягнуте повне відновлення до Ni. Структура спечена, дрібнопориста. З врахуванням вищезазначеного доцільнішим для дослідів є вибір другого інтервалу відносно високих температур.

Твердофазне відновлення окалини воднем з отриманням залізного порошку розглянуто в роботі [11]. Основу окалини складала  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та FeO. Повне відновлення було досягнуто після обробки при 1000 °С. Температура відновлення 1100 °С призвела до активізації спікання часток. Тобто схожі закономірності можуть проявлятися при відновленні оксидної залізовмісної частини окалини прецизійних сплавів. На це слід зважати при проведенні дослідів.

З проведеного аналізу літературних даних впливає наявність значимих результатів в дослідженнях процесів водневого відновлення Mo та Ni на прикладі окремо взятих оксидів [7–10], а також нелегованих залізовмісних оксидних техногенних відходів [11]. Однак недостатньо досліджено механізм протікання процесів під час водневого відновлення комплексно легованої оксидної техно-

генної сировини, якою є окалина нікель-молібденвмісних прецизійних сплавів. Паралельна участь в процесі оксидних з'єднань Ni, Mo та Fe, а також інших домішок в складі високолегованої окалини, може суттєво впливати на протікання відновлення. Також це може вплинути на мікроструктуру та фазовий склад кінцевих продуктів металізації. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити зменшення втрат Mo та Ni сублімацією оксидних з'єднань під час відновлення техногенної сировини та подальшого використання металізованої легуючої добавки. Виходячи з вище зазначеного, є доцільним комплексне дослідження кінетики водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву, а також фазового складу та мікроструктури продуктів металізації.

### **3. Ціль та задачі дослідження**

Мета роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних особливостей утилізації окалини нікель-молібденвмісних прецизійних сплавів методом водневого відновлення. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Mo та Ni при переробці оксидних техногенних відходів і використанні отриманих металізованих легуючих добавок у сталеплавильному виробництві.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

- дослідження кінетичних закономірностей водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву при різних температурах;
- дослідження фазового складу та мікроструктури металізованої окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву з різним ступенем відновлення, щодо визначення механізму протікання перетворень під час теплової обробки.

### **4. Матеріали і методи дослідження кінетики відновлення та продуктів металізації окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву**

#### **4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті**

Вихідна сировина – окалина прецизійного сплаву наступного хімічного складу, % мас.: C – 0,024; Si – 0,316; Mn – 0,712; S – 0,016; P – 0,016; Cr – 0,063; Ni – 63,040; Co – 0,080; Mo – 3,063; Cu – 0,16; O – 20,900; Fe – залишок.

Дослідження кінетики відновлення виконані на універсальній термогравіметричній установці проточного типу (рис. 1).



сліди зупиняли через задані проміжки часу і отримували продукт з різним ступенем відновлення.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначали методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання  $\text{Co K}_\alpha$  ( $\lambda=0,178897 \text{ \AA}$ ) із Fe фільтром. Вимірювання виконувались при напрузі на трубці  $U=30 \text{ кВ}$  та анодному струмі  $I=10 \text{ мА}$ . Склад фаз визначався за допомогою комплексу програм PDWin 2.0 (Росія).

Дослідження мікроструктури зразків виконувався при прискорювальній напрузі  $20 \text{ кВ}$  і струмі електронного зонда  $52\text{--}96 \text{ мкА}$ . Робоча відстань до досліджуваної поверхні становила  $10,6\text{--}10,8 \text{ мм}$ .

### **5. Результати досліджень водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву**

Обробка при температурі  $673 \text{ К}$  забезпечила ступінь відновлення  $16 \%$  (рис. 2, крива 1). При  $773 \text{ К}$  на  $105 \text{ хв.}$  теплової обробки ступінь відновлення склав  $22 \%$  (рис. 2, крива 2). З подальшим плином часу швидкість відновлення зменшувалася. Після  $360 \text{ хв.}$  процесу було досягнуто ступінь відновлення  $25 \%$ .

Обробка при  $1273 \text{ К}$  забезпечила більшу швидкість відновлення. На  $115 \text{ хв.}$  ступінь відновлення склав  $96 \%$  (рис. 2, крива 3). Далі процес протікав в дифузійній області з явно вираженим зниженням швидкості відновлення. У підсумку було досягнуто ступінь відновлення  $99 \%$ .

При  $1523 \text{ К}$  та  $1573 \text{ К}$  (рис. 2, криві 4, 5) початковий період видалення кисню протікав з відносно високою швидкістю. На  $35 \text{ хв.}$  зразки були відновлені на  $73 \%$  та  $69 \%$  відповідно. Далі процес протікав зі значно меншою швидкістю, щодо результатів, отриманих в попередньому випадку. Впродовж  $360 \text{ хв.}$  теплової обробки ступінь відновлення дорівнював  $79 \%$  та  $73 \%$  відповідно

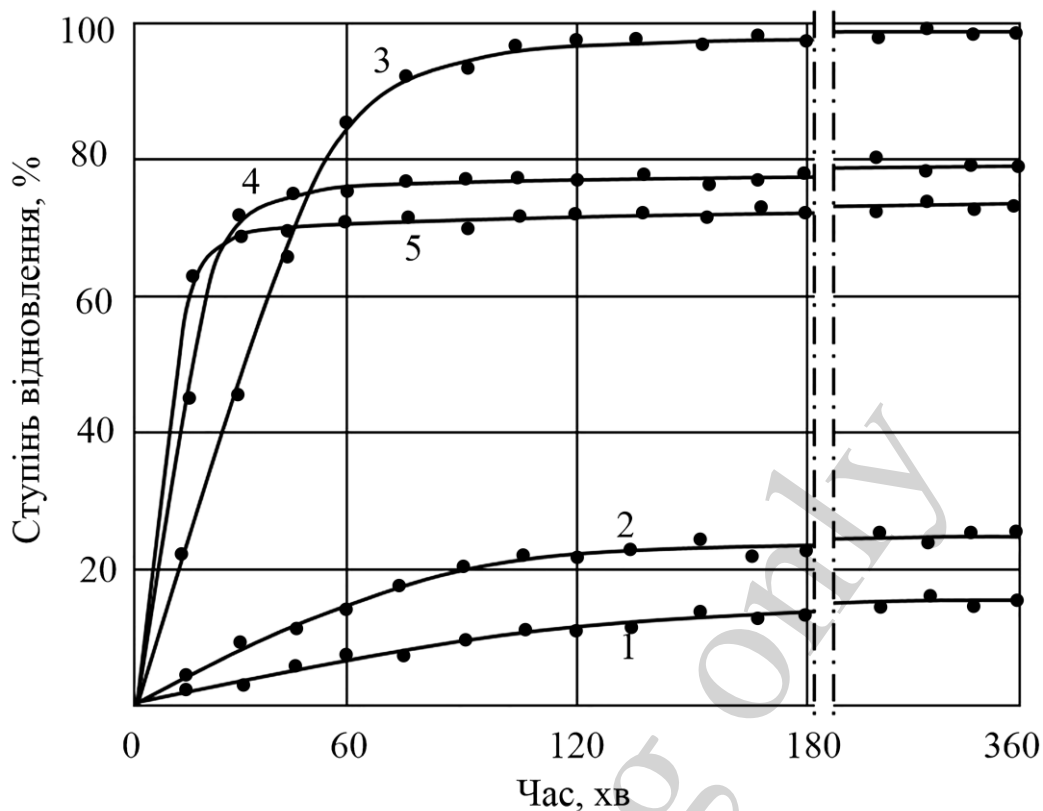


Рис. 2. Кінетика водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву при різних температурах: 1 – 673 К; 2 – 773 К; 3 – 1273 К; 4 – 1523 К; 5 – 1573 К

Маса вилученого кисню у всіх дослідях практично дорівнювала зменшенню маси зразка за час експерименту, що свідчить про відсутність сублимації легуючих елементів за умов проведення дослідів.

Окалина представлена  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з , вірогідно, розчиненими там атомами Ni (рис. 3). При 20 % відновлення спостерігалось поява фаз  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeNi}$  і  $\text{MoO}_2$  та зникнення –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{MoO}_3$ . Із зростанням ступеня відновлення із 20 % до 95 % інтенсивність прояву  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  знижувалась.  $\text{MoO}_2$  ідентифікований при відновленні 20–60 %, а фаза Mo – в межах 20–95 %. Кінцевий продукт обробки із відновленням 95 % складався з  $\text{FeNi}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$ , фази Mo і твердого розчину атомів Ni і Mo в  $\gamma\text{-Fe}$ . Частина невідновленої оксидної складової представлена  $\text{FeO}$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Мікроструктура зразків неоднорідна з присутністю часток різного розміру (рис. 4). Після обробки при 673 К процеси спікання частинок мали відносно невисокий рівень (рис. 4, а). Зразки, відновлені при 1273 К мали губчасту мікроструктуру (рис. 4, б), чітко проявлявся деякий ступінь спікання часток.

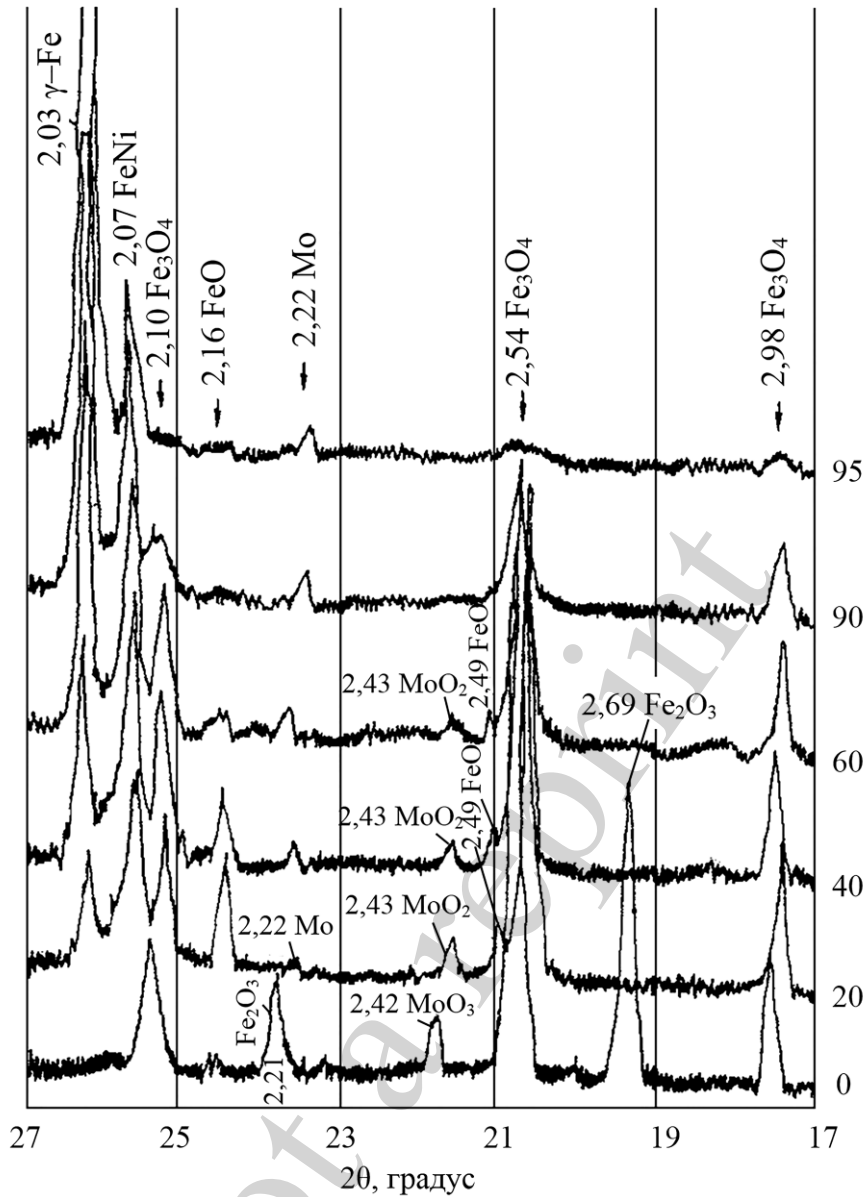
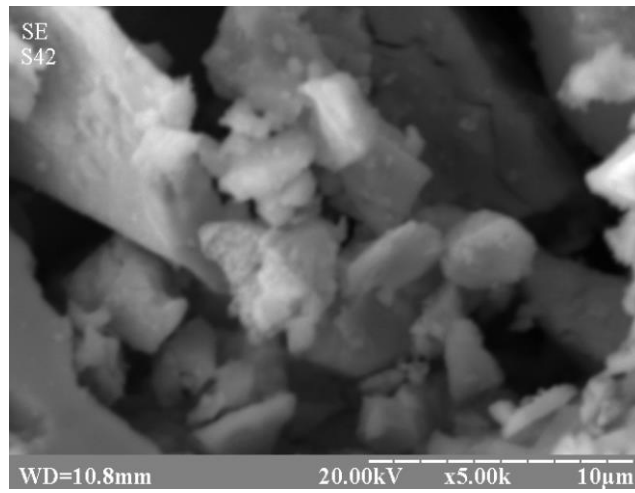
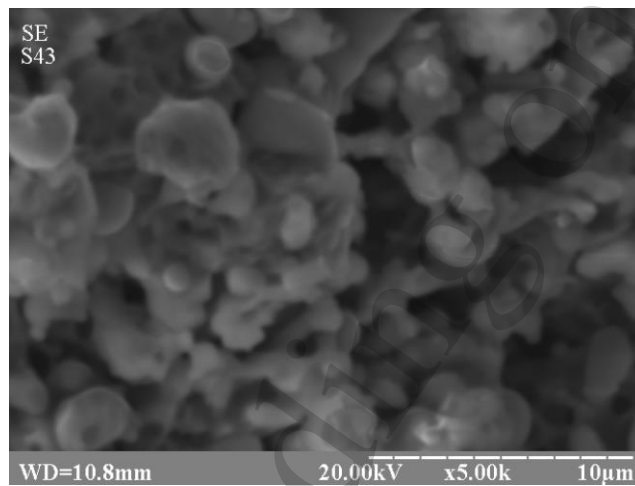


Рис. 3. Ділянки дифрактограм зразків окалини прецизійного нікель-молібденвмісного сплаву з різним ступенем відновлення. Цифри біля дифракційних максимумів відповідають параметрам кристалічної ґратки

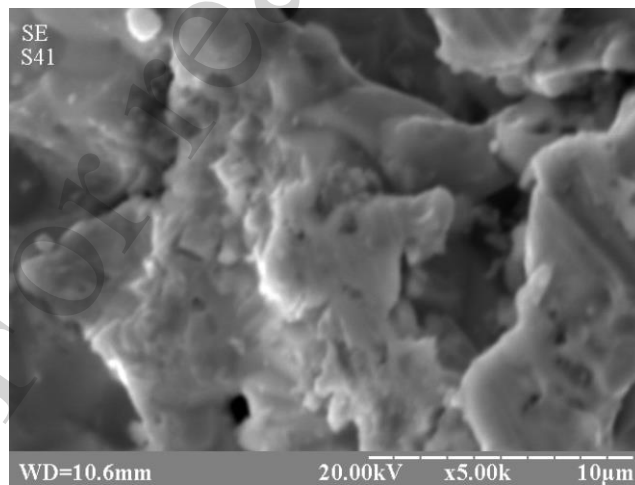
Відновлення при 1573 К призводить до утворення спеченої структури поверхневого шару (рис. 4, *в*). На відміну від двох попередніх випадків, важко розрізнити окремі частки – спостерігається майже суцільний спечений шар.



*a*



*б*



*в*

Рис. 4. Фотографії мікроструктури металізованої окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву після водневого відновлення при різних температурах із збільшенням  $\times 5000$ : *a* – 673 К, *б* – 1273 К, *в* – 1573 К



## 6. Обговорення результатів дослідження водневого відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву

Проведені кінетичні дослідження (рис. 2) вказують, що обробка при 673 К і 773 К не забезпечує достатнього високого ступеня відновлення. Практичний інтерес має теплова обробка при 1273 К з досягненням ступеня відновлення 99 %. Це добре узгоджується з результатами робіт [7, 15, 16], де в схожих умовах досягаються найбільш ефективні показники відновлення. Підвищення температури обробки до 1523 К та 1573 К супроводжується зниженням ступеня відновлення зразків до 79 % і 72 % відповідно. Це може бути обумовлено утворенням поверхневих “блок-шарів” спечених часток, що наглядно підтверджується мікроскопічними дослідженнями (рис. 4). Внаслідок цього ускладнюється газообмін, що переміщує процес відновлення із кінетичної у дифузійну область. Стає очевидним, що подальше підвищення температури відіграє негативну роль у досягненні підвищення швидкості і ступеня відновлення. Схожі закономірності прослідковуються в роботі [16], де підвищення температури з 1273 К до 1373 К супроводжувалося суттєвою активізацією спікання.

Визначено, що окалина нікель-молібденвмісного сплаву на відміну від нелегованої окалини [16] додатково мала в своєму складі фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{MoO}_3$ . Атоми Ni, напевне, частково заміщували атоми Fe в оксидах. Наявність легуючих елементів обумовило більш складний характер фазових перетворень (рис. 3). Кінцевий продукт відновлення складався з  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{FeNi}$ , фази Mo та деякої частки залишкових оксидів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{FeO}$ . На проміжних етапах утворювався  $\text{MoO}_2$ , але в цільовому продукті переважна кількість Mo, судячи з дифрактограм, знаходилися в твердому розчині  $\gamma\text{-Fe}$  та фазі Mo. Схожі закономірності відновлення з утворенням проміжних оксидів Mo прослідковуються в роботах [6, 7].

Результати фазових рентгеноструктурних досліджень (рис. 3) свідчать про відсутність утворення в процесі відновлення з'єднань та фаз схильних до сублімації. Тобто немає потреби створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню та втраті легуючих елементів з газовою фазою. Це також зумовлює підвищення ступеня використання легуючих елементів.

В якості недоліка можна зазначити відсутність рентгенівського мікроаналізу. Його використання дало б можливість більш глибоко розкрити природу фаз та включень на фотографіях мікроструктури.

Дослідно-промислові випробування металізованої окалини, як шихтової добавки, при виплавці прецизійних сплавів типу 79НМ здійснювали в індукційній печі “ІСТ-7” на базі заводу ПАТ “Дніпроспецсталь” (Україна). Загальна кількість виплавленого сплаву сягала 110 т. Завантаження виконували на подину печі “під завалку”. Присадка мала вигляд брикетів округлої форми з розмірами сторін: довжина та ширина – 60 мм, товщина – 40 мм. Температура тигля печі під час завантаження (після зливу попередньої плавки) складала 1450–1500 °С. Температура розплаву під час розчинення металізованої легуючої добавки складала 1540–1600 °С. Використання металізованої окалини здійснювали у кількості від 30 до 175 кг/т, що дозволило скоротити витрату металевих Ni та Mo на 35–40 % від маси відповідних легуючих матеріалів. Шлак – ос-

новний. Основність – 2,5–2,6. Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5–10 % мас.,  $\text{MgO}$  – 1–2 % мас.  $\text{Ni}$  та  $\text{Mo}$  в шлаку присутні у вигляді оксидів у кількості 0,5–1,5 % мас. Засвоєння легуючих елементів з металізованого легуючого матеріалу було понад 96 %. Відносно високий ступінь засвоєння було забезпечено відсутністю з'єднань із схильністю до сублимації та губчастою структурою, яка обумовлює більш швидке розчинення легуючої добавки в розплав металу.

## 7. Висновки

1. Кінетичними дослідженнями встановлено, що найвищий ступінь водневого відновлення нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву (99 %) досягається тепловою обробкою при 1273 К. Це обумовлено активізацією відновних процесів та достатнім рівнем пористості, що забезпечує задовільний газообмін в зонах реакцій.

2. Встановлено, що з підвищенням ступеня відновлення окалини нікель-молібденвмісного прецизійного сплаву до 95 % основні фази зазнали перетворень з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  на  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{FeNi}$ ,  $\text{Mo}$ . Частка недовідновленої оксидної складової в кінцевому продукті представлена  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{FeO}$ . Виявлено присутність  $\text{MoO}_2$  при ступені відновлення від 20 % до 60 %. Мікроструктура продуктів металізації окалини неоднорідна, складається із часток з різним розміром, рівнем спікання, в залежності від температури обробки.

Утворені фази в досліджуваному інтервалі температур не володіють помітною схильністю до сублимації, що забезпечує скорочення втрат легуючих елементів при отриманні високолегованої металізованої окалини. Випробування останньої при виплавці прецизійних сплавів підтвердило технологічність і ефективність рециркуляції легуючих елементів. Разом з цим утилізація відходів виробництва забезпечує зниження техногенної напруженості промислових регіонів і поліпшення екологічної ситуації.

## Література

1. Юзов, О. В. Тенденции развития мирового рынка стали [Текст] / О. В. Юзов, А. М. Седых // Сталь. – 2017. – № 2. – С. 60–67.

2. Ryabchikov, I. V. Reactions of metal oxides with carbon [Text] / I. V. Ryabchikov, B. F. Belov, V. G. Mizin // Steel in Translation. – 2014. – Vol. 44, Issue 5. – P. 368–373. doi: 10.3103/s0967091214050118

3. Mechachti, S. Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale [Text] / S. Mechachti, O. Benchiheub, S. Serrai, M. Shalabi // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2013. – Vol. 4, Issue 5 – P. 1467–1472.

4. Zhu, H. Carbothermic Reduction of  $\text{MoO}_3$  for Direct Alloying Process [Text] / H. Zhu, Z. Li, H. Yang, L. Luo // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2013. – Vol. 20, Issue 10. – P. 51–56. doi: 10.1016/s1006-706x(13)60176-4

5. Molotilov, B. V. Design of new precision alloys [Text] / B. V. Molotilov, M. P. Galkin, B. A. Kornienkov // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46, Issue 9. – P. 675–678. doi: 10.3103/s0967091216090060

6. Саунин, В. Н. Исследования ферромагнитных порошков и покрытий на их основе [Текст] / В. Н. Саунин, С. В. Телегин // Вестник Сибирского государ-

ственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. – 2014. – № 1. – С. 72–75.

7. Dang, J. Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub> [Text] / J. Dang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, R. G. Reddy, Y. He, Y. Sun // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 216–223. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.04.002

8. Wang, L. Synthesis of nanocrystalline molybdenum powder by hydrogen reduction of industrial grade MoO<sub>3</sub> [Text] / L. Wang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 56. – P. 100–104. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.06.001

9. Бадеников, А. В. Кинетика плазменного восстановления трехокси молибдена [Текст] / А. В. Бадеников, В. Я. Бадеников, А. В. Бальчугов // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2015. – № 9. – С. 8–10.

10. Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations [Text] / K. V. Manukyan, A. G. Avetisyan, C. E. Shuck, H. A. Chantilyan, S. Rouvimov, S. L. Kharatyan, A. S. Mukasyan // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119, Issue 28. – P. 16131–16138. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04313

11. Внуков, А. А. Влияние параметров переработки прокатной окалины на морфологию частиц восстановленного железного порошка [Текст] / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, А. В. Белая // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – Т. 6, № 1 (32). – С. 4–8. doi: 10.15587/2312-8372.2016.85866