

УДК 669.15'28-198

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.160755

Дослідження фізико-хімічних перетворень при ресурсозберігаючій відновлювальній плавці хром-нікельвмісних металургійних відходів

А. С. Петрищев, Д. О. Мілько, В. В. Борисов, Б. М. Цимбал, І. В. Гевко,
С. В. Борисова, А. В. Семенчук

Досліджено фізико-хімічні особливості хром-нікельвмісних відходів виробництва корозійностійких сталей та легуючого сплаву, отриманого за допомогою відновлювальної плавки. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Ni та Cr при переробці оксидної легованої сировини та використанні отриманої легуючої добавки. Визначено, що в сплаві при співвідношенні O/C в шихті в межах 1,09–1,78 присутні фази γ -Fe та Fe_3C з легуючими елементами в якості атомів заміщення. При O/C=1,78 фазовий склад переважно складався з γ -Fe при слабкому прояві Fe_3C . Поетапна зміна O/C в шихті на 1,33 та 1,09 призводила до підвищення прояву Fe_3C на дифрактограмах. Мікроструктура суміші окалини хром-нікельвмісних корозійностійких сталей розпорядкована з присутністю часток різного розміру та форми. Вміст легуючих елементів Ni та Cr складав 7,65 % мас. та 14,26 % мас. відповідно при вмісті кисню на рівні 29,70 % мас. Мікроструктура легуючого сплаву з різним співвідношенням O/C в шихті мала чіткий прояв декількох фаз, що характеризувалися різницею у вмісті основних легуючих елементів. Вміст Ni у досліджених ділянках різних фаз змінювався в межах 1,41–20,90 % мас., Cr – 1,27–32,90 % мас. Згідно досліджень найбільш прийнятним співвідношенням O/C в шихті є 1,78. В цьому випадку забезпечувалося відновлення з переважанням у фазовому складі γ -Fe з відносно слабким проявом залишкового вуглецю, як карбідної складової. Тобто визначено показники переробки хром-нікельвмісних техногенних відходів та отримання легованого продукту відновної плавки з відносно низьким вмістом вуглецю. Це розширює можливості ресурсозбереження з використанням отриманого сплаву з заміною деякої частини стандартних легуючих матеріалів при виплавці обмежених по вуглецю марок сталей

Ключові слова: окалина корозійностійких сталей, леговані техногенні відходи, відновна плавка, рентгенофазові дослідження

1. Вступ

Великі обсяги промислових відходів та вторинної сировини на практиці не знаходять досить ефективного застосування. Відходи легованих корозійностійких марок сталей, експлуатація яких може супроводжуватися впливом агресивних середовищ, температури та механічних чинників [1], містять високовартісні елементи, такі як Ni та Cr. Суттєву частку складають оксидні та дрібнодисперсні відходи (окалина, шліфувальний пил), ефективна переробка яких ускладнена, що негативно позначається на технологічності виробництва і собівартості продукції.

Отже, актуальною є проблема зниження втрат Ni та Cr при переробці відходів корозійностійких сталей. Для цього необхідні дослідження особливостей фізико-хімічних властивостей окалини корозійностійких сталей та перетворень при відновлювальній плавці оксидних хром-нікельвмісних металургійних відходів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відновлювальна плавка з використанням вуглецевого відновника є одним із технологічно простих і економічно привабливих способів переробки техногенних відходів. При цьому можлива присутність залишкового вуглецю в оксидкарбідних і карбідних сполуках [2]. Але деякий допустимий надлишок вуглецю забезпечує додатковий захист від окислення легуючих елементів та довідновлення залишкових оксидів у рідкій ванні під час використання легируючої добавки.

За результатами досліджень авторів роботи [3] залізна окалина складається з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO . Схожі результати було отримано авторами роботи [4] при дослідженні прокатної залізної окалини. Можливість присутності в окалині фази Fe металевого разом з оксидними фазами зазначена авторами роботи [5]. Згідно результатів роботи [6] фазовий склад легованої Ni (21,99 % мас) та іншими елементами окалини прецизійного сплаву також складається з оксидів заліза. Це може бути обумовлено частковими заміщеннями в складі оксидів за участю атомів легуючих елементів та заліза.

За даними роботи [3], після вуглецевотермії залізної окалини разом із Fe в продуктах відновлення було виявлено Fe_3C та C. Схожі результати було виявлено авторами роботи [7] при вуглецевотермічному відновленні окалини хромнікельвмісної сталі. Згідно результатів фазового аналізу легиуючі елементи були присутні не у вигляді окремих з'єднань, а в якості твердого розчину в фазі Fe. Ці технологічні аспекти слід враховувати при розробці параметрів відновлювальної плавки оксидних відходів корозійностійких сталей. Але в зазначених роботах не приведено дослідження впливу O/C в шихті на фазовий склад та мікроструктуру продуктів відновлення.

Авторами роботи [8] виконане дослідження відновних реакцій за участю оксидів та вуглецю в системі Fe–Ni–O при температурах до 1373 K. З підвищенням температури обробки продукти відновлення проявлялися в наступній послідовності: $Fe_3O_4 + NiO \rightarrow Fe_3O_4 + Ni \rightarrow FeO + Fe_xNi_y \rightarrow Fe_xNi_y + Fe$ (Fe_nC_m). Тобто спостерігалася відносно більша схильність до відновлення оксиду Ni ніж оксидів Fe. На окремих етапах простежувалося утворення металевих Ni і Fe. Зазначено можливість присутності карбідів Fe та залізо-нікельвмісної фази Fe_xNi_y , що також можуть проявитися при відновленні оксидних відходів корозійностійких сталей. Але в розглянутій роботі немає можливості прослідкувати протікання перетворень за участю хромвмісної оксидної складової, яка може бути присутня в окалині корозійностійких сталей.

Авторами роботи [9] було досліджено відновлення вуглецем нікельзалізовмісних латеритних руд. Після обробки впродовж 60 хв. при 1623 K та молярному співвідношенні C/O 1,4 ступінь вилучення Ni та Fe склав 96,6 % та

97,9 % відповідно. При цьому вміст Ni та Fe в продукті складав 9,4 % та 87,5 % відповідно. Схожі дослідження з латеритними рудами було проведено авторами роботи [10]. Обробкою при 1773 К впродовж 90 хв. та співвідношенні C/O 1,0 було отримано продукт із 8,33 % мас. Ni та 84,71 % мас. Fe. Тобто практично підтверджено можливість відновлення нікель-залізвмісної оксидної сировини вуглецевим відновником із досягненням відносно високого ступеня вилучення цільових елементів. При цьому практично значимими є результати досліджень впливу співвідношення C/O в шихті на характер відновлення, що обумовлює залишковий вміст вуглецю в продуктах відновлення. Але присутність супутніх рудних домішок, на відміну від техногенної оксидної сировини виробництва корозійностійких сталей, може обумовлювати суттєві відмінності у фізико-хімічних особливостях відновлення та складі цільового продукту.

Відновлення Ni та Fe вуглецем з оксидної складової нікельвмісних шлаків досліджено авторами роботи [11]. Збільшення температури обробки з 1373 К до 1523 К забезпечило підвищення ступеня відновлення (%) Ni з 66 до 90, Fe – з 20 до 43. Оптимальною відзначено обробку при 1473 К впродовж 20 хв. при вмісті вуглецю 5 % мас., що необхідно враховувати при розробці параметрів переробки відходів виробництва корозійностійких сталей. Але з результатів розглянутої роботи немає можливості прослідкувати зміну мікроструктури та складу окремих включень і фаз продуктів відновлення при регулюванні технологічних параметрів обробки.

Відновлення оксидів $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ при різних співвідношеннях C/Fe та температурах від 1373 К до 1523 К було досліджено авторами роботи [12]. Визначено, що з підвищенням C/Fe з 0,8 до 1,4 ступінь вилучення (%) Cr збільшився від 9,6 до 74,3 відповідно. Підвищення температури до 1523 К призводило до збільшення утворення карбідів. При C/Fe нижче за 0,8 спостерігалось значне зменшення ступеня вилучення Cr та зниження карбідоутворення. Утворені карбіди Cr розчинялися у фазі Fe. Тобто виходить, що для досягнення збільшення ступеня вилучення Cr при відновленні у складі шихти необхідний деякий надлишок вуглецю відносно кисню.

В роботах [13, 14] наведено дослідження відновлення вуглецем Cr_2O_3 в діапазоні 1273–1773 К. Було виявлено протікання паралельного відновлення та утворення карбідів Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , при цьому встановлено можливість отримання залізохромистих лігатур з обмеженим вмістом вуглецю. Тобто є можливість отримання продуктів вуглецевотермічного відновлення з відносно низьким залишковим вмістом вуглецю, що свідчить про розширені сфери використання, в тому числі легування корозійностійких сталей.

Слід відзначити наявність вагомих результатів вивчення складу окалини нелегованих марок сталей, що представлені в роботах [3–5]. Також є результати фазових досліджень нікельвмісної окалини прецизійного сплаву [6]. Але при цьому недостатньо вивчено фізико-хімічні властивості окалини корозійностійких хром-нікельвмісних сталей. Аналіз джерел інформації вказує на вагомні результати досліджень відновлення вуглецем Ni [8–11] та Cr [12–14] на прикладі окремо взятих відповідних оксидів разом з оксидами заліза. Комплексна легуваність може суттєво впливати на процес відновлення та кінцевий хімічний і

фазовий склад, мікроструктуру цільового продукту. Деякі результати відновлення вуглецем оксидних відходів корозійностійких сталей представлені авторами роботи [7]. Але за результатами цієї роботи не має можливості прослідкувати структурні зміни після відновлювальної плавки відходів, так як досліджено твердофазне відновлення. Також не показано вплив зміни О/С в шихті на фазовий склад та структуру продуктів відновлення. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити зменшення втрат Cr та Ni сублімацією оксидних з'єднань під час отримання та використання відновленого легуючого матеріалу.

Отже доцільним є дослідження фізико-хімічних властивостей окалини хром-нікельвмісних сталей та закономірностей впливу параметрів шихти на фазовий склад та мікроструктуру ресурсозберігаючої легуючої сировини, отриманої відновною плавкою. Це дасть змогу визначити характер присутності елементів в матеріалі. Разом з цим використання рентгенівського мікроаналізу окремих включень та фаз забезпечить розширення уявлення щодо розподілу легуючих елементів в отриманому сплаві.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних особливостей хром-нікельвмісних відходів виробництва корозійностійких сталей та легуючого сплаву, отриманого за допомогою відновлювальної плавки. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Ni та Cr сублімацією при переробці оксидної легуючої сировини та використанні отриманої легуючої добавки.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

– визначити особливості фазового складу легуючого сплаву на основі хром-нікельвмісних техногенних відходів з різним співвідношенням О/С в шихті щодо характеру присутності елементів;

– дослідити мікроструктуру та хімічний склад окалини корозійностійких сталей та окремих фаз і включень ресурсозберігаючого хром-нікельвмісного легуючого сплаву з різним співвідношенням О/С в шихті.

4. Матеріали і методи дослідження властивостей техногенної сировини та отриманого сплаву

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

Вихідна сировина – суміш окалини хром-нікельвмісних корозійностійких сталей типу 18-10, що утворилася на переділах металургійного виробництва. Відновник – вуглецевий, у вигляді ультрадисперсного пилу від вуглеграфітного виробництва (частка вуглецю – 98 % мас.), регулювання кількості якого забезпечувало зміну співвідношення О/С в шихті в межах 1,09–1,78. Для інтенсифікації прогріву шихти і процесів відновлення додавали стружку шліфування сталі 10X17H13M2T. Зразки для досліджень виплавляли в печі непрямого нагрівання з вугільною футеровкою в алундових тиглях. Температура виплавки – 1873–1913 К. Після виплавки алундові тиглі разом зі сплавом виймалися із печі та охолоджувалися при температурі навколишнього повітря.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі "ДРОН-6" (Росія).

Фотографії мікроструктури зразків отримували на растровому електронному мікроскопі "РЕМ-106И" (Україна). Мікроскоп обладнано системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків.

4. 2. Методика проведення дослідів та визначення показників властивостей зразків

Фазовий склад зразків визначали методом рентгенофазового аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Cu K_α ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$) із Ni фільтром. Вимірювання виконувались при напрузі на трубі $U=40 \text{ кВ}$ та анодному струмі $I=20 \text{ мА}$. Склад фаз визначався за допомогою комплексу програм PDWin 2.0 (Росія).

Дослідження мікроструктури зразків виконували при прискорювальній напрузі 20 кВ і струмі електронного зонда $52\text{--}96 \text{ мкА}$. Робоча відстань до досліджуваної поверхні становила $10,7\text{--}11,6 \text{ мм}$. Визначення складу фаз виконували безеталонним методом розрахунку фундаментальних параметрів.

5. Результати досліджень властивостей вихідної техногенної сировини та отриманого легуючого сплаву

5. 1. Визначення особливостей фазового складу сплаву з різним О/С в шихті

Фазовий склад сплаву із О/С в шихті $1,78$ складався в основному з $\gamma\text{-Fe}$ та Fe_3C , прояв якого характеризувався відносно невисокою інтенсивністю (рис. 1). При О/С в шихті $1,33$ спостерігається деяке зменшення прояву $\gamma\text{-Fe}$ та підвищення інтенсивності дифракційних максимумів Fe_3C .

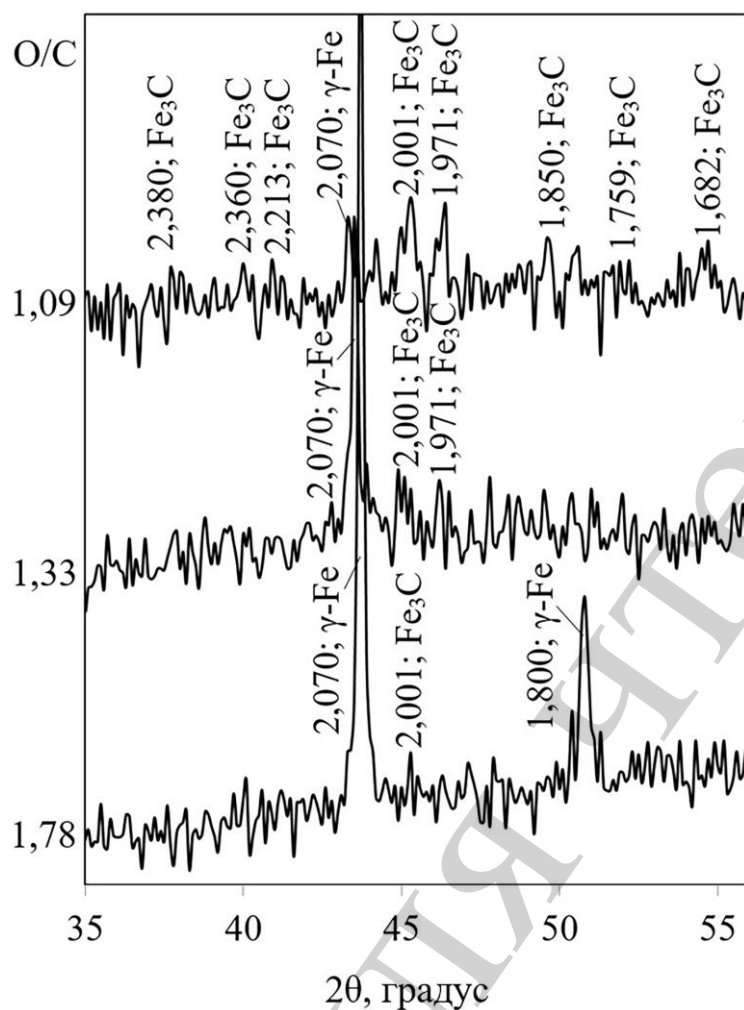


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм легуючого сплаву при різному співвідношенні O/C в шихті

Співвідношення O/C в шихті на рівні 1,09 забезпечувало переважаний прояв Fe₃C в сплаві разом із відносно невисокою інтенсивністю відображення γ-Fe. Також можлива присутність деякої частки окремих з'єднань легуючих елементів, але вони мали фрагментарний характер прояву дифракційних максимумів з відносно слабкою інтенсивністю.

5. 2. Дослідження мікроструктури вихідної окалини та легуючого сплаву з різним O/C в шихті

Мікроструктура суміші окалини хром-нікельвмісних корозійностійких сталей розупорядкована з присутністю часток різного розміру та форми (рис. 2). Хімічний склад дослідженої ділянки окалини наведено в табл.1.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідженої ділянки окалини відповідно рис. 1

Вміст елементів, % мас.									
Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Ca	Si	Al	O	Сумарний вміст
43,64	14,26	7,65	0,51	0,84	1,03	1,55	0,82	29,70	100

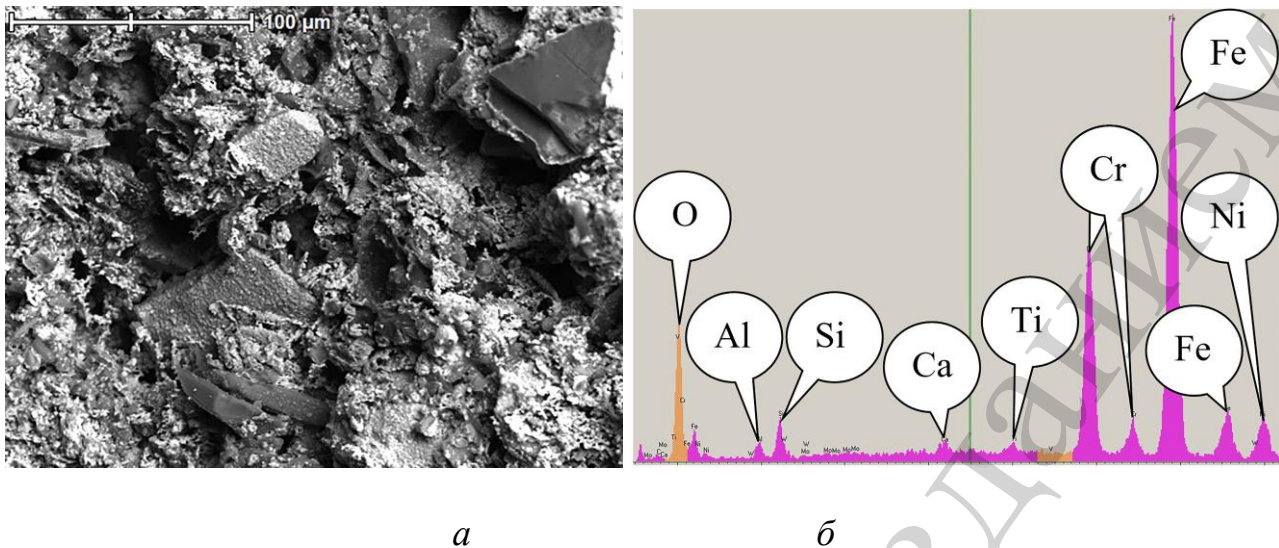
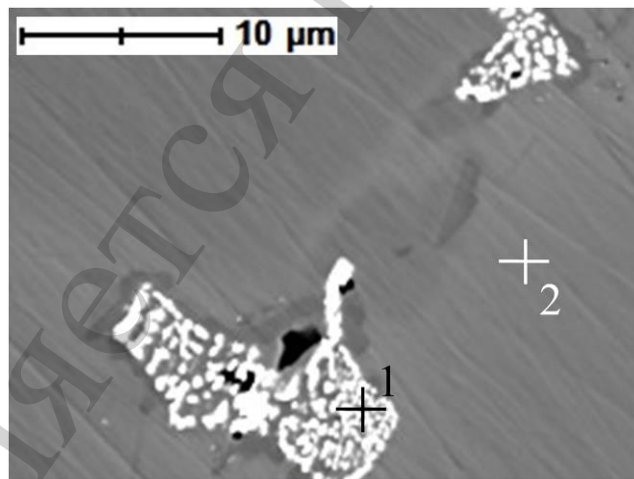
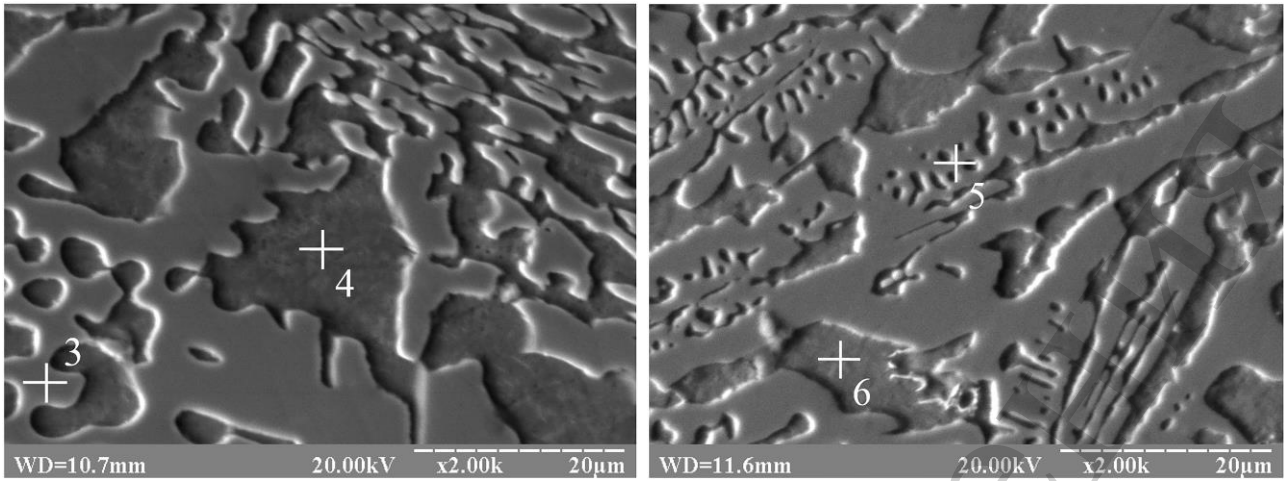


Рис. 2. Ділянка мікроструктури з рентгенівським мікроаналізом суміші окалини хром-нікельвмісних корозійностійких сталей: *a* – фотографія із збільшенням $\times 500$; *б* – спектрограма рентгенівського мікроаналізу

Мікроструктура дослідженого сплаву складалася із декількох фаз (рис. 3) із різною формою та розміром часток. При O/C в шихті 1,78 спостерігається переважна кількість фази з відносно високим вмістом Ni – 15,16 % мас. (табл. 2, рис. 4) та вмістом Cr – 2,64 % мас.



a



б

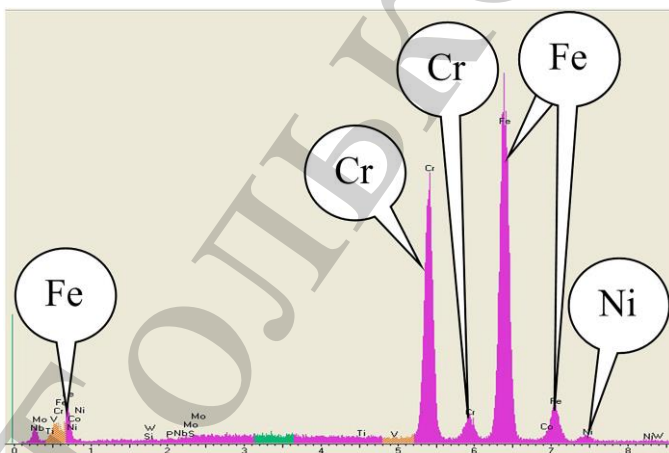
в

Рис. 3. Мікроструктура легуючого сплаву отриманого при різному співвідношенні О/С в шихті та збільшенні: *а* – 1,78, ×3000 (зразок без травлення), *б* – 1,33, ×2000 (травлений зразок), *в* – 1,09, ×2000 (травлений зразок)

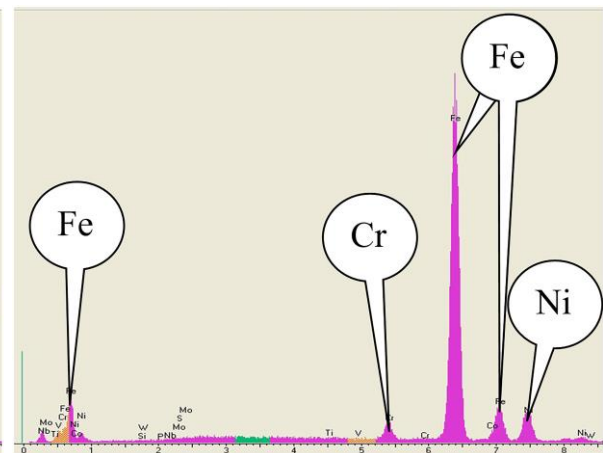
Таблиця 2

Результати рентгенівського мікроаналізу легуючого сплаву відповідно рис. 3

Точки дослідження складу зразків	Вміст елементів, % мас.							Сумарний вміст
	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	
1	64,06	32,90	1,41	1,30	0,33	0,00	0,00	100
2	81,24	2,64	15,16	0,85	0,11	0,00	0,00	100
3	76,89	17,74	4,15	1,03	0,19	0,00	0,00	100
4	79,71	2,79	16,94	0,38	0,17	0,01	0,00	100
5	85,45	8,25	4,93	1,07	0,30	0,00	0,00	100
6	76,60	1,27	20,90	1,15	0,07	0,01	0,00	100



а



б

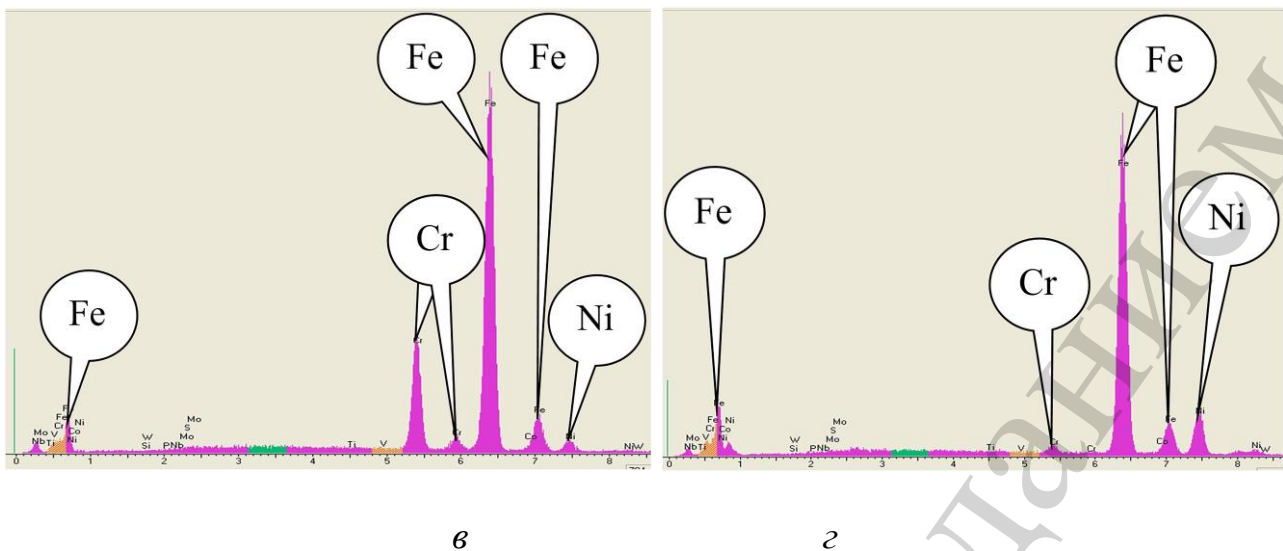


Рис. 4. Спектрограми деяких із досліджених точок відповідно рис. 3: *a* – 1, *б* – 2, *в* – 3, *з* – 6

Разом з цим виявлено присутність окремих часток фази з підвищеним вмістом Cr 32,90 % мас. при вмісті Ni – 1,41 % мас.

При О/С в шихті 1,33 та 1,09 на фотографіях мікроструктури сплаву спостерігалось збільшення кількості фази із відносно високим вмістом Cr (рис. 3, точки 3, 5). Вміст Cr в зазначеній фазі відповідно складав 17,74 % мас. та 8,25 % мас. при вмісті Ni відповідно 4,15 % мас. та 4,93 % мас.

Фаза з відносно високим вмістом Ni (16,94 % мас. та 20,90 % мас. при О/С в шихті 1,33 та 1,09 відповідно) в більшій мірі піддалася дії травлення. Кількість Mo та Ti в досліджених ділянках була в межах 0,38–1,30 % мас. та 0,11–0,33 % мас. відповідно (табл. 2). Присутність P не було виявлено. Вміст S не перевищував 0,01 % мас.

6. Обговорення результатів досліджень властивостей техногенної сировини та отриманого легуючого сплаву

Проведені дослідження свідчать, що вихідна суміш окалини хромнікельвмісних корозійностійких сталей має підвищену легованість Ni – 7,65 % мас та Cr – 14,26 % мас. Розупорядкованість дослідженої мікроструктури окалини (рис. 2) вказує на можливість нерівномірності розподілу легуючих елементів та різний фазовий склад в окремих частках. Вміст O на рівні 29,70 % мас. свідчить про те, що Fe та легуючі елементи можуть знаходитися в окалині у вигляді оксидної складової. Це добре узгоджується з результатами робіт [3–5], де фазовий склад залізної окалини представлений Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO. Легуючі елементи, напевне, в деякій мірі можуть бути присутні в якості атомів заміщення в оксидах заліза. Така закономірність мала прояв у випадку з атомами Ni в результатах роботи [6] при дослідженні фазового складу легованої окалини прецизійного сплаву. Разом з цим не виключено, що деяка частина легуючих елементів може бути присутня у вигляді окремих оксидних з'єднань.

Фазовий аналіз сплаву із різним О/С в шихті (рис. 1) вказує, що легуючі елементи перебувають в твердому розчині в гратці γ -Fe. Деяка частина легуючих елементів може перебувати в якості атомів заміщення в з'єднанні Fe_3C . Це узгоджується з результатами роботи [7], де на дифрактограмі відновленого легованого продукту чіткий прояв мали лише залізовмісні з'єднання. Відносно слабкий прояв присутності карбіду Fe_3C спостерігався навіть при нестачі С (О/С=1,78). Це підтверджує неможливість отримання повністю безвуглецевого продукту та добре узгоджується з результатами роботи [2]. Подальша зміна О/С в шихті на 1,33 та 1,09 обумовила підвищення прояву Fe_3C .

На перебування атомів легуючих елементів в гратці γ -Fe та карбідах Fe_3C вказують результати дослідження мікроструктури та рентгенівського мікроаналізу (рис. 3, 4, табл. 2). Видно, що деякі фази мають підвищений вміст Cr в Fe (табл. 2, точки 1, 3, 5). Такі фази, напевне, можуть складатися з карбіду Fe_3C , де атоми Fe частково заміщуються на атоми Cr. Це узгоджується з результатами робіт [13, 14], де зазначено протікання утворення хромвмісних карбідів паралельно з відновленням. Не виключена можливість розчинення деякої частки карбідів в γ -Fe при контакті двох фаз, про що також зазначають автори роботи [12].

Виявлена на фотографіях мікроструктури фаза з відносно високим вмістом Ni (табл. 1, точки 2, 4, 6), напевне, є твердим розчином легуючих елементів в γ -Fe. Це узгоджується з результатами робіт [8–11], в яких підтверджено відносно високу ефективність відновлення залізо-нікелевої оксидної складової вуглецем.

Присутність P не було виявлено. Вміст S не більше 0,01 % мас., що нижче за гранично допустимі концентрації у цільових для легування марках сталей. В одержаних зразках відсутні з'єднання та фази із відносно високою схильністю 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.

З отриманих результатів дослідження витікає, що найбільш прийнятним співвідношенням О/С в шихті є 1,78. В цьому випадку забезпечується відновлення з переважанням у фазовому складі γ -Fe з відносно слабким проявом залишкового вуглецю, як карбідної складової. Тобто визначено показники отримання продукту відновної плавки техногенних хром-нікельвмісних відходів з відносно низьким вмістом вуглецю. Це розширює можливості використання отриманого сплаву з заміною деякої частки стандартних легуючих матеріалів при виплавці марок сталей з обмеженнями в складі по вмісту вуглецю.

В якості недоліку можна зазначити відсутність результатів досліджень фізико-хімічних властивостей окремих часток та включень мікроструктури вихідної окалини. Це дало б можливість більш детально дослідити природу присутності елементів в розупорядкованій мікроструктурі легової оксидної сировини.

Розвиток даного дослідження можливий в напрямку розширення спектру класів сталей, оксидні відходи яких будуть залучатися до переробки способом відновної плавки. Найбільш перспективними є відходи з підвищеним рівнем легованості.

Здійснено дослідно-промислові плавки корозійностійкої сталі типу 18-10 в дуговій печі ДСВ-40 з основною футеровкою з використанням легуючого спла-

ву на основі техногенних відходів. Сплав відповідав складу, % мас.: С – 0,03–0,05, Si – 0,50–1,80, Mn – 0,5–2,0, Cr – 15,0–25,0, Ni – 8,0–14,0, Ti – 0,50–1,20, Al – 0,50–1,80, Cu ≤ 0,50, S ≤ 0,025, P ≤ 0,035, Fe – залишок. Легуючий сплав використовували в якості шихтової заготовки з витратним коефіцієнтом 270–330 кг/т сталі, як часткову заміну стандартних легуючих матеріалів. Використання легуючого сплаву забезпечило зниження витрати Ni та Cr на 27–31 % мас. та 25–29 % мас. відповідно. Вигар легуючих елементів знизився на 3–4 % мас.

7. Висновки

1. Визначено, що в сплаві при співвідношенні O/C в шихті в межах 1,09–1,78 присутні фази γ -Fe та Fe₃C з легуючими елементами в якості атомів заміщення. При O/C=1,78 фазовий склад переважно складався з γ -Fe при слабкому прояві Fe₃C. Поетапна зміна O/C в шихті на 1,33 та 1,09 призводила до підвищення прояву Fe₃C на дифрактограмах. Не виключена присутність деякої частки окремих з'єднань легуючих елементів, але вони мали фрагментарний характер прояву дифракційних максимумів з відносно слабкою інтенсивністю.

2. Визначено, що мікроструктура суміші окалини хром-нікельвмісних корозійностійких сталей розупорядкована з присутністю часток різного розміру та форми. Вміст легуючих елементів Ni та Cr складав 7,65 % мас. та 14,26 % мас. відповідно при вмісті кисню на рівні 29,70 % мас. У відносно невеликій кількості в окалині виявлено Mo та Ti – 0,51 % мас. та 0,84 % мас відповідно. Мікроструктура легуючого сплаву з різним O/C в шихті мала чіткий прояв декількох фаз, що характеризувалися різницею у вмісті основних легуючих елементів. Вміст Ni у досліджених ділянках різних фаз змінювався в межах 1,41–20,90 % мас., Cr – 1,27–32,90 % мас. Присутність Mo та Ti була в межах 0,38–1,30 % мас. та 0,07–0,33 % мас. відповідно. Присутність P не було виявлено. Вміст S не перевищував 0,01 % мас.

Література

1. Vojtov V. A., Tsymbal B. M. Study of Tribological Characteristics of Compatible Materials in Tribosystems of Extruders for Manufacturing Solid Fuel from Biomass // Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39, Issue 6. P. 500–504. doi: <https://doi.org/10.3103/s1068366618060168>

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

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

4. Shatokha V. I., Gogenko O. O., Kripak S. M. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process // Resources, Conservation and Recycling. 2011. Vol. 55, Issue 4. P. 435–440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.11.006>

5. Influence of hot-rolling parameters on the microstructure and corrosion-resistance of oxide scales / Liu S., Wu H. B., Yu W., Wang L. D., Cai Z. X., Tang D.

// *Cailiao Kexue yu Gongyi*/Material Science and Technology. 2013. Vol. 21, Issue 6. P. 84–90.

6. Research into recycling of nickel-cobalt-containing metallurgical wastes by the ecologically-safe technique of hydrogen reduction / Hryhoriev S., Petryshchev A., Shyshkanova G., Zaytseva T., Frydman O., Sergienko O. et. al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, Issue 10 (90). P. 45–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114348>

7. A study of environmentally friendly recycling of technogenic chromium and nickel containing waste by the method of solid phase extraction / Hryhoriev S., Petryshchev A., Shyshkanova G., Zaytseva T., Frydman O., Krupey K. et. al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 1, Issue 10 (91). P. 44–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.121615>

8. Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems / Zhang Y., Wei W., Yang X., Wei F. // *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2013. Vol. 49, Issue 1. P. 13–20. doi: <https://doi.org/10.2298/jmmb120208038z>

9. Production of ferro-nickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction / Huang D. H., Zhang J. L., Lin C. C., Mao R. // *Beijing Keji Daxue Xuebao*. 2011. Vol. 33, Issue 12. P. 1442–1447.

10. Preparation of ferronickel from nickel laterite via coal-based reduction followed by magnetic separation / Wang L., Lü X., Liu M., You Z., Lü X., Bai C. // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2018. Vol. 25, Issue 7. P. 744–751. doi: <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1622-7>

11. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation / Pan J., Zheng G., Zhu D., Zhou X. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013. Vol. 23, Issue 11. P. 3421–3427. doi: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(13\)62883-6](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(13)62883-6)

12. Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation / Zhao L., Wang L., Chen D., Zhao H., Liu Y., Qi T. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. Vol. 25, Issue 4. P. 1325–1333. doi: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)63731-1](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(15)63731-1)

13. Simonov V. K., Grishin A. M. Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1 // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. Vol. 2013, Issue 6. P. 425–429. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029513060153>

14. Simonov V. K., Grishin A. M. Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 2 // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. Vol. 2013, Issue 6. P. 430–434. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029513060165>