

УДК 669.15'28-198

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.140924

Дослідження фізико-хімічних властивостей легованих металургійних відходів як вторинної ресурсозберігаючої сировини

С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, Н. П. Синяєва, А. І. Юрченко,
О. Г. Скляр, С. О. Квітка, В. В. Борисов, В. В. Власюк, Б. М. Цимбал,
С. В. Борисова

Досліджено особливості фазового складу та мікроструктури шлаків алюмотермічного виробництва лігатур тугоплавких елементів різних марок та окалини швидкоріжучої сталі Р6М5 щодо природи присутності легуючих елементів. Це необхідно для забезпечення зменшення втрат Мо, W та інших легуючих елементів сублімацією з підвищенням температури при переробці техногенних відходів. Фазовий склад визначали методом рентгенофазового аналізу. Мікроструктуру досліджували на растровому електронному мікроскопі в комплексі з рентгенівським мікроаналізом з використанням безеталонного методу розрахунку фундаментальних параметрів. Визначено, що шлаки алюмотермічного виробництва лігатур АХМ-50 та АМВТ складаються з CaAl_4O_7 та з'єднань AlV_2O_4 і CrO_2 . Це може обумовлювати певний рівень легованості шлаку тугоплавкими елементами. У шлаку від виплавки лігатури МФТА виявлено фази $\text{Al}_7\text{Mo}_{20}\text{W}_5$ та $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_3$, що можуть бути представлені металевими вкрапленнями. Фази окалини сталі Р6М5 в основному представлені Fe_3O_4 , Fe_2O_3 та FeO . Також виявлено FeWO_4 , MoO_2 , WC , Mo_2C , що обумовлюється підвищеним ступенем легованості W та Мо. Не виключено, що деяка частка атомів легуючих елементів, в тому числі Cr та V, може знаходитися в якості атомів заміщення в оксидах Fe. Мікроструктура досліджених шлаків та окалини характеризувалася розупорядкованістю часток різного розміру та форми. Виявлено присутність в окалині часток з відносно високим вмістом легуючих елементів. В досліджених матеріалах відсутні з'єднання з підвищеною схильністю до сублімації. Це зумовлює відносно високий ступінь використання легуючих елементів і зменшує певні обмеження додавання досліджених шлаків у шлакоутворюючі суміші та температурні обмеження режимів плавлення. Використання шлаків алюмотермічного виробництва та окалини швидкоріжучих сталей в шихті для виплавки легуючого сплаву забезпечило вилучення тугоплавких елементів та додаткову легованість кінцевого продукту

Ключові слова: шлак алюмотермічного виробництва, леговані техногенні відходи, окалина сталі, рентгенофазові дослідження

1. Вступ

Одним із альтернативних джерел одержання легуючих матеріалів з вмістом W, Mo, Cr, V є переробка та повернення у виробництво легованих техногенних відходів. До них належать шлаки алюмотермічного виробництва та окалина швидкоріжучих сталей. Специфічна особливість таких відходів полягає у

присутності легуючих елементів у вигляді оксидних та комплексних сполук. Це обумовлює необхідність врахування складного характеру фізико-хімічної взаємодії елементів при розробці технологічних умов переробки.

Отже, актуальною є проблема ресурсо- та енергозбереження із зниженням втрат легуючих елементів при переробці та використанні шлаків алюмотермічного виробництва та окалини швидкоріжучих сталей в металургії. Для цього необхідні дослідження фазового складу та мікроструктури техногенної сировини, де разом із шлакоутворюючими компонентами та залізом присутні високовартісні тугоплавкі легуючі елементи.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Як спосіб переробки оксидної техногенної сировини на практиці має позитивні результати відновлення вуглецем [1], а також комплексом С та Si [2] під час відновної плавки. Особливо це стосується окалини та інших дрібнодисперсних техногенних відходів, забруднених мінеральними оліями та емульсіями, які потребують рафінування від шкідливих домішок.

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 окалинні фази Fe разом з оксидними фазами зазначена авторами роботи [5]. При дослідженні окалини сталі P18 в роботі [6], на відміну від нелегованої сировини, авторами не виключена можливість присутності оксидних з'єднань з вмістом тугоплавких легуючих елементів. Це є важливим, так як вищі оксиди Mo та W з підвищенням температури мають відносно високу схильність до сублімації. Така особливість може стати причиною суттєвих втрат тугоплавких елементів під час переробки техногенної сировини.

За результатами досліджень роботи [7] шлак від виробництва ферохрому має в своєму складі 3,5 % Cr_2O_3 та може додатково містити приблизно до 9 % мас. Cr металевого. Інші компоненти представлені Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaO , FeO та SiC. В роботі [8] автори за допомогою рентгенофазового аналізу визначили, що шлак алюмотермічного виробництва ферохрому складається в основному з фаз Al_2O_3 та Cr металевого. Причому прояв дифракційного максимуму Cr мав відносно високу інтенсивність. Це свідчить про можливість присутності суттєвого залишкового вмісту Cr у шлаку з доцільністю подальшого вилучення тугоплавкого елемента.

Вилучення V з ванадієвого конвертерного шлаку автори роботи [9] досліджували з використанням відновників С та Si. В роботі [9] було зазначено, що шлак може складатися з оксидів V разом з SiO_2 , FeO , MnO і TiO . Під час відновлення не виключено утворення карбідних і силіцидних фаз. Відновлення ванадієвого шлаку за допомогою С та Si з метою вилучення V на практиці було досліджено авторами роботи [10]. Кількість оксиду V_2O_5 у шлаку складала 4,35 % мас. Також були присутні оксиди FeO , CaO , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , MnO , TiO , Cr_2O_3 та P_2O_5 . Досягнутий ступінь вилучення V склав більше 95 %. Слід зазначити, що вищі оксидні з'єднання V у шлаку мають відносно високу схильність до випаровування. Це підтверджується дослідженнями втрат V при випаровуванні

оксидів із зразків ванадійвмісних шлаків системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ авторами роботи [11]. Зазначене свідчить про доцільність відновлення з переводом оксидних з'єднань V в карбіди та силіциди, що не мають схильності до випаровування.

Автори роботи [12] методом рентгенофазового аналізу дослідили шлаки, що утворилися при алюмотермічній виплавці лігатур марок АВТУ (Al-V-Ti-C), АХМК (Al-Cr-Mo-Si) та АЦМО (Al-Zr-Mo-Sn). Основні фази шлаків АВТУ та АХМК: Al_2O_3 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, CaOAl_4O_6 . У всіх зразках шлаку було виявлено CaF_2 , а у шлаку від виплавки АВТУ присутня відносно невелика кількість KCl . В шлаку від виплавки лігатури АЦМО виявлено CaAl_2O_4 , CaZrO_3 , CaZr_4O_9 та Al_2O_3 . За результатами роботи [13] у шлаку від виплавки АВТУ можлива присутність елементного вуглецю, металевої та карбідної фаз. Тобто в шлаках від алюмотермічного виробництва лігатур можлива присутність з'єднань та металевих вкраплень тугоплавких та високовартісних елементів з перспективою подальшого вилучення та повернення у виробництво.

Слід відзначити наявність вагомих результатів вивчення складу окалини нелегованих марок сталей, що представлені в роботах [3–5]. Також є деякі результати досліджень окалини вольфрамової швидкоріжучої сталі, що наведені авторами роботи [6]. Але при цьому недостатньо вивчено прояв в складі фаз та з'єднань тугоплавких елементів W та Mo в окаліні вольфрам-молібденових марок швидкоріжучих сталей. Однією з розповсюджених з яких є марка Р6М5. Також є суттєві здобутки в дослідженнях складу шлаків металургійного виробництва з метою подальшої переробки, що представлені авторами робіт [7–11]. Одними з найбільш перспективних для переробки та вилучення високовартісних компонентів є шлаки алюмотермічного виробництва лігатур тугоплавких елементів, результати дослідження яких наведено в роботах [12, 13]. Але при цьому недостатньо вивчено природу фаз та з'єднань, в яких присутні тугоплавкі елементи. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити зменшення втрат Mo, W та інших легуючих елементів сублімацією з підвищенням температури при переробці техногенних відходів. Тобто є доцільним комплексне дослідження фазового складу та мікроструктури шлаків від алюмотермічного виробництва лігатур тугоплавких елементів різних марок та вольфрам-молібденової окалини швидкоріжучої сталі марки Р6М5. Використання при цьому растрової електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом дасть можливість значно розширити уявлення щодо будови та складу окремих ділянок мікроструктури в досліджуваних матеріалах.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи полягала в дослідженні особливостей фізико-хімічних властивостей шлаків алюмотермічного виробництва лігатур та окалини вольфрам-молібденової швидкоріжучої сталі Р6М5, як легованої техногенної вторинної сировини. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Mo, W та інших елементів сублімацією оксидів при переробці легованих техногенних відходів.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

– визначити фазовий склад та мікроструктуру шлаків алюмотермічного виробництва лігатур різних марок щодо природи присутності легуючих елементів;

– дослідити особливості фазового складу та мікроструктури окалини вольфрам-молібденової швидкоріжучої сталі марки Р6М5, як легованої техногенної вторинної сировини.

4. Матеріали і методи дослідження легованих техногенних вторинних матеріалів

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

Шлаки алюмотермічного виробництва (ТУ 48-0514-34-87), отриманих після виплавки лігатур тугоплавких елементів АМВТ (ТУ 48-4-306-88), МФТА (ТУ 48-4-365-88) та АХМ-50 (ТУ 48-4-365-88).

Вимоги технічних умов ТУ 48-0514-34-87 до вмісту компонентів у шлаку, % мас.: оксид алюмінію – не менше 68,0; оксид кремнію – не більше 2,0; оксид заліза – не більше 2,0; сума оксидів тугоплавких елементів (Мо, W, Cr, V та інших) – не більше 8,0; оксид кальцію – залишок. Крупність, мм – не більше 80,0.

Окалина швидкоріжучої сталі марки Р6М5 наступного складу, % мас.: С – 0,75; Si – 0,15; Mn – 0,21; Cr – 3,85; Мо – 4,81; V – 1,65; W – 5,75; Со – 0,07; Ni – 0,24; Cu – 0,12; S – 0,009; P – 0,027; О – 27,0; Fe – залишок.

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

Фотографії мікроструктури зразків були отримані на растрових електронних мікроскопах "РЕМ-106И" (Україна) та "JSM 6360LA" (Японія). Мікроскопи обладнано системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків.

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

Фазовий склад визначали методом рентгенофазового аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Co K_α ($\lambda=0,178897 \text{ \AA}$). 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 виконували при прискорювальній напрузі 20–25 кВ і струмі електронного зонда 52–96 мкА. Робоча відстань до досліджуваної поверхні становила 10,8–12,3 мм. Визначення складу фаз виконували безеталонним методом розрахунку фундаментальних параметрів.

5. Результати досліджень властивостей легованих техногенних вторинних матеріалів

За результатами фазових досліджень зразки шлаку алюмотермічного виробництва лігатури АМВТ в основному мали у своєму складі оксид CaAl_4O_7 та ванадійвмісну сполуку AlV_2O_4 (рис. 1). Сполуку CaAl_4O_7 було також виявлено в

зразках шлаку виробництва лігатури АХМ-50. Хромвісна складова представлена оксидом CrO_2 (рис. 2). Зразки шлаку виробництва лігатури МФТА в основному склалися з складних сполук $\text{Al}_{75}\text{Mo}_{20}\text{W}_5$ та $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_3$ (рис. 3)

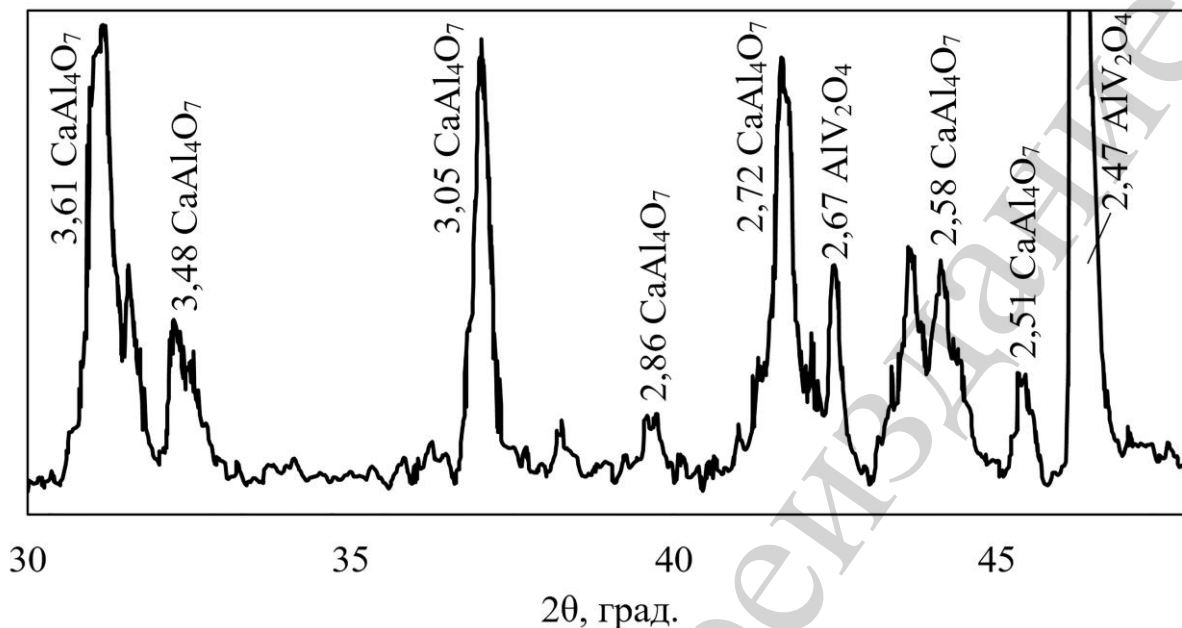


Рис. 1. Ділянка дифрактограми шлаку алюмотермічного виробництва лігатури АМВТ

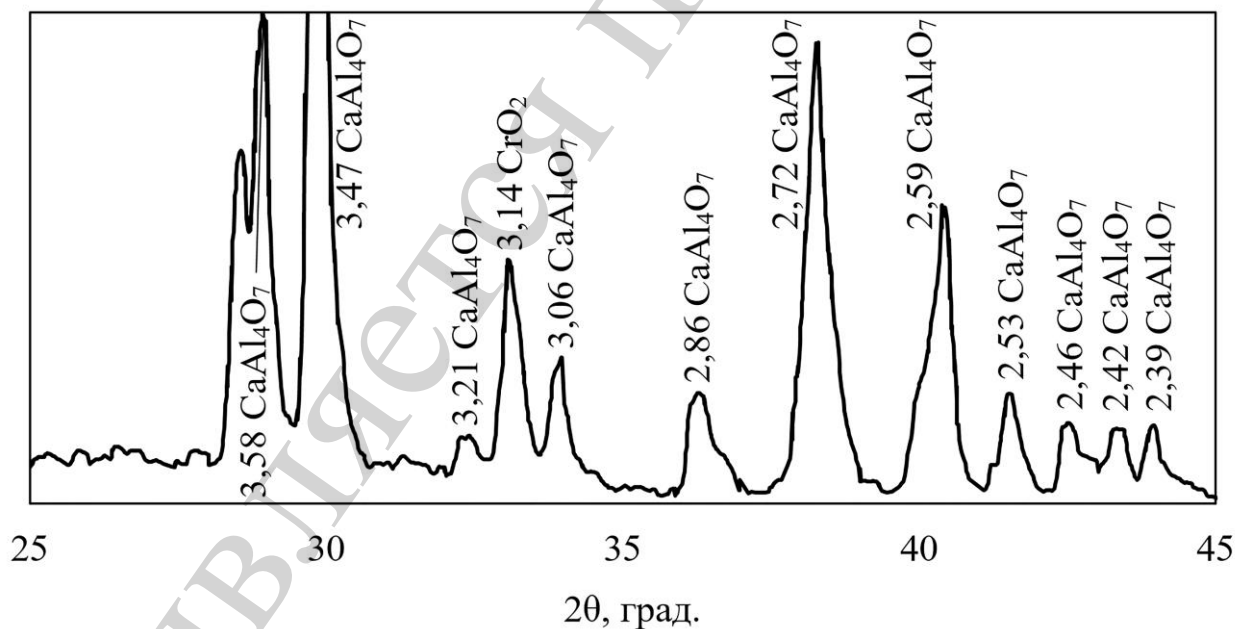


Рис. 2. Ділянка дифрактограми шлаку алюмотермічного виробництва лігатури АХМ-50

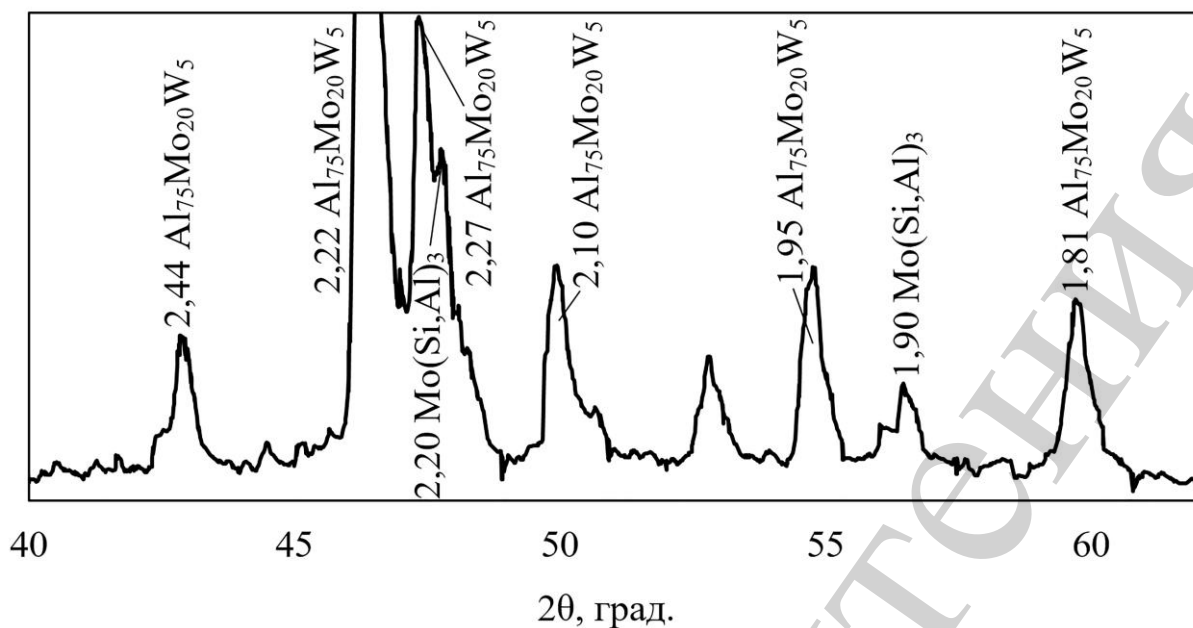


Рис. 3. Ділянка дифрактограми шлаку алюмотермічного виробництва лігатури МФТА

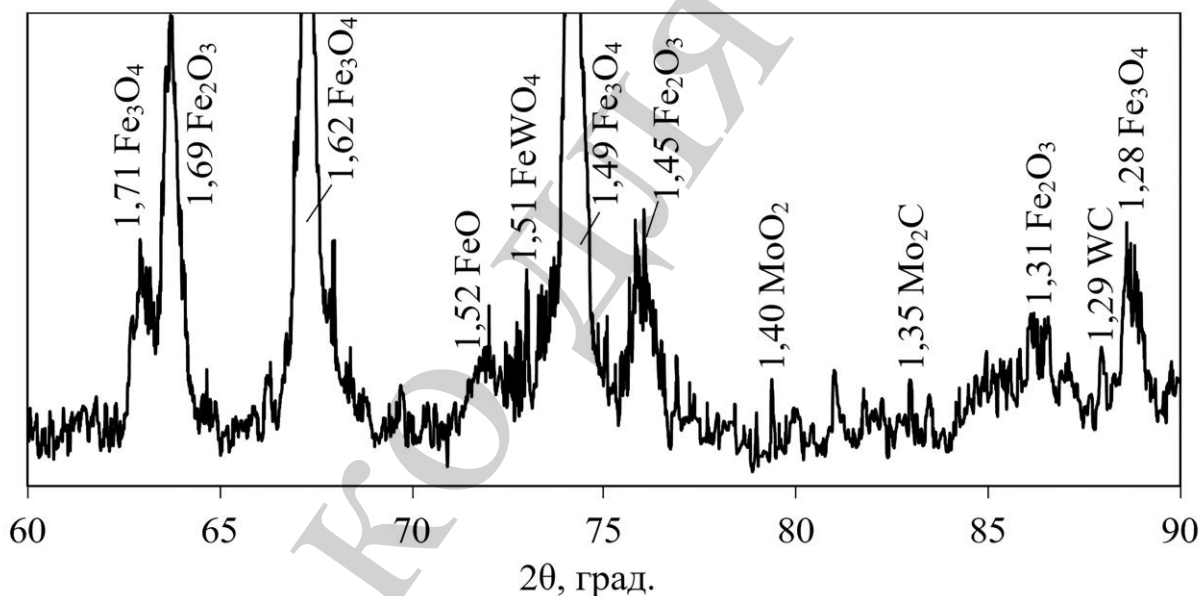


Рис. 4. Ділянка дифрактограми окалини сталі Р6М5

Окалина швидкоріжучої сталі марки Р6М5 представлена оксидами Fe_3O_4 , Fe_2O_3 та FeO (рис. 4). Разом з цим виявлено прояв комплексного оксиду FeWO_4 . Молибденвмісні з'єднання представлені оксидом MoO_2 та карбідом Mo_2C . Також було виявлено прояв карбіду WC .

Мікроструктура досліджуваних техногенних матеріалів розупорядкована, складалася із часток різного розміру та форми (рис. 5). Вміст (% мас.) W та Mo в досліджуваних ділянках окалини сталі Р6М5 був в межах 3,45–10,73 та 2,17–6,65 відповідно (рис. 6, табл. 1). Також виявлено ділянку з вмістом (% мас.) Cr та V – 1,23 та 1,18 відповідно.

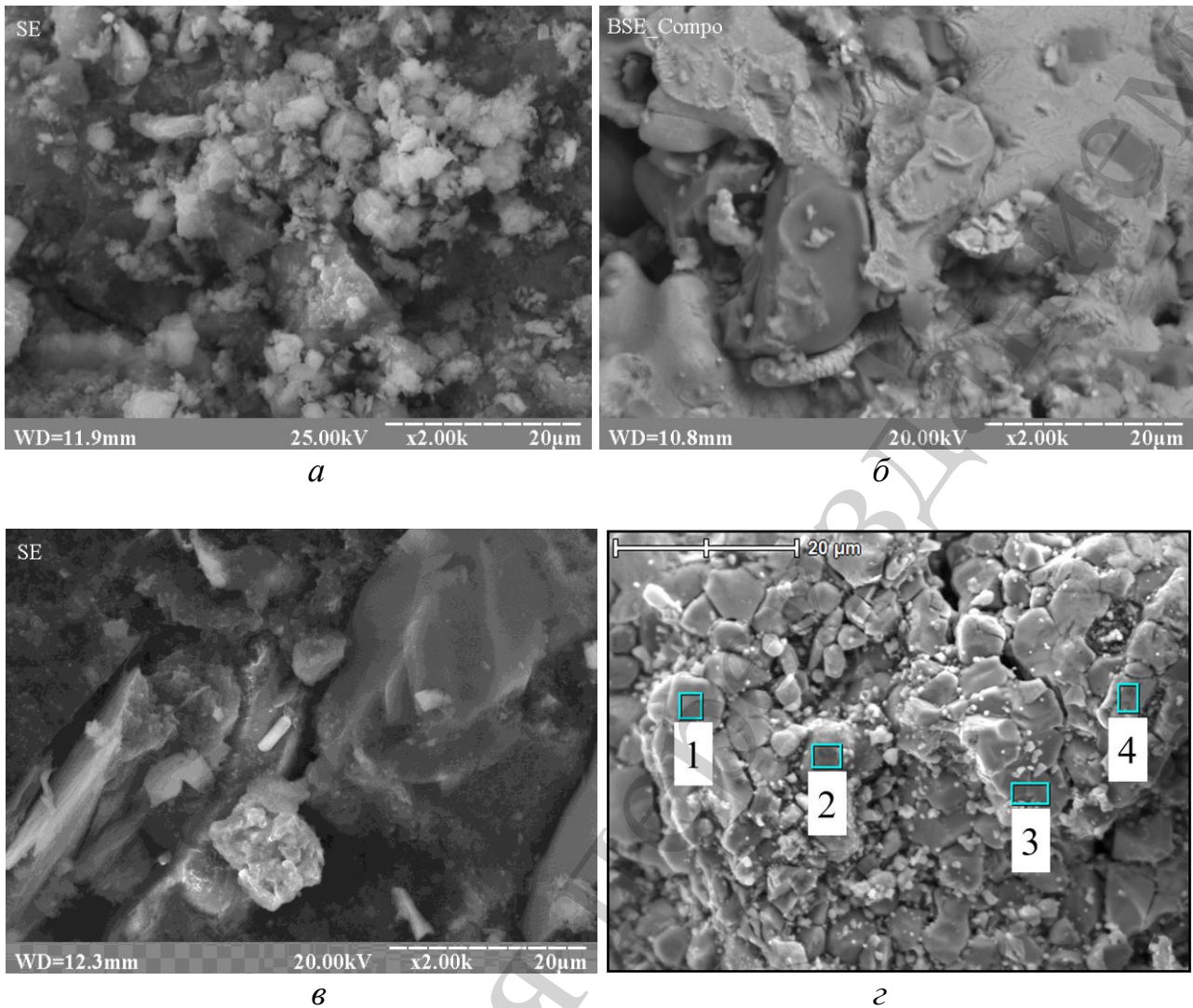


Рис. 5. Фотографії мікроструктури техногенних матеріалів із збільшенням $\times 2000$ відповідно дослідженим ділянкам дифрактограм: *а* – рис. 1, *б* – рис. 2, *в* – рис. 3, *г* – рис. 4; 1–4 – ділянки рентгенівського мікроаналізу зразка окалини

Таблиця 1

Результати рентгенівського мікроаналізу продуктів відновлення відповідно рис. 5, г

Ділянки зразка	Вміст елементів, % мас.							Всього
	O	Al	V	Cr	Fe	Mo	W	
1	15,84	0,00	0,00	0,00	78,54	2,17	3,45	100,00
2	8,52	0,00	0,00	0,00	74,10	6,65	10,73	100,00
3	23,16	0,18	1,18	1,23	65,89	3,12	5,24	100,00
4	18,67	0,00	0,00	0,00	75,09	2,38	3,86	100,00

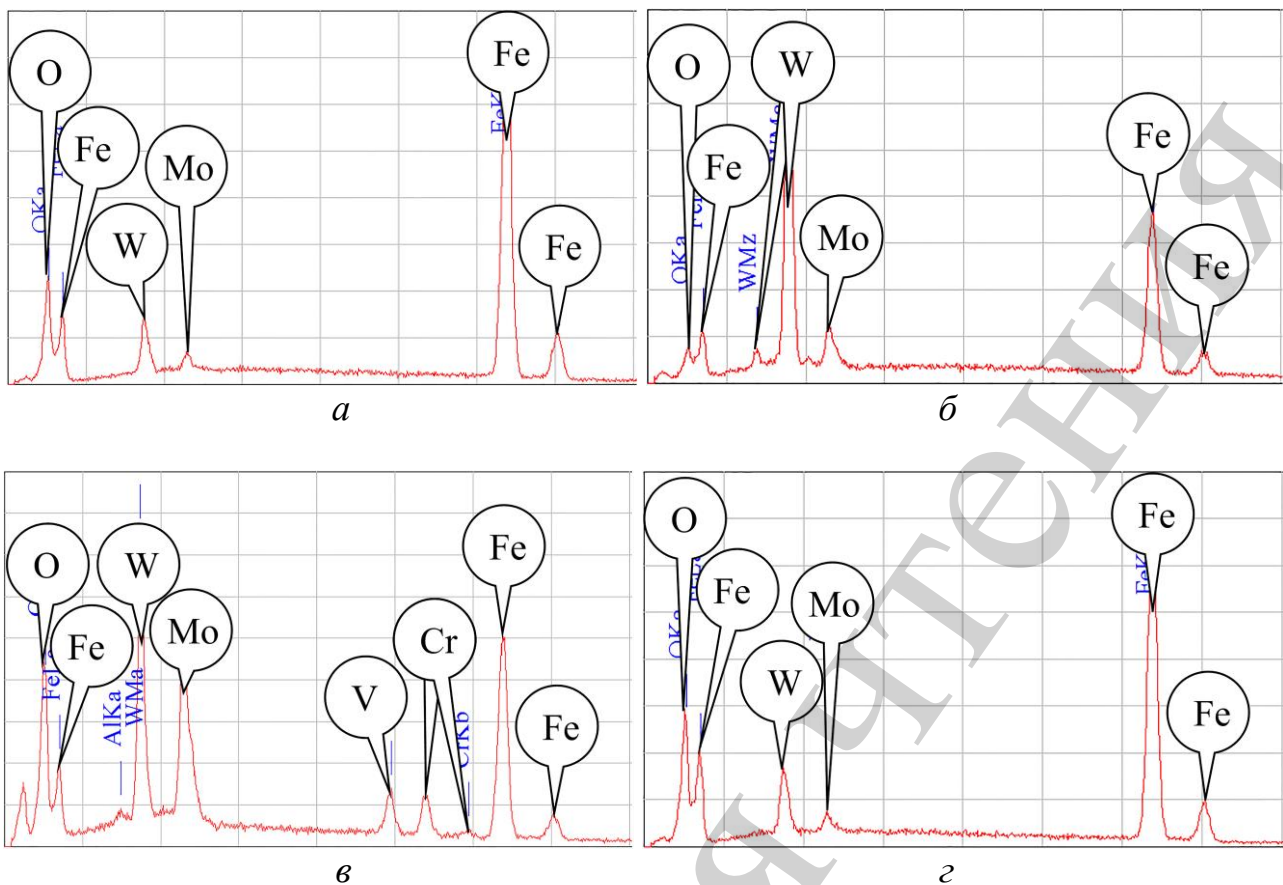


Рис. 6. Спектрограми рентгенівського мікроаналізу різних ділянок мікроструктури окалини сталі Р6М5 відповідно рис. 5, г: *а* – 1, *б* – 2, *в* – 3, *з* – 4

Вміст кисню у досліджених ділянках був в межах 8,52–23,16 % мас. Основу складало Fe.

6. Обговорення результатів досліджень властивостей легованих техногенних вторинних матеріалів

Дослідження шлаків алюмотермічного виробництва виплавки лігатур АХМ-50 та АМВТ свідчать, що основа складалася із CaAl_4O_7 (рис. 1, 2). Це добре узгоджується із результатами досліджень [12]. При цьому відмінність полягає у виявленні з'єднань з тугоплавкими елементами: AlV_2O_4 , CrO_2 (рис. 1, 2). Згідно досліджень, представлених в роботі [14], CrO_2 розпадається при температурі близько 783 К, а при нижчих – є стабільним. Це вказує на можливість утворення CrO_2 при охолодженні шлаку в інтервалі температур нижче 783 К та присутність у відповідних зразках, що підлягали рентгенофазовим дослідженням. У зразках шлаку виробництва лігатури МФТА виявлено фази $\text{Al}_{75}\text{Mo}_{20}\text{W}_5$, $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_3$, що можуть бути присутні у вигляді металевих крапель (рис. 3). Відповідні досліджені зразки, напевно, мали скупчення крапель цих фаз. Це узгоджується з результатами робіт [7, 8, 13], в яких в досліджених зразках відзначається присутність частки металеві складові. Мікроструктура досліджених шлаків різномірна, складалася із розупорядкованих часток (рис. 5).

Проведені дослідження свідчать, що фазовий склад окалини сталі Р6М5 в основному представлений Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO (рис. 4). Це добре узгоджується з результатами робіт [3–6]. Відмінністю є виявлення в складі з'єднань за участі тугоплавких елементів: FeWO_4 , MoO_2 , WC , Mo_2C , що обумовлено підвищеним ступенем легованості W та Mo. Присутність в окалинні часток з відносно високим вмістом легуючих елементів підтверджується результатами рентгенівського мікроаналізу (рис. 5, з, табл. 1). На ділянці 2 вміст W та Mo сягав 10,73 % мас. та 6,65 % мас. відповідно. На ділянці 3 вміст Cr та V складав 1,23 % мас. та 1,18 % мас. відповідно. Не виключено, що деяка частка атомів легуючих елементів, в тому числі Cr та V, може знаходитися в якості атомів заміщення в оксидах Fe. Мікроструктура окалини характеризувалася розупорядкованістю часток різного розміру та форми (рис. 5, з).

Порівнюючи результати досліджень властивостей шлаків алюмотермічного виробництва та окалини сталі Р6М5 слід зазначити, що схожим є присутність в складі сполук тугоплавких елементів. При цьому тугоплавкі елементи знаходилися зв'язані в оксидних або складних з'єднаннях, що обумовлює застосування додаткових відновлювальних процесів та переробки для вторинного використання. Згідно результатів досліджень в досліджених матеріалах відсутні з'єднання з 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 і зменшує певні обмеження додавання досліджених шлаків у шлакоутворюючі суміші та температурні обмеження режимів плавлення.

В якості недоліку можна зазначити відсутність результатів досліджень рентгенівського мікроаналізу ділянок мікроструктури шлаків алюмотермічного виробництва.

Розвиток даного дослідження можливий в напрямку розширення спектру досліджуваних шлаків від алюмотермічної виплавки лігатур для подальшої переробки, таких як ніобій- або цирконійвмісних.

Шлак алюмотермічного виробництва та окалину швидкоріжучої сталі було використано, як компоненти шихти для виплавки легуючого та розкиснюючого сплаву згідно ТУ 14-146-87-90. Введення окалини в шихту дозволяє забезпечити заданий ступінь легованості сплаву тугоплавкими елементами при утилізації дрібнодисперсних оксидних відходів. Разом з цим, в шихту вводили стружку силового шліфування поверхонь товарних заготовок та металообразивний пил з вмістом карбиду кремнію. Шлакоутворююча суміш складалася із флюсу АН-295, плавикового шпату та шлаку алюмотермічного виробництва лігатур. Випробування заданої шлакоутворюючої суміші у складі шихти при виплавці легуючого та розкиснюючого сплаву проводили в трьохтонних електродугових печах СКБ-6069 з вугільною футеровкою. Розпал проводився у ванні печі із завантаженою шихтою з наступним проплавленням та доводкою до температури 1813–1833 К. Витримка при заданій температурі здійснювалася для усереднення та стабілізації хімічного складу по всьому об'єму ванни печі. Злив проводили на кантувачі у металеві піддони або на стенд з мульдами. Сплав отримували

у кусках масою не більше 180 кг (звичайно 20–30 кг). Отриманий сплав відповідає ТУ 14-146-87-90 з масовою часткою елементів: С – 2,0–4,5; Si – 1,0–4,5; Cr – 1,0–6,0; Мо – 2,0–5,0; V – 1,0–2,0; W – 3,0–6,0; Mn – не більше 0,6; Мп – не більше 0,6; Со – не більше 0,6; S – не більше 0,03; Р – не більше 0,03; Fe – за лишок. Практична значимість введення шлаку алюмотермічного виробництва полягає в забезпеченні рафінувальної здатності шлакової суміші, можливості додаткового вилучення тугоплавких елементів із шлаку та зниження собівартості сплаву. Введення у склад шихти шлаку алюмотермічного виробництва згідно ТУ 48-0514-34-87 в межах 4,5–14,5 % мас. забезпечило підвищення легованості сплаву. Досягнуто підвищення вмісту тугоплавких елементів за рахунок відновлення із оксидів та вилучення із металевих вкраплень із шлаку в межах 1,89–6,09 кг/т. Також спостерігалось деяке підвищення десульфуратції сплаву.

7. Висновки

1. Визначено, що основу шлаків алюмотермічного виробництва лігатур марок АХМ-50 та АМВТ складає CaAl_4O_7 . Разом з цим виявлено з'єднання з тугоплавкими елементами AlV_2O_4 та CrO_2 . В зразках шлаку виплавки лігатури МФТА виявлено фази $\text{Al}_{75}\text{Mo}_{20}\text{W}_5$ та $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_3$. Мікроструктура – різнорідна, складалася із розупорядкованих часток.

2. Фазовий склад окалини сталі Р6М5 в основному складався з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 та FeO . Також виявлено з'єднання з тугоплавкими елементами: FeWO_4 , MoO_2 , WC , Mo_2C . Виявлено ділянки мікроструктури з відносно високим вмістом W та Mo, а також ділянки з присутністю Cr та V. Можливе заміщення в оксидних з'єднаннях частки атомів Fe на атоми тугоплавких легуючих елементів. Мікроструктура окалини характеризувалася розупорядкованістю часток різного розміру та форми.

Література

1. 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)
2. 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>
3. Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale / Mechachti S., Benchiheub 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. Determining the physical-chemical characteristics of the carbon-thermal reduction of scale of tungsten high-speed steels / Hryhoriev S., Petryshchev A., Belokon' K., Krupey K., Yamshinskij M., Fedorov G. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2, Issue 6 (92). P. 10–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125988>

7. Wastes generation and use in ferroalloy production / Zhdanov A. V., Zhuchkov V. I., Dashevskiy V. Ya., Leontyev L. I. // *Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV*. 2015. P. 754–758.

8. Extraction of Chromium from Carbon Ferrochromium Residual Wastes / Lazarevskiy P. P., Gizatulyn R. A., Romanenko Y. E., Valuev D. V., Valueva A. V., Serikbol A. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 91. P. 012038. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/91/1/012038>

9. Reduction of metals from vanadium converter slag by means of carbon and silicon / Nokhrina O. I., Rozhikhina I. D., Dmitrienko V. I., Golodova M. A., Efimenko Y. A. // *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44, Issue 2. P. 99–102. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091214020156>

10. Lindvall M., Rutqvist S., Ye G. Recovery of vanadium from V-bearing BOF-slag using an EAF // *The Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future*. Helsinki, 2010. P. 189–196.

11. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes of V₂O₃ and vanadium-containing slags / Wang H., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kutuzova M. E., Seetharaman S. // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, Issue 16. P. 2420–2430. doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.4657>

12. Фазовый состав и термические свойства шлаков внепечной выплавки лигатур АВТУ, АХМК и АЦМО / Вохменцев С. А., Ларионов А. В., Гуляева Р. И., Чумарев В. М. // *Цветные металлы*. 2017. № 11. С. 60–64. doi: <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.11>

13. Фазовый состав продуктов алюминотермической выплавки лигатуры Al-V-Ti-C / Вохменцев С. А., Чумарев В. М., Ларионов А. В., Жидовинова С. В., Таранов Д. В. // *Титан*. 2017. № 3 (57). С. 20–23.

14. Рябухин А. Г., Груба О. Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. 2005. № 4 (30). С. 36–40.