

На правах рукописи



МАНАШЕВ Ильдар Рауэфович

**НАУЧНО ОБОСНОВАННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
РЕШЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВС-ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Магнитогорск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Научный консультант **Бигеев Вахит Абдрашитович**, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и химических технологий, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МГТУ им. Г.И. Носова».

Официальные оппоненты: **Заякин Олег Вадимович**, Член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией стали и ферросплавов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук».

Павлов Александр Васильевич, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Закоржевский Владимир Вячеславович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории СВС, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук».

Защита состоится «14» ноября 2023 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.324.01 на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» по адресу: 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, малый актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте университета: <http://www.magtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.т.н., профессор



Мезин Игорь Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сталь в ближайшем будущем останется базовым конструкционным материалом для возведения различных зданий и сооружений, производства транспорта, машин, механизмов и прочего. Производство и потребление стали неуклонно растёт и в ближайшие десятилетия этот рост, очевидно, сохранится. В структуре производства и потребления стальной продукции можно отметить снижение доли обычной углеродистой стали и увеличение доли легированной стали, в особенности микролегированной ванадием, титаном, ниобием, бором, азотом и другими элементами. Выгода от применения таких сталей в различных отраслях промышленности (взамен традиционных углеродистых сталей) заключается в возможности снижения металлоёмкости изделий и конструкций, а также повышении качества и надёжности деталей машин и механизмов. В связи с этим растёт потребность в ферросплавах, и легирующих материалах: в России в 2017 г. было выпущено 2,018 млн т различных ферросплавов, в 2018 г. – 2,112 млн т, а в 2019 уже 2,389 млн т. Они играют важную и незаменимую роль в современном сталеплавильном производстве, однако в тоже время их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов – пылей, шламов, шлаков и пр., требующих утилизации. Так, при производстве ферросилиция суммарное количество образующихся отходов втрое превышает количество товарного сплава. Нерешенной проблемой отечественных ферросплавных заводов остаётся эффективная переработка ферросплавных пылей и других дисперсных некондиционных материалов. Традиционные способы их утилизации путём окускования и последующего переплава или непосредственного применения брикетов в плавке стали отличаются довольно низкой эффективностью, ввиду того, что при этом значительная часть материала, как показывает практика, сгорает или теряется со шлаком. В связи с этим разработка новых энергоэффективных и экологически чистых технологий, позволяющих обеспечить максимально полное извлечение ценных компонентов мелкодисперсных ферросплавов в процессе их утилизации, является актуальной задачей.

Перспективным способом переработки мелкодисперсных некондиционных ферросплавов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый в 1967 г. советскими учёными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро. СВС был предложен как энергоэффективный способ получения тугоплавких неорганических соединений – карбидов, силицидов, нитридов и прочих. Суть данного метода заключается в сжигании одного или нескольких порошковых компонентов (смеси) в инертной или реагирующей атмосфере. Так как СВС-процесс протекает в большинстве случаев исключительно за счёт «собственной» теплоты экзотермических реакций, то в сравнении с традиционным печным синтезом неорганических соединений имеет минимальные энергозатраты и высокую производительность. При этом СВС продукты, в отличие от материалов, получаемых в традиционных печах, имеют уникальную композиционную структуру и отличаются «чистотой» по вредным примесям. Такая структура образуется в результате прохождения в объеме шихты высокотемпературного фронта горения (температура реакции здесь может достигать 2500 °С и более) и последующего структурообразования

продукта в условиях большого градиента температур и высокой скорости. Использование СВС-метода для переработки дисперсных ферросплавов открывает возможности для получения новых композиционных легирующих и огнеупорных материалов с уникальными свойствами. Разработка и применение таких материалов в металлургических переделах имеет большой потенциал для повышения их эффективности и сокращения удельных расходов.

Степень разработанности темы. В отечественной практике проблемой образования и утилизации отходов и некондиционных материалов ферросплавного производства занимались многие исследователи и учёные: В.П. Елютин, В.П. Нахабин, Я.В. Щедровский, М.А. Рысс, М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, В.Г. Мизин, В.Я. Дашевский, Л.И. Леонтьев, В.И. Жучков и другие. Получению азотсодержащих ферросплавов и лигатур электропечным способом посвящены работы Н.П. Чижевского, А.М. Самарина, В.С. Емельянова, М.И. Гасика, М.А. Рысса, В.П. Зайко и др. Работы О.А. Банных, Рашева Ц.В., В.М. Блинова, М.В. Костиной, А.Г. Свяжина, Л.М. Капуткиной, И.В. Горынина, К.В. Григоровича, В.А. Малышевского, Л.Г. Ригиной, Г.Ю. Калинина и других посвящены изучению влияния азота на свойства сталей различных схем легирования, а также разработке новых марок азотсодержащих сталей и способов их получения. Исследованию процессов самораспространяющего высокотемпературного синтеза и развитию его практических и теоретических основ посвящены работы А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро, В.Г. Абрамова, В.В. Барзыкина, Э.И. Максимова, Б.И. Хайкина, А.П. Алдушина, Б.С. Сеплярского, К.Г. Шкадинского, Ю.С. Найбороденко, А.С. Рогачева, А.С. Мукасьяна, А.С. Дубровина, В.И. Юхвида, В.М. Маслова, А.Н. Питюлина, Ю.М. Максимова, И.М. Шатохина, А.П. Амосова, В.В. Закоржевского и многих других учёных и исследователей. Их усилиями за более чем полувековую историю развития СВ-синтеза разработаны технологии получения СВС методом множества неорганических (и органических) соединений – боридов, карбидов, нитридов, силицидов, интерметаллидов, сиалонов и пр., а также различных композиционных сплавов на их основе и непосредственно готовых СВС-изделий – твёрдосплавного абразивного и металлорежущего инструмента, мишеней для напыления, керамических труб, электродов, стержней, печных нагревателей, фильтров и прочих. Большой вклад в развитие научных основ и промышленное освоение СВС-технологии внёс М.Х. Зиатдинов, предложивший «металлургический СВС». В данном варианте СВС процесса была показана принципиальная возможность применения в качестве шихтовых материалов «металлургического» сырья – технических металлов и неметаллов, ферросплавов, раскислителей, и прочих материалов. Представляет интерес развитие технических и технологических основ «металлургического СВС-процесса» для получения композиционных легирующих и огнеупорных материалов при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов, образующихся в больших количествах на отечественных заводах. При такой утилизации предлагается получение композиционных материалов на основе нитридов и боридов для производства современных азот и борсодержащих сталей и огнеупорных материалов. Разработка новых и совершенствование традиционных огнеупоров путём использования при их производстве композиционных СВС материалов является перспективным направлением для улучшения их служебных свойств и повышения срока службы. В то

же время для выпуска широкой номенклатуры азотсодержащих сталей (0,01-1,0 % N) востребованы легирующие материалы на основе нитридов Cr, V, Si и Mn, а для выплавки борсодержащих сталей – комплексные лигатуры, обеспечивающие получение в металле малых концентраций растворенного бора в узких пределах (~0,001-0,003 % B).

Целью работы является разработка новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Задачи исследования. Для выполнения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Изучение отечественных и зарубежных практик утилизации мелкодисперсных ферросплавов и лигатур.
2. Оценка технологических возможностей СВС-метода для синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Проведение термодинамических расчётов.
3. Разработка нового опытно-промышленного проточного СВС-реактора для получения продуктов с низким тепловым эффектом образования при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих материалов.
4. Разработка экспериментальной методики для исследований закономерностей СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.
5. Проведение экспериментальных исследований закономерностей СВ-синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов в лабораторных и промышленных СВС-реакторах при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.
6. Разработка технологий выплавки азотсодержащих сталей в условиях отечественных сталеплавильных заводов с использованием композиционных лигатур на основе нитридов, полученных в результате СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов.
7. Исследование качественных и эксплуатационных характеристик традиционных огнеупоров, модифицированных композиционными СВС-материалами на основе боридов и нитридов.
8. Разработка новых технических решений для создания опытно-промышленной СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в композиционные материалы на основе боридов и нитридов для металлургического и огнеупорного производств.

Объект исследования – композиционные легирующие и огнеупорные материалы, получаемые в результате СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

Предмет исследования – СВС-процессы и устройства для получения композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

Оборудование и методы исследований. Термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур горения композиционных материалов при СВС-переработке

мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов проводили по методике, описанной в работе Новикова Н.П. с соавторами. Для расчёта равновесного состава продуктов синтеза использовали программный комплекс "Терра". Экспериментальные исследования СВС-процессов проводили в лабораторных СВС-реакторах «Бомба постоянного давления (БПД)» объёмом 0,003 м³ и 0,015 м³, опытно-промышленном проточном СВС-реакторе объёмом 0,05 м³ и универсальном промышленном СВС-реакторе объёмом 0,15 м³. Для исследований закономерностей СВ-синтеза исследуемых композиционных материалов использовали термопарный метод измерения температуры СВС-процессов и оптический метод замера скорости горения с помощью фото видеорегистратора. Измельчение материалов осуществляли в лабораторной вибромельнице с твёрдосплавной размольной гарнитурой «Эталон 0,5×6». Для приготовления шихтовых смесей использовали лабораторный смеситель «Турбула 2.0», для сушки исходных порошков использовали вакуумный сушильный шкаф СНВС-4,3.4,3.4,9/3-И2-Ф. Химический анализ исходных материалов и продуктов синтеза определяли при помощи ретгенофлуоресцентного анализатора ARL Advant'x, газоанализатора LECO TCH 600 и анализатора серы и углерода LECO CS230. Рентгенофазовый анализ материалов определяли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 и микрондогового анализатора CAMEBAX-MICROBEAM. Гранулометрический состав порошковых материалов определяли при помощи набора сит и лазерного анализатора частиц Fritsch Analysette 22. Анализ микроструктуры синтезированных композиционных материалов осуществляли при помощи просвечивающего электронного микроскопа Philips CM 30 и растрового электронного микроскопа Philips SEM 515. Для исследований термических и термогравиметрических свойств материалов использовали дериватограф Setaram Setsys TGA.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры ($T_{ад}$) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки. Проведённые расчёты показали, что при азотировании некондиционных ферросплавов наибольшими значениями $T_{ад}$ обладают сплавы ферросилиция марок ПУД – ФС 45/65/75: 3198, 3836 и 4139 °С соответственно. Высокие значения $T_{ад}$ (более 1700 °С) также получены для сплавов феррованадия (FeV80 и ФВд50) и ферросиликохрома (ПУД-ФХС48); более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и низкоуглеродистого феррохрома (ФХ003) – 1458 и 1594 °С соответственно, в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение $T_{ад}$ получено для высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ 850 (< 100 °С), в связи с чем реализовать азотирование такого материала в режиме горения будет практически невозможно. В борсодержащих системах: $Ti_{губ.}-B_4C_{ш}$; $Al_{вт.}-B_2O_3$; $Al_{вт.}-B_4C_{ш}$; $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$; $Ti_{губ.}-B_2O_3$ также получены высокие значения расчётных температур горения ($T_{ад} = 1977-3197$ °С), что говорит о высокой вероятности реализации СВС-процессов в данных

системах и возможности получения композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров.

2. Впервые проведено исследование возможности азотирования порошка низкоуглеродистого феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объёмом 0,05 м³. Показано, что переход на режим вынужденной фильтрации позволяет азотировать порошки низкоуглеродистого феррохрома с большим размером частиц без дополнительного их помола и классификации. Обнаружено, что синтез горением в этом случае возможен при расходе газа свыше 4,5 л/с и давлении в реакторе 1-5 МПа. Увеличение расхода азота приводит к росту температуры и скорости горения. При росте расхода азота до 9,5 л/с содержание азота в продуктах горения снижается на ~2 %. Выявлена зависимость скорости горения и содержания азота в продуктах горения от давления азота в проточном СВС-реакторе.

3. Показана принципиальная возможность азотирования в режиме горения циклонных пылей ферросиликохрома (ПУД-ФХС48) и ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и установлены основные закономерности их горения. Выявлено, что при давлении азота в реакторе $P_{N_2} \geq 6$ МПа процесс фильтрационного горения ПУД-МнС17 протекает в стационарном послойном режиме, однако в случае $P_{N_2} < 6$ МПа горение переходит в нестационарный поверхностный режим, в результате чего продукт становится неоднородным и состоит из высокоазотированной периферийной зоны (8,6-9,1 % N) и плотноспечённой центральной (5,9-6,6 % N); предел горения наступает при снижении давления в реакторе менее 4 МПа. В случае азотирования в режиме горения ПУД-ФХС48 установлено, что увеличение давления азота в реакторе с 3 до 9 МПа приводит к двукратному повышению скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и росту степени азотирования продукта с 79 до 91 %. Предел горения наступает в случае снижения давления реагирующего газа в реакторе ниже 3 МПа.

4. Установлены закономерности азотирования в режиме фильтрационного горения циклонной пыли ферросилиция. Показано, что в зависимости от давления азота в СВС-реакторе горение пылевидных отходов ферросилициевых сплавов может протекать в послойном или поверхностном режимах. При более низком давлении (до 3 МПа) азотирование реализуется в поверхностном режиме фильтрационного горения. При повышении давления азота горение переходит в послойный режим. При этом, чем больше диаметр азотируемых образцов тем при более высоком давлении азота наблюдается переход поверхностного режима в послойный. Такая смена режимов горения обусловлена фильтрационными затруднениями, возникающими при снижении давления. Показано, что в случае снижения экзотермичности СВС-шихты путём разбавления ее продуктами горения или другим инертным тугоплавким веществом, повышается степень превращения ферросилициевой пыли в азотированный ферросилиций. При этом для реализации процесса горения с максимальным превращением исходного сплава в нитрид ферросилиция требуется не менее 10 % инертного разбавителя для сплава марки ПУД-ФС45, для сплава ПУД-ФС65 – 15-20 %, а для ПУД-ФС75 – 20-25 %.

5. Впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных спёков нитрида феррованадия массой до 200 кг путём азотирования

порошков феррованадия марок FeV80 и ФВд50, полученных из промышленных отсевов. Установлено, что с ростом давления в СВС-реакторе объёмом $0,15\text{ м}^3$ содержание азота в продуктах горения растёт и достигает максимальных значений при $P_{N_2} = 8\text{ МПа}$: 12,7 % для FeV80 и 10,7 % для ФВд50 при использовании порошков насыпной плотности с пористостью более 50 %. Уплотнение исходной шихты ухудшает условия фильтрация реагирующего газа к очагу горения, что приводит к снижению содержания азота в продуктах синтеза. Нитрид феррованадия, полученный из низкопроцентного сплава ФВд50 представляет собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4\text{ г/см}^3$) практически беспористый сплав ($P \sim 2\%$) с литой структурой. Сплав является двухфазным и состоит из моонитрида ванадия ($\delta\text{-VN}$) и альфа-железа ($\alpha\text{-Fe}$). Азотированный сплав, полученный из 80%-го феррованадия, имеет спечённую структуру с пористостью $\sim 40\%$ и плотностью $\sim 4,9\text{ г/см}^3$, основными его составляющими являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах $Ti_{\text{губ.}}\text{-B}_4\text{C}_{\text{ш}}$; $Al_{\text{вт.}}\text{-B}_2\text{O}_3$; $Al_{\text{вт.}}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-N}_2$; $Ti_{\text{губ.}}\text{-B}_2\text{O}_3$ при использовании в качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (считка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены пределы горения и зависимости скорости горения данных систем от соотношения шихтовых компонентов.

Практическая ценность и реализация результатов работы

1. Разработана и внедрена в производство в ООО «НТПФ «Эталон»» энергосберегающая и экологически чистая технология утилизации ферросплавных пылей, отсевов и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. За период 2011-2021 гг. при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов была произведена продукция в виде композиционных легирующих и огнеупорных материалов на сумму 1,68 млрд руб. без НДС, за счёт реализации которой получен экономический эффект более 100 млн руб.

2. Создана конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом $0,05\text{ м}^3$, позволяющего синтезировать материалы в условиях спутного потока и противотока газов. На базе нового реактора разработан энергосберегающий способ получения спеков низкоуглеродистого нитрида феррохрома массой до 120 кг в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома, полученных из промышленных отсевов. Синтезированный низкоуглеродистый нитрид феррохрома рекомендован к серийному использованию в ООО «ЗМЗ» и других предприятиях для производства нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12X25N16Г7АР (ЭИ835), 07X21Г7АН5 (ЭП 222), 12X17Г9АН4 (ЭИ878) и др.

3. В конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» разработана и внедрена технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой, конструкционной и других азотсодержащих марок сталей (К76ХФ, 16Г1АФ-1 и др.). Новая технология основана на использовании при выплавке металла СВС-нитрида феррованадия марки Fervanit, полученного путём переработки отсевов феррованадия в режиме фильтрационного горения. В соответствии с разработанным регламентом микролегирование нитридом

феррованадия осуществляют путём отдачи кускового сплава при выпуске плавки из конвертера или путём ввода порошковой проволоки после вакуумной обработки металла. Кроме того, в процессе ковшевой обработки металла производят продувки расплава азотом через пористые донные пробки сталеразливочного ковша. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе азотсодержащего рельсового и конструкционного металла заданных концентраций азота и ванадия в узких пределах.

4. Разработан новый способ получения композиционных азот и борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров при переработке в режиме горения некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонного кремния, счистки с реторт титановой губки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана (Bo_2TiX ММ), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты испытаны в составе периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». В результате проведённых испытаний показано улучшение физико-механических и физико-химических характеристик опытных изделий, содержащих композиционные антиоксиданты, в сравнении с серийными. Рекомендовано провести опытно-промышленные испытания опытных изделий марки «ПУПК Ш» в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей с целью повышения её стойкости и срока службы.

5. Разработаны новые импортозамещающие лёточные и желобные массы для доменного производства, модифицированные упрочняющими композиционными материалами на основе нитрида кремния марок Nitro-fesil и Refrasin (последние синтезированы в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния). В условиях ООО «Динур» освоено производство модифицированной лёточной массы марки ВГМЭ-308М с нитридным упрочнением. Проведены опытно-промышленные испытания новой лёточной массы, по результатам которых она рекомендована для использования в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г, на всех доменных печах.

6. Разработана СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитрида кремния путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния в режиме фильтрационного горения. Синтезированные нитридкремниевые материалы с ферросилицидной связкой внедрены в ООО «Дельта» в качестве металлокерамической связки алмазного шлифовального и режущего и инструмента. По результатам опытно-промышленных испытаний новый связующий материал рекомендован для серийного применения в металлических матрицах алмазного инструмента в качестве замены более дорогих и дефицитных карбид-вольфрамовых сплавов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты анализа проблемы образования и утилизации мелкодисперсных ферросплавов в отечественной и зарубежной практике.
2. Результаты термодинамических расчётов и оценочная методика возможности получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов СВС методом. Результаты компьютерного моделирования и расчётов равновесного состава продуктов синтеза.

3. Результаты экспериментов, проведённых в лабораторных и опытно-промышленных СВС-реакторах при переработке в режиме фильтрационного и безгазового горения ферросплавных пылей, отсеков и прочих некондиционных материалов.

4. Новая конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³; результаты экспериментов и закономерности азотирования в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома с размером частиц до 0,4 мм без использования внешних источников энергии.

5. Промышленная СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов для сталеплавильного и огнеупорного производств при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов в режиме горения.

6. Технология комбинированного микролегирования низколегированного и рельсового металла азотом и ванадием в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК», основанная на применении композиционного нитрида феррованадия, полученного при переработке отсеков феррованадия в режиме фильтрационного горения.

7. Результаты разработки и испытаний улучшенных огнеупорных материалов для доменного и сталеплавильного производств, модифицированных композиционными СВС-материалами на основе нитридов и боридов.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов» по направлениям:

- термодинамика и кинетика металлургических процессов;
- рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления;
- твёрдофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов;
- подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья;
- тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах;
- пирометаллургические процессы и агрегаты.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XIV, XVI и XVII Международных конгрессах сталеплавильщиков и производителей металла (Электросталь, 2016; Первоуральск, 2021; Магнитогорск, 2023), IX Международном конгрессе доменщиков (Нижний Тагил, 2018); III-м Конгрессе металлургов Урала (Челябинск, 2008), 68-70-й Международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2008-2010); XIII съезде литейщиков (Челябинск, 2017), Научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы развития металлургии железа», посвященной 100-летию со дня рождения А.М. Бигеева (Магнитогорск, 2017); конгрессе с международным участием и конференцией молодых ученых V Форума «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Екатеринбург, 2017); научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых

«Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» (Екатеринбург, 2018), XI-м литейном консилиуме (Челябинск, 2018), V-м Конгрессе с международным участием и научно-технической конференцией молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2021), IX-XI и XV-XX ежегодных международных конференциях огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2012-2014, 2018-2023), XV международной научной конференции "Физико-химические основы металлургических процессов им. академика А.М. Самарина" (Выкса, 2022).

В 2019 г. работа отмечена **Премией Правительства РФ в области науки и техники** «За разработку физико-химических основ и внедрение новой высокоэффективной экологически чистой технологии композиционных материалов для металлургии с применением синтеза горением при высоких давлениях и освоение с их использованием производства новых марок стали, титановых сплавов и огнеупоров».

По теме диссертации опубликовано 42 работы, в том числе: 16 работ в изданиях рекомендованных ВАК РФ, 8 работ в изданиях, входящих в базу Scopus, получено 8 патентов на изобретения и подана 1 заявка на изобретение, издана одна монография. Материалы диссертации докладывались и опубликовались в трудах 11 международных и российских конференций.

Личный вклад соискателя. Автор осуществлял поиск и анализ литературных источников, постановку цели и задач исследований, разрабатывал план исследований по теме диссертации. Лично проводил расчёты и выполнял экспериментальную часть работы, проводил обработку, анализ и систематизацию полученных результатов. Разрабатывал новые технические и технологические решения для получения композиционных материалов легирующих и огнеупорных материалов при переработке в режиме горения мелкодисперсных ферросплавов, определял закономерности СВ-синтеза. Разрабатывал нормативную документацию на новые композиционные СВС-материалы и технологии их применения в сталеплавильном и огнеупорном производствах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и заключения, а также приложений на 13 страницах. Список цитированной литературы состоит из 193 наименований. Объем диссертации составляет 258 страниц. Диссертация содержит 56 таблиц и 94 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность диссертационной работы, её научная новизна и практическая ценность, поставлена её цель и определены задачи. Представлен личный вклад автора в выполнении исследований, а также апробация работы, её структура и объём работы, оборудование и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён обзор современных методов утилизации мелкодисперсных ферросплавов и показаны их недостатки. Изучены возможности СВС-метода для утилизации таких материалов в режиме фильтрационного и безгазового

горения при получении композиционных легирующих и огнеупорных материалов. Обоснованы цель и задачи диссертационного исследования.

Россия является крупным производителем ферросплавов (рисунок 1), в процессе изготовления которых образуется значительное количество различных отходов и некондиционных материалов, требующих утилизации. Твёрдые отходы в значительном объёме продолжают складироваться в отвалы, занимающие обширные территории. Мелкодисперсные ферросплавы в виде циклонных и аспирационных пылей и различных порошкообразных материалов не находят потребителей и трудно поддаются утилизации. В тоже время ежегодный объём образования таких материалов исчисляется десятками тысяч тонн. Так, при производстве одной тонны ферросилиция (и других крупнотоннажных ферросплавов) может образовываться до 80 кг субмикронной аспирационной пыли, известной как продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД). Ежегодно в России образуется до 50 тыс. тонн ПУД различных ферросплавов, а также до 400 тыс. т других порошкообразных фракций в виде отсевов, счисток, просыпей и пр. Традиционными способами их утилизации является окомкование, брикетирование и агломерирование (добавление в агломерационную шихту). Наибольшее практическое применение на отечественных заводах получила технология экструзионного и валкового брикетирования. Технологический процесс брикетирования включает подготовку исходного материала к формованию (классификация, дозировка, смешивание со связующим и пр.), прессование брикетной шихты в валковом прессе или экструдере и обработка готовых брикетов (сушка, вылёживание) с целью упрочнения. В качестве связующего брикетов используют жидкое стекло, вещества растительного происхождения (патока, крахмал, декстрин и др.), битум, химические соединения и пр. Готовые брикеты переплавляют или используют непосредственно при выплавке стали. При такой технологии извлечение продукта не является полным ввиду того, что значительная часть материала (до 50 %) сгорает или теряется со шлаком, что во многом это связано с низкой плотностью и механической прочностью брикетов.

В зарубежной практике наряду с окускованием разработаны технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов путём азотирования в вакуумтермических печах. Такие способы характеризуются высоким удельным расходом электроэнергии – до 9500 кВт·ч/т, большой продолжительностью процесса (от 2 до 9 суток) и необходимостью предварительного брикетирования исходного сырья. Более энергоэффективным и производительным способом утилизации мелкодисперсных

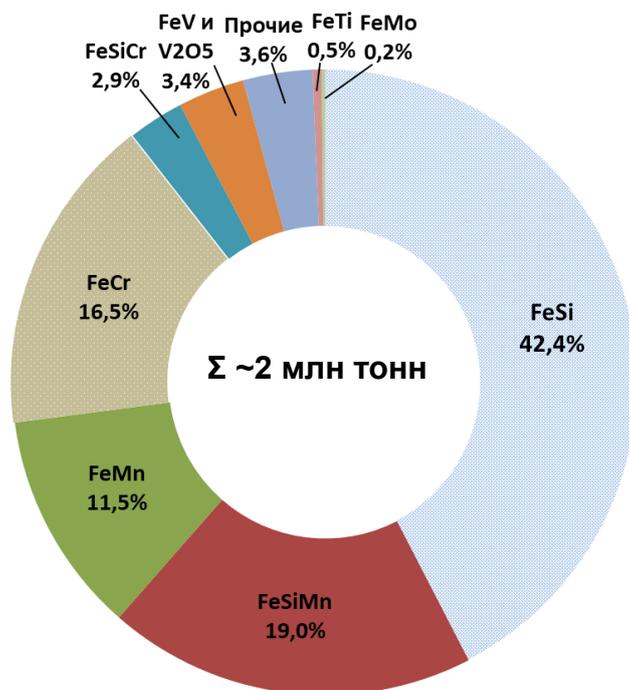


Рисунок 1 – Структура ферросплавного производства России (2020 г.)

ферросплавов представляется СВС-метод, который лишён указанных недостатков. В сравнении с печной технологией синтеза материалов СВС метод отличается минимальным расходом электроэнергии, а получаемые продукты имеют композиционную структуру. Предшествующий опыт применения СВС-метода для получения некоторых легирующих материалов, в частности азотированных металлов и ферросплавов, показывает принципиальную возможность этого. В тоже время требуется проведение комплексных теоретических и прикладных исследований для оценки возможности СВС-утилизации мелкодисперсных ферросплавов в режиме фильтрационного и безгазового горения.

Во второй главе проведён термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур СВС-реакций при переработке ферросплавных пылей и прочих некондиционных материалов в режиме горения. Проведено моделирование равновесного состава продуктов синтеза с использованием программного комплекса «Терра».

Как известно, основным условием для синтеза материалов СВС методом является высокий тепловой эффект их образования, необходимый для протекания самоподдерживающегося процесса горения без подвода внешних источников энергии. Традиционным методом оценки возможности реализации СВС процесса в конкретной системе веществ является термодинамический расчёт адиабатической температуры горения ($T_{ад}$). Принято считать, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений, к которым относятся нитриды и бориды, может быть осуществлен в реальности, если $T_{ад}$ волны горения составляет не менее ~ 1500 °С. Главным условием для её определения является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$. Оно означает, что всё выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов от начальной температуры до температуры горения (при отсутствии теплопотерь) и может быть представлено в виде:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ад}) - H(T_0)]_i = Q, \quad (1)$$

где $T_{ад}$ – адиабатическая температура горения; T_0 – температура исходных материалов; Q – тепловой эффект реакции. Знак $\sum_{i=1}^n$ показывает, что суммирование ведётся по всем продуктам реакции.

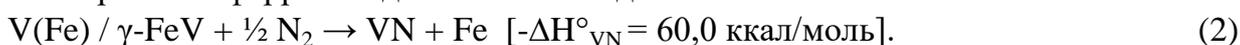
При таком термодинамическом расчёте также могут учитываться полиморфные превращения и разложение исходных компонентов, плавление и диссоциация продуктов в процессе синтеза, которые сопровождаются тепловыми эффектами. В работе произведены расчёты $T_{ад}$ мелкодисперсных ферросплавов в виде аспирационных пылей и отсевов, и прочих некондиционных материалов, представленных в таблице 1. Термодинамические расчёты выполнены при условии СВС-переработки указанных материалов в азотсодержащие соединения, т.е. конечным продуктом являются композиционные материалы на основе нитридов. Также проведена термодинамическая оценка возможности получения композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов при переработке в режиме безгазового или эстафетного СВ-синтеза

шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, борного ангидрида и вторичного алюминия.

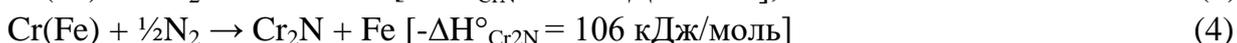
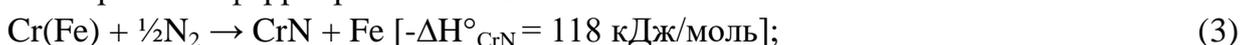
В качестве примера в автореферате представлен термодинамический расчёт, позволяющий оценить вероятность азотирования в режиме горения отсеков феррованадия марок ФВд50 и FeV80 и низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 (см. таблицу 1). По результатам проведённого рентгенофазового анализа установлено, что высокопроцентный феррованадий FeV80 и феррохром марки ФХ003 представляют собой практически однофазные твёрдые растворы железа в ванадии/хроме, а порошок низкопроцентного феррованадия ФВд50 – гамма-интерметаллид (γ -FeV). Данные материалы отличаются относительной чистотой по кислороду и другим примесям в сравнении с другими рассматриваемыми дисперсными ферросплавами.

Поскольку в системе V-N устойчивым является только моонитрид VN, а системе Cr-N – моонитрид CrN и полунитрид Cr₂N, то реакции азотирования сплавов можно представить в следующем виде:

1. Азотирование феррованадия FeV80 / ФВд50:



2. Азотирование феррохрома ФХ003:



По энтальпиям образования нитридов видно, что химическое сродство ванадия к азоту значительно выше, чем хрома, поэтому вероятность азотирования в режиме горения железо-ванадиевых сплавов значительно больше. Это косвенно подтверждают и рассчитанные ранее адиабатические температуры образования нитридов ванадия и хрома (без учёта их диссоциации):

$$T_{ад}(VN) = 3230 \text{ }^\circ\text{C}; \quad T_{ад}(Cr_2N) = 1760 \text{ }^\circ\text{C}; \quad T_{ад}(CrN) = 2500 \text{ }^\circ\text{C}.$$

При азотировании ферросплавов нужно учитывать затраты теплоты на полиморфные превращения и плавление Fe, поэтому уравнение (1) будет выглядеть в следующем виде:

Для феррованадия:

$$\begin{aligned} \mu_{VN}[H(T_{ад}) - H(T_o)]_{VN} + \mu_{Fe}[H(T_{ад}) - H(T_o)]_{Fe} = \\ \mu_{VN}(Q_{VN} - \nu_{VN} \cdot L_{VN}) - \mu_{Fe} \cdot (\nu_{Fe} \cdot L_{Fe} + L_{\alpha \rightarrow \gamma} + L_{\gamma \rightarrow \delta}), \end{aligned} \quad (5)$$

где: Q_{VN} – тепловой эффект образования нитрида ванадия;

μ_{VN} и μ_{Fe} – доли нитрида ванадия и железа в продукте;

$H(T_{ад})$, $H(T_o)$ – энтальпии продуктов горения при T_o и $T_{ад}$;

L_{VN} , L_{Fe} , ν_{Fe} , ν_{VN} – соответственно теплоты плавления и степени оплавления нитрида ванадия и железа; $L_{\alpha \rightarrow \gamma}$, $L_{\gamma \rightarrow \delta}$ – теплоты полиморфного превращения железа.

Для феррохрома:

$$\begin{aligned} \mu_{CrN}[H(T_{ад}) - H(T_o)]_{CrN} + \mu_{Cr_2N}[H(T_{ад}) - H(T_o)]_{Cr_2N} + \mu_{Fe}[H(T_{ад}) - H(T_o)]_{Fe} = \\ \mu_{CrN}(Q_{CrN} - \nu_{CrN} \cdot L_{CrN}) + \mu_{Cr_2N}(Q_{Cr_2N} - \nu_{Cr_2N} \cdot L_{Cr_2N}) - \mu_{Fe} \cdot (\nu_{Fe} \cdot L_{Fe} + L_{\alpha \rightarrow \gamma} + L_{\gamma \rightarrow \delta}), \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 1 – Химический и гранулометрический составы исходных материалов

| № п/п | Наименование материала, марка и производитель | Грануломет. состав, мм | Si | Cr | C | Ca | Al | S | P | O | Основные фазы | |
|-------|---|---|--------|------|----------|------|------|---------|-------|-------|---------------|--|
| 1 | Циклонная пыль ферросилиция | ПУД-45 /ЧЭМК/ | 0-0,05 | 47,5 | 0,10 | 0,3 | 1,3 | 1,8 | 0,02 | 0,03 | 2,5 | FeSi, FeSi ₂ |
| | | ПУД-65 /Братский ЗФ/ | 0-0,16 | 72,0 | 0,08 | 0,2 | 0,8 | 1,4 | 0,01 | 0,02 | 2,2 | FeSi ₂ , Si |
| | | ПУД-75 /Кузнецкие ферросплавы/ | 0-0,05 | 79,1 | 0,08 | 0,2 | 0,7 | 1,2 | 0,01 | 0,02 | 2,0 | Si, FeSi ₂ |
| 2 | Циклонная пыль высокоуглеродистого феррохрома | ПУД-ФХ 850 /Актюбинский ЗФ/ | 0-0,04 | 0,94 | 68,1 | 8,18 | 0,12 | Ti 0,06 | 0,05 | 0,025 | 1,8 | Cr ₇ C ₃ , Fe ₃ C |
| 3 | Аспирационная пыль ферросиликохрома | ПУД-ФХС48 /Аксуский ЗФ/ | 0-0,05 | 40,5 | 28,1 | 0,07 | 2,2 | 1,52 | 0,08 | 0,03 | 2,1 | CrSi FeSi ₂ |
| 4 | Циклонная пыль ферросиликомарганца | ПУД-МнС17 /ЗСЭМЗ/ | 0-0,08 | 19,0 | Mn 59,0 | 0,6 | 0,5 | 0,8 | 0,13 | 0,02 | 2,7 | MnSi, σ-Mn(Fe) |
| 5 | Отсев низкоуглеродистого феррохрома | ФХ003 /Ключевский ЗФ/ | 0-10 | 0,71 | 72,5 | 0,03 | 0,1 | 0,8 | 0,01 | 0,02 | 0,7 | Cr(Fe) |
| 6 | Отсев феррованадия | ФВд50 /Уралредмет/ | 0-2 | 2,5 | 49,5V | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,03 | 0,04 | 1,5 | σ-VFe |
| | | FeV80 /Евраз Ванадий Тула/ | 0-2 | 0,86 | 80,5V | 0,16 | 0,2 | 0,6 | 0,012 | 0,029 | 1,5 | V(Fe) |
| 7 | Шлам карбида бора | B ₄ C _ш /Запорожский абразивный комбинат/ | 0-0,1 | 0,1 | 93,7 B4C | 0,8 | - | 0,2 | - | - | 2,1 | B ₄ C |
| 8 | Титановая губка (считка с реторт) | Ti _{губ.} /ВСМПО-АВИСМА/ | 0-100 | 0,3 | 93,7 Ti | 0,2 | 0,2 | 2,3 Fe | 0,01 | 0,01 | 1,9 | Ti, FeTi |
| 9 | Борный ангидрид порошкообразный | B ₂ O ₃ /Дальнегорский бор/ | 0-0,1 | 0,1 | 30,4 B | - | 0,1 | 0,2 | - | - | 68,5 | B ₂ O ₃ |
| 10 | Алюминий вторичный пассивированный | АПВ-П «Кузоцм» | 0-0,2 | 0,3 | - | 0,2 | 0,4 | 91,5 | 0,02 | 0,02 | 3,5 | Al, Al ₂ O ₃ |

где: Q_{CrN} и Q_{Cr_2N} – тепловой эффект образования нитрида и полунитрида хрома; μ_{Cr_2N} , μ_{CrN} и μ_{Fe} – доли нитридов хрома и железа в продукте; принимаем, что доли моонитрида и полунитрида хрома в продукте будут одинаковыми.

$H(T_{ад})$, $H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при T_0 и $T_{ад}$;

L_{Cr_2N} , L_{CrN} , L_{Fe} , ν_{Cr_2N} , ν_{CrN} , ν_{Fe} – соответственно теплоты плавления и степени оплавления нитридов хрома и железа;

$L_{\alpha \rightarrow \gamma}$, $L_{\gamma \rightarrow \delta}$ – теплоты полиморфного превращения железа.

Теплоты разложения феррохрома и феррованадия в термодинамическом расчёте не учитываются ввиду незначительности.

Из условий $T_{ад} = T_{пл}^{Fe}, \nu_{Fe} = 1$ и $T_{ад} = T_{пл}^{Fe}, \nu_{Fe} = 0$ определяем диапазон концентраций железа в системе VN-Fe, в котором $T_{ад}$ будет постоянна и равна температуре плавления нитрида ванадия $T_{пл}^{VN}$. Также из условий $T_{ад} = T_{пл}^{VN}, \nu_{VN} = 1$ и $T_{ад} = T_{пл}^{VN}, \nu_{VN} = 0$ определяем диапазон концентраций нитрида ванадия в системе VN-Fe, в котором $T_{ад}$ будет постоянна и равна температуре плавления нитрида ванадия $T_{пл}^{VN}$.

Результаты расчётов показали, что при азотировании обеих марок феррованадия продукты горения будут находиться в жидком виде. При этом их адиабатические температуры горения оказались довольно высокими: **2093 °С** для **ФВд50** и **2812 °С** для **FeV80**, что делает весьма вероятным их азотирование в режиме СВ-синтеза. Полученные значения температур довольно точно согласуются с расчётными температурами, полученными путем вычислений в программе «Терра» (рисунок 2, а).

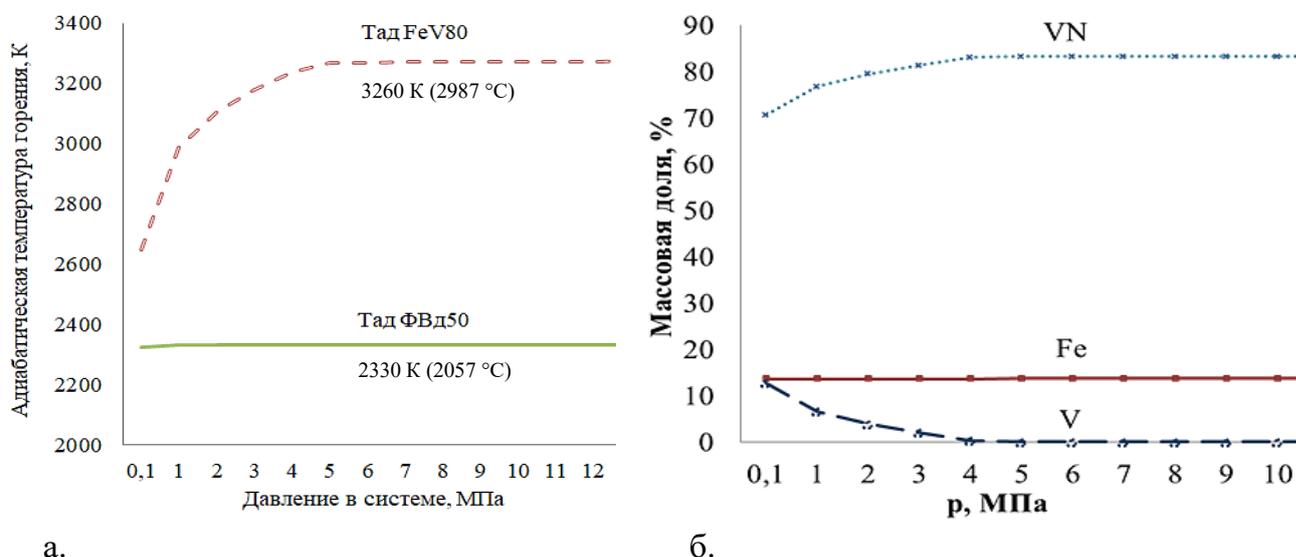


Рисунок 2 – Адиабатические температуры горения отсевов феррованадия (а) и равновесный состав продуктов азотирования FeV80 (б) в зависимости от давления азота

Из представленного рисунка видно, что $T_{ад}$ низкопроцентного сплава ФВд50 составляет ~ 2060 °С и остаётся неизменной при повышении давления в системе, в то время как у сплава FeV-80 % температура горения растёт и достигает ~ 3000 °С при давлении реагирующего газа ≥ 5 МПа. Причиной этого является различные энергетические возможности сплавов – феррованадий с 50 % V является менее экзотермичным и его адиабатическая температура горения не достигает значений, когда начинается диссоциация VN. У 80 %-го феррованадия температура горения выше, её ограничивает

процесс диссоциации нитрида ванадия. Рост давления подавляет этот процесс, смещая равновесие в сторону более полного превращения $V \rightarrow VN$, что наглядно видно по рисунку 2б, где представлен расчётный равновесный состав продуктов горения. При достижении давления 5 МПа, весь ванадий будет связан в нитрид, при этом продукт будет содержать 83,2 % нитрида ванадия и 13,7 % свободного железа. В тоже время для низкопроцентного 50 %-го сплава во всём диапазоне давлений азота равновесный состав продукта будет неизменным (55,3 % VN; 40,3 % Fe), ввиду того, что его $T_{ад}$ будет ниже температуры, при которой имеет место диссоциация VN.

При проведении термодинамических расчётов азотного горения низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 (72,5 % Cr) оказалось, что его адиабатическая температура СВ-синтеза значительно ниже температур горения феррованадиевых сплавов (рисунок 3а). Максимальная $T_{ад} = 1867 \text{ К} (1594 \text{ } ^\circ\text{C})$ оказалась ниже температуры плавления рассматриваемого сплава ($\sim 1610 \text{ } ^\circ\text{C}$), а также температур плавления нитридов хрома $T_{пл}^{Cr_2N} = 1740 \text{ } ^\circ\text{C}, T_{пл}^{CrN} = 1720 \text{ } ^\circ\text{C}$. В связи с этим можно утверждать, что процесс азотирования феррохрома марки ФХ003 может реализоваться только по твёрдофазному механизму, однако сама возможность азотирования такого материала в режиме горения требует экспериментального подтверждения. Программный расчёт равновесного состава продуктов горения показал, что с ростом давления в системе доля полунитрида хрома будет снижаться, а моонитрида – увеличиваться (рисунок 3б). Полное превращение $Cr \rightarrow Cr_2N \rightarrow CrN$ будет достигаться при давлении в системе $\geq 9,0 \text{ МПа}$, при этом готовый продукт будет содержать максимальное количество азота, а его равновесный состав будет следующим: 76,9 % CrN; 21,0 % Fe; остальное – примеси.

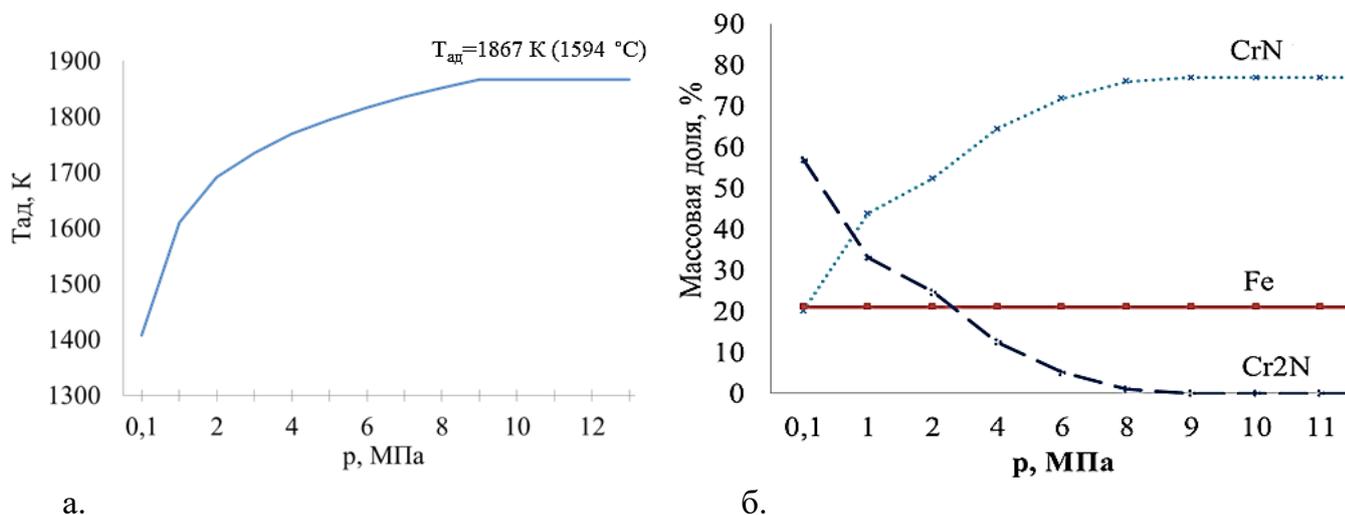
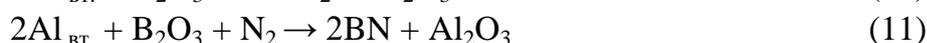
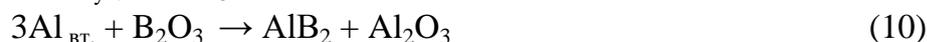


Рисунок 3 – Адиабатическая температура горения (а) и равновесный состав продуктов азотирования (б) отсевов низкоуглеродистого феррохрома марки FeCr 72,5 от давления

Расчёт адиабатических температур СВ-синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов, получаемых при переработке некондиционных материалов

В металлургии борсодержащие соединения используются главным образом в виде легирующих сплавов для микролегирования сталей и алюминиевых сплавов. Перспективным направлением считается использование рудных борсодержащих материалов, таких как колеманит, для стабилизации высокоосновных сталеплавильных

шлаков. В огнеупорном производстве имеется потребность в борсодержащих антиокислительных добавках для производства углеродсодержащих огнеупоров. Бескислородные соединения бора, такие как MgB_{12} , AlB_2 , B_4C , $h-BN$ и др., считаются одними из самых эффективных антиоксидантов, однако из-за дефицитности и высокой стоимости в сравнении с металлическими антиоксидантами они применяются только в узкоограниченном количестве. Представляет интерес применение СВС-технологии для синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов при переработке таких некондиционных материалов как шламы карбида бора и титановая губка (счистка с реторт), а также вторичного алюминия и борного ангидрида. По пяти предложенным вариантам композиций борсодержащих антиоксидантов провели термодинамический расчёт их адиабатических температур горения:



Полученные значения $T_{ад}$ предложенных композиций оказались довольно высоки (рисунок 4), в связи с чем можно с достаточной уверенностью говорить о возможности их получения в режиме горения.

Таким образом, в результате проведённых термодинамических расчётов впервые были получены адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных сплавов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных пылей, отсеков и других некондиционных материалов, таких как шламы карбида бора и титановая губка (счистка с реторт) (см. рисунок 4).

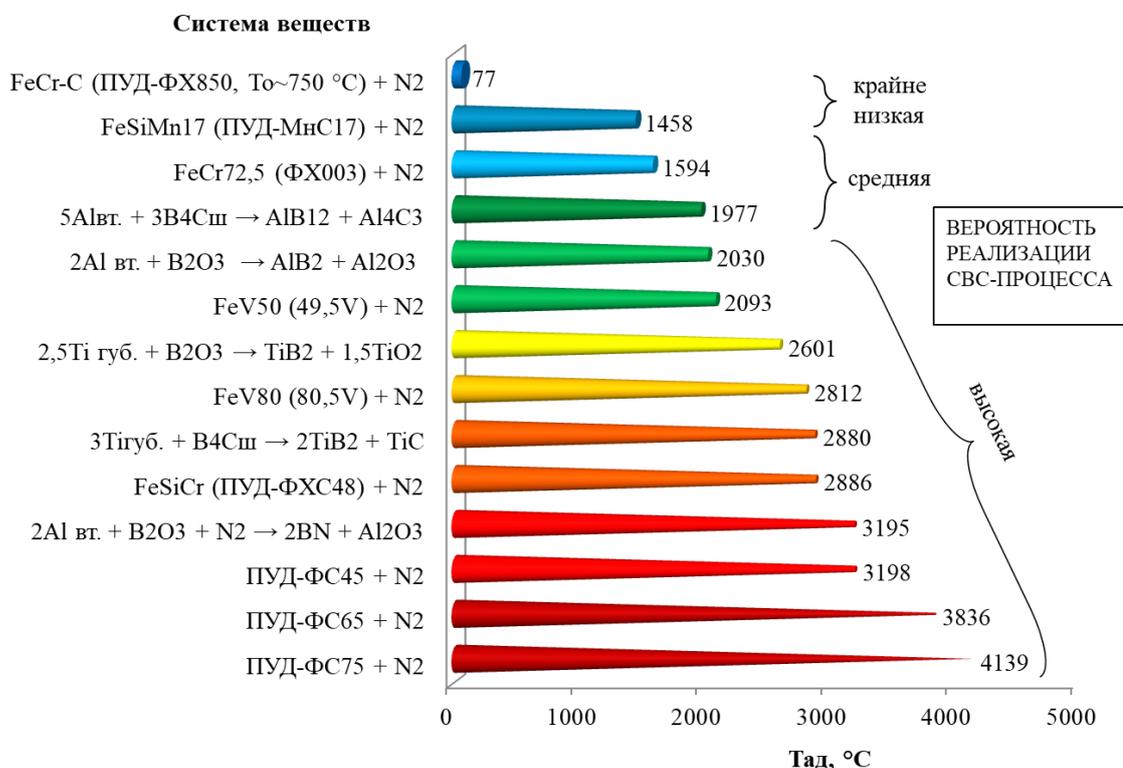


Рисунок 4 – Сводная диаграмма адиабатических температур исследуемых СВС-систем (без учёта диссоциации продуктов горения)

Проведённые теоретические исследования показали, что в случае азотного горения дисперсных ферросплавов наибольшими значениями Тад обладают аспирационные пыли ферросилиция марок ПУД – ФС 45/65/75: 3198, 3836 и 4139 °С соответственно. Высокими значениями Тад (более 1700 °С) также обладают сплавы феррованадия (FeV80 и ФВд50) и ферросиликохрома (ПУД-ФХС48), поэтому можно с достаточной уверенностью говорить о возможности азотирования указанных сплавов в режиме горения. Более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и низкоуглеродистого феррохрома (ФХ003) – 1458 и 1594 °С соответственно, в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение адиабатической температуры азотного горения было получено для циклонной пыли высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ 850 ($T_{ад} < 100$ °С), что связано с фазовым составом такого материала – присутствия хрома в виде прочных карбидов. Реализовать азотирование такого материала в режиме СВ-синтеза будет практически невозможно. Показана потенциальная возможность СВС-переработки шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида, с получением композиционных борсодержащих антиоксидантов для огнеупоров. По предложенным вариантам переработки указанных материалов (реакции 7-11) расчётные температуры СВ-синтеза составили 1977-3197 °С, что говорит о высокой вероятности реализации СВС-процесса в данных системах.

В третьей главе представлена методика и результаты экспериментальных исследований СВС-процессов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов в режиме фильтрационного и безгазового горения.

В качестве исходных материалов для проведения экспериментов использовали промышленные ферросплавные пыли и отсеивы, а также другие некондиционные материалы в виде шлама карбида бора и счистки с реторт титановой губки (см. таблицу 1). Материалы использовали как в исходном состоянии, так и после доизмельчения и классификации. Пористость исходных порошковых образцов (Π) вычисляли по относительной плотности:

$$\Pi = (1 - \rho_n / \rho_{и}) \cdot 100 \%, \quad (12)$$

где ρ_n и $\rho_{и}$ – насыпная и истинная плотность материала.

Температура горения (T_r) измерялась с помощью микротермопар ВР-5/ВР-20, при проведении опытов спай термопары помещался в нижний торец образца на глубину 15-20 мм. СВ-синтез осуществляли в лабораторных СВС-реакторах объёмом 3 и 15 дм³ (рисунок 5). Скорость горения измеряли посредством фото видеосъёмки процесса через штатные окна реакторов. Кроме того, для проведения опытно-промышленных экспериментов также использовали универсальный СВС-реактор объёмом 0,15 м³ (рисунок 6) и вновь разработанный проточный СВС-реактор объёмом 0,05 м³ (рисунок 7). Главной особенностью последнего является возможность проведения СВ-синтеза в токе реагирующего или инертного газов (в спутном или встречном потоке газов). При проведении СВС процесса в спутном потоке газа могут достигаться температуры горения выше адиабатических (т.н. сверхадиабатический разогрев), что позволяет расширить возможности СВС для получения продуктов с низким тепловым эффектом образования, а также синтеза материалов с новой структурой.



а.

б.

Рисунок 5 – Лабораторные СВС-реактора: БПД-3 (а) и БПД-15 (б)

Азотирование материалов в режиме горения осуществляли в среде газообразного азота чистотой 99,95 %, «безгазовые» составы спекали в атмосфере аргона (99,90 %) при избыточном давлении 0,1-0,3 МПа или в вакууме глубины 10^{-2} мбар. Для иницирования процесса горения использовали запальную смесь, изготовленную из порошков титана (ТПП-8) и кремния (КР-0) в массовом соотношении 75Ti/25Si, которую зажигали раскалённой нихромовой спиралью.

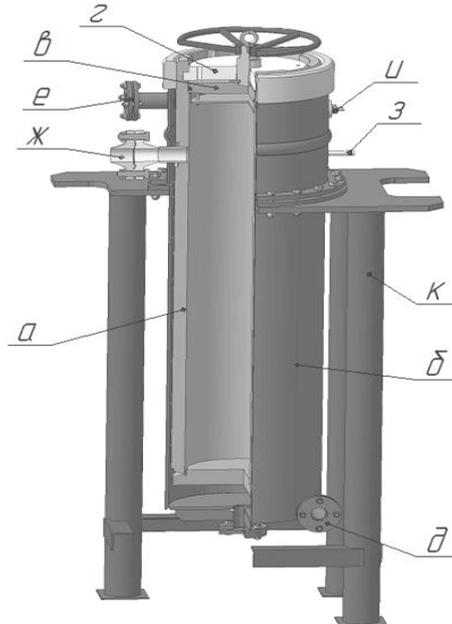


Рисунок 6 – Устройство и внешний вид классического СВС-реактора объёмом 0,15 м³.
а) гильза;
б) кожух водяного охлаждения;
в) крышка; г) упор;
д) подвод воды;
е) отвод воды;
ж) подвод азота;
з) отвод азота;
и) электрозапальное устройство;
к) стойка.

Попытки азотирования в режиме горения аспирационной пыли высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ850 оказались безрезультатными. Повышение энтальпии материала путём его подогрева в реакторе до 500-1000 °С при помощи ТЭНов также были безуспешными – иницировать азотирование материала в режиме горения было невозможно, что подтвердило теоретические расчёты.

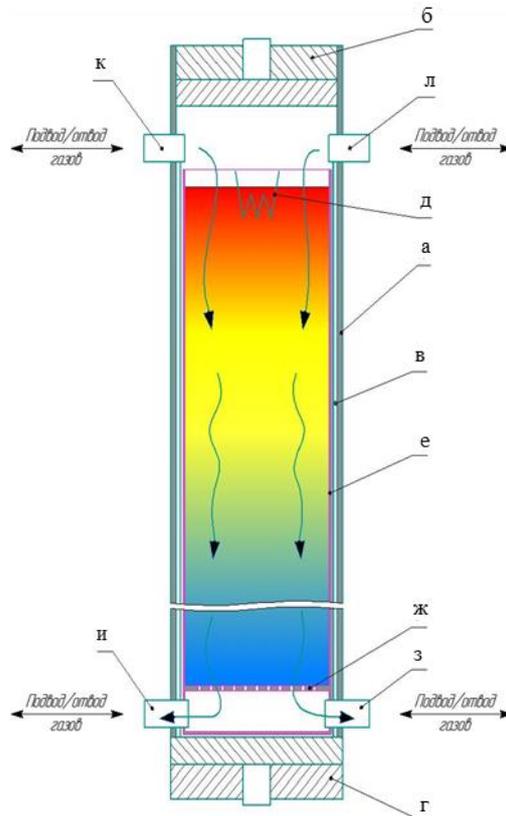
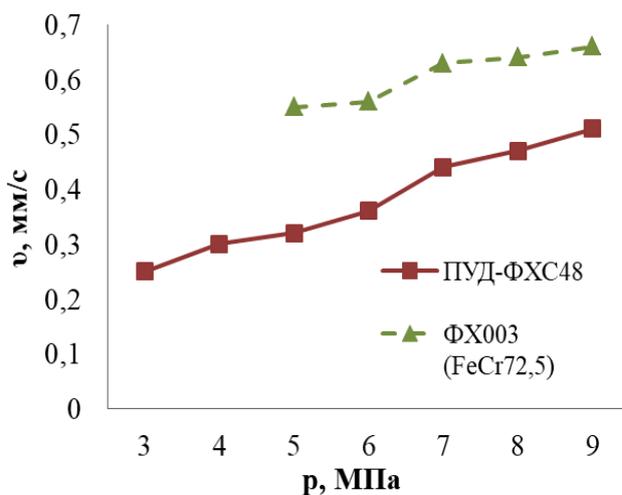
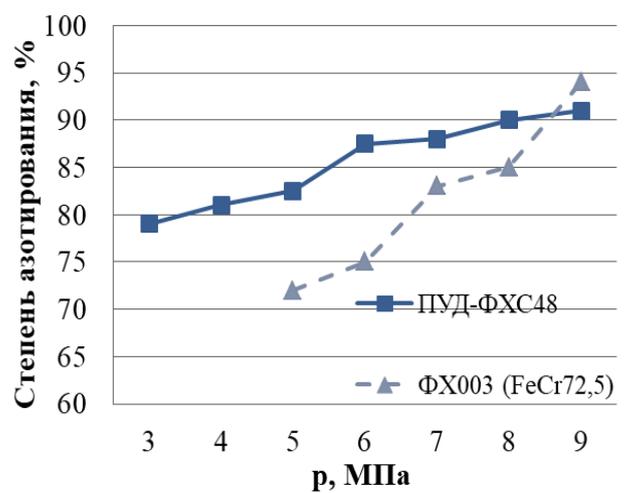


Рисунок 7 – Внешний вид и схема опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³. а – корпус с рубашкой охлаждения (в); б – крышка; г – дно; д – устройство зажигания; е – контейнер для шихты (Ø250×1200 мм) с перфорированным дном ж; з, и – нижние патрубки для подвода/отвода газов; к, л – верхние патрубки для подвода/отвода газов

Азотирование низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 оказалось более успешным. Горение в азоте порошка ФХ003 фракции 0-50 мкм протекало в стационарном режиме со скоростью ~0,56 мм/с при максимально зафиксированной температуре 1266 °С. При начальных условиях синтеза ($P_{N_2}=5$ МПа; $d_{обр}=60$ мм; $\Pi=50$ %) содержание азота в продукте составило 9,5 % при степени азотирования 72 %. Установлено, что с повышением давления азота в реакторе степень азотирования и скорость горения низкоуглеродистого феррохрома увеличиваются (рисунок 8), что связано с ростом концентрации азота в порах исходного порошка и увеличением производительности подвода азота к фронту горения.



а.



б.

Рисунок 8 – Зависимости скорости горения (а) и степени азотирования (б) сплавов ПУД-ФХС48 ($\Pi=44$ %) и ФХ003 ($\Pi=50$ %) от давления азота. Фракция порошков 0-50 мкм

Предел горения наступает при снижении давления азота в реакторе менее 5 МПа. Аналогичная картина наблюдается при азотировании аспирационной пыли ферросиликохрома марки ПУД-ФХС48: при увеличении давления с 3 до 9 МПа имеет место двукратный рост скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и увеличение степени азотирования с 79 до 91 %. Более широкий интервал азотного горения ферросиликохрома (3-9 МПа) по сравнению с низкоуглеродистым феррохромом (5-9 МПа) связан, во-первых, с гораздо большим энергетическим потенциалом первого, из-за наличия в его составе кремния, а во-вторых, с полидисперсным составом аспирационной пыли ПУД-ФХС48: при общем гранулометрическом составе 0-50 мкм значительная доля частиц (d_{50}) имеет размер менее 20 мкм. В тоже время получение такого мелкодисперсного порошка низкоуглеродистого феррохрома является довольно сложной задачей ввиду его исключительно высокой износостойкости и твёрдости. Проведённые экспериментальные помолы отсевов низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 в промышленной вибромельнице ВМ 500 показали, что энергозатраты процесса измельчения резко возрастают, а производительность значительно снижается в случае необходимости производства порошка мельче 0,15 мм. В связи с этим опробовали возможность азотирования в режиме горения крупнодисперсных порошков ФХ003 фракций 0,15-0,4 мм и 0,4-1,0 мм. Поскольку в исходном виде азотирование таких порошков в режиме горения реализовать не удалось, то использовали дополнительные средства для энергостимуляции процесса синтеза. В частности опробовали возможность СВ-синтеза нитрида феррохрома в новом проточном СВС-реакторе (рисунок 7) в режиме спутной фильтрации азота. Получение продуктов в режиме спутной фильтрации газа позволяет рекуперировать «собственную» теплоту СВС-процесса для предварительного подогрева непрореагировавшей шихты. Первоначальным тепловым импульсом здесь является запальный слой высокоэнергетического состава, засыпаемый сверху основной шихты. Сгоревший слой запальной смеси (и сгораемые за ним слои основной шихты) являются своеобразным регенератором для подогрева продуваемого технологического газа. Конвективный поток разогретого азота фильтруется сквозь холодные слои непрореагировавшей шихты, отдавая ей своё тепло, в результате чего температура её горения становится выше адиабатической.

Используя справочные теплофизические величины предварительно рассчитали приближенный расход азота: $Q_{N_2} = 7,4$ л/с, требуемый для конвективного нагрева исходного феррохрома (за счёт экзотермических реакций нитридообразования) до температуры ~ 300 °С. Экспериментальным путём определили, что такой нагрев необходим для инициирования процесса СВС-азотирования порошка ФХ003 фракции 150-400 мкм. Полученный расход азота использовали в качестве целевого значения в предварительных экспериментах по получению нитрида феррохрома в проточном СВС-реакторе. Опыты проводили при давлении азота в реакторе 1-5 МПа. Спекание осуществляли в тиглях диаметром 190-200 мм, куда засыпали исходный порошок феррохрома без уплотнения. В результате проведённых экспериментов установили принципиальную возможность азотирования порошка феррохрома фракции 150-400 мкм в режиме спутного горения. Выявили, что увеличение давления реагирующего газа с 1 до 5 МПа приводит к росту содержания азота в продукте с 8,6 до 10,9 %. При

этом продукты синтеза имеют однородную по сечению спечённую структуру, что говорит о протекании процесса в послойном режиме (рисунок 9). При рентгенофазовом анализе в продуктах горения обнаруживаются моонитрид и полунитрид хрома и железо с растворенным хромом и азотом. При увеличении давления в реакторе концентрация CrN в продуктах горения увеличивается, а Cr_2N – уменьшается. Очевидно, что большее давление реагирующего газа интенсифицирует превращение $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{CrN}$ в волне горения, что подтверждается результатами послойного РФА.



Рисунок 9 – Внешний вид и макроструктура спека нитрида феррохрома ($\text{Ø}190 \times 950$ мм, $m = 90$ кг), впервые синтезированного в проточном СВС-реакторе в режиме спутного горения. Давление азота 5 МПа, расход 7,5 л/с.

Обнаружили, что если в традиционном варианте синтеза при азотном горении мелкодисперсного порошка феррохрома фронт имеет растянутую зону горения с широкой стадией дореагирования, то при горении в спутном режиме стадия дореагирования практически отсутствует, о чём свидетельствуют термограммы горения (рисунок 10).

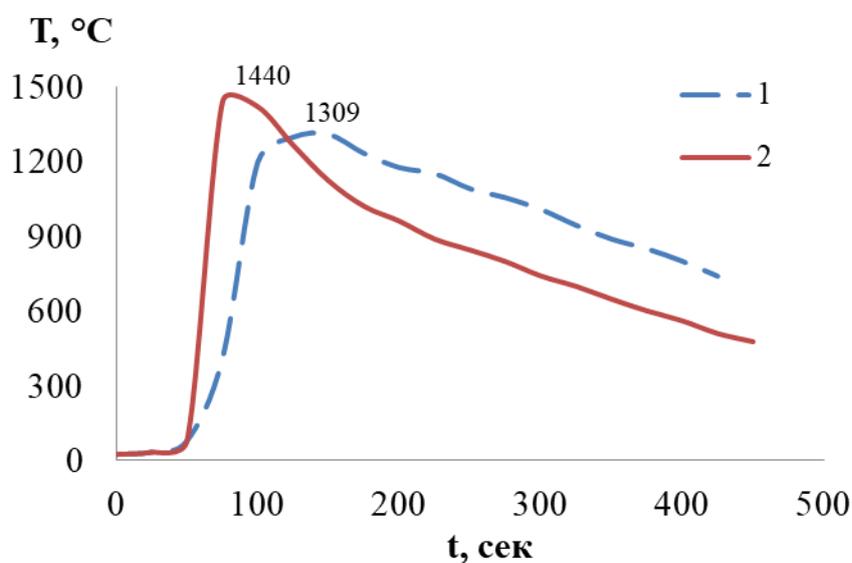


Рисунок 10 - Термограммы азотного горения феррохрома марки ФХ003. 1 – горение порошка фракции 0-50 мкм в условиях естественной фильтрации; 2 – горение порошка фракции 150-400 мкм в условиях вынужденной фильтрации (расход азота 7,5 л/с). Давление азота 5 МПа.

Анализ структуры полученных спёков показал, что при увеличении расхода газа доля оплавления продукта возрастает (рисунок 11), появление жидкой фазы ухудшает условия фильтрации азота к фронту горения, в результате чего доля нитрида хрома в продукте снижается, а доля полунитрида Cr_2N увеличивается.



Рисунок 11 – Макроструктура нитрида феррохрома в зависимости от расхода азота. Давление азота 4,5 МПа.

Исследование закономерностей фильтрационного горения в азоте феррованадиевых сплавов

В исходном состоянии (0-2 мм) азотирование в режиме горения отсеков феррованадия марок ФВд50 и FeV80 осуществить не удалось, в связи с чем провели их доизмельчение и рассев с получением на выходе трёх фракций каждой марки: 0-0,05; 0,05-0,16; 0,16-0,4 мм. В результате проведённых экспериментов установили возможность азотирования в условиях естественной фильтрации порошков феррованадия крупностью 0-0,05 и 0,05-0,16 мм (таблица 2). При большем фракционном составе ($>0,16$ мм) горение сплавов обеих марок становится невозможным даже при максимальном давлении в реакторе (10 МПа). Как видно с ростом размера частиц скорость горения сплавов уменьшается, но при этом содержание азота в продуктах увеличивается. Связано это с тем, что при более низкой скорости горения крупных порошков увеличивается время пребывания реагирующего компонента в высокотемпературной зоне горения, что увеличивает степень насыщения его азотом. Кроме того, более низкая скорость тепловыделения при горении крупного порошка уменьшает оплавление продукта.

Таблица 2 – Закономерности горения фракционированных порошков феррованадия. Установка БПД-15, давление азота 3 МПа, диаметр образцов 70 мм.

| Марка отсева | Фракция, мм | Температура горения, °С | Скорость горения, мм/с | Содержание азота, % | Степень азотирования, % |
|--------------|-------------|-------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| FeV 80 | 0-0,05 | 2013 | 3,3 | 10,6 | 60 |
| | 0,05-0,16 | 2091 | 0,9 | 13,2 | 75 |
| | 0,16-0,4 | Горения нет | | | |
| ФВд50 | 0-0,05 | 1521 | 4,3 | 9,2 | 84 |
| | 0,05-0,16 | 1588 | 1,4 | 10,2 | 93 |
| | 0,16-0,4 | Горения нет | | | |

В результате проведённых экспериментов установили, что порошки отсевов феррованадия азотируются в широком интервале давлений реагирующего газа (рисунок 12). С ростом давления азота в реакторе скорость горения и содержание азота в продуктах азотирования FeV80 и ФВд50 увеличиваются и при максимальном значении (8 МПа) достигают, соответственно 12,7 и 10,7 %. Эксперименты с образцами различной пористости показали, что скорость горения и содержание азота в продуктах горения снижаются при уменьшении пористости исходных образцов. Главным образом это связано с ухудшением фильтрации реагирующего газа к фронту горения. По этой причине горение в азоте высокоплотных образцов ($\Pi < 38\%$) реализовать не удаётся. Установили, что для достижения максимального содержания азота в продуктах необходимо использовать образцы насыпной плотности (без дополнительного уплотнения) при пористости исходной шихты более 50 %.

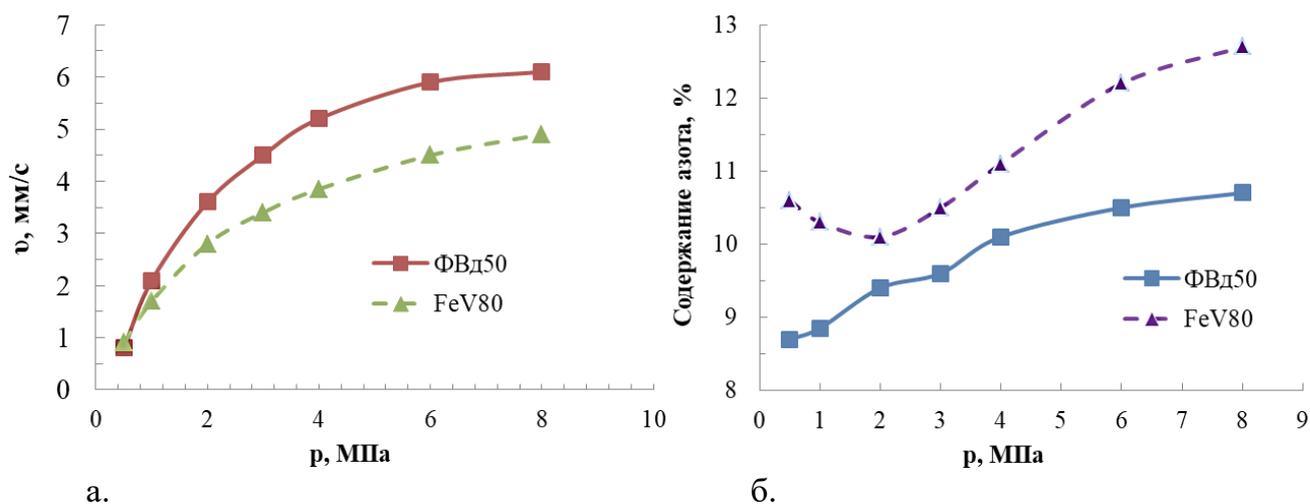


Рисунок 12 – Зависимости скорости горения (а) и содержания азота (б) в нитриде феррованадия от давления в реакторе. Фракция порошков 0-160 мкм. Нитрид феррованадия, полученный из отсевов ФВд50 представляет собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4$ г/см³) практически беспористый сплав ($\Pi \sim 2\%$) с литой структурой (рисунок 13).



Рисунок 13 – Макроструктура опытно-промышленных образцов нитрида феррованадия ($\varnothing 280$ мм, $m \sim 200$ кг), синтезированных из FeV-отсевов. а – нитрид FeV80 (β -V₂N, δ -VN, α -Fe); б – нитрид ФВд50 (δ -VN, α -Fe)

Сплав имеет двухфазную структуру и содержит мононитрид ванадия (δ -VN) и альфа-железо (α -Fe). Азотированный сплав, полученный из отсевов 80 %-го феррованадия, имеет спечённую структуру (рисунок 13), основными фазами которого являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо. Коагуляция частиц исходного FeV80 в волне горения препятствует полному доазотированию сплава после прохождения фронта, в результате чего степень его азотирования (~ 75 %) значительно ниже степени азотирования ФВд50 (>90 %). Плотность нитрида FeV80 составляет $\sim 4,9$ г/см³ при пористости ~ 40 %.

Исследование закономерностей нитридообразования в режиме горения циклонных пылей ферросилиция и ферросиликомарганца

В ходе экспериментальных исследований установили, что при давлении азота в реакторе более 6 МПа горение ферросиликомарганца марки ПУД-МnC17 протекает в стационарном послыном режиме со скоростью $\sim 0,65$ мм/с и максимально зафиксированной температуре 1230 °С. При снижении давления реагирующего газа в реакторе с 6 до 5 МПа процесс горения переходит в нестационарный поверхностный режим, подтверждением чего является разнородность структуры и цвета периферийной и центральной частей спеков (рисунок 14). При дальнейшем снижении давления в установке с 5 до 4 МПа размер плотноспеченной и местами оплавленной центральной зоны спека увеличивается, а при давлении меньше 4 МПа горение порошка реализовать не удаётся. Проведённый химический анализ спеков, полученных при давлении 4-5 МПа, показал, что концентрация азота в их периферийной зоне (8,6-9,1 % N) заметно выше, чем в центральной (5,9-6,6 % N). В результате рентгенофазового анализа выявили, что в центральной зоне марганец преимущественно находится в виде низших нитридов: Mn_4N и Mn_2N , а в периферийной – в виде Mn_3N_2 и Mn_5N_2 . В тоже время образцы, полученные при давлении более 6 МПа, характеризуются однородным составом, где азот связан в нитрид кремния и высшие нитриды марганца (Mn_3N_2 и Mn_5N_2).

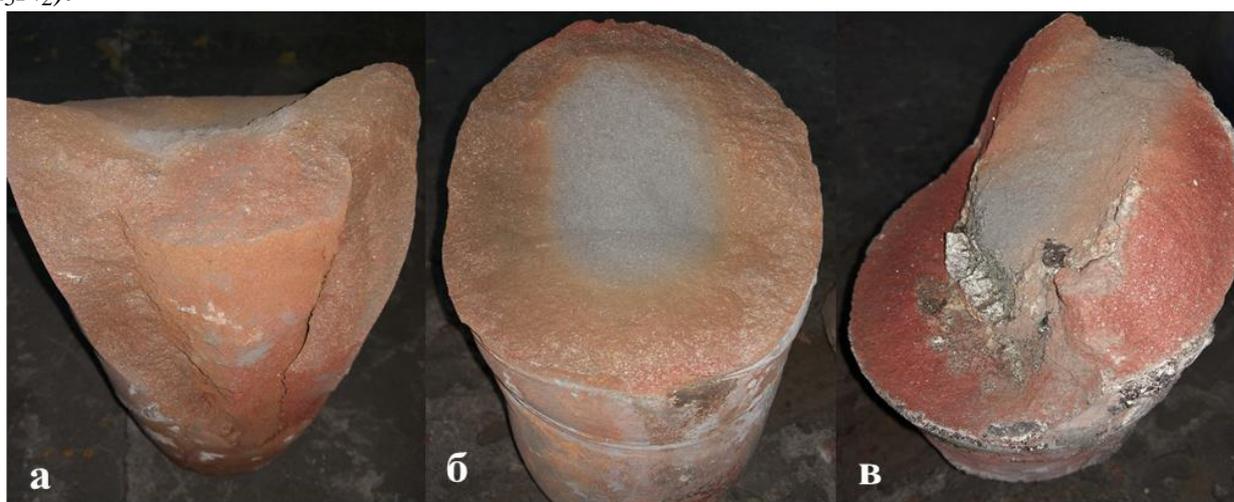


Рисунок 14 – Образцы нитрида ферросиликомарганца ($\varnothing 180$ мм), полученные при различном давлении азота P_{N_2} : 6 МПа (а), 5 МПа (б), 4 МПа (в).

При исследовании закономерностей нитридообразования циклонных пылей ферросилиция был обнаружен другой тип нестационарного горения –

автоколебательный, не типичный для гибридных систем. При визуальном наблюдении за процессом СВ-синтеза через боковое окно лабораторного реактора было видно, что движение фронта горения сопровождается чередующимися вспышками и затуханиями. Лабораторные и опытно-промышленные образцы нитрида ферросилиция, синтезированные в таком нестационарном режиме, обладали слоистой структурой с толщиной пластов до 5 мм (рисунок 15). Объяснением автоколебательного режима горения циклонных пылей ферросилиция является экстремально высокая энтальпия реакций их нитридообразования. Даже при азотном горении низкопроцентного ферросилиция марки ПУД-ФС45 тепловыделение составляет ~ 280 кДж/моль, а реальная температура процесса достигает 1750-1800 °С. У высокопроцентных марок ПУД-ФС65 и ПУД-ФС75 температура горения выше и в зависимости от давления в реакторе составляет соответственно: 1840-1930 и 1910-1970 °С.



а.

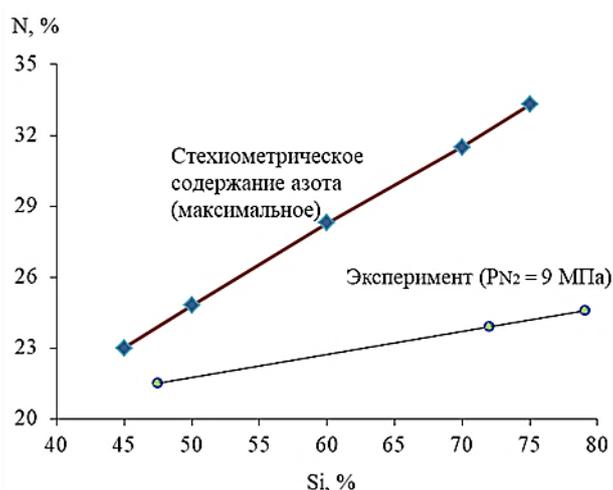
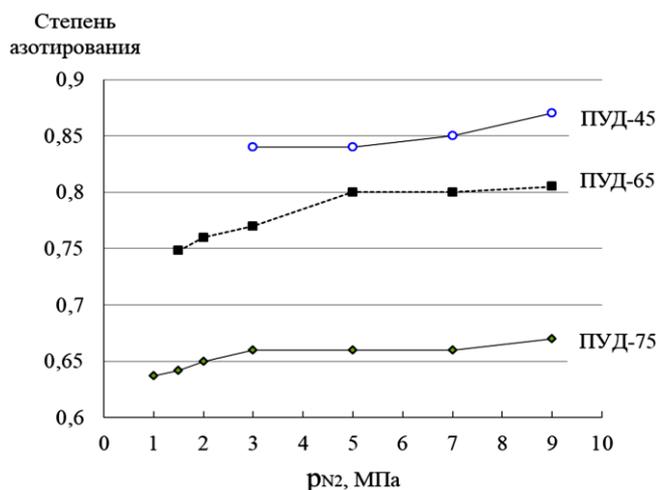
б.

в.

Рисунок 15 – Вид продольных сечений образцов нитрида ферросилиция, сгоревших в автоколебательном режиме при азотировании ПУД-ФС75 (а); ПУД-ФС65 (б); ПУД-ФС45 (в). $P_{N_2}=5$ МПа; $d = 250$ мм; пористость шихты 65-70 %.

«Пульсирующий» фронт горения образуется в результате избытка энтальпии в слое шихты, предшествующего фронту горения: по достижению определенного уровня перегрева он воспламеняется и сгорает, затем цикл повторяется в последующем слое по такой же схеме (прогрев \rightarrow воспламенение \rightarrow сгорание). При этом мгновенная скорость горения, в зависимости от фазы цикла, может ускоряться или замедляться и таким образом совершает периодические колебания относительно среднего значения. В результате дальнейших экспериментов было установлено, что при снижении энтальпии системы $FeSi-N_2$ путем разбавления исходных циклонных пылей ферросилиция инертным веществом в виде готового продукта, азотирование материалов возможно реализовать в стационарном послойном режиме. Определено, что для реализации послойного азотирования минимальная концентрация инертного продукта в исходной шихте должна составлять: 10-15 % для ПУД-ФС45, 15-20 % для ПУД-ФС65, 20-25 % для ПУД-ФС75.

Высокопроцентные марки циклонной пыли ферросилиция имеют более высокое содержание азота в продуктах горения, но в тоже время характеризуются значительно меньшей степенью азотирования (рисунок 16). Связано это с образованием большего количества расплава в волне горения из-за более высокого тепловыделения в процессе нитридообразования и развития более высокой температуры СВ-синтеза.



а.

б.

Рисунок 16 – Влияние давления азота на степень азотирования циклонной пыли ферросилиция (а) и влияние концентрации в ней кремния на содержание азота в продуктах горения (б)

Исследования микроструктуры нитрида ферросилиция показали, что основной её составляющей является β - Si_3N_4 . В образцах, полученных из высокопроцентного сплава марки ПУД-ФС75 объёмная доля нитрида кремния превышает 90 % (рисунок 17). Железо, преимущественно в виде силицидов, равномерно распределено по объёму в виде отдельных конгломератов размером до $\sim 0,2$ мм. Образование таких железистых включений происходит вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании Si_3N_4 в волне горения.

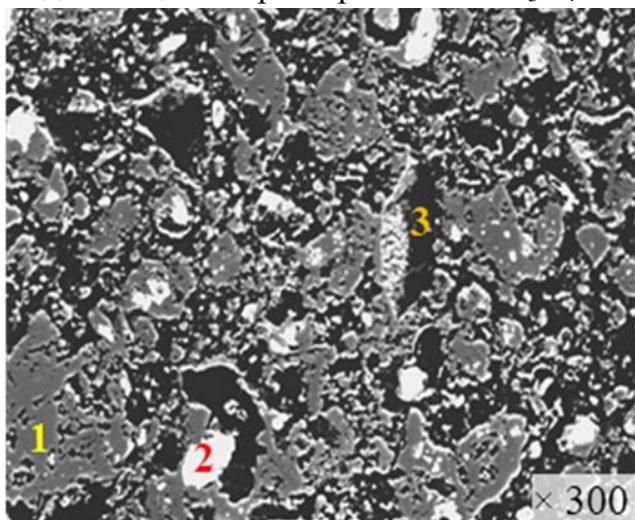


Рисунок 17 – Микроструктура композиционного нитрида ферросилиция, синтезированного из ПУД-ФС75

1 – β - Si_3N_4 ; 2 – силициды Fe_xSi_y и Fe; 3 – поры

Исследование закономерностей СВ-синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов

Борсодержащие системы $Ti_{губ}-B_4C_{ш}$, $Al_{вт}-B_2O_3$, $Ti_{губ}-B_2O_3$; $Al_{вт}-B_4C_{ш}$ и $Al_{вт}-B_2O_3-N_2$ характеризуются довольно высокими расчётными температурами горения (рисунок 4) и, следовательно, большой вероятностью осуществления СВС-процесса в широких пределах изменения параметров. Лабораторные эксперименты принципиально подтвердили возможность реализации СВ-синтеза в данных системах, за исключением смеси $Al_{вт}-B_4C_{ш}$. Для остальных систем были определены условия и основные закономерности горения. Установлено, что безгазовое горение смесей $Ti_{губ}-B_4C_{ш}$ и $Al_{вт}-$

B_2O_3 (№ 1 и №2, таблица 3) протекает в автоколебательном режиме, подтверждением чего является их слоистая структура: у состава №1 она плавленая и высокопористая, а у состава №2 – спеченная и без видимых пор (рисунок 18). Проведённый рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что их основными составляющими являются: бориды и карбид титана (состав №1) и оксид алюминия, диборид алюминия, элементарный бор и свободный алюминий (состав №2). В тоже время спеки, полученные при горении в азотной среде состава №3 (рисунок 19) состоят главным образом из оксида алюминия, нитрида бора и нитрида алюминия, а продукты безгазового горения смеси $Ti_{губ}-B_2O_3$ (№5) включают, % масс.: 59 TiO_2 ; 32 TiB_2 ; 5,5 TiB и 1,5 B_2O_3 .

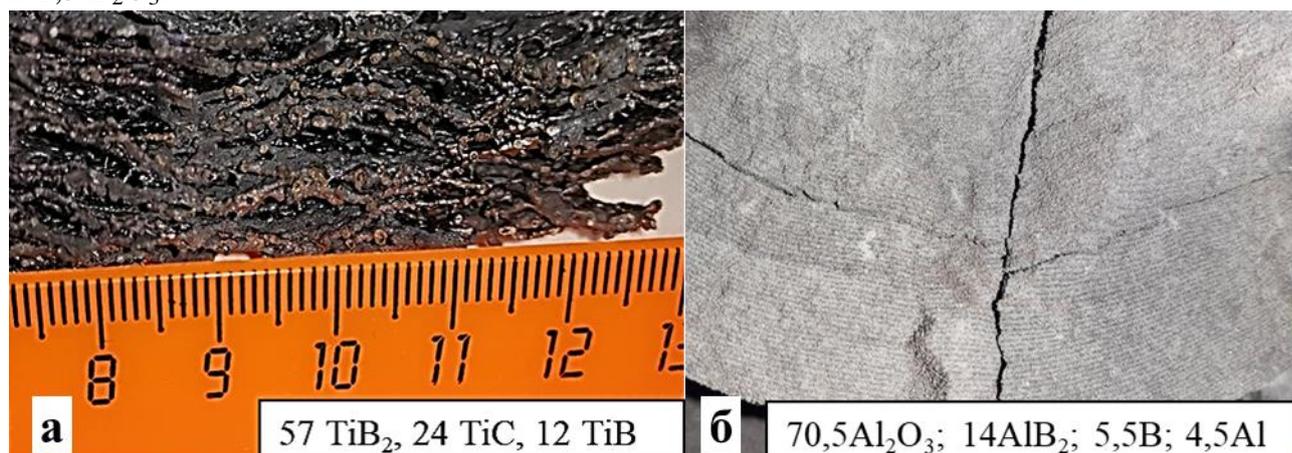


Рисунок 18 – Характер макроструктуры (продольное сечение образцов) и фазовый состав (% масс.) продуктов синтеза смесей №1 и №2 (таблица 3):

$Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ (а); $Al_{вт} - B_2O_3$ (б)

Установлена зависимость скорости синтеза исследуемых смесей от соотношения исходных компонентов. Максимум скорости горения ожидаемо приходится на их стехиометрические составы (таблица 3). При изменении соотношения шихтовых компонентов скорость горения исследуемых составов снижается и в определённый момент горение становится невозможным. Для смеси №1 ($Ti_{губ} - B_4C_{ш}$) предел горения наступает при уменьшении концентрации $B_4C_{ш}$ в исходной смеси менее 14 и более 48 %. Для состава №2 ($Al_{вт}-B_2O_3$) интервал устойчивого горения (без недогорания шихтовой смеси) составляет 32-61 % B_2O_3 , для смеси №3 – не более 64 % B_2O_3 (ограничена только верхняя концентрация) и для смеси № 5 ($Ti_{губ}-B_2O_3$) – 19-48 % B_2O_3 .

Синтезированные борсодержащие композиции двух составов (№ 1 и 3,

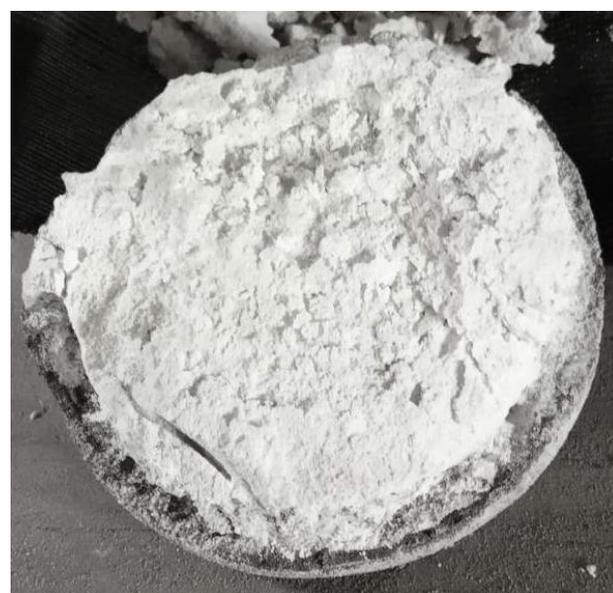


Рисунок 19 – Характер макроструктуры спека (Ø150 мм), полученного в результате горения смеси $Al_{вт} - B_2O_3$ (№3, таблица 3) в среде азота ($p_{N_2} = 6$ МПа). Фазовый состав (% масс.): 62 Al_2O_3 ; 23 BN ; 4,5 AlN

таблица 3) были испытаны в качестве антиоксидантов огнеупоров периклазуглеродистого состава, используемых для футеровки шлакового пояса сталеразливочных ковшей (с. 38). В результате лабораторных испытаний установлено существенное улучшение шлакоустойчивости и физико-механических характеристик опытных изделий, содержащих новые борсодержащие антиоксиданты, в сравнении с серийными изделиями, включающими алюминиевый антиоксидант.

Таблица 3 – Композиции новых борсодержащих антиоксидантов и условия их получения в режиме горения (П=60-70 %)

| № п/п | Исходное сырьё | Соотнош. компонентов, % | Состав продукта, % | Адиабат темп. горения, °С | Факт. темп. горения, °С | Размер частиц, менее мкм | Скор. синтеза, см/сек | Среда |
|-------|--|-------------------------|---|---------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-------|
| 1 | Карбид бора (шламы) Титан (считка с реторт) | 27,7 72,3 | Ti 69,3 B 19,7 C 6,0 | 2880 | 2527 | 100 2000 | 3,3 | Аргон |
| 2 | Борный ангидрид Алюминий втор. | 42,4 57,6 | B 13,4 O* 34,0 Al 52,6 | 2030 | 1825 | 100 200 | 0,4 | Аргон |
| 3 | Борный ангидрид Алюминий втор. | 55,8 44,2 | B 14,5 O* 34,5 Al 37,0 N**14,0 | 3195 | 2610 | 100 200 | 0,6 | Азот |
| 4 | Карбид бора (шламы) Алюминий втор. | 53,6 46,4 | | 1977 | Горения нет | 100 200 | - | Аргон |
| 5 | Титан (считка с реторт) Борный ангидрид | 65,2 34,8 | Ti 61,0 B 16,5 O*** 11,9 | 2601 | 2288 | 2000 100 | 0,8 | Аргон |

*в виде Al₂O₃; **преимущественно в виде BN; ***в виде TiO₂

В четвёртой главе представлены результаты разработки промышленной СВС-технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов и создания на её основе технологической линии по производству композиционных материалов на основе нитридов и боридов мощностью 300 т/мес в условиях ООО НТПФ «Эталон». Разработанная технология включает три основные стадии (рисунок 20):

- подготовка исходных компонентов и реакционной шихты к синтезу;
- синтез в СВС-реакторах в инертной или реагирующей атмосфере;
- переработка слитков (спеков) синтезированного продукта.

В качестве примера представлена технология переработки отсеков низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома, используемый для легирования азотистой нержавеющей стали. Исходный материал марки ФХ 010А подситовой фракции 0-10 мм, упакованный в «биг-бэги», поступает со склада сырья в дробильно-помольное отделение, где осуществляют его помол и классификацию до фракции - 0,4 мм. Готовый порошок материал в бункере транспортируется на участок подготовки шихты и загружается в лопастной смеситель, где осуществляется его усреднение и сушка.

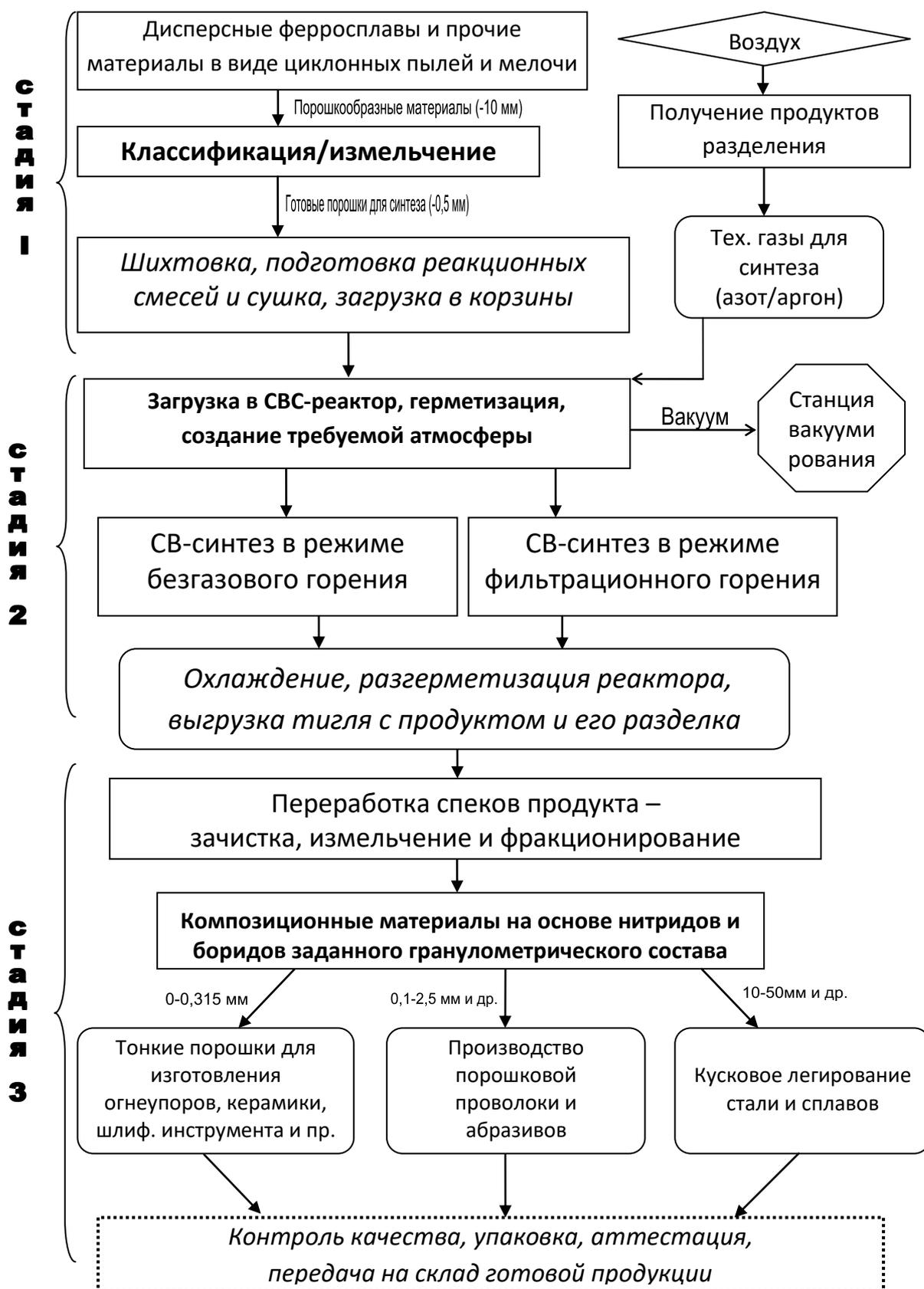


Рисунок 20 – Технологическая схема СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов в композиционные огнеупорные и легирующие материалы на основе нитридов и боридов

Далее посредством пневмотранспорта шихта перегружается в реакционные корзины, которые по мере заполнения перевозят в реакторное отделение и устанавливают в СВС-реактора проточного типа (рисунок 7). После установки тигля в реактор к электродам закрепляется электроспираль для зажигания воспламеняющего состава и затем реактор герметизируется. Очистку рабочего пространства реактора от воздуха осуществляют вакуумированием, по завершению которого он заполняется азотом требуемого давления. После проверки и включения системы охлаждения реакторов осуществляется зажигание воспламеняющей смеси путем подачи тока на электроспираль. Управление и контроль за процессом азотирования осуществляют с пульта управления реакторного отделения. По завершению процесса синтеза и остывания продукта в реакторе подачу азота прекращают и сбрасывают давление. Реактор разгерметизируется после чего извлекается реакционный тигель со спеком азотированного продукта и производится его разделка. Далее спеки укладывают в коробку и транспортируют в дробильно-помольное отделение (ДПО). Перед началом их измельчения производится настройка технологических зазоров оборудования для получения на выходе требуемой фракции продукта. Спеки нитрида феррохрома последовательно проходят стадии крупного и среднего дробления с получением на выходе фракции 0-50 мм, которая далее подвергается фракционированию на виброгрохоте или мелкому дроблению на конусно-инерционных дробилках. Получаемый в ходе фракционирования товарный кусковой материал (5-50 мм) упаковывается и передаётся на склад готовой продукции. Отсев с виброхрота и продукт после мелкого дробления проходит стадию классификации на вибросите и каскадно-гравитационном классификаторе с выделением обеспыленного порошка (0,1-2,5 мм) для изготовления порошковой проволоки. Мелкодисперсный материал (0-0,1 мм) возвращают в производство спеков. Циклонную пыль, накапливающуюся в системе аспирации при зачистке и измельчении спеков, также используют в виде добавки к исходной шихте, в результате чего исключаются потери продукта. Как видно в представленной технологии отсутствуют отходы в виде шлаков, шламов и прочих материалов, а также выбросы пыли и вредных газообразных веществ в атмосферу.

Экономическая эффективность СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в азотированные и композиционные товарные ферросплавы

Внедрение разработанной СВС-технологии целесообразно на ферросплавных предприятиях для утилизации образующихся ферросплавных пылей и порошкообразных фракций (отсевов, просыпей, счисток и пр.). Экономический эффект образуется в результате производства и реализации на рынке продукции в виде азотированных и композиционных ферросплавов. Такие материалы широко востребованы и за рубежом, к примеру, мировая огнеупорная промышленность ежемесячно потребляет до 5 тыс. тонн нитрида ферросилиция. Проведём экономический эффект разработанной СВС-технологии на примере переработки циклонной пыли ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) в композиционный нитрид ферросиликомарганца (FeMnSiN9) в условиях НТПФ «Эталон». В таблице 4 представлена калькуляция цеховой себестоимости такой переработки.

Таблица 4 – Калькуляция себестоимости получения 1 т нитрида ферросиликомарганца (FeMnSiN₉) при СВС-переработке циклонной пыли ферросиликомарганца*

| Наименование статей | Ед. изм. | Энергопотребление | Кол-во | Цена за единицу | Сумма |
|--|----------|-------------------|--------|-----------------|------------------|
| Основные и вспомогательные материалы | | | На тн | Руб, с НДС | Руб, без НДС |
| Пыль ферросиликомарганца MnC17 (ПУД), фр. 0-100 мкм | кг | - | 900 | 86,40 | 64 800,00 |
| Порошок алюмо-магнийевый (ПАМ) | кг | - | 2,50 | 675,00 | 1 406,25 |
| Тигли из жаропрочного металла | шт | - | 0,10 | 18 200,00 | 1 516,67 |
| Фильтры ФТ-1200 | шт | - | 2,00 | 185,00 | 308,33 |
| Кольца уплотнительные резиновые | шт | - | 0,50 | 335,00 | 139,58 |
| Проволока вольфрамовая 0,5мм | кг | - | 0,02 | 21 600,00 | 360,00 |
| Контейнер мягкий для сыпучих продуктов (ТУ 2297-005-40394291-02) | шт | - | 1,00 | 560,00 | 466,67 |
| Итого | | | | | 68 997,50 |
| Затраты электроэнергии | | | | | |
| Реакторное отделение | КВтч | 109 | | 7,4 | 811,0 |
| Дробильно-помольное отделение | КВтч | 119 | | 7,4 | 885,4 |
| Азото-кислородная станция | КВтч | 296 | | 7,4 | 2 202,2 |
| Энергосбережение на отопление и гор. водоснабжение | КВтч | -120 | | 7,4 | -892,8 |
| Отопление и вентиляция | КВтч | 60 | | 7,4 | 444,0 |
| Итого | | | | | 3 449,8 |
| Амортизация | | | | | |
| Трудовые затраты | | Занятость | | | |
| Азото-кислородная станция | | 0,3 | 3,0 | | 2 180,0 |
| Реакторное отделение | | 0,3 | 6,0 | | 5 730,0 |
| Дробильно-помольное отделение | | 0,3 | 6,0 | | 3 920,0 |
| АБК | | 0,5 | 2,0 | | 5 100,0 |
| ОГЭ и ОГМ | | 0,3 | 6,0 | | 3 660,0 |
| Итого | | | | | 20 590,0 |
| Итого затраты по производству | | | | | 96 487,3 |
| Цена реализации FeMnSiN ₉ | | | | | 144 730,9 |
| Прибыль от реализации, без учета уплаты налогов | | | | | 48 243,6 |
| Маржинальная прибыль, руб. | | | | | 38 594,9 |

*Цены 2022 г.

Основными затратами в технологическом переделе являются расходы на основные и вспомогательные материалы, заработанную плату, электроэнергию и отчисления на амортизацию оборудования. При стоимости циклонной пыли ферросиликомарганца 64800 руб./т, без НДС (по ценам октября 2022 г.) цеховая себестоимость азотированного ферросиликомарганца составляет 96 487 руб./т (без НДС). При плановой рентабельности 50 % цена реализации составит 144 731 руб. (без НДС), а маржинальная прибыль – 38 595 руб/т. Таким образом, в случае максимальной загрузки реакторного отделения из 12 реакторов объемом 0,15 м³ – 170 т/мес. (7,7 т/сут. × 22 раб. дня) ожидаемая маржинальная прибыль составит: 170 × 38595 = **6,56 млн руб./мес.** Естественно, в случае реализации разработанной СВС-технологии непосредственно на ферросплавном предприятии, себестоимость композиционных материалов, получаемых

при утилизации мелкодисперсных ферросплавов, будет существенно ниже ввиду использования собственного сырья. Однако, несмотря на отсутствие своей сырьевой базы, НТПФ «Эталон» за период 2011-2021 гг. в общей сложности было реализовано продукции в виде различных СВС-материалов на основе нитридов, боридов и других тугоплавких неорганических соединений (таблица 5) на общую сумму 1,68 млрд руб., при этом экономический эффект составил более 100 млн руб.

Таблица 5 – Композиционные материалы-продукты СВС-утилизации, выпускаемые НТПФ «Эталон»

| № п/п | Наименование исх. материала, марка | Тип исходного материала | Тип СВС-процесса | Продукт переработки | Применение продукта |
|-------|--|---------------------------------|------------------|---|--|
| 1 | Ферросилико-марганец МнС 12 – МнС 22 | Циклонная пыль (ПУД); отсевы | Фильтрационный | Нитрид ферросилико-марганца ТУ 0830-057-21600649-2016 | Сталеплавильное производство |
| 2 | Ферросилиций ФС 45 - ФС 90 | Циклонная пыль (ПУД); отсевы | Фильтрационный | Нитрид кремния на ферросилицидной связке ТУ 20.13.64-059-21600649-2021 | Огнеупорное и сталеплавильное производство |
| 3 | Ферросилико-хром ФХС40– ФХС48 | Циклонная пыль (ПУД); отсевы | Фильтрационный | Азотированный ферросиликохром | Сталеплавильное и литейное производство |
| 4 | Феррохром ФХ 003 – ФХ 015 | Отсевы | Спутный | Азотированный феррохром ТУ 24.10.12-053-21600649-2021 | Сталеплавильное и литейное производство |
| 5 | Феррованадий ФВд 50 – ФВд 80 | Отсевы | Фильтрационный | Нитрид феррованадия FERVANIT® ТУ 24.10.12-054-21600649-2021 | Сталеплавильное и литейное производство |
| 6 | Ферробор ФБ 12 – ФБ 20; Титан губчатый | Отсевы; счистка с реторт | Спутный | Борид ферротитана ТУ 0866-018-21600649-2020 | Сталеплавильное производство |
| 7 | Алюминий АПВ Борный ангидрид | Продукты вторичной переработки | Эстафетный | Композиционный материал на основе нитрида бора ТУ 0866-018-21600649-2020 | Огнеупорное производство; Производство антипригарных покрытий |
| 8 | Титан губчатый Карбид бора | счистка с реторт; шлам | Безгазовый | Композиционный материал на основе диборида титана ТУ 20.13.64-060-21600649-2023 | Огнеупорное производство; производство шлиф. инструмента |
| 9 | Кремний технический | Циклонная пыль (ПУД) | Фильтрационный | Нитрид кремния (β -Si ₃ N ₄) ТУ 20.13.64-059-21600649-2021 | Огнеупорное, производство керамики и шлиф. инструмента |
| 10 | Рез титана | Циклонная пыль | Фильтрационный | Оксинитрид титана | Гидроабразивная резка металла, производство шлиф. инструмента |

В пятой главе представлены результаты исследований по созданию технологии микролегирования ванадием и азотом рельсовой и конструкционной сталей в конвертерном цехе АО «Евраз НТМК» при использовании нитрида феррованадия, синтезированного из отсевов FeV-сплавов.

Для разработки технологии микролегирования азотом и ванадием рельсовой (К76ХФ) и конструкционной (16Г1АФ-1) сталей (таблица 6) первоначально проанализировали массив производственных данных из 110 плавов «безазотистой» рельсовой стали общего назначения марки К76Ф за 2019-2020 гг. (таблица 7). Выявили, что содержание азота в металлическом полупродукте при выпуске из конвертера, в большинстве случаев, составляет 0,003-0,004 %. Довольно низкий концентрационный предел по азоту связан с отсутствием «передувок» металла и ведением плавки исключительно на углеродистом полупродукте.

Таблица 6 – Химический состав конструкционной (16Г1АФ-1) и рельсовой (76ХФ) азотсодержащих сталей

| Марка стали | Массовая доля элементов, % | | | | | | | | |
|-------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|-------|-------|-----------|
| | C | Mn | Si | V | Cr | N | P | S | Al |
| | | | | | | | | | |
| 16Г1АФ-1 | 0,14-0,20 | ≤ 1,30 | 0,15-0,30 | 0,04-0,07 | ≤ 0,30 | 0,009-0,019 | 0,030 | 0,035 | 0,02-0,04 |
| К76ХФ | 0,71-0,82 | 0,75-1,25 | 0,25-0,60 | 0,03-0,15 | 0,20-0,80 | 0,010-0,014* | 0,020 | 0,020 | 0,004 |

*требование технических условий

В процессе ковшевой обработки и доводки металла содержание азота практически не изменяется, что видно по рисунку 21: небольшой прирост при обработке на УКП и разливке компенсируется деазотацией на вакуумном дегазаторе (степень деазотации после вакуумирования составляет 10-15 %).

Таблица 7 – Усреднённый паспортный химический состав рельсовой стали общего назначения К76Ф (2019-2020гг.)

| Массовая доля, % | | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|-------|--------|------|------|------|--------|-------|--------|
| V | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Cu | H, ppm | Al | N |
| 0,042 | 0,77 | 0,90 | 0,36 | 0,012 | 0,0067 | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 1,25 | 0,004 | 0,0037 |

С целью обеспечения в составе рассматриваемых азотсодержащих сталей требуемых концентраций ванадия и азота была предложена комбинированная технология легирования, основанная на использовании композиционного нитрида феррованадия, синтезированного в настоящей работе путем СВС-переработки отсевов феррованадия (с. 24). В соответствии с разработанной технологией (рисунок 22) при выпуске стального полупродукта в ковш осуществляют легирование кусковым нитридом феррованадия, что обеспечивает предварительное насыщение металла азотом (0,010-0,015 %) и ванадием (0,03-0,06% V). В процессе ковшевой доводки металла проводят обработку металла газообразным азотом путём осуществления усреднительных продувок расплава через донные пробки стальной ковша вместо аргона. Далее после вакуумной обработки металла при необходимости осуществляют корректировку содержания азота и ванадия при помощи ввода порошковой проволоки с нитридом феррованадия. По предложенной технологии в кислородно-конвертерном цехе АО «Евраз-НТМК» в 2020 г. было

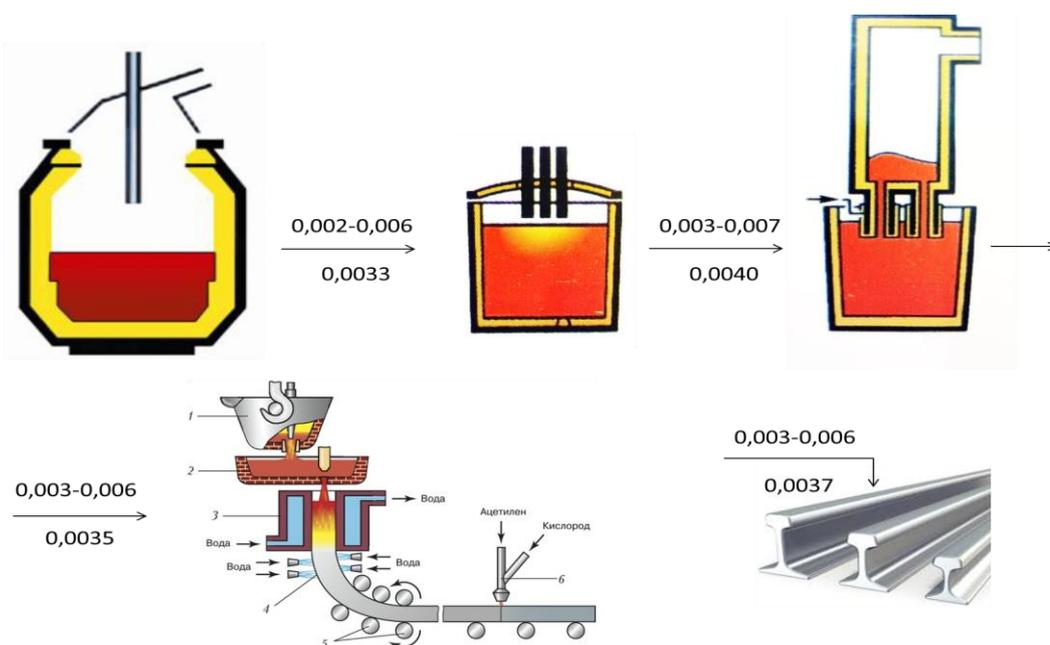


Рисунок 21 – Содержание азота в стали К76Ф на различных этапах выплавки: конвертер → «печь-ковш» → дегазатор → МНЛЗ и содержание азота в готовых рельсах. Над стрелкой – диапазон изменения концентрации, под стрелкой – среднее значение.

произведено 158 плавков рельсовой стали К76ХФ и 308 плавков конструкционной стали 16Г1АФ-1 и затем выполнена статистическая обработка полученных данных. Для микролегирования стали азотом и ванадием использовали нитрид феррованадия марки ФВ45Н9 (43-44 % V и 9-9,5 % N) в кусковом виде, а также в виде порошковой проволоки (коэффициент заполнения 70 %). Выплавка металла осуществлялась двухстадийным «дуплекс-процессом». После деванадации чугуна углеродистый полупродукт подвергался обработке на установке десульфурации и далее заливался в «стальной» конвертер с температурой 1350-1380 °С. Металлолом и другие железосодержащие материалы в шихту не добавлялись. В завалку и по ходу плавки присаживали шлакообразующие материалы: известь, магнезиальный флюс (ФОМИ), марганцевый агломерат и обожженную кремнийсодержащую добавку (ОКД). Выпуск стального полупродукта производили с отсечкой шлака и отдачей шлакообразующих, легирующих и раскисляющих материалов. Легирование кусковым нитридом феррованадия производили в последнюю очередь с расходом на плавку 120-130 кг при средней массе плавков: 76ХФ – 151,6 т, 16Г1АФ-1 – 150,9 т. По приходу на УКП содержание азота и ванадия в полупродукте составляло соответственно 0,010-0,011 и 0,048-0,052 % при средней степени усвоения расплавом **87,5 % N** и **94,2 % V**. В процессе внепечной обработки корректировали химический состав металла кусковыми материалами и порошковой проволокой (в том числе по содержанию углерода) и осуществляли дуговой нагрев до требуемой температуры. Усреднительные продувки расплава через донные пробки сталковша осуществляли азотом. Расход газообразного азота изменяли на разных плавках в пределах 200-900 л/мин при общей продолжительности продувок на каждой плавке 30-40 мин. Установили, что с увеличением расхода газообразного азота степень его усвоения расплавом снижается с 17-19 до 8-10 %. В основной массе опытных плавков использовали средний расход азота в диапазоне 600-650 л/мин, при котором прирост концентрации азота в металле за

каждую минуту продувки составлял 1,1-2,3 ppm. По окончании обработки металла на УКП общая концентрация азота в металле находилась в пределах 0,013-0,020 % (рисунок 23).



Рисунок 22 – Технологическая схема микролегирования азотсодержащих сталей типа 16Г1АФ-1 и К76ХФ в конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК»

Далее ковш поступал на установку вакуумной дегазации (УВД №1 или УВД №2). Продолжительность вакуумной обработки металла составляла не менее 20 мин, по достижении остаточного давления в вакуум-камере не более 10 мм. рт. ст. По завершению вакуумной обработки содержание водорода в металле гарантированно обеспечивалось менее 2,0 ppm при остаточной концентрации кислорода менее 20 ppm. Степень деазотации металла составляла 25-38 %, что обеспечивало концентрацию азота в стальном продукте в пределах 0,009-0,014 %. В исключительных случаях требовалась корректировка содержания азота в металле после вакуумирования, что обеспечивалось вводом порошковой проволоки с нитридом феррованадия. Было определено, что для повышения содержания азота в металле на 0,001 % требуется отдача ~0,20 кг/т порошковой проволоки, при этом среднее усвоение ванадия и азота из наполнителя (ФВ45Н9) составляло, соответственно, **89,2 и 96,8 %**. Во время разливки прироста концентрации азота в металле не наблюдалось, во всех опытных плавках было обеспечено марочное содержание азота и ванадия:

- 0,010-0,014 % N и 0,04-0,05 % V (К76ХФ);
- 0,009-0,013 % N и 0,05-0,06 % V (16Г1АФ-1).

В результате проведённых опытных плавки установлено, что разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе рельсового и

конструкционного металла заданных концентраций ванадия и азота при удельных затратах **1021-1174 руб./т** (по ценам октября 2020 г.). По результатам опытно-промышленных испытаний предложенная технология микролегирования азотсодержащего рельсового и низколегированного конструкционного металла была внедрена в производство в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ-НТМК».

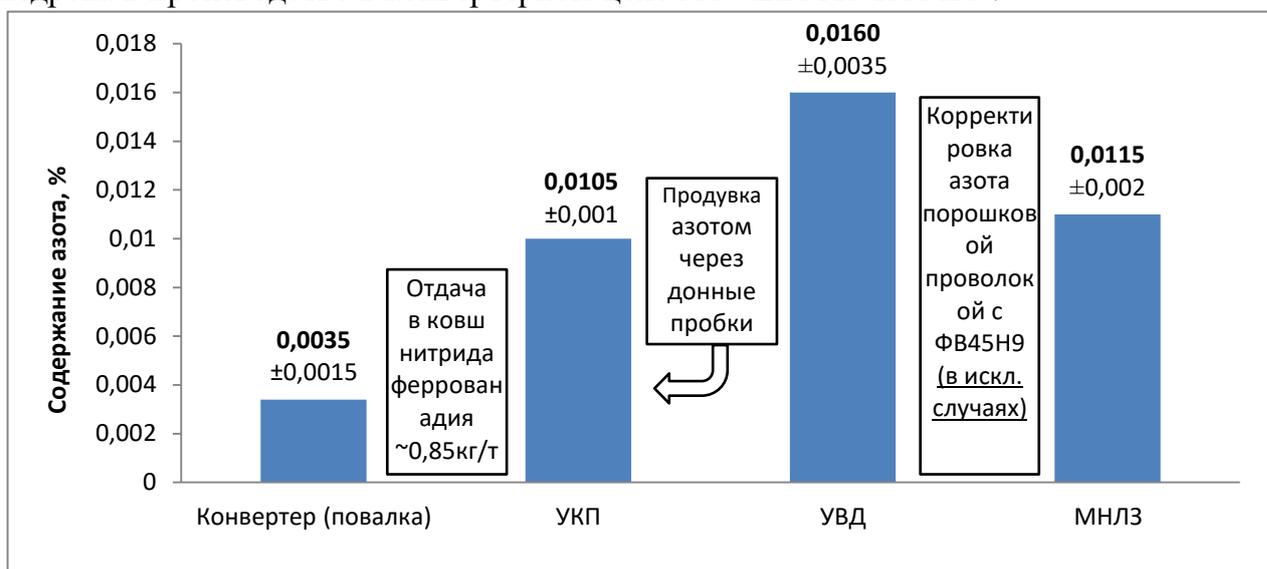


Рисунок 23 – Среднее содержание азота в пробах рельсового и конструкционного металла (К76ХФ, 16Г1АФ-1), выплавленного с использованием кускового нитрида феррованадия

В шестой главе представлены результаты разработки и совершенствования оксидоуглеродистых огнеупоров, модифицированных композиционными СВС-материалами на основе нитридов и боридов.

Снижение удельного расхода и затрат на огнеупоры остаётся актуальной задачей для современной металлургии. Одним из перспективных путей повышения стойкости и срока службы огнеупоров является применение в их производстве новых композиционных материалов, разработанных в настоящей работе при СВС-переработке мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов. В частности для оксидоуглеродистых изделий предложены новые антиоксиданты на основе нитридов и боридов (таблица 8) и проведены их испытания в составе периклазуглеродистых изделий.

Таблица 8 – Композиционные материалы–антиоксиданты углеродсодержащих огнеупоров

| Наименование материала | Химический и фазовый состав, % масс. | Дисперсный состав, мм | Шихтовые компоненты |
|--|---|-----------------------|---|
| Композиционный материал на основе диборида титана марки BortiX [®] MM | B (общий) 19,7; Ti (общий) 69,3; TiB ₂ 70; TiC 25; B ₂ O ₃ 0,6; TiO ₂ 1,1; Fe 1,1. | 0-0,10 | Шламы карбида бора; счистка с реторт титановой губки (Состав №1, таблица 3) |
| Композиционный материал марки НИТРО-БОРАЛ НБ-1 | B (общий) 14,5; Al (общий) 37,0; BN 23; Al ₂ O ₃ 62; AlN 4,5; Свободный B и Al – до 5,0 каждого; B ₂ O ₃ 0,4. | 0-0,08 | Алюминий вторичный Борный ангидрид порошкообразный (Состав №3, таблица 3) |
| Нитрид кремния марки НК-2 | Si ₃ N ₄ 82; Si _{св.} 14; Fe 1,2; Al 1,2. | 0-0,10 | Циклонная пыль кремния технического |

Одним из важных служебных свойств материалов-антиоксидантов является температура, при которой они начинают активно окисляться при нагреве в окислительной среде. Начало окисления («работы») антиоксиданта должно наступать при меньшей температуре, чем начнёт окисляться графит и другие углеродсодержащие вещества, содержащиеся в огнеупоре. В результате проведённых исследований установили, что графит марок ГО-1, ГЛ-1 и ГТ-1 начинает интенсивно вступать в реакцию с кислородом воздуха уже при температуре 550-570 °С, в то время как порошок алюминия марки АПВ-П (традиционный антиоксидант) начинает окисляться на воздухе при значительно более высокой температуре ~800 °С. В тоже время композиционные антиоксиданты обладают довольно низкими температурами начала окисления: BortiX[®] ММ – 410 °С, Нитро-борал (НБ-1) – 495 °С, нитрид кремния (НК-2) – 600 °С, что косвенно может говорить об их лучших антиокислительных свойствах. Далее провели лабораторные экспериментальные исследования новых антиоксидантов в составе огнеупоров периклазуглеродистого (ПУ) состава марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор», используемых в рабочей футеровке шлакового пояса сталеразливочных ковшей. Композиционные антиоксиданты вводили в шихту изделий «ПУПК Ш» взамен или в соотношении 50/50 с серийным алюминиевым антиоксидантом. Изготовление лабораторных образцов для испытаний проводили в следующем порядке. Исходные компоненты смешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия «Айрих R02», полученную массу вылёживали 2-3 часа для полного растворения фенольного связующего в этиленгликоле, затем проводили формование на двухстороннем прессе ИП-1000М в цилиндрические образцы Ø50×40 мм при усилении 150 МПа. Термообработку изделий проводили в лабораторной муфельной печи с воздушной средой при температуре 220 °С (нагрев до заданной температуры в течение 1ч. с последующей выдержкой в течение 2 ч). Для коксующегося обжига образцы предварительно помещали в мулитовый контейнер с коксовой засыпкой, а обжиг проводили в муфельной печи при температуре 1000 °С с выдержкой в течение 3 ч. В результате проведённых испытаний установили, что образцы изделий, содержащие композиционные антиоксиданты имеют лучшие показатели кажущей плотности, открытой пористости и механической прочности после коксующегося обжига в сравнении с контрольными образцами (№ К-1), содержащими серийный алюминиевый антиоксидант в количестве 3 % (таблица 9).

Таблица 9 – Влияние антиоксидантов на физико-механические свойства ПУ-изделий марки «ПУПК Ш»

| № состава | Наименование и доля добавки в составе, % масс. | | | | Открытая пористость, % | | Предел прочности при сжатии, Н/мм ² | | Кажущая плотность, г/см ³ | |
|-----------|--|------------|-----------------|---------------------|------------------------|--------------------|--|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | Al (АПВ-П) | BortiX ММ | НИТРОБОРАЛ НБ-1 | Нитрид кремния НК-2 | До кокс. обжига | После кокс. обжига | До кокс. обжига | После кокс. обжига | До кокс. обжига | После кокс. обжига |
| К-1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 4,3 | 13,4 | 39,0 | 26,8 | 2,89 | 2,82 |
| 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 3,0 | 12,5 | 44,8 | 33,6 | 2,96 | 2,90 |
| 2 | 1,5 | 1,5 | 0 | 0 | 3,8 | 12,6 | 41,6 | 31,7 | 2,92 | 2,90 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 7,8 | 10,6 | 37,7 | 38,9 | 2,91 | 2,88 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 6,3 | 9,3 | 38,6 | 32,0 | 2,92 | 2,86 |
| 5 | 1,5 | 0 | 1,0 | 0 | 6,0 | 11,5 | 33,6 | 28,7 | 2,94 | 2,89 |
| 6 | 0 | 0 | 2,3 | 0 | 4,4 | 11,8 | 40,0 | 30,5 | 2,95 | 2,88 |

Также провели экспериментальные оценки окисляемости образцов (путём обжига в воздушной среде) и их шлакоустойчивости статическим тигельным методом (таблица 10). Окисляемость (потерю углерода) рассчитывали по убыли веса образцов после обжига. Измерение доли обезуглероженной зоны (слоя) образцов проводили по стандартной методике: после обжига их распиливали вдоль по оси цилиндра и с помощью штангенциркуля измеряли площадь распила (S_1) и площадь науглероженной зоны (S_2). Долю обезуглероженного слоя вычисляли по формуле:

$$D_o = (S_1 - S_2) * 100 / S_1 \quad (13)$$

Таблица 10 – Влияние композиционных антиоксидантов на окисляемость, долю обезуглероженного слоя и шлакоустойчивость ПУ-изделий марки «ПУПК Ш»

| № состава | Массовая доля добавки в составе изделия, % | | | | Окисляемость, % | | Доля обезуглероженного слоя D_o , % 1000 °С, 1 ч + 1200 °С, 5 ч | Степень шлакоразъедания $C_{ш}$, % 1450 °С, 2 ч |
|------------|--|-----------|------------------|---------------------|-----------------|--------------|---|---|
| | Al (АПВ -П) | VortiX MM | НИТРО-БОРАЛ НБ-1 | Нитрид кремния НК-2 | 1000 °С, 1 ч | 1200 °С, 5 ч | | |
| К-1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5,5 | 10,4 | 80,0 | 24,5 |
| 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2,2 | 9,5 | 58,5 | 14,0 |
| 2 | 1,5 | 1,5 | 0 | 0 | 2,2 | 9,7 | 58,5 | 10,5 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3,5 | 10,1 | 68,1 | 19,5 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3,9 | 10,5 | 71,2 | 16,0 |
| 5 | 1,5 | 0 | 1,0 | 0 | 6,2 | 12,5 | 71,8 | 26,5 |
| 6 | 0 | 0 | 2,3 | 0 | 5,3 | 11,7 | 69,3 | 18,5 |

Лучший комплекс свойств продемонстрировали образцы изделий состава №1, содержащие 3 % антиоксиданта на основе диборида титана марки VortiX MM. В сравнении с серийными изделиями (К-1) достигнуты следующие результаты: снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450 °С в воздушной среде с 24,5 до 14,0 %; снижение доли обезуглероженного слоя образцов с 80,0 до 58,5 % и окисляемости образцов с 10,4 до 9,5 % после обжига в воздушной среде при 1200 °С; увеличение кажущей плотности образцов с 2,82 до 2,90 г/см³ и увеличение механической прочности образцов с 26,8 до 33,6 Н/мм² после коксующегося обжига при 1000 °С. В результате проведённых лабораторных испытаний рекомендуется провести опытно-промышленные испытания изделий периклазуглеродистого состава, содержащих разработанные композиционные антиоксиданты в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей и сталеплавильных агрегатов – кислородного конвертера и дуговой сталеплавильной печи.

В доменном производстве значительная доля затрат приходится на лёточные и желобные огнеупорные массы. Высокопроизводительная работа доменной печи невозможна без использования качественных огнеупорных масс, применяемых для закрытия лётки после выпуска плавки из доменной печи и футеровки желобов литейного двора. Исследования, направленные на разработку и совершенствование материалов для лётки и желобов с целью снижения удельных затрат на выплавку чугуна в доменных печах и повышения их качества актуальны и востребованы.

Для повышения служебных характеристик лёточных и желобных масс (ЛМ) отечественного производства были проведены исследования по модифицированию их состава композиционным нитридом кремния на ферросилицидной связке,

синтезированный в настоящей работе путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния. Выбор данного материала объясняется тем, что нитрид кремния имеет отличную стойкость по отношению к чугуну и шлаку, а силициды железа улучшают спекаемость таких огнеупоров. В результате проведённого литературного обзора также был установлен положительный зарубежный опыт применения нитрида ферросилиция в составе лёточных масс для доменных печей среднего и большого объёма.

Для нитридного модифицирования использовали традиционную высокоглиноземистую леточную массу марки ВГМЭ-308 производства ОАО «Динур» (таблица 11). Основными её компонентами являются электрокорунд, глина огнеупорная, шамот, карбид кремния, дроблённый кокс и связующее на каменноугольной основе.

Таблица 11 – Физико-химические показатели лёточной массы марки ВГМЭ-308

| Наименование показателя | | Норма по ТТ 202-150-2013 |
|---|---------------------------------------|-----------------------------|
| Массовая доля, %: | | |
| - Al ₂ O ₃ , не менее | | 45 |
| - С, не менее | | 17 |
| - SiC, не менее | | 11 |
| Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее | после термообработки при 800 °С | 5 |
| Открытая пористость, %, не более | | 35 |
| Кажущаяся плотность массы, г/см ³ , не менее | | 1,9 |
| Содержание летучих веществ, %, не более | | 10 |
| Зерновой состав, мм | | 0-3 |
| Время выдержки пушки у футляра, мин, не менее | | 8-10 |

С целью улучшения служебных свойств данной лёточной массы в её обычный состав дополнительно ввели нитрид кремния на ферросилицидной связке марки Refrasin, содержащий, % масс.: 27,0 N; 50,0 Si; 12,0 Fe; 5,5 С. Лабораторные испытания образцов с добавкой 5 и 7 % Refrasin (сверх 100 %) показали, что опытные массы обладают повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с лёточной массой обычного состава и имеют следующие показатели (после термообработки образцов ЛМ при 800 °С в восстановительной среде):

- предел прочности при сжатии 12,9 и 13,5 против 8,9 Н/мм²;
- открытая пористость 30,1 и 30,8 против 32,5 %;
- кажущаяся плотность 1,51 и 1,50 против 1,49 г/см³ у ЛМ обычного состава.

На основании положительных лабораторных испытаний лёточная масса марки ВГМЭ-308М с добавкой 5 % Refrasin в течение 60 суток была испытана в доменном цехе ПАО «ММК» на печах № 9 и № 10 (объемом 2000 м³ каждая). Результаты испытаний в сравнении с традиционными лёточными массами приведены в таблице 12. Опытная леточная масса обеспечивала надежное закрытие чугунных леток, спокойный режим и стабильные параметры выпусков. Разгара летки по длине и диаметру канала во время выпуска был незначительным, скорость выпуска чугуна находилась в пределах 5,5-5,8 т/мин. Отмечен прирост продолжительности выпуска в среднем на 16 мин по сравнению с массой обычного состава и на 8 мин по сравнению с импортной массой китайского производства.

Таблица 12 – Результаты испытаний лёточной массы ВГМЭ-308М в сравнении с серийными массами на доменных печах № 9 и №10 ПАО «ММК» в I кв. 2021 г.

| Тип массы | Средний удельный расход, кг/т | Расход буров на выпуск, шт | Длительность выпуска (средняя) | Диаметр буров, мм | Стоимость лёточной массы, руб./кг без НДС, на 01.10.2020 |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------|--|
| Традиционная ВГМЭ-308 | 0,51 | 1,2 | 55 мин | 50-70 | 41,5 |
| ВГМЭ-308М с 5%Refrasin | 0,37 | 1,6 | 1ч 11мин | 50-70 | 51,0 |
| Импортная (Китай) | 0,45 | 1,5 | 1ч 3 мин | 50-70 | 50,8 |

Существенный эффект достигнут в снижении удельного расхода опытной лёточной массы – на 38 % в сравнении с традиционной массой и на 22 % в сравнении с ЛМ китайского производства. Несмотря на более высокую стоимость опытной лёточной массы (таблица 12) был получен положительный экономический эффект от её применения: затраты на лёточную массу снизились с **21,2 до 18,9 руб./т** в сравнении с традиционной массой и с **22,9 до 18,9 руб./т** в сравнении с импортной. По результатам промышленных испытаний лёточная масса марки ВГМЭ-308М с упрочняющей нитридокремниевой добавкой Refrasin была рекомендована к серийному применению в доменном цехе ПАО «ММК».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена важная научно-техническая задача создания энергосберегающей и экологически чистой СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов, образующихся в больших количествах на отечественных ферросплавных заводах. На базе разработанной технологии в условиях НТПФ «Эталон» создана линия мощностью 3600 т/год по выпуску азотированных ферросплавов и композиционных материалов на основе нитридов, боридов и других тугоплавких соединений.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур СВС-процессов нитридообразования циклонных пылей и отсевов ферросплавов, образующихся на отечественных ферросплавных заводах (ферросилиция, ферросиликомарганца, ферросиликохрома, низко и высокоуглеродистого феррохрома и феррованадия). Высокие значения адиабатических температур таких СВС процессов – 1458-4139 °С (без учёта диссоциации продуктов) свидетельствуют о возможности утилизации вышеуказанных материалов (за исключением высокоуглеродистого феррохрома) путём азотирования в режиме фильтрационного горения. Также показана возможность переработки в режиме безгазового горения других некондиционных материалов, таких как шламы карбида бора и счистка с реторт титановой губки в композиционные борсодержащие антиоксиданты для углеродсодержащих огнеупоров. В результате проведённого термодинамического анализа систем: $T_{i_{губ.}}-V_4C_{ш}$; $Al_{вт.}-V_4C_{ш}$; $T_{i_{губ.}}-V_2O_3$; $Al_{вт.}-V_2O_3$; $Al_{вт.}-V_2O_3-N_2$ получены высокие значения адиабатических температуры СВ-синтеза (1977-3197 °С), что говорит о возможности реализации в них СВ-синтеза.

2. В результате лабораторных и промышленных экспериментов в СВС-реакторах объёмом 0,03-0,15 м³ показана возможность получения азотированных сплавов: ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома, ферросилиция, ферросиликомарганца и феррованадия при переработке в режиме фильтрационного горения циклонных пылей и порошков указанных ферросплавов. Определены требования к исходным материалам и основные закономерности их нитридообразования. Также установлена возможность СВ-синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида; определены условия для осуществления СВ-синтеза в системах $Ti_{губ}-B_4C_{ш}$, $Ti_{губ}-B_2O_3$ и $Al_{вт}-B_2O_3(-N_2)$ и выявлены основные параметры их горения.

3. Разработан новый опытно-промышленный проточный СВС-реактор объёмом 0,05 м³, обладающий возможностью проведения процесса синтеза в спутном потоке или противотоке реагирующего или инертного газа. Организация режима спутного продува порошковой шихты позволяет достигать сверхадиабатический разогрев и синтезировать продукты с низкой энтальпией образования, которые невозможно получить в обычном СВС-реакторе без использования внешних источников энергии. Впервые установлена возможность азотирования в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома с размером частиц до 400 мкм, без использования внешних источников теплоты, с получением спёков нитрида феррохрома массой до 120 кг. Определены закономерности горения таких порошков и установлены зависимости содержания азота в продукте от расхода реагирующего газа и давления в проточном реакторе.

4. Разработана и внедрена комбинированная технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой и конструкционной сталей в конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК». Новая технология основана на использовании при выплавке стали СВС-нитрида феррованадия, полученного из отсевов феррованадия, в сочетании с продувкой расплава азотом через донные пробки стальной ковша в процессе ковшевой обработки. В соответствии с разработанным регламентом микролегирование нитридом феррованадия осуществляется путём отдачи кускового сплава при выпуске плавки из конвертера или путём ввода порошковой проволоки после вакуумной обработки металла. В процессе ковшевой обработки металла производятся усреднительные продувки расплава азотом через пористые донные пробки стальной ковша вместо аргона. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе азотсодержащих сталей К76ХФ и 16Г1АФ-1 заданных концентраций ванадия и азота при отсутствии некондиции и брака (Акт прилагается).

5. Разработана новая СВС-технология утилизации мелкодисперсных ферросплавов, отличающаяся минимальным потреблением электроэнергии (<600 кВт·ч/т), экологической безопасностью, ввиду отсутствия твердых отходов и выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, а также отсутствием потерь утилизируемых материалов в процессе переработки. На базе разработанной технологии в НТПФ «Эталон» освоен выпуск азотированных ферросплавов и композиционных материалов на основе нитридов и боридов для огнеупорного и сталеплавильного и производств.

6. Разработаны композиционные бор и азотсодержащие антиоксиданты на основе диборида титана ($BorTiX$ ММ), нитрида бора (НИТРО-БОРАЛ НБ-1) и нитрида кремния (НК-2), синтезированные в результате СВС-переработки некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонной пыли технического кремния, счистки с реторт

титановой губки, а также порошкообразного борного ангидрида и вторичного алюминия. Новые антиоксиданты испытаны в составе ковшевых периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». Лучшие результаты по шлакоустойчивости, окисляемости и физико-механическим свойствам показаны образцами, содержащими композиционный материал на основе диборида титана марки BorTiX MM. В результате проведённых лабораторных исследований рекомендовано проведение опытно-промышленных испытаний периклазуглеродистых изделий, содержащих композиционные СВС-антиоксиданты, в составе футеровки сталеразливочных ковшей и сталеплавильных агрегатов.

7. Разработаны новые лётчные и желобные массы для доменного производства путём модифицирования традиционных огнеупоров композиционными материалами на основе нитрида кремния, синтезированными в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния. Проведённые лабораторные испытания показали, что модифицированные лётчные и желобные массы обладают повышенными прочностными свойствами после термообработки в восстановительной среде и меньшей открытой пористостью. В условиях ООО «Динур» освоено производство лёточной массы марки ВГМЭ-308М, модифицированной композиционным нитридом кремния на ферросилицидной связке марки Refrasin. Новая лёточная масса успешно прошла опытно-промышленные испытания и внедрена в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г., на всех доменных печах (Акт прилагается).

8. На основании проведённых исследований и разработанных научно-технических решений создана и внедрена энергосберегающая и экологически чистая СВС-технология производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов. Выпускаемые в условиях НТПФ «Эталон» композиционные материалы используются для обеспечения потребностей отечественных производителей огнеупоров, предприятий черной и цветной металлургии, производителей шлифовального и режущего инструмента. Созданное производство вносит значительный вклад в технологическую независимость страны, что отмечено на государственном уровне премией Правительства РФ в области науки и техники за 2019 год.

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Манашев, И.Р.** Изучение возможности переработки отсевов феррованадия в режиме горения / И.Р. Манашев // Металлы. – 2023. – №3. – С. 28-35.
2. **Манашев, И.Р.** Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова // Чёрные металлы. – 2023. – №4. – С. 22-28.
3. **Манашев, И.Р.** СВ-синтез композиционных борсодержащих антиоксидантов / И.Р. Манашев // Новые огнеупоры. – 2023. – №5. – С. 18-19.
4. **Манашев, И.Р.** Возможности повышения стойкости футеровок металлургических агрегатов путём применения в производстве огнеупоров новых композиционных СВС-материалов / И.Р. Манашев // Теория и технология металлургического производства. – 2022. – №2(41). – С. 4-11.
5. **Манашев, И.Р.** СВС упрочняющих нитридкремниевых добавок для лётчных

масс при утилизации циклонной пыли ферросилиция / И.Р. Манашев, Э.М. Манашева, И.В. Макарова // Новые огнеупоры. – 2022. – №12. – С. 11-12.

6. Manasheva E.M. Development and application of SHS Ferrosilicon nitride to increase the resistance of taphole clays for blast furnaces / E.M. Manasheva, **I.R. Manashev**, M.Kh. Ziathdinov and I.V. Makarova // Refractories and Industrial Ceramics. – Vol. 62. – No. 6, March. – 2022. – P. 692-698 (*входит в Scopus*).

7. **Манашев, И.Р.** Опыт производства и применения композиционных антиоксидантов на основе нитридов по СВС-методу в углеродсодержащих огнеупорах / И.Р. Манашев, Э.М. Манашева // Новые огнеупоры. – №5. – 2021. – С. 26-27.

8. **Манашев, И.Р.** Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – № 63(8). – С. 591-599. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-591-599>.

9. Ziatdinov, M.Kh. SHS processing of cyclone ferrosilicium dust / M.Kh. Ziatdinov, I.M. Shatokhin, **I.R. Manashev** // CIS Iron and Steel Review. – 2020. – 20. – P. 12–16 (*входит в Scopus*).

10. Shatokhin, I.M. Self-propogating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys / I.M. Shatokhin, M.Kh. Ziatdinov, **I.R. Manashev**, O.P. Shiryayev, A.D. Kartunov // CIS Iron and Steel Review. – Vol. 18 (2019). – P. 52–57. DOI: 10.17580/cisistr.2019.02.11 (*входит в Scopus*).

11. **Манашев, И.Р.** Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / **И.Р. Манашев**, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов // Теория и технология металлургического производства. – 2019. – №4(31). – С. 4-11.

12. Шатохин, И.М. Роль нитрида ферросилиция в повышении стойкости леточных масс / И.М. Шатохин, Э.М. Манашева, М.Х. Зиатдинов, **И.Р. Манашев** // Новые огнеупоры. – № 4. – 2018. – С. 59.

13. Шатохин, И.М. Легирование стали Гадфильда азотом с целью повышения срока службы высоконагруженных деталей горнодобывающего и дробильного оборудования / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, **И.Р. Манашев**, В.А. Бигеев, Н.А. Феоктистов // Литейщик России. – 2017. – №6. – С. 33-36.

14. Shatokhin, I.M. New Method for Processing Metallurgical Wastes / I.M. Shatokhin, A.L. Kuz'min, L.A. Smirnov, V.A. Bigeev, **I.R. Manashev** // Metallurgist. – 61. – 2017. – P. 523–528. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0527-4> (*входит в Scopus*).

15. Shatokhin, I.M. Production of Ferrosilicotitanium for Smelting Pipe Steels / I.M. Shatokhin, K.R. Shaimardanov, V.A. Bigeev, E.A. Shchegoleva, **I.R. Manashev** // Metallurgist. – 2016. – 60(5-6). – P. 524–529 (*входит в Scopus*).

16. Шатохин, И.М. СВС-технология производства новых материалов для доменного и сталеплавильного производств / И.М. Шатохин, А.Е. Букреев, **И.Р. Манашев** // Новые огнеупоры. – 2012. – №3. – С. 46.

Публикации в прочих научных изданиях:

17. **Манашев, И.Р.** СВ-синтез азотированного феррохрома при переработке отсеков низкоуглеродистого феррохрома / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, Э.М. Манашева // Сборник трудов XVII Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Магнитогорск, 2023. – С. 241-249.

18. **Манашев, И.Р.** Применение в сегментах для алмазного инструмента композитной связки на нитридкремниевой матрице вместо карбидвольфрамовой / И.Р. Манашев, А.В. Беляков, С.И. Церман // Конструкции из композиционных материалов. – 2022. – № 1 (165). – С. 35-44.
19. **Манашев, И.Р.** Утилизация дисперсных ферросплавов СВС-методом / И.Р. Манашев // Сборник трудов международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов имени академика А.М. Самарина». – Выкса. – 2022. – С. 364-369.
20. Зиатдинов, М.Х. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррованадия для выплавки высокопрочных сталей / М.Х. Зиатдинов, И.М. Шатохин, **И.Р. Манашев** // Новые технологии и материалы в металлургии: Сб. научных трудов, Екатеринбург: МИЦ, 2021. – С. 141-149.
21. **Манашев, И.Р.** Опыт производства и применения композиционного нитрида ферросилиция / И.Р. Манашев // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Екатеринбург, 2021. – С. 374-381.
22. Шатохин, И.М. Научные основы и технология производства азотированных ферросплавов на базе металлургического СВС-процесса / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, **И.Р. Манашев** и Л.А. Смирнов // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых учёных «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы». – Екатеринбург: «ООО Издательство и типография «Альфа Принт»», 2018. – С. 248-258.
23. Дружков, В.Г. Результаты исследований влияния нитрида ферросилиция на свойства лёточных масс / В.Г. Дружков, Э.М. Манашева, **И.Р. Манашев** // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Тезисы докладов 77-й международной научно-технической конференции, 2019. – С. 376-380.
24. Шатохин, И.М. Легирование стали Гадфильда азотом с целью повышения срока службы высоконагруженных деталей горнодобывающего и дробильного оборудования / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, **И.Р. Манашев**, В.А. Бигеев, Н.А. Феоктистов // Труды XIII съезда литейщиков России. – Челябинск: Издательский центр ЮУРГУ. – 2017. – С. 62-67.
25. Шатохин, И.М. Технология комплексной переработки отходов металлургического производства путём жидкофазного восстановления / И.М. Шатохин, А.Л. Кузьмин, Л.А. Смирнов, В.А. Бигеев, **И.Р. Манашев** // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов. Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых, V Форума. – Екатеринбург, 2017. – С. 219-222.
26. Шатохин, И.М. Опыт разработки, производства и применения низкоуглеродистого высокоазотистого феррохрома СВС-методом / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, В.А. Бигеев, **И.Р. Манашев** // Труды XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, Электросталь, 2016. – С. 338-343.
27. Щеголева, Е.А. Получение азотированных лигатур на основе марганца для производства низколегированных сталей / Е.А. Щеголева, И.М. Шатохин, В.А. Бигеев, Е.А. Щеголева, **И.Р. Манашев**, А.Е. Букреев // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2015. – № 2. – С. 5-8.

28. Шатохин, И.М. СВ-синтез силикотитановых сплавов для легирования титансодержащих сталей / Шатохин И.М., Бигеев В.А., **Манашев И.Р.**, Шаймарданов К.Р. // Теория и технология металлургического производства. – 2014. – № 1 (14) . – С. 41-43.
29. Бигеев, В.А. Перспективы производства лигатур на основе марганца и его сплавов для легирования стали азотом / В.А. Бигеев, Е.А. Щеголева, **И.Р. Манашев**, А.Е. Букреев // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1(13). – С. 34-36.
30. Shaymardanov, K.R. Self-propagating high-temperature synthesis of Ferro silico titanium / K.R. Shaymardanov, I.M. Shatokhin, **I.R. Manashev** // Proceedings of INFACON XIII - 13th International Ferrous Alloys Congress: Efficient Technologies in Ferrous Alloy Industry, 2013, pp. 781–786. (*входит в Scopus*).
31. Shatokhin, I.M. Investigation of combustion in titanium-ferrosilicon system / I.M. Shatokhin, V.A. Bigeev, K.R. Shaymardanov, **I.R. Manashev** // Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. – 2013. – №5. – С. 55-58.
32. Букреев, А.Е. Достижения инновационного предприятия ООО НТПФ «Эталон» за четверть века / А.Е. Букреев, И.Р. Манашев, К.Р. Шаймарданов, Е.А. Щеголева, Е.П. Хренова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 112-115.
33. Шатохин, И.М. Исследование процесса получения активного оксида магния высокой чистоты для металлургического производства / И.М. Шатохин, Е.А. Щеголева, **И.Р. Манашев**, С.П. Ключковский, А.Н. Смирнов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 141-144.

Монография:

34. Шатохин, И.М. Применение СВС-технологий в металлургии: монография / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, В.А. Бигеев, **И.Р. Манашев** и А.Е. Букреев // Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012. – 91с.

Патенты:

35. Патент № 2 778 748 Российская Федерация, МПК С04В 35/5835, 35/103, 35/65 Способ получения огнеупорной смеси, содержащей нитрид бора: заявлен 19.08.2021 / **Манашев И.Р.**, Зиатдинов М.Х., Шаймарданов К.Р.
36. Патент № 2 731 749 Российская Федерация, МПК С04В 35/66, 35/103, 35/528 Набивная желобная масса: заявлен 27.01.2020г. / **Манашев И.Р.**, Зиатдинов М.Х., Манашева Э.М., Шатохин И.М., Гаврилова Т.О.
37. Патент № 2 583 980 Российская Федерация, МПК С22С 35/00 Способ получения азотсодержащей лигатуры: заявлен 27.01.2015г. / Шатохин И.М., Щеголева Е.А., Зиатдинов М.Х., **Манашев И.Р.**, Букреев А.Е.
38. Патент № 2 567 928 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Модифицирующая смесь для внепечной обработки стали: заявлен 22.08.2014 / Филиппенков А.А., Попов С.И., Шатохин И.М., **Манашев И.Р.**, Шаньгин Ю.П. и др.
39. Патент № 2 482 210 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Сплав для легирования стали титаном: заявлен 27.03.2012 / Шатохин И.М., Шаймарданов К.Р., Бигеев В.А., **Манашев И.Р.**
40. Патент № 2 497 970 Российская Федерация, МПК С22С 35/00 Способ получения титансодержащего сплава для легирования стали: заявлен 03.05.2012 / Шатохин И.М., Шаймарданов К.Р., Зиатдинов М.Х., **Манашев И.Р.**

41. Патент № 2 375 486 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Лигатура для микролегирования стали бором: заявлен 02.12.2008 / Шатохин И.М., **Манашев И.Р.**, Зиатдинов М.Х.

42. Патент № 2 365 467 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, С22С 35/00, 1/05 Способ получения борсодержащего сплава для легирования стали: заявлен 09.07.2007 / Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., Бигеев В.А., **Манашев И.Р.**, Букреев А.Е. и др.

Заявка на изобретение № 2022 126 156 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, 9/16, С22С 29/16 Способ получения композиционного сплава на основе нитридов хрома: заявлена 07.10.2022г. / **Манашев И.Р.**, Зиатдинов М.Х.

Печать копировально-множительного центра
ООО «НТПФ «Эталон» г. Магнитогорск, Западное шоссе, 15
Тираж 100 экземпляров.