

Виявлення особливостей структурно-фазових перетворень при переробці відходів металургії легованих тугоплавкими елементами

**В. О. Волох, Є. Д. Кім, Т. Г. Фесенко, А. С. Петрищев, С. Р. Артем'єв,
Б. М. Цимбал, Л. Л. Макаренко, А. М. Гедзик, В. М. Слабко,
В. С. Хмельовський**

Досліджено фазовий склад та мікроструктуру легуючого сплаву, що одержаний за допомогою відновлювальної плавки техногенних відходів. Це необхідно для визначення технологічних характеристик, що забезпечують підвищення ступеня вилучення легуючих елементів під час переробки техногенної сировини та при подальшому використанні легуючого матеріалу. Визначено, що при атомному співвідношенні Si:C в шихті 0,05–0,19 (атомне співвідношення O:C=1,25) в сплаві присутні твердий розчин вуглецю та легуючих елементів в γ -Fe, Fe_3Si та Fe_5Si_3 . При атомному співвідношенні Si:C на рівні 0,05 в сплаві переважав твердий розчин вуглецю та легуючих елементів в γ -Fe при слабкому прояві Fe_3Si . При підвищенні значення атомного співвідношення Si:C до 0,09 разом із Fe_3Si було виявлено Fe_5Si_3 . Поетапне підвищення атомного співвідношення Si:C до 0,09, 0,12 та 0,19 обумовило посилення прояву Fe_3Si та Fe_5Si_3 . Мікроструктура сплаву на всьому дослідженому діапазоні значень співвідношення Si:C в шихті характеризувалася наявністю декількох фаз різного вмісту легуючих елементів. Вміст елементів у досліджених ділянках (% ат.): Ni – 1,65–52,10, Cr – 2,80–53,92, Mo – 0,19–13,48, W – 0,40–12,21, Nb – 13,85–33,85, Ti – 2,40–6,63. Збільшення атомного співвідношення Si:C в шихті з 0,05 до 0,19 обумовило зростання концентрації кремнію в досліджених ділянках мікроструктури (% ат.) з 0,28 до 6,31. Вміст вуглецю, згідно аналізу ділянок зразків, характеризувався показниками (% ат.) від 2,07 до 14,23. Деякі з досліджених часток з підвищеним вмістом W, Mo, Nb з високою імовірністю відповідали комплексним карбідним з'єднанням. Виходячи із проведених досліджень можна зазначити, що найбільш вигідним атомним співвідношенням Si:C в шихті є 0,12 (при атомному співвідношенні O:C=1,25). При цьому отриманий продукт мав відносно низький вміст кремнію та вуглецю, але достатній для забезпечення необхідної відновної та розкиснюючої здатності сплаву.

Ключові слова: оксидні техногенні відходи, окалина легованих сталей, відновна плавка, рентгенофазові дослідження.

1. Вступ

Великі обсяги промислових відходів та вторинної сировини, легованих тугоплавкими елементами, на практиці не знаходять досить ефективного застосування. Відходи легованих жароміцних, жаростійких та корозійностійких марок сталей та сплавів містять коштовні елементи: Mo, W, Ni, Cr, Nb, Ti. В агропромисловому комплексі до числа відходів належать частини залишків від ножів

кормоприготувальних машин. Суттєву частку складають оксидні та дрібнодисперсні відходи – шліфувальний пил, окалина. Ефективна переробка таких відходів ускладнена. Це викликає проблеми у забезпеченні технологічності виробництва і прийнятної собівартості продукції. В зазначених відходах основні легуючі елементи присутні у вигляді комплексних оксидних з'єднань. Тобто розробка технологічних параметрів перероблення легованих оксидних відходів створює необхідність враховувати особливості складної взаємодії елементів.

За даними роботи [1], на виробництво 1 т сталевого прокату припадає 0,043 т окалини і шламу. Втрати металу при обробці в машинах вогневої зачистки складають 5–15 %. Розмір частинок при обробці нержавіючих корозійностійких сталей з вмістом нікелю 19 % мас. дорівнює 240–450 мкм. За даними роботи [2], з окалиною при виробництві дрібносортих товарних заготовок високолегованих сталей, в кращому випадку, втрачається 12 % від обсягів виробленої продукції. За даними роботи [1], кількість утворення окалини на металургійних підприємствах Уральського федерального округу (Росія) становить, тис. т.: Магнітогорський металургійний комбінат – 404,4; Челябінський металургійний комбінат – 244,9; Заволзький моторний завод – 27,2; Челябінський трубопрокатний завод – 1,0; ВАТ "Уральська кузня" – 2,1.

Леговану окалину використовують у шихті електропечей [1]. Труднощі полягають в тому, що для підвищення ступеня засвоєння легуючих елементів розплавом сталі потрібна попередня обробка окалини та інших дрібнодисперсних відходів. При цьому існують додаткові труднощі переробки масляної (забрудненої) окалини [3]. Тобто перед добавкою в шихту потрібно очищення від шкідливих домішок. За даними роботи [2], при введенні в рідку ванну дрібнодисперсних відходів високолегованих сталей без попередньої підготовки вигартує до 40 %.

Виходячи з цього актуальним є зменшення втрат легуючих елементів та розвиток ресурсозбереження у металургійному виробництві при переробці легованих техногенних відходів. На шляху вирішення цієї проблеми необхідне розширення уявлень щодо структурно-фазових перетворень під час переробки оксидних відходів шляхом відновної плавки.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

За даними роботи [4], після вуглецевотермії залізної окалини разом із фазою заліза в продуктах відновлення було виявлено Fe_3C та вуглець. Схожі результати із проявом карбиду заліза було виявлено в роботі [5] при відновленні вуглецем оксидних відходів хром-нікельвмісної сталі. В роботі [6] у продуктах відновної плавки хром-нікельвмісних легованих відходів за участю вуглецю та кремнію виявили присутність Fe_3Si разом із твердим розчином вуглецю та легуючих елементів в гратці $\gamma-Fe$. З недоліків можна відзначити недостатність досліджень щодо фізико-хімічних властивостей продуктів відновлення за участю тугоплавких елементів W та Nb. Невирішені частини проблеми полягають у визначенні найбільш вигідних умов відновлення легованої техногенної сировини в системі Fe–Ni–Cr–Mo–W–Nb–O–C–Si.

Відновлення оксидів $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ при різних атомних співвідношеннях $\text{C}:\text{Fe}$ та температурах від 1373 К до 1523 К було досліджено в роботі [7]. Визначено, що з підвищенням атомного співвідношення $\text{C}:\text{Fe}$ з 0,8 до 1,4 ступінь вилучення (%) хрому збільшився від 9,6 до 74,3 відповідно. Підвищення температури до 1523 К призводило до збільшення утворення карбідів. Згідно результатам роботи [8] деякий залишок вуглецю неминуче присутній в продуктах вуглецевотермічного відновлення. В даному випадку залишковий вуглець може бути присутній у вигляді карбідних сполук. При атомних співвідношеннях $\text{C}:\text{Fe}$ нижче за 0,8 спостерігалось значне зменшення ступеня вилучення хрому та зниження карбідоутворення. Утворені карбіди хрому розчинялися у фазі заліза [7]. В роботі [9] виконане дослідження відновних реакцій за участю оксидів та вуглецю в системі $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{O}$ при температурах до 1373 К. З підвищенням температури обробки продукти відновлення проявлялися в наступній послідовності: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni} \rightarrow \text{FeO} + \text{Fe}_x\text{Ni}_y \rightarrow \text{Fe}_x\text{Ni}_y + \text{Fe}$ (Fe_nC_m). Тобто спостерігалася відносно більша схильність до відновлення оксиду нікелю ніж оксидів заліза. На окремих етапах простежувалося утворення металевих нікелю та заліза. Зазначено можливість присутності карбідів заліза та залізо-нікельвмісної фази Fe_xNi_y , що також можуть проявитися при відновленні оксидних легованих відходів. Недоліком є відсутність даних відновлення комплексних оксидних сполук, які можуть бути в складі техногенної сировини. Це може зумовити ймовірні відмінності в ході відновних реакцій. Невирішені частини проблеми полягають в розширенні уявлень про природу присутності елементів в продуктах відновлення з комплексним використанням рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і рентгенівського мікроаналізу.

У роботі [10] показано, що відновлення оксидів в системі $\text{Mo}-\text{O}-\text{C}$ відбувається з переходом триоксиду молібдену до діоксиду і молібдену вільного з утворенням карбідів. Процес відновлення в системі $\text{W}-\text{O}-\text{C}$, який був досліджений в роботі [11], також характеризувався утворенням проміжних продуктів $\text{WO}_{2,72}$ та WO_2 . Діоксид вольфраму в подальшому переходив у вольфрам металевий і карбідну складову. Схожі результати наведені також у роботі [12]. Недоліком є те, що форма присутності молібден- і вольфрамвмісних сполук в оксидних відходах високолегованих сталей може бути складніше і відрізнятися від окремо взятих чистих оксидів. Невирішені частини проблеми полягають у визначенні умов відновлення оксидної складнолегованої сировини з отриманням продуктів без сполук і фаз, схильних до сублимації. Це виключить необхідність створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню і втраті тугоплавких легуючих елементів з газовою фазою.

В роботі [13] наведено дослідження впливу співвідношення $\text{O}:\text{C}$ в шихті на властивості сплаву отриманого із суміші відходів жароміцних, жаростійких та корозійностійких сталей та сплавів. Зазначено, що найбільш прийнятним масовим співвідношенням $\text{O}:\text{C}$ в шихті є 1,67. Це забезпечило переважання у фазовому складі твердого розчину вуглецю та легуючих елементів в $\gamma\text{-Fe}$ з відносно слабким проявом залишкового вуглецю у вигляді Fe_3C . В роботі [14] було досліджено фазоутворення в системі $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Si}$. Визначено, що фази FeSi та Fe_3Si мають відносно високі значення розчинності для Ni , на відміну від фази FeSi_2 .

Утворення силіциду Fe_3Si було виявлено в системі Fe-Cr-C-Si в роботі [15] в нанесеному покритті із сплаву марки $45\text{Fe}39\text{Cr}6\text{C}10\text{Si}$. З результатів робіт [14, 15] випливає, що відновлення оксидних відходів легованих сталей та сплавів з використанням кремнію може супроводжуватися утворенням силіцидів заліза з розчиненими легуючими елементами. Недоліком є відсутність можливості простежити вплив на процес відновлення, карбідо- та силіцидоутворення Mo , W та інших тугоплавких елементів, які в комплексі присутні в оксидних відходах складнолегованих сталей і сплавів. Невирішені частини проблеми полягають у визначенні фазового складу і мікроструктури продуктів відновлення складнолегованої тугоплавкими елементами техногенної сировини при зміні відношення кількості кремнію до вуглецю в шихті.

Слід зазначити дослідження відновлення вуглецем нелегованих техногенних відходів в роботі [4]. У продуктах відновлення при цьому були виявлені фаза заліза, карбід заліза та вуглець. Схожі результати було отримано в дослідженнях робіт [5, 6] при відновленні відходів легованих марок сталей вуглецем і кремнієм. У продуктах відновлення були виявлені як карбіди, так і силіциди заліза разом із твердим розчином вуглецю та легуючих елементів в ґратці $\gamma\text{-Fe}$. У дослідженнях системи Fe-Cr-Ni-O-C [7, 9] слід відзначити появу металевої фази, карбідів і інтерметалідів. Були виявлені фази Fe_xNi_y і $\text{Fe}(\text{Fe}_n\text{C}_m)$, а також карбіди хрому. Відновлення окремих оксидів в системах Mo-O-C [10] W-O-C [11, 12] визначають двостадійність процесу. Спостерігається пониження вищих оксидів до нижчих з подальшим утворенням металевої і карбідної складової. В дослідженнях системи Fe-Ni-Cr-O-C-Si [14, 15] слід відзначити утворення FeSi та Fe_3Si . Але при цьому невирішеним є визначення фазового складу і мікроструктури продуктів відновлення комплексно легованої тугоплавкими елементами техногенної сировини при зміні співвідношення кількості кремнію до вуглецю в шихті. Разом з цим, використання рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу розширило б уявлення про природу присутності елементів у відновленому матеріалі.

Доцільним є дослідження особливостей структурно-фазового складу легуючого сплаву отриманого відновною плавкою на основі суміші легованих техногенних відходів при зміні співвідношення кремнію до вуглецю в шихті. Також є необхідність визначення умов відновлення комплексно легованої техногенної сировини з отриманням продуктів без сполук і фаз, схильних до сублімації. Це може забезпечити зменшення втрат Cr , Ni , Nb , Mo , W сублімацією оксидних сполук під час отримання та використання відновленого легуючого матеріалу.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи полягала у виявленні особливостей структурних і фазових змін при переробці металургійних техногенних відходів легованих Cr , Ni , Mo , W , Ti , Nb при отриманні легуючого сплаву відновною плавкою. Це необхідно, щоб збільшити ступінь вилучення легуючих елементів в процесі переробки техногенної сировини та подальшому використанні сплаву під час легування.

Для досягнення заданої мети були поставлені наступні завдання:

- визначити фазовий склад сплаву, отриманого з використанням легованих техногенних відходів, при зміні в шихті співвідношення кремнію до вуглецю;
- дослідити особливості мікроструктури і хімічного складу окремих фазових утворень сплаву на основі легованих відходів з різним співвідношенням в шихті кремнію до вуглецю з використанням растрової електронної мікроскопії і рентгенівського мікроаналізу.

4. Матеріали і методи дослідження властивостей отриманого сплаву

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

Вихідна сировина – суміш окалини хром-нікельвмісних сталей типу 18-10 і стружки шліфування жароміцних сплавів на нікелевій основі ЭИ893 та ЭП709, що утворилися на ділянках металургійного виробництва. Відновник – вуглецевий, у вигляді ультрадисперсного пилу від вуглеграфітного виробництва (частка вуглецю – 98 % мас.), додавання якого забезпечувало масове співвідношення O:C в шихті на рівні 1,67 (відповідно атомне співвідношення 1,25). Зміна кількості кремнію в сплаві забезпечувалася додаванням в шихту феросиліцію марки ФС-65 з регулюванням масового співвідношення Si:C в шихті в межах 0,12–0,45 (відповідно атомне співвідношення 0,05–0,19). Додавання металевої стружки забезпечувало інтенсифікацію теплообміну на початкових стадіях нагріву шихти і додаткове підвищення легованості. Зразки для досліджень виплавляли в печі непрямого нагріву з вугільною футеровкою в алундових тиглях. Температура виплавки – 1873–1913 К. після виплавки алундові тиглі разом зі сплавом виймалися з печі і охолоджувалися при температурі навколишнього повітря.

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

Зображення мікроструктури та хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків отримували на растровому електронному мікроскопі "JSM 6360LA", обладнаного системою рентгенівського мікроаналізу "JED 2200", виробництва фірми JEOL (Японія).

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

Фазовий склад зразків визначали методом рентгенофазового аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Cu K_α ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$). Вимірювання виконувались при напрузі на трубці $U=40 \text{ кВ}$ та анодному струмі $I=20 \text{ мА}$. Склад фаз визначали за допомогою комплексу програм PDWin 2.0 (Росія). З метою представлення найбільш виражених показових дифракційних максимумів в роботі обрано та наведено ділянки дифрактограм з інтервалами кутів 2θ в межах від 40 до 50 градусів.

Дослідження мікроструктури зразків виконували при прискорювальній напрузі 15 кВ і діаметрі електронного зонду 4 нм. Визначення складу фаз виконували безеталоним методом розрахунку фундаментальних параметрів.

5. Результати досліджень властивостей отриманого легуючого сплаву

5.1. Визначення особливостей фазового складу сплаву з різним співвідношенням Si:C в шихті

Фазовий склад сплаву із атомним співвідношенням Si:C в шихті 0,05 складався в основному з твердого розчину легуючих елементів та вуглецю в γ -Fe з проявом Fe_3Si відносно невисокої інтенсивності (рис. 1, *a*). При атомному співвідношенні Si:C в шихті 0,09 було виявлено прояв Fe_5Si_3 та деяке підвищення інтенсивності Fe_3Si . При атомному співвідношенні Si:C в шихті 0,12 та 0,19 спостерігалось зниження прояву твердого розчину легуючих елементів та вуглецю в γ -Fe та підвищення інтенсивності дифракційних максимумів Fe_3Si та Fe_5Si_3 . Карбід Fe_3C , а також карбіди легуючих елементів, на всьому досліджуваному діапазоні співвідношень Si:C проявлявся фрагментарно з відносно невисокою інтенсивністю дифракційних максимумів, що наближалася до рівня фону.

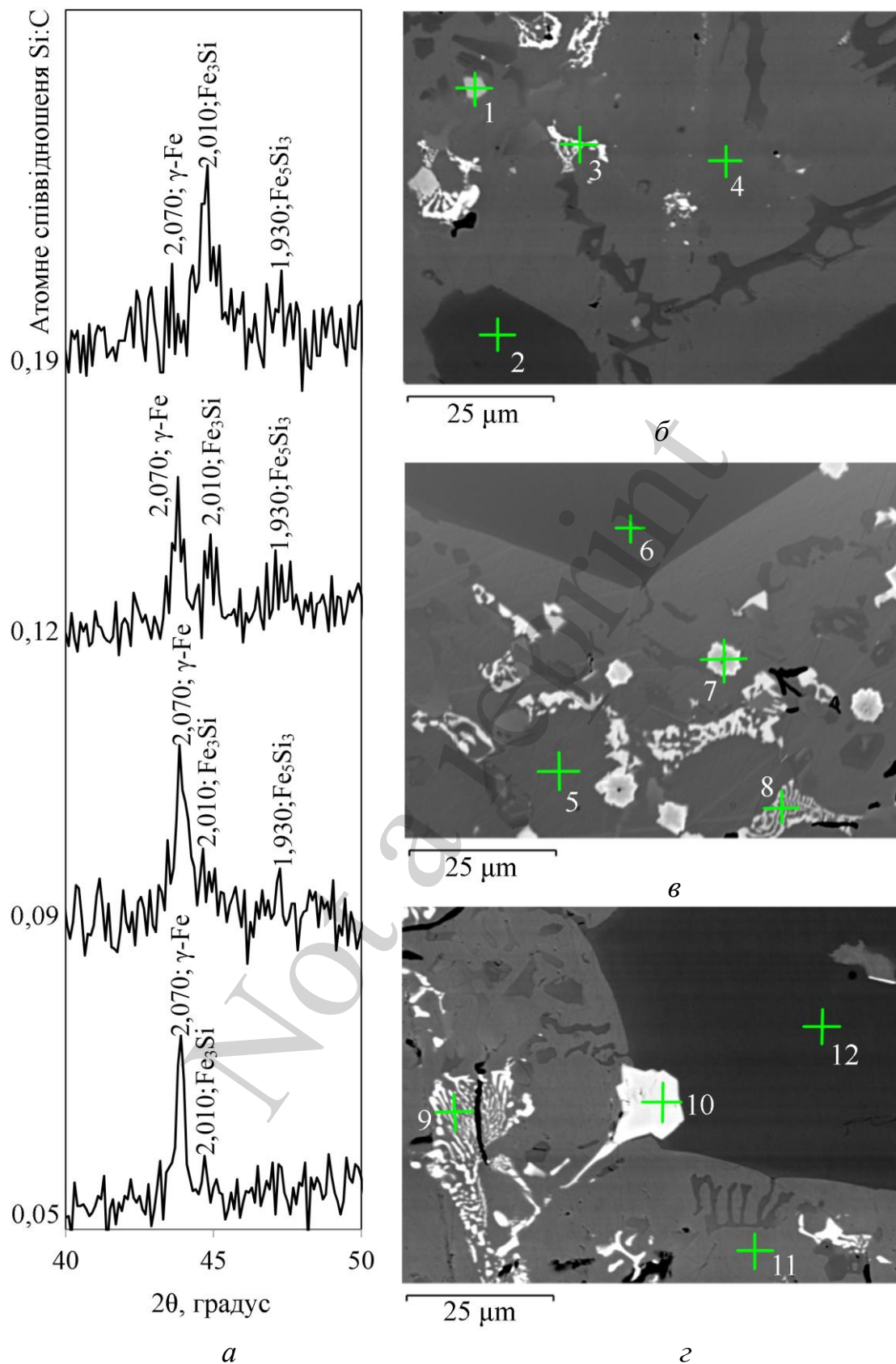


Рис. 1. Рентгенофазові дослідження легуючого сплаву з різним атомним співвідношенням Si:C в шихті при атомному співвідношенні O:C=1,25 та відповідні зображення мікроструктури із збільшенням $\times 1500$: *a* – ділянки дифрактограм; *б* – 0,05, *в* – 0,12, *г* – 0,19, 1–12 – ділянки рентгенівського мікроаналізу зразків

5. 2. Дослідження мікроструктури легуючого сплаву з різним співвідношенням Si:C в шихті

В досліджених зразках з різним співвідношенням Si:C в шихті виявлено вкраплення з відносно високим вмістом Nb, W, Mo та Ti (рис. 1, 2, табл. 1, точки 1, 7, 10). Виявлено фазові утворення неправильної форми з підвищеним вмістом W та Mo на рівні 3,69–10,21 % ат. та 4,02–9,63 % ат. відповідно (рис. 1, табл. 1, точки 3, 8, 9). При поетапному підвищенні атомного співвідношення Si:C в шихті з 0,05 до 0,19 спостерігалось збільшення кількості та розміру частинок вищезазначених фаз. Також проявлялося підвищення вмісту кремнію в досліджених точках з 0,28 % ат. до 6,31 % ат. Вуглець в досліджених точках поверхні сплаву мав значення від 2,07 до 14,23 % ат.

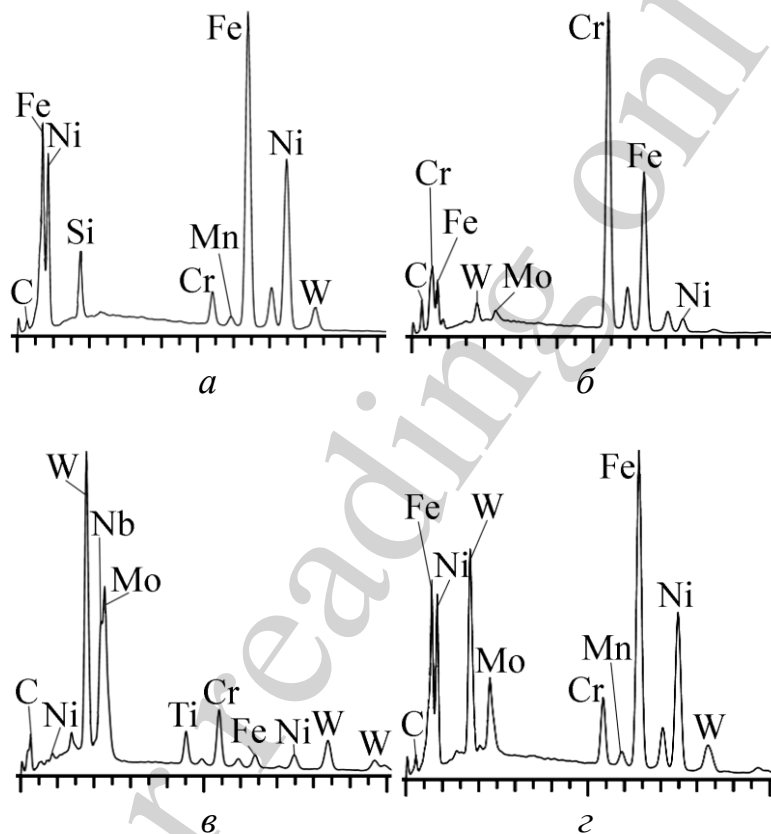


Рис. 2. Спектрограми деяких із досліджених ділянок рентгенівського мікроаналізу зразків відповідно рис. 1: а – 5, б – 6, в – 7, г – 8

Визначення концентрації елементів на дослідженій ділянці поверхні зразка вказує на чіткий розподіл між фазами з різницею вмісту Cr та Ni (рис. 3, б, в). Вміст Fe відносно рівномірний по всій дослідженій ділянці (рис. 3, а), окрім вкраплень з ніобійвмісними фазами (рис. 3, е). W та Mo, як і Nb, переважно були зосереджені в окремих вкрапленнях (рис. 3, г, д).

Таблиця 1

Результати рентгенівського мікроаналізу легуючого сплаву відповідно рис. 1

Точки аналізу	Вміст елементів, % ат.										
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Сума
1	14,32	0,00	2,40	12,52	0,00	10,96	1,65	33,85	13,44	10,86	100
2	6,29	0,00	0,00	41,22	0,00	46,50	4,64	0,00	0,61	0,75	100
3	6,76	0,00	0,00	6,63	0,00	50,10	16,68	0,00	9,63	10,21	100
4	2,07	0,28	0,00	3,97	0,00	53,36	39,60	0,00	0,19	0,53	100
5	2,26	4,00	0,00	2,80	0,73	52,49	37,06	0,00	0,26	0,40	100
6	4,92	0,00	0,00	45,98	0,00	43,68	3,97	0,00	0,69	0,75	100
7	14,23	0,00	5,73	14,39	0,00	19,14	6,96	13,85	13,48	12,21	100
8	9,15	0,00	0,00	6,53	0,73	45,24	30,63	0,00	4,02	3,69	100
9	6,57	0,00	0,00	11,03	0,81	33,33	39,07	0,00	4,87	4,33	100
10	14,25	0,00	6,63	13,58	0,00	13,39	5,00	21,70	13,52	11,93	100
11	2,54	6,31	0,00	4,38	0,53	32,98	52,10	0,00	0,25	0,91	100
12	8,87	0,00	0,00	53,92	0,00	29,58	5,69	0,00	0,93	1,01	100

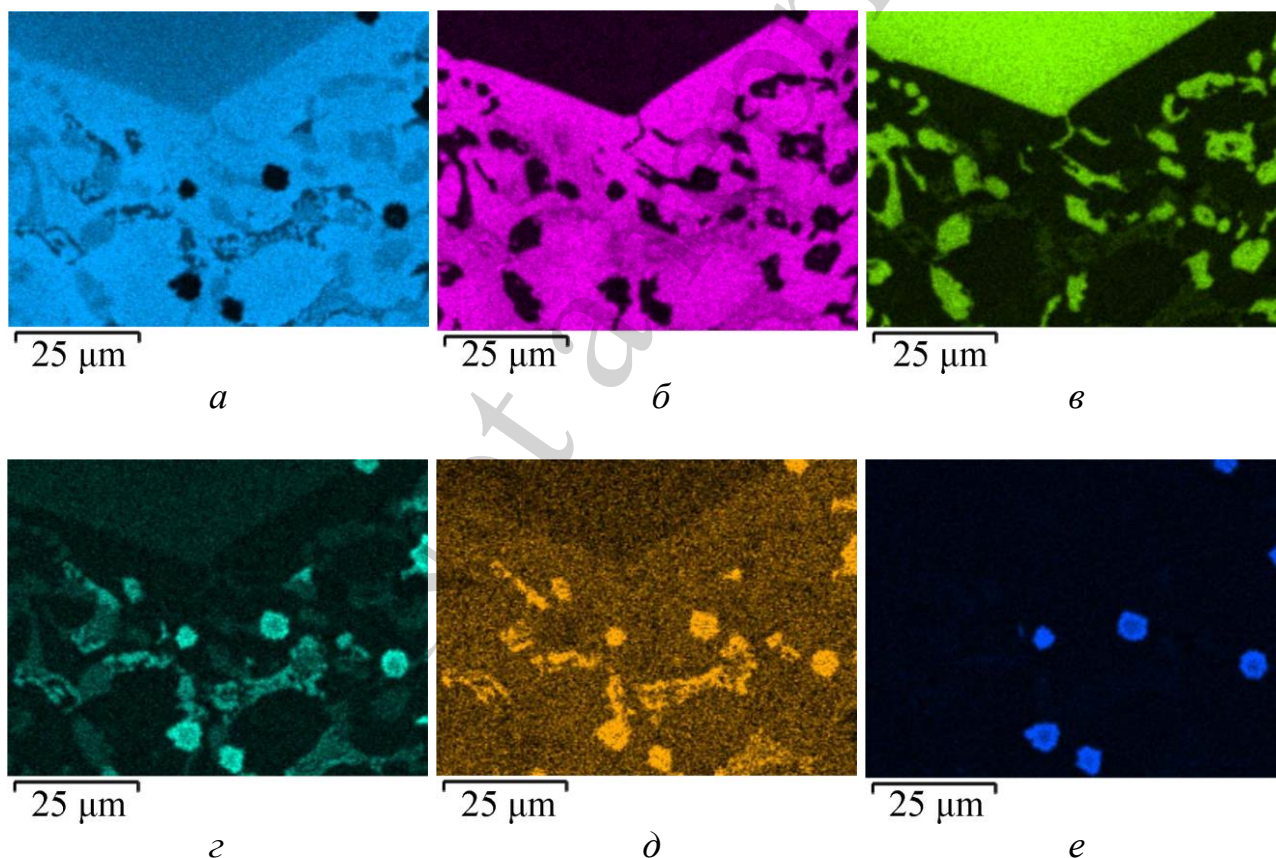


Рис. 3. Результати рентгенівського мікроаналізу в режимі розподілу основних елементів у характеристичних рентгенівських променях відповідно рис. 1, в (збільшення $\times 1500$). Більшому вмісту елементу відповідає більш інтенсивне забарвлення: *a* – Fe, *b* – Ni, *c* – Cr, *d* – W, *e* – Nb

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

Фазовий аналіз сплаву із різним співвідношенням Si:C в шихті (рис. 1) вказує, що легуючі елементи та вуглець в основному перебували в твердому розчині в ґратці γ -Fe, що узгоджується з результатами роботи [5]. Деяка частина легуючих елементів може перебувати в якості атомів заміщення у з'єднаннях Fe_3Si та Fe_5Si_3 . Це узгоджується з результатами робіт [6, 15], де було виявлено утворення силіциду заліза Fe_3Si . Також є відповідність з дослідженнями роботи [14], в якій зазначалося про відносно високу розчинність Ni в фазі Fe_3Si . Однак у вище зазначених роботах в досліджуваних матеріалах не було виявлено Fe_5Si_3 , а в роботі [14] додатково мали прояв силіциди FeSi та FeSi_2 . Відсутність чіткого прояву дифракційних максимумів з'єднань тугоплавких металів Mo, W, Nb не може свідчити про повну відсутність таких з'єднань в досліджених зразках. Тим більше, що деякі локальні фазові утворення мають відносно високий вміст таких елементів (рис. 1, табл. 1, точки 1, 7, 10) і, вірогідно, можуть містити з'єднання тугоплавких металів. Такі результати, напевне, викликані тим, що кількісна складова з'єднань тугоплавких металів порівняно невелика. Тому дифракційні максимуми прояву з'єднань тугоплавких металів мають відносно слабку інтенсивність, близьку до рівня фону.

Дослідження мікроструктури в комплексі з рентгенівським мікроаналізом отриманого сплаву додатково вказує на концентрацію атомів легуючих елементів в Fe_3Si та Fe_5Si_3 і в решітці γ -Fe (рис. 1, табл. 1). Слід відмітити, що деякі з досліджених ділянок поверхні зразків мали підвищений вміст вуглецю та хрому (рис. 1, 2, табл. 1, точки 2, 6, 12), що може вказувати на локальні ділянки присутності комплексних хром-залізовмісних карбідів. Це узгоджується з даними роботи [7], в якій описано протікання карбідоутворення в залізо-хромвмісній оксидній системі паралельно з відновленням. Додатково на це вказують результати роботи [8], в яких зазначається, що завдяки карбідоутворенню на практиці малоймовірно отримати повністю безвуглецевий продукт відновлення. Деяка локальна частина карбідної складової після утворення може бути розчинена в решітці γ -Fe при контакті двох фаз, про що свідчать дослідження виконані в роботі [7]. Досліджені ділянки мікроструктури з фазовими утвореннями з відносно високим вмістом нікелю (рис. 1, табл. 1, точки 4, 5, 11) можуть бути твердим розчином легуючих елементів та вуглецю в γ -Fe. Це добре узгоджується з результатами роботи [13], в якій після відновної плавки легованих відходів розподіл елементів між фазами був схожий. Додатково підтвердження ефективності відновлення залізонікелевої складової в системі Fe-Ni-O-C виконано в роботі [9], де продукти відновлення характеризувались наявністю фаз типу Fe_xNi_y та Fe (Fe_nC_m). Однак на відміну від робіт [9, 13] в проведених дослідженнях разом з вуглецем в процесі відновлення приймав участь кремній, що вплинуло на характер перетворень, мікроструктуру та склад фаз. Так, при поетапному підвищенні атомного співвідношення Si:C в шихті з 0,05 до 0,12 та 0,19 залишковий вміст кремнію (% ат.) в зазначених вище точках збільшувався з 0,28 до 4,00 та 6,31 відповідно. При цьому слід відмітити концентрацію залишкового кремнію саме в збагаченій нікелем фазі (рис. 1, табл. 1).

Спираючись на отримані зображення розподілу елементів у характеристичних рентгенівських променях (рис. 3, $z-e$), вольфрам, молібден та ніобій в певній кількості були сконцентровані в локальних частках. Відносно високий вміст вуглецю (рис. 1, табл. 1) вказує на карбідну природу таких фазових утворень. Тобто присутність в досліджених зразках карбідних з'єднань тугоплавких металів цілком можлива, але, напевне, кількість таких утворень відносно невелика для чіткого прояву на дифрактограмах відносно рівня фону. Це узгоджується з результатами робіт, в яких зазначається про протікання карбідоутворення при відновленні вуглецем оксидів молібдену [10] та вольфраму [11, 12]. Однак відновлення легованих декількома тугоплавкими елементами техногенних відходів має дещо складніший характер. Прослідковується комплексний вміст тугоплавких елементів в утворених вкрапленнях, що може свідчити про присутність складних карбідних сполук за участю тугоплавких легуючих елементів.

В одержаних зразках відсутні з'єднання та фази із відносно високою схильністю до сублімації. Тобто немає потреби створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню та втраті легуючих елементів з газовою фазою. Це також зумовлює підвищення ступеня використання легуючих елементів.

З отриманих результатів дослідження витікає, що найбільш прийнятним атомним співвідношенням Si:C в шихті є 0,12 (відповідно масове співвідношення 0,29). В цьому випадку забезпечується відновлення з переважанням у фазовому складі твердого розчину вуглецю та легуючих елементів в γ -Fe та проявом залишкового кремнію у вигляді силіцидної складової. Вміст залишкових вуглецю та кремнію мав відносно невисокі значення, при цьому достатні для забезпечення необхідної відновної та розкиснюючої здатності під час використання сплаву. Показники сплаву забезпечують можливість заміни частини стандартних феросплавів при виплавці сталей, що мають деякі обмеження за вмістом кремнію та вуглецю. З цієї точки зору мають перспективу жароміцні сталі аустенітного класу.

Деякі обмеження у використанні сплаву обумовлені комплексною легованістю. Це пов'язане з необхідністю підбору для легування певних класів сталей близьких за вмістом легуючих елементів. Проблеми можуть виникнути, коли один або декілька компонентів сплаву жорстко лімітовані в цільовому продукті та можуть призвести до перевищення допустимих меж елементів за складом. Для уникнення таких проблем та забезпечення відносно високих витратних коефіцієнтів необхідно, щоб вміст елементів в сплаві і цільовому продукті був близький.

До недоліків можна віднести відсутність зображень мікроструктури із різним ступенем збільшення. Це дало б більшу наглядність при ознайомленні з особливостями мікроструктури.

Розвиток даного напрямку можливий в сторону задіяння для переробки способом відновної плавки легованих відходів від виробництва інших класів сталей і сплавів. Також в наступних дослідженнях в рамках подальшого розвитку можливе більш глибоке вивчення фазового складу отриманих сплавів щодо форми присутності тугоплавких металів. Труднощі при спробах розвитку цього дослідження полягали у відсутності у достатній мірі експериментальної бази.

Позитивні результати були отримані під час дослідно-промислової плавки сталі в дуговій електропечі при використанні в якості шихтової добавки комплексного легуючого сплаву на основі хром-нікельвмісних металургійних відходів. Часткова заміна стандартних феросплавів забезпечувалася витратним коефіцієнтом на рівні 270–330 кг/т сталі. Вигар легуючих елементів знизився на 3–4 % мас. При використанні легуючого сплаву досягнуто зниження витрат нікелю та хрому на 27–31 % мас. та 25–29 % мас. відповідно [5].

Одночасно із переробкою та поверненням у виробництво техногенних металургійних відходів реалізується зменшення екологічної напруженості промислово розвинених областей та зниження забруднення навколишнього середовища.

7. Висновки

1. Визначено, що в сплаві при атомному співвідношенні Si:C в шихті в межах 0,05–0,19 (атомне співвідношення O:C=1,25) присутні фази: твердий розчин легуючих елементів та вуглецю в γ -Fe, Fe_3Si та Fe_5Si_3 . У випадку коли атомне співвідношення Si:C дорівнювало 0,05, фазовий склад переважно складався з твердого розчину легуючих елементів та вуглецю в γ -Fe з проявом Fe_3Si . Поетапне збільшення атомного співвідношення Si:C в шихті до 0,09, 0,12 та 0,19 призводило до підвищення прояву Fe_3Si . При значеннях атомного співвідношення Si:C в шихті від 0,09 та вище на дифрактограмах мав місце Fe_5Si_3 . Fe_3C проявлявся фрагментарно з відносно невисокою інтенсивністю.

2. Мікроструктура сплаву при різному співвідношенні Si:C в шихті мала чіткий прояв декількох фаз з різним вмістом основних легуючих елементів. Вміст елементів у досліджених ділянках (% ат.): Ni – 1,65–52,10, Cr – 2,80–53,92, Mo – 0,19–13,48, W – 0,40–12,21, Nb – 13,85–33,85, Ti – 2,40–6,63. Поетапне підвищення атомного співвідношення Si:C в шихті з 0,05 до 0,19 призводило до підвищення вмісту кремнію в досліджених ділянках зразків з 0,28 % ат. до 6,31 % ат. Вміст вуглецю мав значення від 2,07 % ат. до 14,23 % ат. Виявлено локальні фазові утворення з підвищеним вмістом W, Mo, Nb та вуглецю, що можуть бути комплексними карбідними сполуками.

Література

1. Максимов, Е. А., Васильев, В. И. (2016). Утилизация и переработка отходов прокатных и трубопрокатных цехов металлургических заводов. Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации, 3, 99–106.

2. Grigor'ev, S. M., Petrishchev, A. S. (2012). Assessing the phase and structural features of the scale on P6M5Ф3 and P12M3K5Ф2 steel. Steel in Translation, 42 (3), 272–275. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091212030059>

3. Демидик, В. Н. (2014). Устойчивое развитие и рециклинг отходов в черной металлургии. Металл и литье Украины, 8 (255), 36–40.

4. Mechachti, S, Benchiheub, O., Serrai, S., Shalabi, M. (2013). Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale. International Journal of Scientific & Engineering Research, 4, 5, 1467–1472.

5. Petryshchev, A., Milko, D., Borysov, V., Tsymbal, B., Hevko, I., Borysova, S., Semenchuk, A. (2019). Studying the physical-chemical transformations at resource-saving reduction melting of chrome-nickel-containing metallurgical waste. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (12 (98)), 59–64. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.160755>
6. Petryshchev, A., Braginec, N., Borysov, V., Bratishko, V., Torubara, O., Tsymbal, B. et. al. (2019). Study into the structural-phase transformations accompanying the resource-saving technology of metallurgical waste processing. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12 (100)), 37–42. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175914>
7. Zhao, L., Wang, L., Chen, D., Zhao, H., Liu, Y., Qi, T. (2015). Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (4), 1325–1333. doi: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)63731-1](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(15)63731-1)
8. Ryabchikov, I. V., Belov, B. F., Mizin, V. G. (2014). Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*, 44 (5), 368–373. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091214050118>
9. Zhang, Y., Wei, W., Yang, X., Wei, F. (2013). Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49 (1), 13–20. doi: <https://doi.org/10.2298/jmmb120208038z>
10. Zhu, H., Li, Z., Yang, H., Luo, L. (2013). Carbothermic Reduction of MoO₃ for Direct Alloying Process. *Journal of Iron and Steel Research International*, 20 (10), 51–56. doi: [https://doi.org/10.1016/s1006-706x\(13\)60176-4](https://doi.org/10.1016/s1006-706x(13)60176-4)
11. Shveikin, G. P., Kedin, N. A. (2014). Products of carbothermal reduction of tungsten oxides in argon flow. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 59 (3), 153–158. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036023614030206>
12. Smirnyagina, N. N., Khaltanova, V. M., Kim, T. B., Milonov, A. S. (2012). Thermodynamic modeling of the formation of borides and carbides of tungsten, synthesis, structure and phase composition of the coatings based on them, formed by electron-beam treatment in vacuum. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedeniy. Fizika*, 55 (12 (3)), 159–163.
13. Borysov, V., Lytvynov, A., Braginets, N., Petryshchev, A., Artemev, S., Tsymbal, B. et. al. (2020). Features of the phase and structural transformations in the processing of industrial waste from the production of high-alloyed steels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (10 (105)), 48–54. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205779>
14. Ackerbauer, S., Krendelsberger, N., Weitzer, F., Hiebl, K., Schuster, J. C. (2009). The constitution of the ternary system Fe–Ni–Si. *Intermetallics*, 17 (6), 414–420. doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.016>
15. Azimi, G., Shamanian, M. (2010). Effects of silicon content on the microstructure and corrosion behavior of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 505 (2), 598–603. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.084>