

Виявлення особливостей структурно-фазових перетворень при переробці відходів від виробництва високолегованих сталей

**В. В. Борисов, Т. Ю. Соломко, М. М. Ямшинський, І. В. Лук'яненко,
Б. М. Цимбал, А. М. Андрєєв, В. В. Братішко, Т. О. Білько, В. І. Ребенко,
Т. С. Чорна**

Досліджено особливості структурно-фазового складу сплаву, отриманого з використанням техногенних відходів виробництва високолегованих сталей із застосуванням відновлювальної плавки. Це необхідно для визначення технологічних параметрів, що забезпечують зменшення втрат легуючих елементів в процесі отримання та використання легуючого сплаву. Проведені дослідження свідчать, що при співвідношенні O:C в шихті 1,84 сплав складався в основному з твердого розчину вуглецю та легуючих елементів в α -Fe. Прояв карбіду Fe_3C із легуючими елементами в якості атомів заміщення мав відносно слабку інтенсивність. При співвідношеннях O:C в шихті 1,42 та 1,17 спостерігалося підвищення інтенсивності прояву карбіду Fe_3C . Разом з цим, було визначено появу карбідних з'єднань $W_2C \cdot Mo_2C$ та WC . На зображеннях мікроструктури були присутні декілька фаз з різним вмістом легуючих елементів. Вміст Cr в досліджених ділянках змінювався в межах 0,64–33,86 % мас., вміст W досягав 41,58 % мас., Mo – 19,53 % мас., V – 18,55 % мас., Co – 3,95 % мас. Вміст вуглецю був в межах 0,28–2,43 % мас. Аналіз результатів досліджень свідчить, що найбільш вигідним співвідношенням O:C в шихті було 1,42. При цьому у фазовому складі переважав твердий розчин легуючих елементів та вуглецю в α -Fe. Частка залишкового вуглецю, що зосереджувалася в карбідній складовій, знаходилася в межах 0,52–2,11 % мас., забезпечуючи необхідну відновну здатність сплаву при використанні. Проведені дослідження дозволили виявити нові технологічні аспекти отримання сплаву з використанням техногенних відходів, показники якого забезпечують можливість заміни частини стандартних феросплавів при виплавці сталей без жорстких обмежень за вмістом вуглецю.

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

1. Вступ

Переробка та повернення у виробництво техногенних відходів є одним із шляхів отримання легуючих матеріалів тугоплавких елементів, ціни на які мають тенденцію зростання [1]. Дрібнодисперсні та оксидні промислові леговані відходи не мають на практиці ефективних шляхів застосування. Необхідно враховувати складний характер присутності елементів у таких відходах при розробці технологічних параметрів переробки. Зазначені особливості викликають труднощі при забезпеченні конкурентоспроможності, обумовлені проблемами технологічності виробництва та відносно високою собівартістю продукції [2].

Отже, актуальним є розвиток ресурсозберігаючих технологій при переробці легованих техногенних відходів зі зниженням втрат легуючих елементів. На шляху вирішення такої проблеми необхідне розширення уявлень щодо фізико-хімічних перетворень, що протікають при відновній плавці техногенної сировини.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Залізна окалина складається із Fe_3O_4 , Fe_2O_3 і FeO , що наведено в роботі [3], але в роботі [4] в окалині швидкоріжучої сталі було виявлено також WO_2 та $\text{W}_2\text{C}\cdot\text{Mo}_2\text{C}$. Причиною цього може бути підвищений рівень легованості. Автори роботи [3] досліджували відновлення вуглецем залізної окалини в інтервалі $750\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ з виявленням в отриманих продуктах Fe_3C і C наряду із фазою заліза. Залишкові оксиди заліза мали прояв лише після теплової обробки при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Близькі з цим результати із виявленням Fe_3C представлено в роботі [5] при відновній плавці легованих оксидних відходів з вмістом, в тому числі, Mo та Cr . На відміну від цього, в роботі [6] додаткова присутність W , напевне, мала вплив на природу карбідних утворень, що дало відображення в особливостях мікроструктури. Було виявлено окремі частки, напевне карбідні, з підвищеним рівнем вуглецю, вмістом вольфраму та інших елементів. Відновлення окалини кобальтвмісного прецизійного сплаву, що представлено в роботі [7], супроводжувалося утворенням фаз на основі заліза без прояву окремих з'єднань кобальту. Але залишилися питання, щодо виявлення розподілу елементів у відновленому матеріалі із дослідженням складу утворених фаз. Невирішені частини проблеми полягають у виявленні найбільш прийнятних показників відновлення техногенної сировини в системі $\text{Fe-W-Mo-Cr-V-Co-O-C}$.

Автори роботи [8] показали можливість паралельного утворення Cr_{23}C_6 , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 та відновлення в системі Fe-Cr-O-C в інтервалі $1273\text{--}1773\text{ K}$. Але присутність інших тугоплавких елементів могла б призвести до утворення більш складних карбідів типу $(\text{Me, Cr})_m\text{C}_n$. Дослідження відновлення вуглецем оксидів $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ та $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ в інтервалі $1100\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ були представлено в роботі [9]. При зміні співвідношення C:Fe в шихті з 0,8 до 1,4 ступінь вилучення Cr та V (%) збільшився з 9,6 до 74,3 та з 10,0 до 45,3 відповідно. При $1250\text{ }^\circ\text{C}$ посилювалося карбідоутворення. Недоліком є відсутність даних відновлення комплексних оксидних з'єднань, котрі можуть бути у складі техногенної сировини та обумовлювати відмінності у протіканні відновних реакцій. Все це дає підстави стверджувати про необхідність розширення уявлень щодо природи присутності елементів у відновленому легованому техногенному матеріалі при використанні комплексу рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу.

В роботі [10] при відновленні вуглецем підтверджено першочергове перетворення MoO_3 в MoO_2 , який в подальшому переходив в Mo та карбіди. Однак на відміну від випадку з молібденом, при відновленні WO_3 в роботі [11] зазначено утворення декількох проміжних з'єднань типу WO_x . Але також спостерігалася стадійність перетворень відновлення вищих оксидів до нижчих з подальшим утворенням металевої фази. В роботі [12] наведено схожі етапи перетворень відновлення оксидів вольфраму при $750\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, але при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ спостері-

галося посилення карбідоутворення. Недоліком є неможливість прослідкувати послідовність перетворень у відновних процесах в комплекснолегованій сировині. Невирішені частини проблеми полягають у визначенні технологічних показників відновлення складнолегованої техногенної сировини, що забезпечують отримання матеріалу без вмісту компонентів схильних до сублимації. При цьому не буде необхідності створення додаткових умов для зниження втрат легуючих елементів з газовою фазою.

Слід відмітити результати досліджень відновлення вуглецем техногенних відходів нелегованих сталей, представлених в роботі [3], з виявленням фаз заліза, карбіду заліза, вуглецю та залишкової оксидної складової в продуктах відновлення. Близькі з цим результати були представлені авторами роботи [5], де досліджували відновлення легованих техногенних відходів за участю вуглецю. На відміну від цього в роботі [6] додаткова присутність W сприяла більш чіткому прояву в структурі утворень, що, напевне, мали карбідну природу. Разом з цим фазовий склад залізвмісної техногенної оксидної легової сировини може мати з'єднання легуючих елементів, про що свідчать результати роботи [4]. Відновлення кобальтвмісних оксидних техногенних відходів характеризувалося відсутністю утворення окремих сполук кобальту при наявності фаз та з'єднань заліза [7]. При дослідженні процесів в системах Fe-Cr-O-C [8] і Fe-V-O-C [9] визначено, що паралельно з відновленням проходили реакції утворення карбідів. Виявлено стадійність перетворень в системах Mo-O-C [10] і W-O-C [11] при появі проміжних оксидів з подальшим утворенням металеві та карбідної фаз [12]. Виконаний аналіз дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого визначенню структурно-фазових особливостей відновленої техногенної сировини, легової W, Mo, Cr, V, Co. При цьому досягнення необхідних фізико-хімічних показників продуктів відновлення можливе за допомогою регулювання співвідношення O:C в шихті. Визначення технологічних параметрів отримання матеріалу без фаз та з'єднань, що володіють суттєвою схильністю до сублимації, дозволить зменшити втрати легуючих елементів з газовою фазою.

3. Мета і завдання дослідження

Мета досліджень полягала у виявленні особливостей структурно-фазових перетворень при відновленні вуглецем оксидних промислових відходів від виробництва швидкоріжучих сталей при отриманні сплаву для легування. Це необхідно для визначення найбільш прийнятних технологічних параметрів щодо зменшення втрат тугоплавких елементів під час одержання та використання сплаву, як легуючої добавки, при виплавці сталі.

Для досягнення зазначеної мети були сформульовані наступні завдання:

– визначити особливості утворених фаз в сплаві для легування при зміні співвідношення O:C в шихті, щодо впливу на зменшення втрат легуючих елементів сублимацією при використанні сплаву;

– виконати дослідження мікроструктури сплаву для легування в комплексі з визначенням вмісту елементів на ділянках поверхні зразків при зміні співвідношення O:C в шихті з використанням растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу.

4. Матеріали і методи дослідження

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

Вихідна сировина – окалина вольфрам-молібден-кобальтвмісних марок швидкоріжучих сталей, що утворилась на дільницях металургійного виробництва. Відновник – вуглецевий ультрадисперсний пил, отриманий від вуглеграфітного виробництва, додавання якого забезпечувало регулювання масового співвідношення О:С в шихті в межах 1,17–1,84. Додавання в шихту стружки силового шліфування швидкоріжучих сталей забезпечувало інтенсифікацію теплообміну на початкових стадіях нагріву. Зразки для досліджень виплавляли в алундових тиглях в печі непрямого нагріву з вугільною футеровкою. Температура виплавки – 1873–1913 К. Після виплавки алундові тиглі разом зі сплавом виймалися з печі і охолоджувалися при температурі навколишнього повітря.

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

Зображення мікроструктури і хімічний склад окремих ділянок поверхні зразків отримували на растровому електронному мікроскопі “JSM-IT300” фірми JEOL (Японія), із системою рентгенівського мікроаналізу “X-MAX80” фірми Oxford Instruments (Великобританія).

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

Фазовий склад зразків визначали методом рентгенофазового аналізу. Було використано монокроматичне випромінювання $\text{Co K}\alpha$. Напруга на трубці і анодний струм становили 30 кВ і 20 мА відповідно. Для визначення складу фаз використовували програмне забезпечення PDWin 2.0 (Росія).

Отримання зображень мікроструктури виконували при прискорювальній напрузі 15 кВ. Діаметр електронного зонда становив 4 нм. Процентний вміст хімічних елементів визначали безеталонним методом розрахунку фундаментальних параметрів.

5. Результати досліджень властивостей легуючого сплаву

5. 1. Визначення особливостей складу утворених фаз легуючого сплаву

Вплив співвідношення О:С в шихті для виплавки легуючого сплаву на основі техногенних відходів швидкоріжучих сталей на фазовий склад сплаву визначався для діапазону 1,17–1,84. При співвідношенні О:С в шихті 1,84 в фазовому складі найбільш чітко проявлявся твердий розчин вуглецю та легуючих елементів в ґратці $\alpha\text{-Fe}$ при відносно слабкому прояві карбіду Fe_3C (рис. 1, *a*). Зміна співвідношення О:С в шихті з 1,84 до 1,42 призводить до посилення інтенсивності дифракційних максимумів Fe_3C та відносно слабого фрагментарного прояву комплексного карбідного з'єднання вольфраму та молібдену $\text{W}_2\text{C}\cdot\text{Mo}_2\text{C}$. Зміна співвідношення О:С в шихті з 1,42 до 1,17 призводить до подальшого посилення дифракційних максимумів Fe_3C та ідентифікації на дифрактограмі більш інтенсивного та чіткого проявлення карбіду $\text{W}_2\text{C}\cdot\text{Mo}_2\text{C}$. При цьому виявлено присутність карбіду вольфраму WC . Інтенсивність прояву твердого розчи-

ну вуглецю та легуючих елементів в α -Fe при поетапній зміні співвідношення O:C в шихті з 1,84 до 1,42 та 1,17 характеризувалася послабленням по відношенню до карбідних з'єднань.

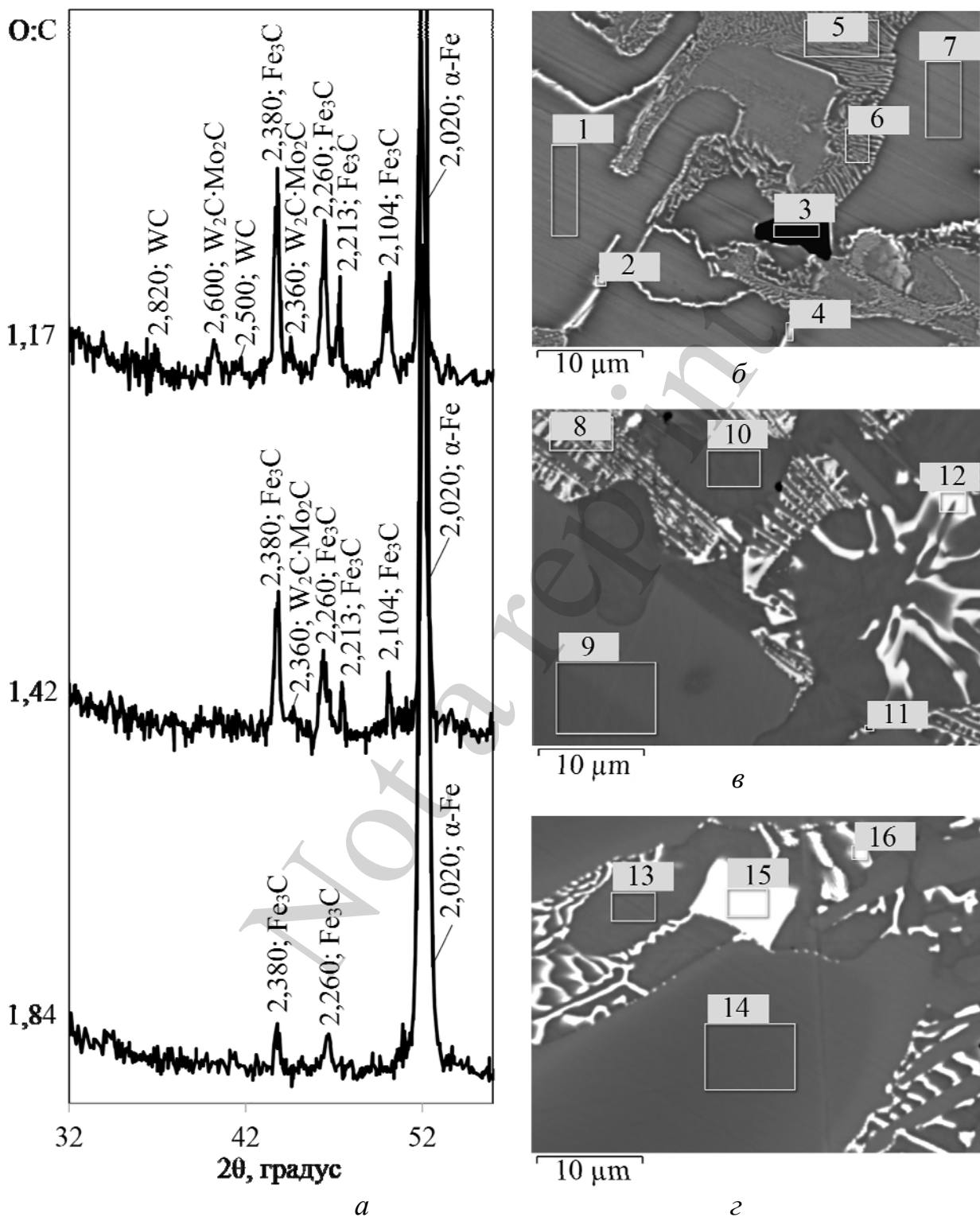


Рис. 1. Рентгенофазові дослідження легуючого сплаву при різному співвідношенню O:C в шихті та відповідні зображення мікроструктури із збільшенням $\times 3000$: а – ділянки дифрактограм; б – 1,84, в – 1,42, г – 1,17, 1–16 – ділянки рентгенівського мікроаналізу зразків

Виявлені фази не мають високої пружності пари і не вимагають створення спеціальних умов для запобігання втратам легуючих елементів сублімацією при використанні сплаву під час легування сталі.

5. 2. Дослідження мікроструктури легуючого сплаву

Виявлено, що мікроструктура легуючого сплаву неоднорідна та характеризується наявністю декількох варіацій фазових утворень з різними показниками вмісту елементів (рис. 1–3, табл. 1).

Таблиця 1

Результати рентгенівського мікроаналізу легуючого сплаву відповідно рис. 1

№ п/п	Вміст елементів, % мас.										
	C	O	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Mo	W	Всього
1	0,41	0,00	0,00	0,00	0,81	0,00	84,56	2,46	3,96	7,80	100,00
2	1,94	0,00	0,00	0,00	1,05	0,00	71,16	2,06	8,92	14,87	100,00
3	0,28	22,49	0,00	15,51	33,86	1,50	26,36	0,00	0,00	0,00	100,00
4	1,72	0,00	0,00	0,00	1,17	0,00	72,50	2,13	8,32	14,16	100,00
5	1,23	0,00	0,00	0,00	0,81	0,00	83,92	2,33	4,15	7,56	100,00
6	1,37	0,00	0,00	0,00	0,94	0,00	82,22	2,15	4,50	8,82	100,00
7	0,36	0,00	0,00	0,00	0,91	0,00	84,84	2,45	3,69	7,75	100,00
8	0,93	0,00	0,00	0,64	1,73	0,08	76,07	2,24	6,15	12,16	100,00
9	1,05	0,00	0,00	2,00	4,88	0,22	82,73	1,69	2,59	4,84	100,00
10	0,52	0,00	0,00	0,28	1,06	0,21	91,81	3,04	0,99	2,09	100,00
11	0,88	0,00	0,00	0,79	1,76	0,08	77,22	2,18	5,92	11,17	100,00
12	2,11	0,00	0,15	14,21	1,89	0,12	25,52	0,62	15,76	39,62	100,00
13	0,76	0,00	0,00	0,21	0,64	0,15	88,85	3,95	1,37	4,07	100,00
14	1,34	0,00	0,00	1,96	4,31	0,25	83,91	1,83	2,52	3,88	100,00
15	2,43	0,00	1,52	18,55	1,49	0,14	17,76	0,07	16,46	41,58	100,00
16	2,27	0,00	0,00	0,76	0,76	0,10	38,77	1,36	19,53	36,45	100,00

Вплив співвідношення O:C в шихті для виплавки легуючого сплаву на основі техногенних відходів швидкоріжучих сталей на вміст елементів у сплаві визначався для діапазону 1,17–1,84. Поетапна зміна співвідношення O:C в шихті з 1,84 до 1,42 та 1,17 призводила до збільшення в ділянках сплаву залишкового вмісту вуглецю (% мас.) з 0,28–1,94 до 0,52–2,11 та 0,76–2,43 відповідно.

При цьому вміст Мо і W (% мас.) змінювався з 0,00–8,92 і 0,00–14,87 до 0,99–15,76 і 2,09–39,62 та 1,37–19,53 і 3,88–41,58 відповідно. Вміст Со (% мас.) відповідно змінювався з 0,00–2,46 до 0,62–3,04 та 0,07–3,95. Вміст Cr та V в ділянках сплаву в рамках всіх досліджених співвідношень О:С в шихті був в межах 0,64–33,86 % мас. та 0,00–18,55 % мас. відповідно. Залишковий кисень в кількості 22,49 % мас. було виявлено лише в окремому включенні при співвідношенні О:С в шихті 1,84, що може бути обумовлено недостатньою кількістю відновника в шихті. Досягнутий рівень залишкового вмісту вуглецю в сплаві при співвідношеннях О:С в шихті 1,42 та 1,17 у вигляді карбідних з'єднань під час легування призводить до розчинення тугоплавких легуючих елементів у сталі із забезпеченням відносно високої відновної здатності. З позиції можливості забезпечення відносно більших витратних коефіцієнтів використання сплаву найбільш прийнятним співвідношенням О:С в шихті є 1,42. Це обумовлено відносно нижчим залишковим вмістом вуглецю (на відміну від випадку співвідношення О:С в шихті 1,17), але достатнім для забезпечення необхідної відновної здатності сплаву під час легування.

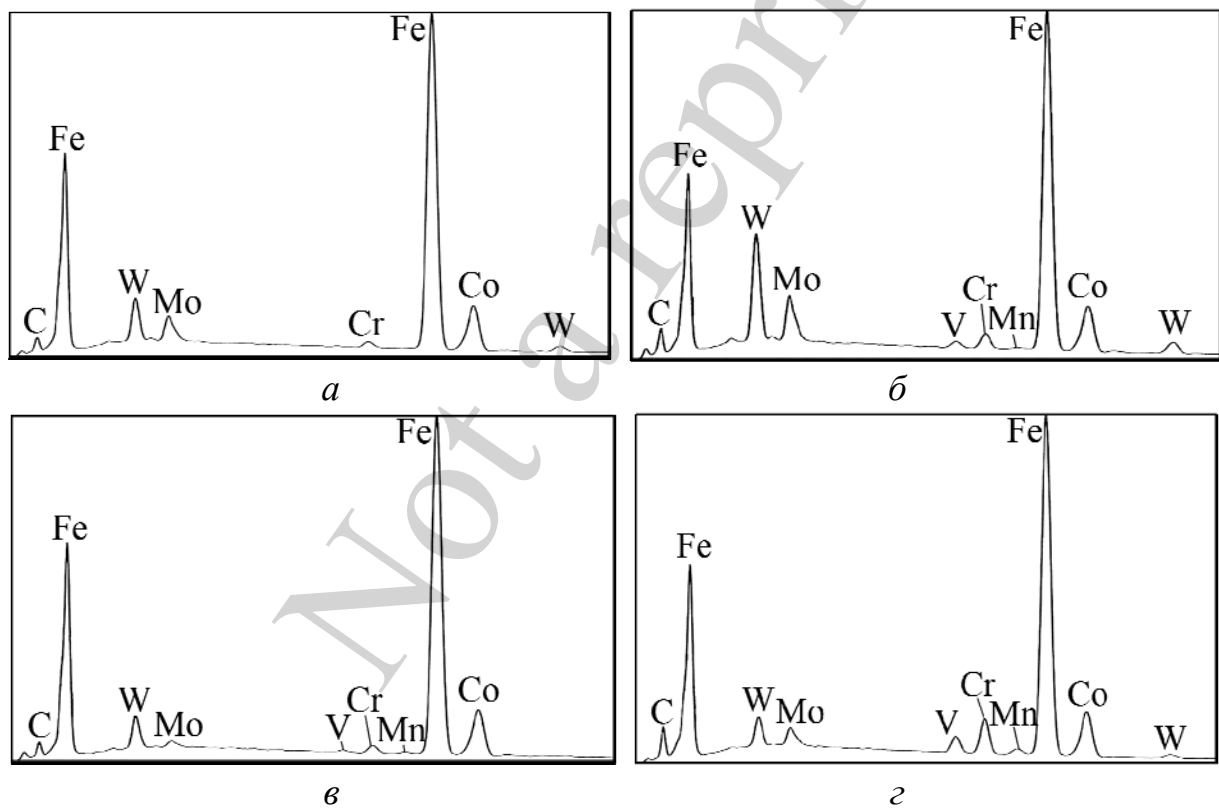


Рис. 2. Спектрограми деяких із ділянок рентгенівського мікроаналізу легуючого сплаву відповідно рис. 1: а – 1, б – 8, в – 10, г – 14

Дослідження розподілу елементів (рис. 3) вказує на співпадіння зон концентрації Cr, V, Мо, W з вуглецем, а також Fe з Со. Присутність марганцю та титану мала відносно невисокий і фрагментарний прояв на рівні супутніх домішок.

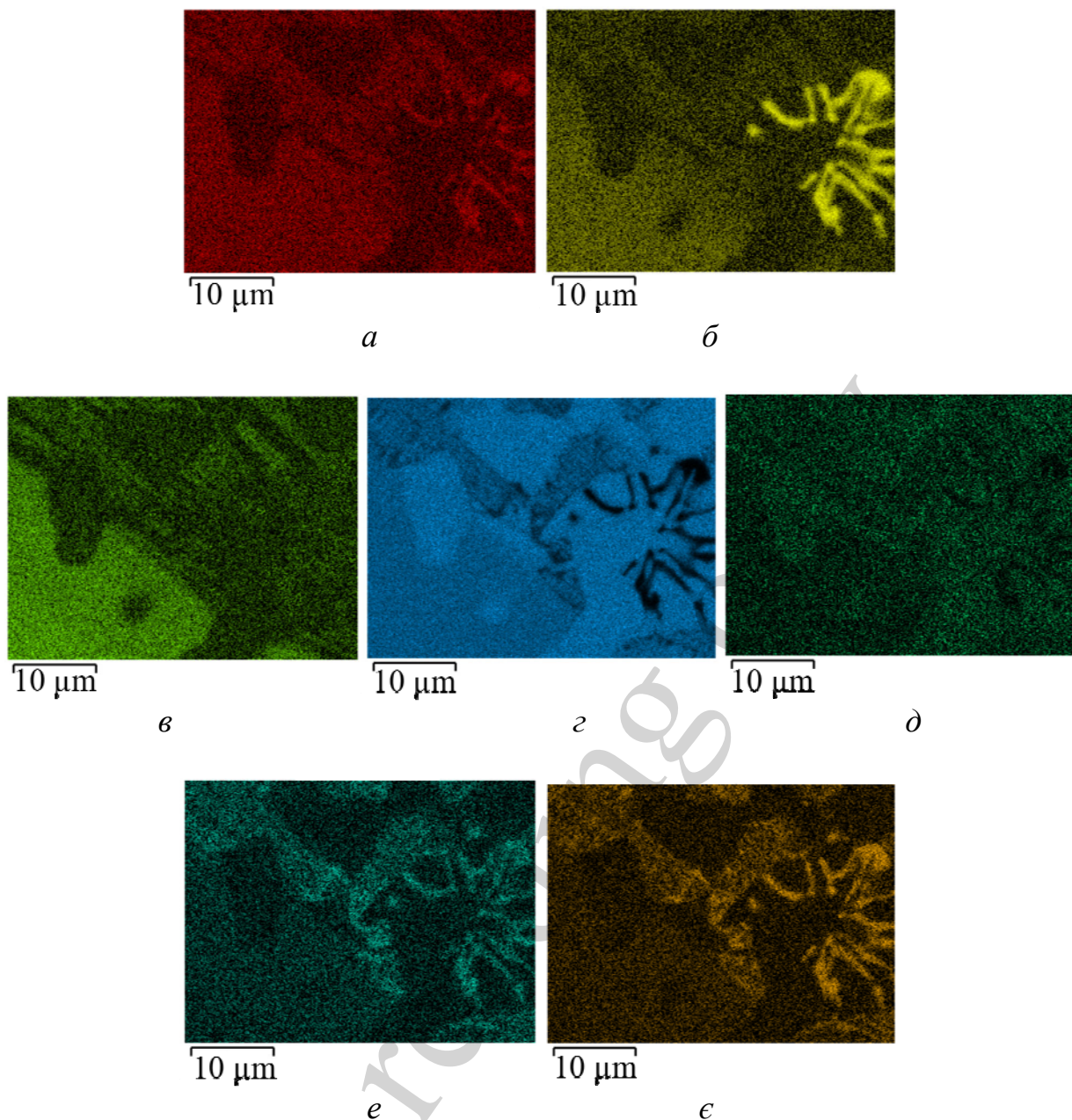


Рис. 3. Розподіл основних елементів у характеристичних рентгенівських променях відповідно рис. 1, в (збільшення $\times 3000$). Більшому вмісту елементу відповідає більш інтенсивне забарвлення: *a* – C, *б* – V, *в* – Cr, *г* – Fe, *д* – Co, *е* – Mo, *є* – W

6. Обговорення результатів досліджень властивостей легуючого сплаву

Легуючі елементи в сплаві в більшій мірі знаходилися у вигляді атомів заміщення в фазах на основі заліза з посиленням карбідоутворення при співвідношенні O:C в шихті 1,42 та 1,17 (рис. 1). Це узгоджується з результатами роботи [5]. Але відмінність полягає в утворенні $W_2C \cdot Mo_2C$ та WC – окремих сполук тугоплавких елементів, що також мало місце в роботі [4]. В роботі [6] не було чітко виявлено з'єднання легуючих елементів, але дослідження структури продуктів відновлення вказували на можливість присутності карбідів тугоплавких елементів. Виходячи з розподілу елементів (рис. 1–3, табл. 1), Co в переважній кількості знаходився в твердому розчині в ґратці заліза. Так, наприклад,

ділянки 10 та 13 (рис. 1) характеризувалися відносно високими концентраціями (% мас.) як Fe в кількості 91,81 та 88,85 відповідно, так і Co – 3,04 та 3,95 відповідно. Це узгоджується з результатами роботи [7], де, в якості недоліку, можна відмітити відсутність досліджень з рентгенівським мікроаналізом із виявленням складу окремих фазових утворень. Ділянки сплаву з підвищеним вмістом вуглецю та легуючих елементів можуть бути карбідними фазами (рис. 1–3, табл. 1). Це узгоджується з результатами роботи [8], де зазначено про утворення карбідів Cr паралельно з відновними процесами. При цьому прослідковується тенденція підвищення максимального вмісту таких карбідоутворюючих елементів, як Mo та W, в досліджених ділянках сплаву при зміні співвідношення O:C в шихті з 1,84 до 1,42 та 1,17. Так, вміст Mo та W (% мас.) при співвідношення O:C в шихті 1,84 складав 8,92 та 14,87 відповідно, при 1,42 – 15,76 та 39,62 відповідно, при 1,17 – 19,53 та 41,58 відповідно. Це додатково вказує на розвиток процесів утворення молібден- та вольфрамвмісних карбідних фаз та узгоджується з результатами фазових досліджень, де виявлено присутність $W_2C \cdot Mo_2C$ та WC (рис. 1, a). Також прослідковується відповідність результатам робіт, де зазначається про розвиток карбідоутворення при відновленні оксидних з'єднань Mo [10] та W [12]. Але, як відмінність, досліджені включення містять одразу декілька легуючих елементів, що обумовлює більш складний характер взаємодії та утворення комплексних карбідних з'єднань. Різниця в характері легованості утворених часток із відносно високим вмістом вуглецю свідчить про присутність декількох варіацій карбідних фаз з тугоплавкими елементами (рис. 1–3, табл. 1). Виявлення кисню в окремії фрагментарній частці в кількості 22,49 % мас. (рис. 1, б, ділянка 3) при співвідношенні O:C 1,84 в шихті свідчить про оксидну природу утворення. Наведені в роботі [3] дані також вказували на можливість присутності залишкової оксидної складової при відносно низькій температурі теплової обробки. Але на відміну від цього при співвідношенні O:C 1,84 в шихті причиною може бути недостатня кількість вуглецю, що призвело до неповного відновлення певних ділянок. При співвідношенні O:C в шихті 1,17 спостерігався інтенсивний прояв карбідів обумовлений відносно високим залишковим вуглецем, що обмежує витратні коефіцієнти використання сплаву. Але, як показали результати роботи [9], для збільшення ступеня вилучення легуючих елементів необхідний деякий надлишок вуглецевого відновника в шихті. З цієї позиції, виходячи з комплексу проведених досліджень, найбільш прийнятним співвідношенням O:C в шихті є 1,42. В такому випадку відзначався відносно невисокий рівень залишкового вуглецю у вигляді карбідів, але достатній для забезпечення необхідної відновної здатності сплаву під час легування.

Певні обмеження при використанні сплаву можуть бути пов'язані з комплексною легованістю. Проблеми можуть виникати в тому випадку, якщо один або кілька компонентів сплаву суворо обмежені в цільовому продукті, що може обумовити перевищення встановлених меж елементів у складі. Для уникнення такого роду проблем і забезпечення відносно високих витратних коефіцієнтів необхідно дотримуватися того, щоб склад елементів в сплав і цільовому продукті був наближеним.

В якості недоліку можна вказати відсутність зображень мікроструктури із різним збільшенням. Таке представлення результатів досліджень забезпечило б більшу показовість.

Розвиток даного напрямку можливий при залученні до переробки техногенних відходів від виробництва інших класів сталей і сплавів. Труднощі в спробах розвитку даного дослідження полягали у відсутності в достатньому обсязі експериментальної бази.

Показники отриманого сплаву дозволяють виплавляти марки легованих сталей, що не мають жорстких обмежень за вуглецем при заміні частини стандартних феросплавів. З цієї точки зору перспективними є швидкоріжучі сталі марок Р6М5К5, Р9М4К8 (ГОСТ 19265-73) та інші, виплавка яких здійснюється в електродуговій печі. В отриманому сплаві відсутні сполуки і фази, що мають відносно високу схильність до сублімації. Тобто немає необхідності створення спеціальних умов, що перешкоджають випаровуванню і втраті легуючих елементів з газовою фазою, що обумовлює підвищення ступеня використання легуючих елементів.

7. Висновки

1. Встановлено, що при співвідношенні О:С в шихті 1,84 у фазовому складі виявлено твердий розчин вуглецю та легуючих елементів в α -Fe та Fe_3C . Зміна співвідношення О:С в шихті з 1,84 до 1,42 призвела до посилення прояву Fe_3C та виявлення присутності в сплаві комплексного карбиду $W_2C \cdot Mo_2C$. При зміні співвідношення О:С в шихті з 1,42 до 1,17 спостерігалось подальше зростання інтенсивності дифракційних максимумів Fe_3C разом із виявленням карбиду WC та підвищенням чіткості прояву $W_2C \cdot Mo_2C$. При зміні співвідношення О:С в шихті з 1,84 до 1,42 та 1,17 в сплаві спостерігалось послаблення прояву твердого розчину вуглецю та легуючих елементів в α -Fe відносно карбідів. Виявлені фази не мають схильності до сублімації, що виключає необхідність створення спеціальних умов запобігання втратам легуючих елементів з газовою фазою при використанні сплаву під час легування сталі.

2. Визначено, що мікроструктура легуючого сплаву при різних співвідношеннях О:С в шихті характеризувалася наявністю фазових утворень, що відрізнялися за формою, розміром та хімічним складом. Зміна співвідношення О:С в шихті з 1,84 до 1,42 та 1,17 призводила до збільшення в ділянках сплаву залишкового вмісту вуглецю (% мас.) з 0,28–1,94 до 0,52–2,11 та 0,76–2,43 відповідно. При цьому вміст Mo і W (% мас.) змінювався з 0,00–8,92 і 0,00–14,87 до 0,99–15,76 і 2,09–39,62 та 1,37–19,53 і 3,88–41,58 відповідно. Вміст Co (% мас.) відповідно змінювався з 0,00–2,46 до 0,62–3,04 та 0,07–3,95. Вміст Cr та V в ділянках сплаву в рамках всіх досліджених співвідношень О:С в шихті був в межах 0,64–33,86 % мас. та 0,00–18,55 % мас. відповідно. Кисень виявлено фрагментарно в окремому вкраплені на рівні 22,49 % мас, що може бути недовідновленою складовою. Виявлено частки з підвищеним рівнем вуглецю та легуючих елементів різної форми та складу, імовірно, карбідної природи.

Литература

1. Henckens, M. L. C. M., van Ierland, E. C., Driessen, P. P. J., Worrell, E. (2016). Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*, 49, 102–111. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.04.012>
2. Sekiguchi, N. (2017). Trade specialisation patterns in major steelmaking economies: the role of advanced economies and the implications for rapid growth in emerging market and developing economies in the global steel market. *Mineral Economics*, 30 (3), 207–227. doi: <https://doi.org/10.1007/s13563-017-0110-2>
3. Mechachti, S, Benchiheb, 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.
4. Grigor'ev, S. M., Petrishchev, A. S. (2012). Assessing the phase and structural features of the scale on P6M5Φ3 and P12M3K5Φ2 steel. *Steel in Translation*, 42 (3), 272–275. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091212030059>
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. 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>
7. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Shyshkanova, G., Zaytseva, T., Frydman, O., Sergienko, O. et. al. (2017). Research into recycling of nickel-cobalt-containing metallurgical wastes by the ecologically-safe technique of hydrogen reduction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (10 (90)), 45–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114348>
8. Simonov, V. K., Grishin, A. M. (2013). Thermodynamic analysis and the mechanism of the solid-phase reduction of Cr₂O₃ with carbon: Part 1. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013 (6), 425–429. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036029513060153>
9. 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)
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. Baghdasaryan, A. M., Niazyan, O. M., Khachatryan, H. L., Kharatyan, S. L. (2014). DTA/TG study of tungsten oxide and ammonium tungstate reduction by (Mg+C) combined reducers at non-isothermal conditions. *International Journal of*

Refractory Metals and Hard Materials, 43, 216–221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.003>

12. Islam, M., Martinez-Duarte, R. (2017). A sustainable approach for tungsten carbide synthesis using renewable biopolymers. *Ceramics International*, 43 (13), 10546–10553. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.118>

For reading only