

Для забезпечення необхідних поверхневих властивостей деталей із чавунів та сталей, застосовувалось сіліціювання в умовах саморозповсюдженого високотемпературного синтезу. Як дослідження експерименти проводили на зразках чавунів марки АСЧ-1 (ГОСТ 1585-85), СЧ-20, СЧ-25 (ГОСТ 805-95), ВЧ 45-5, ВЧ 38-17, ВЧ 42-12 (ДСТУ 3925-99) та зразках сталі марки ШХ15, ШХ15СГ, ШХ20СГ (ГОСТ 801-78). У результаті роботи була досліджена мікроструктура, визначена мікротвердість та товщина поверхневого шару.

**Ключові слова:** саморозповсюджуваний високотемпературний синтез, дифузія, поверхнєве зміцнення, мікроструктура, поверхневий шар, мікротвердість.

*For the cast iron and steel details surface's properties purpose ensuring, the siliconizing in condition of self-spreading high-temperature synthesis was applied. The experiment was conducted with cast irons samples АСЧ-1 (ГОСТ 1585-85), СЧ-20, СЧ-25 (ГОСТ 805-95), ВЧ 45-5, ВЧ 38-17, ВЧ 42-12 (ДСТУ 3925-99) and steel samples ШХ15, ШХ15СГ, ШХ20СГ (ГОСТ 801-78). As a result the microhardness and surface layer thickness was defined and microstructure was researched.*

**Key words:** self-spreading high temperature synthesis, diffusion, superficial work-hardening, microstructure, superficial layer, microhardness.

---

УДК 669.046.46

Д-р техн. наук Э. И. Цивирко, Д. С. Григорьев  
Национальный технический университет, г. Запорожье

## НЕКОТОРЫЕ ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ СМЕСИ ОКАЛИНЫ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

*Предложена схема фазовых и структурных превращений при углеродотермическом восстановлении смеси окалины быстрорежущих сталей с добавками шеелитового концентрата. Целевой продукт металлзации представляет собой карбидизированный интерметаллоид со слабоспеченной структурой.*

**Ключевые слова:** шеелитовый концентрат, окалина, вольфрам, восстановление, гетерогенная система, спекание.

### Введение

Высокие темпы роста специальных сталей могут быть обеспечены лишь при условии одновременного производства соответствующим им легирующих материалов и улучшения их качества, причем для радикального изменения структуры в пользу специальных сталей наращивание объема легирующих материалов должно осуществляться опережающими темпами [1, 2].

Определяющая роль в этом принадлежит стратегии ресурсосбережения, которая предполагает отказ от однократного использования вовлекаемых в оборот ресурсов. В этом направлении приоритет принадлежит одному из материало-энергоёмких производств – металлургии тугоплавких и редких металлов и лигатур на их основе. Практический опыт формирования безотходных технологий свидетельствует о высокой их эффективности [3–7].

Целью настоящей работы была разработка технологических параметров получения нового комплексного легирующего материала на основе техногенных отходов производства быстрорежущих сталей с регулированием содержания редких элементов в пределах

требований производства специальных сталей. Задача данных исследований заключалась в установлении механизма фазовых и структурных превращений при восстановлении смеси окалины быстрорежущих сталей с добавлением шеелитового концентрата для разработки и создания условий, предотвращающих угар легирующих элементов.

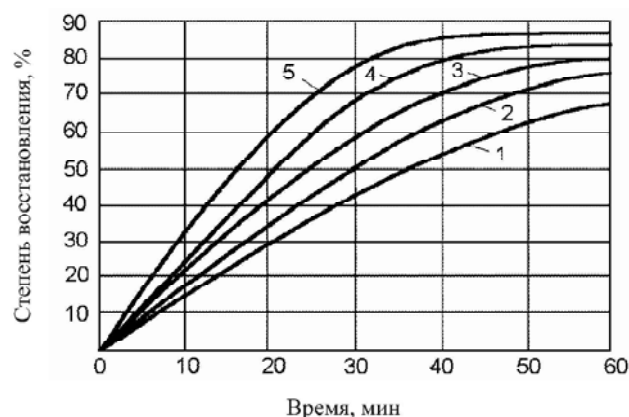
### Методика исследований

Для изучения фазовых превращений при восстановлении металлооксидных образцов шихтовых ингредиентов выполнена изотермическая обработка при температурах 1273, 1373 и 1473 К на универсальной термогравиметрической установке проточного типа с усовершенствованной массоизмерительной системой [8]. В экспериментах использованы компоненты шихты фракций –  $0,45 \cdot 10^{-3}$  м.

Фазовый состав исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 в изучении кобальтового и медного катода с железным фильтром по описанной методике [9]. Режим сканирования 30 кВ, 10мА.

Таблица 1

| п/п | Материал                          | Содержание элементов, % масс. |      |                  |       |       |                |       |      |      |     |  |
|-----|-----------------------------------|-------------------------------|------|------------------|-------|-------|----------------|-------|------|------|-----|--|
|     |                                   | C                             | Si   | Mn               | Cr    | Mo    | V              | W     |      |      |     |  |
| 1   | Окалина стали марки P18           | 0,75                          | 0,24 | 0,22             | 3,75  | 0,21  | 1,24           | 16,70 |      |      |     |  |
| 2   | Окалина стали марки P18Ф2         | 0,71                          | 0,21 | 0,19             | 3,66  | 0,67  | 1,43           | 15,41 |      |      |     |  |
| п/п | Материал                          | Массовое содержание, %        |      |                  |       |       |                |       |      |      |     |  |
|     |                                   | WO <sub>3</sub>               | MnO  | SiO <sub>2</sub> | P     | S     | As             | Sn    | Cu   | Mo   | CaO | FeS, MoS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub> , CuFe <sub>2</sub> |
| 1   | Концентрат шеелитовый марки КШИ-1 | 67,1                          | 0,8  | 1,4              | 0,04  | 0,56  | 0,04           | 0,08  | 0,04 | 0,61 | 0,2 | Ост.   |
| п/п | Материал                          | Содержание элементов, % масс. |      |                  |       |       |                |       |      |      |     |  |
|     |                                   | Co                            | Ni   | Cu               | S     | P     | O <sub>2</sub> | Fe    |      |      |     |  |
| 1   | Окалина стали марки P18           | 0,33                          | 0,20 | 0,09             | 0,007 | 0,021 | 26,0           | Ост.  |      |      |     |  |
| 2   | Окалина стали марки P18Ф2         | 0,36                          | 0,24 | 0,11             | 0,022 | 0,019 | 25,3           | Ост.  |      |      |     |  |



**Рис. 1.** Кинетика восстановления смеси окалины быстрорежущих марок стали P18, P18Ф2 и шеелитового концентрата при температурах, К:

1 – 1273; 2 – 1373; 3 – 1423;

углеродистый восстановитель – ламповая сажа ТГМ-33; отношение O/C – 1,30; расход газа-носителя (аргона) – 80 см<sup>3</sup>/мин; соотношение окалины марок стали P18 и P18Ф2 – (50:50)±2,0 % + 27,5 % масс.

Микрофотографии изломов образцов исходных, полу- и продуктов их металлизации сняты на растровом электронном микроскопе М-200 с увеличением в 150–2000 раз. Изучение образцов проводили на изломах отпрессованных брикетов сечением  $(8 \times 8) \cdot 10^{-3}$  м на прессе под давлением  $1,5 \cdot 10^4$  КПа. Химический анализ проб шеелитового концентрата, окалины и металлизированных брикетов проводили на следующие элементы: С, Si, S, P, Cr, Ni, V, Co, W, Mo, Fe, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Проведены соответствующие термодинамические расчеты наиболее вероятных протекающих в системе реакций, например, с вольфрамом [10].

В таблице 1 приведен химический состав исследуемых образцов окалины быстрорежущей стали и шеелитового концентрата.

Кинетические кривые восстановления смеси окалины быстрорежущей стали и шеелитового концентрата приведены на рисунке 1.

Опыты прерывали через заданные промежутки времени и получали продукт с различной степенью восстановления. Для исследований брикетированной шихты, восстановленной углеродотермическим способом получены образцы со степенью восстановления 0; 27; 51; 61; 69; 79. Дифракционный анализ исходной шихты смеси вольфрамсодержащих марок окалины и шеелитового концентрата свидетельствует, что она представляет собой комплексный оксид. После охлаждения окалины структура напряжения, разупорядочена. Охлаждение окалины способствует образованию сложных оксидов и оксикаридов. Резкое охлаждение окалины является причиной распада сложных оксидов на менее сложные с последующим выделением отдельных простых карбидов и металлических фаз. Исходный шеелитовый концентрат представлен фазами WO<sub>3</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, CuFe<sub>2</sub>, а также CaWO<sub>4</sub>, которые обнаружены с другими параметрами решетки.

Основная часть сложных фаз окалины принадлежит к сложным оксикаридам и сложным оксидам типа Fe(O, C), FeWO<sub>4</sub>, (Cr, Fe)O<sub>3</sub>, (W, Cr)<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, которая в зависимости от содержания окалины в шихте колеблется от 35 до 80 % масс. Остальная часть окалины исследуемых марок стали представлена фазами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и твердыми растворами молибдена, вольфрама, ванадия и кобальта в α-Fe. Как самостоятельно выделенные фазы карбидов WC, W<sub>2</sub>C, MoS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(VC), Co<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C и некоторые другие несут локальный характер и обнаружены с другими параметрами решетки. Их содержание не превышает 5–15 % масс.

При углеродотермическом восстановлении смеси окалины и рудного концентрата вольфрама наблюдаются фазовые превращения через стадии образования простых и сложных карбидов на основе железа и вольфрама. Особенностью этой серии экспериментов является мелкозернистость и более равномерная форма их проявления. Это, по-видимому, связано с наиболее высокой концентрацией вольфрама (34,2 % масс.) и меньшей степенью легирования вольфрамом, чем в случае восстановления окалины быстрорежущей стали марок P6M5, P6M5Ф3, P6M5K5 и другие [10].

Фрагменты дифрактограммы образцов исходной шихты, полу- и продуктов восстановления смеси окалины быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата представлены на рис. 2.

Вольфрам присутствует в виде сложного феррооксида  $\text{FeWO}_4$  и карбидов  $(\text{Fe,W})\text{C}$ ,  $(\text{W, Cr})_n\text{O}_m$ ,  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ , основа образца  $\text{Fe (O, C)}$  со степенью восстановления – 27 %. Повышение степени восстановления до 51 % пиводит к разрушению карбида  $\text{W}_2\text{C}$ . Интенсивность линий оксикарбида  $\text{Fe (O, C)}$  снижается и появляется  $\alpha$ -Fe и фрагменты закиси железа  $\text{FeO}$ . Повышение концентрации вольфрама в виде высших, промежуточных и низших оксидов ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_2$ ) способствует образованию новых сложных и простых карбидов вольфрама и железа  $(\text{Fe,W})\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  с последующим ростом концентрации твердых растворов тугоплавких элемен-

тов в  $\alpha$ -Fe ( $\alpha$ - $\text{Fe}_{(\text{Mo,W,Cr,V,Co})}$ ). Карбиды  $\text{VC}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Cr}_n\text{C}_m$  проявляются фрагментарно, так как концентрация этих элементов в системе незначительна.

Повышение степени восстановления шихты до 69 %, затем до 79 % сопровождается появлением и последующим ростом концентрации твердых растворов тугоплавких элементов в  $\gamma$ -Fe ( $\text{Mo, W, Cr, V}$ ) и сложного карбида  $\text{Fe(W, C)}$  с различными параметрами решетки. Это подтверждает рост интенсивностей интерференционных линий этих фаз.

Учитывая сложный химический состав смеси окалины быстрорежущей стали и шеелитового концентрата, фазового анализа исходных, промежуточных и целевых продуктов реакций углеродотермического восстановления мегаллооксидных соединений, в общем виде схему превращений можно представить в следующем виде:

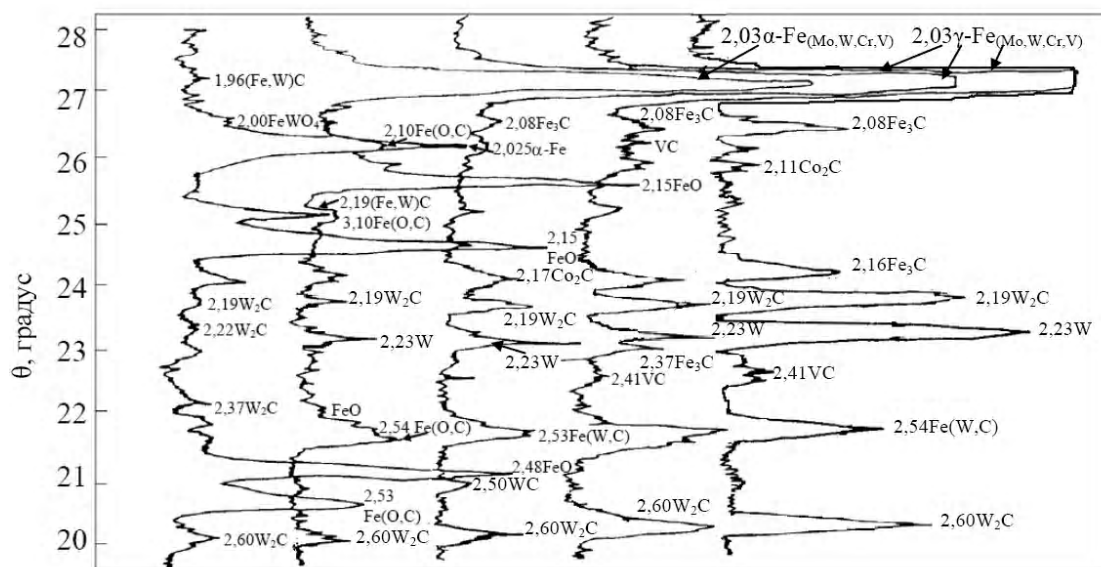
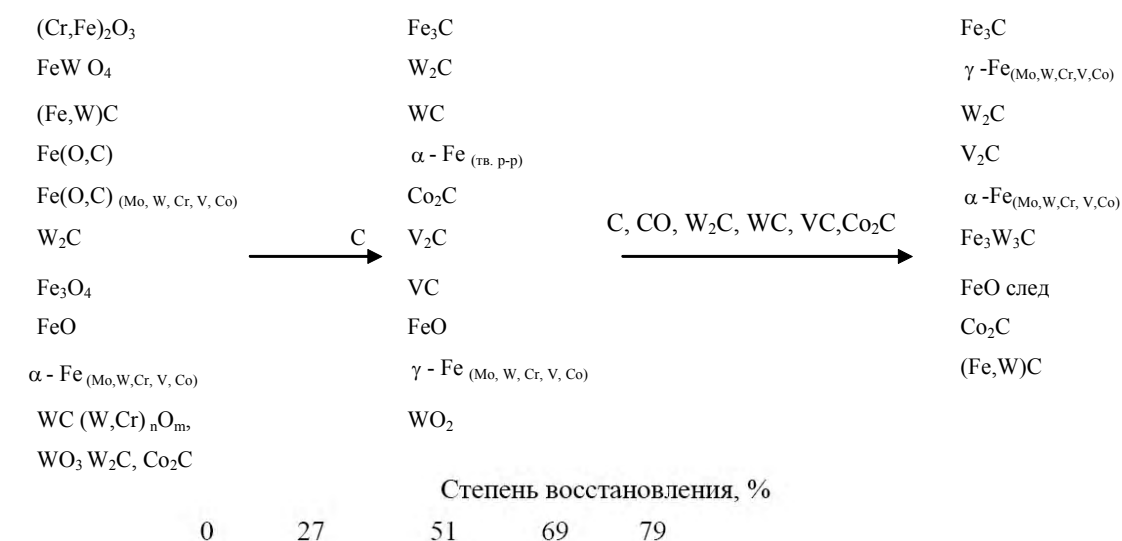


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм проб исходной и продуктов восстановления металлоксидных отходов быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата с различной степенью восстановления, %:

1 – 0; 2 – 27; 3 – 51; 5 – 69; 6 – 79

На рис. 3 представлені мікрофотографії изломів образців з різною ступенню відновлення суміші окалини швидкоріжущої сталі з дошками шеелітового концентрата, ілюструючі основні стадії механізму фазових і структурних перетворень.

При ступені відновлення 27 % максимально порушена цілісність структури зразка, в якому відзначені початкові стадії газифікації вуглецю. Основу напівпродукта відновлення складають складні карбиди і оксикарбиди  $(\text{Fe,W})\text{C}$ ,  $\text{Fe}(\text{O,C})$ ,  $\text{Fe}(\text{O,C})_{(\text{Mo,W,Cr,V,Co})}$ , не прореагувавши складні і прості оксиди типу  $\text{FeWO}_4$ ,  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{W,Cr})_n\text{O}_m$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ; з'являється оксид  $\text{FeO}$ , фрагментарно проявляються прості карбиди  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  і виявлений твердий розчин тугоплавких елементів в  $\alpha\text{-Fe}_{(\text{Mo,W,Cr,V,Co})}$  з міжплоскістним відстанню 2,03 нм.

Повищення ступені відновлення супроводжується значними фазовими перетвореннями. Так, при досягненні ступені 51 % карбиди  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  розчиняються в  $\alpha\text{-Fe}$  (тв. р-р), концентрація якого неперервно росте. Утворилися в результаті реакції відновлення і карбидизації нові прості карбиди тугоплавких елементів типу  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , нижчі оксиди  $\text{FeO}$  і  $\text{WO}_2$ , росте концентрація твердого розчину  $\alpha\text{-Fe}_{(\text{Mo,W,Cr,V,Co})}$  і з'являється новий

твердий розчин тугоплавких елементів  $\gamma\text{-Fe}_{(\text{Mo,W,Cr,V,Co})}$  з міжплоскістним відстанню 2,03 нм. При досягненні ступені відновлення 69 % отримується така ж направленість реакцій відновлення і карбидизації, коли знову утворені прості і складні карбиди вступають во взаємодію з непрореагуваними простими і складними оксидами і оксикарбиди, концентрація яких з ростом ступені відновлення постійно знижується.

Продукт со ступеню відновлення 79 % представляє собою комплексний карбидизований інтерметалоїд, в якому переважають фази простих і складних карбидів типу  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $(\text{Fe, W})\text{C}$ . Найвищою концентрації досягає фаза  $\gamma\text{-Fe}$  і розчинених в ньому тугоплавких елементів  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ . Структура з напруженого переходить в більш рівноважне стан. Складний карбид  $(\text{Fe, W})\text{C}$  проявляється в формі самостійної фази з різними параметрами ґратки. Ці перетворення ілюструються знімками растрової електронної мікроскопії (рис. 3, 1–5), на яких спостерігається найбільше порушена цілісність структури зразка на початкових стадіях відновлення (2), формування самостійних фаз, карбидів сферичної форми (3), ріст карбидів і складних

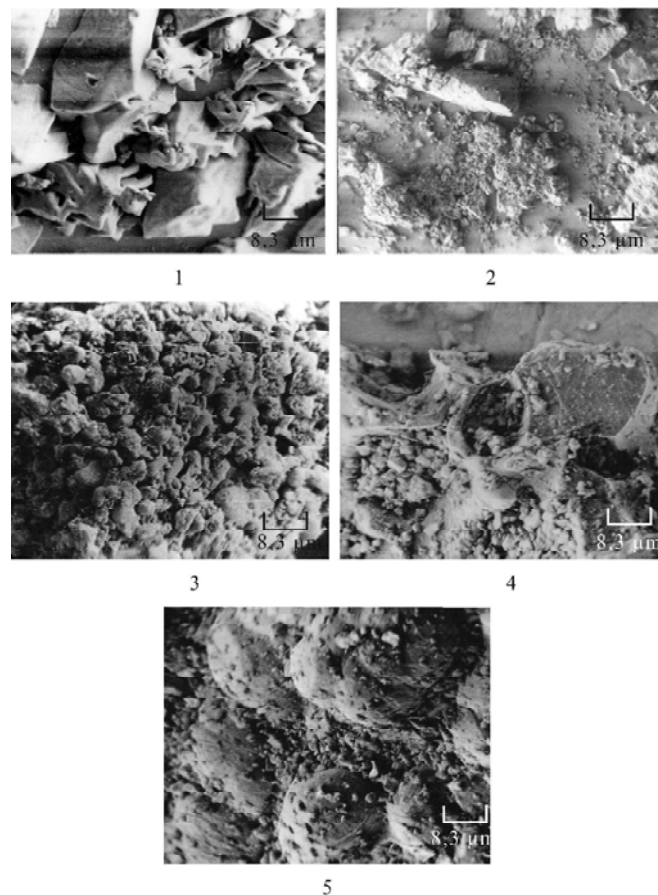


Рис. 3. Мікрофотографії изломів образців з різною ступенню вуглеродотермічного відновлення суміші окалини швидкоріжущої сталі з дошками шеелітового концентрата:

1 – ісл., 2–5 – ступені відновлення 0, 27, 51, 69, 79 % ( $\times 1200$ )

интерметаллоидов округленной и прямоугольной форм (4). Конечный продукт представляет карбидизированный интерметаллоид со слабоспеченной структурой более крупных и мелких карбидов округленной формы (5).

Использование металлizedанного материала в качестве шихтовой заготовки на плавку в порошковом производстве быстрорежущих сталей с содержанием вольфрама 34,2 % масс. с расходом от 150 до 200 кг/т стали обеспечивает усвоение вольфрама (в среднем) 97,9–98,4 % масс.

### Выводы

1. Восстановление смеси окалины быстрорежущих марок стали с добавками шеелитового концентрата углерода в интервале температур 1273–1473 К сопровождается интенсивным ростом степени восстановления. Результаты дифракционного анализа и снимков электронной растровой микроскопии свидетельствуют о сложном многофазовом составе окалины быстрорежущей стали, который в основном представлен оксикарбидами Fe(O,C) и сложными оксидами типа (Fe,Cr)O<sub>3</sub> и (Fe,W)O<sub>3</sub> (60–80 % масс.). Концентрация монооксида FeO незначительна (2–5 % масс.) и носит остаточный характер. Карбиды вольфрама как самостоятельно выделившиеся фазы 10–20 % масс. Металлическая фаза α-Fe во всех исследованных пробах окалины носит локальный характер.

2. На начальных стадиях восстановления оксида во всех случаях параллельно процессу восстановления происходит интенсивное разрушение оксидокарбидов и сложных оксидов, и образование карбидов тугоплавких элементов типа W<sub>2</sub>C, WC, Mo<sub>2</sub>C и VC снижение концентрации FeO и рост концентрации α-Fe. Основная часть хрома, ванадия присутствует в форме твердых растворов замещения в α-Fe и γ-Fe.

### Перечень ссылок

1. Сидоров М. И. Структурная перестройка черной металлургии: сущность, проблемы и пути их решения / М. И. Сидоров // Экономика Украины. – 1994. – № 2. – С. 43–47.

2. Шалимов А. Г. Черная металлургия в России и в СНГ в XXI веке / А. Г. Шалимов // Сталь. – 1994. – № 12. – С. 4–8.
3. Григорьев С. М. Совершенствование способов переработки и повышение степени утилизации окалины быстрорежущих сталей / С. М. Григорьев // Сталь. – 1997. – № 8. – С. 66–69.
4. Григорьев С. М. Разработка технологии получения металлizedанной паспортной заготовки для выплавки легированных сталей / С. М. Григорьев, М. С. Карпунина // Сталь. – 1998. – № 1. – С. 73–76.
5. Григорьев С. М. Получение металлizedанной окалины прецизионных сплавов на никелевой основе / Григорьев С. М., Москаленко А. С. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 11. – С. 53–56.
6. Пивень А. Н. Экономическая эффективность утилизации редких металлов из окалины быстрорежущих сталей / А. Н. Пивень, С. М. Григорьев // Цветные металлы. – 1993. – № 3. – С. 10–11.
7. Пивень А. Н. Эффективность утилизации никеля и молибдена из отходов прецизионных сплавов на никелевой основе / А. Н. Пивень, С. М. Григорьев // Цветные металлы. – 1994. – № 1. – С. 10–12.
8. Москаленко А. С. Некоторые физико-химические закономерности получения металлizedанной окалины прецизионного сплава типа НК / А. С. Москаленко, С. М. Григорьев // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 9. – С. 11–14.
9. Григорьев С. М. Некоторые кинетические закономерности углетермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов / С. М. Григорьев, В. Б. Акименко, Л. Н. Игнатов // Сталь. – 1986. – № 7. – С. 88–90.
10. Григорьев С. М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С. М. Григорьев, Д. С. Григорьев, М. С. Карпунина // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 49–55.
11. Григорьев С. М. Углетермическое восстановление оксидных производства быстрорежущих сталей / С. М. Григорьев // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 6. – С. 24–27.

Одержано 25.03.2010

E. I. Tsvirko, D. S. Grigoriev

## SOME PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AT CARBOTHERMIC RESTORATION OF HIGH-SPEED STEELS OXIDE SCALE MIX WITH SCHEELITE CONCENTRATE ADDITIVES

*Запропоновано схему фазових і структурних перетворень при вуглецевотермічному відновленні суміші окалини швидкорізальних сталей з добавками шеелітового концентрату. Цільовий продукт металізації являє собою карбідизований інтерметалоїд зі слабоспеченою структурою.*

**Ключові слова:** шеелітовий концентрат, окалина, вольфрам, відновлення, гетерогенна система, спікання.

*The phase and structural transformations scheme at carbothermic restoration of high-speed steels oxide scale mix with scheelite concentrate additives is offered. The target product of metallization represents a carbide intermetalloid with weak-sintering structure.*

**Key words:** scheelite concentrate, oxide scale, tungsten, restoration, heterogeneous system, sintering.