

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А.Т. Евтушенко, А.А. Тищенко

*Разработка технологии получения инструментальных сталей из отходов производства методом СВС-синтеза. Исследование влияния легирующих добавок на механические свойства новых сплавов. Простота метода, малые энергетические затраты дают возможность быстрого внедрения этого метода в производство.*

*The article presents the elaboration of steel receiving from products waste by SVS-synthesis method. The influence alloying addition on mechanical characteristics of new-made alloy are investigated. Simplicity of method, low energy costs give the opportunity to prompt application to production.*

Производство композиционных материалов с оптимальным комплексом эффективных свойств предполагает развитие технологических процессов нового уровня, основными чертами которых являются ограниченное число операций, обеспечивающих безотходность производства, получение заданной структуры и свойств материалов.

Процессом, обладающим значительным технологическим потенциалом, является открытый академиком А.Г. Мержановым и его научной школой самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), являющийся эффективной основой для получения продуктов различных классов, в том числе и композиционных материалов. Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, СВС-синтез характеризуется такой уникальной особенностью, как существование высокотемпературной твердо-жидкой среды в течение протекания процесса синтеза и допускающий различные типы внешних воздействий, посредством которых возможно регулирование структуры и свойства целевых продуктов [1].

Для синтеза продуктов сгорания традиционными печными методами требуются часы – волна горения справляется с этой задачей за секунды. При этом не требуется ни сложного оборудования, ни больших энергетических затрат. Во многих случаях продукт сгорания содержит меньше примесей, чем исходная смесь, т.к. примеси «выгорают» в волне горения. СВС-процесс характеризуется высокой температурой (1500 – 4000 °С) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5 – 15 × 10<sup>-2</sup> м/с).

В основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередачи от горячих продуктов к «не нагретым» исходным веществам. Скорость распространения реагирующего слоя и температуры реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. К ним относятся термодинамические, физические, технологические.

В процессе горения тепло из зоны реакции передается в исходную часть образца и ее температура быстро растет. В контакте твердых частиц при температурах ниже эвтектических в результате реакционной диффузии образуются очень тонкие слои твердого раствора одного компонента в другом. При достижении температуры плавления происходит интенсивное диспергирование частиц и растворение их в жидкой фазе. Одновременно с растворением компонентов в некоторых участках происходит кристаллизация фаз. В результате протекания процессов растворения и кристаллизации температура в зоне растет, при этом увеличивается и скорость растворения и расширяется область жидких растворов [2].

Окончательное формирование продукта происходит при охлаждении, причем возможно перераспределение компонентов между кристаллизующимся твердым раствором и жидкой фазой.

Задача наших исследований состояла в том, чтобы путем СВС процесса окисла же-

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

леза, (отходов кузнечного производства – окалины) с соответствующими добавками получать в литом виде инструментальную сталь.

Проведение экспериментов в лабораторных условиях включили сушку компонентов, дозирование, смешивание, засыпку в реактор, горение, разборку форм, извлечение слитков.

В качестве реактора применялись металлические и кварцевые трубки различных размеров по диаметру и высоте.

Реагентами были порошки окалины, алюминия, карбида, титана, а также легирующих элементов Cr, Mo, CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>.

Горение в смесях окислов металлов с восстановителями и неметаллами сопровождается сильным разбросом расплава из-за образования газов (азота, ионы воздуха, Co) и протекает во взрывоопасном режиме.

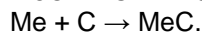
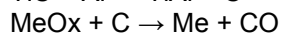
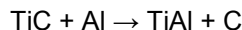
Критерием правильного подбора СВС режима является выход металлической фазы в слиток.

Поэтому в первую очередь было необходимо отработать технологию получения слитка. Для этой цели после уплотнения на 50-60% поверхность покрывали слоем 3-5 мм кислого флюса (АНФ-6), оставляя отверстие для инициирования процесса СВС. Зажигание производили спиралью через трансформатор. Разбрызгивание при этом уменьшалось на 50%, а выход металлической фазы увеличивался до 60% от массы шихты, в то время как без покрытия выход металлической фазы составлял 30-40% от массы шихты.

Однако лучший результат по выходу металлической фазы был получен при наложении на реактор грузов сразу после инициирования. Величина груза зависела от количества шихты и размера реактора в пределах от 3 до 10 кг. При таком протекании процесса выход «металлической» фазы составлял 80% от массы шихты.

Во время СВС процесса в волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. При этом в зоне прогрева после плавления исходного оксида (MeOx), образуется сплошная среда, в которой распределены капли Al и частицы TiC. Во время химического превращения капли и частицы взаимно действуют, протекают обменные реакции. Углерод из карбида титана переходит в жидкий раствор. Происходит кабризация металла по реакции:  $Me + C = MeC$ .

Или возможна другая реакция  
 $MeOx + Al \rightarrow Me + Al_2O_3$



В результате рассмотренной схемы образуются три конденсированных продукта MeC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiAl, а также газ CO. Реально образуются и другие газы, пары металлов, субокислы. Это приводит к образованию пор и раковин в слитке металлов [2].

Для подавления этого явления мы применили в дополнение к шихте раскислитель FeSi.

Введение в шихту порошкообразного ферросилиция (FeSi) ФС-70 ГОСТ 1415-7 в количестве 2-3% масс. Меньшее количество (до 1) не влияет на процесс, а более 3 - замедляет процесс СВС. Кремний повышает температуру горения смеси и влечет за собой увеличение объема жидкой фазы, и как следствие, значительное повышение механической прочности на сжатие и изгиб [5].

Кроме того ферросилиций раскисляет получающуюся металлическую фазу за счет связывания кремния с кислородом, что приводит к уменьшению пор (или совсем избавляет от пор металл) а также увеличению механической прочности и твердости на 1-2HRC.

В качестве оксида металла использовалась окалина стали 18X2H4MA в виде порошка фракции до 120 мкм, из окислов железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeO (рис.1).

Исследование и математический расчет показали, что оптимальным составом шихты для СВС синтеза является соотношение 80% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 20%Al. После реакции получается слиток железа [3].

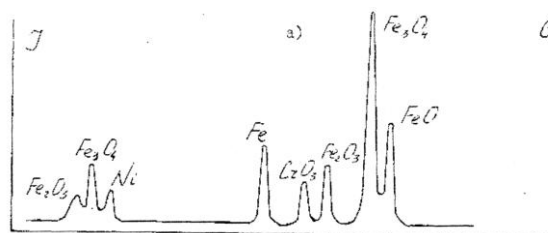


Рисунок 1 – Рентгенограмма окалины стали 18X2H4MA

Введение в шихту легирующих элементов оказывает неоднозначное влияние на прочностные характеристики. Поэтому необходима наилучшая комбинация состава шихты для получения механических свойств.

Введение в шихту (80%FeO+20%Al) карбида титана обнаруживает в сплаве углерод, вследствие его распада при СВС процессе

[4]. При плавке происходит частичное растворение TiC в металлической связке. Мелкие частицы TiC имеют большую растворимость в стальной связке по сравнению с крупными.

Процесс формирования структуры осуществляется при жидкофазном состоянии, поэтому большое значение имеет смачиваемость TiC металлическими компонентами. Структура и свойства улучшаются с приближением к нулю краевого угла смачивания TiC с железом. Краевой угол смачивания TiC компонентами зависит от температуры атмосферы, состава шихты. С увеличением температуры краевой угол смачивания снижается [5].

Увеличение в шихте от 10 до 20% мас. показывает изменение содержания углерода в сплаве от 0,4 до 0,7% (табл.1).

Таблица 1

Механические свойства в зависимости от содержания TiC в шихте				
№	% TiC в шихте	% C в сплаве	HRC	КС
1	5	0,2	12	10
2	10	0,4	48	4
3	15	0,6	56	2
4	20	0,7	60	0,5

Положительное влияние углерода на прочностные свойства и твердость сталей проявляется именно при таком его содержании, т.е. TiC 15-20% масс в шихте является оптимальным. Формирование структуры происходит при высокой скорости охлаждения. В результате самозакалки сплава из жидкого состояния образуется структура мартенсита (рис. 2).

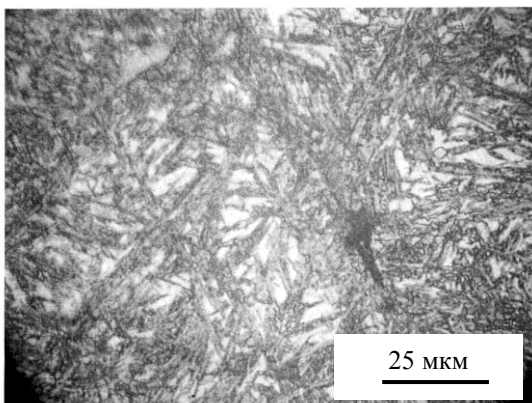


Рисунок 2 – Микроструктура сплава (с 20%TiC)

Молибден отличается высокой растворимостью в карбиде титана. Улучшение смачи-

ваемости карбида титана железом с введением молибдена обуславливает высокую вязкость сплава. Кроме того молибден повышает количество остаточного аустенита, как после СВС, так и после закалки. В целом молибден является элементом, благоприятно влияющим на свойства сталей, если туда входят еще Ni и Cr.

Введение в шихту Mo до 10% масс. (80%FeO + 20%Al + 10%TiC + 10%Mo) дает твердость после СВС 51-54 HRC из-за большого содержания аустенита (рис. 3).

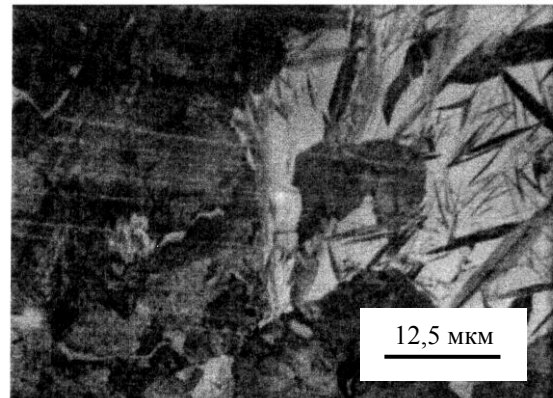


Рисунок 3 – Структура сплава с 10%TiC + 10%Mo

В рис. 3 при 10% Mo видны иглы мартенсита и большое количество остаточного аустенита. Однако введение вместе с Mo деборида хрома CrB<sub>2</sub> MoB<sub>2</sub> резко повышает твердость, до 65 HRC. На рис.4 видна веерообразная эвтектика с перлитными зернами в центре которых находятся дебориды хрома округлой формы (белые включения). Наши измерения показали, что твердость белых включений составляет 2060 HV<sub>(100)</sub>. Матрица из перлитных зерен имеет твердость 742-839 Hv<sub>(100)</sub>, что составляет 62 HRC, а твердость эвтектики равна 750-772 HV, т.е. 60 HRC.

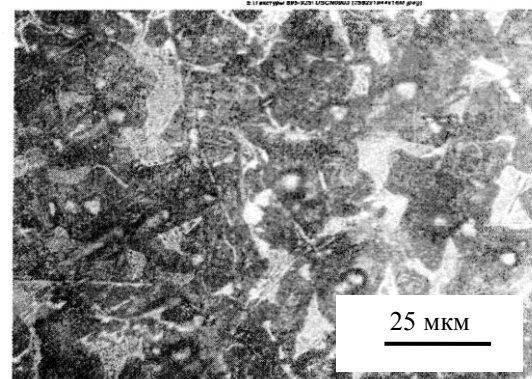


Рисунок 4 – Сплав с 10% TiC+5% Mo + 5%CrB<sub>2</sub>

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ  
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

В табл. 2 показано изменение твердости сплавов в зависимости от состава шихты, а также от температуры отпуска.

Химический состав сплавов показывает, что в процессе СВС легирующие элементы выгорают (табл.3).

Таблица 2

№	Состав шихты сплавов (80%Fe+20%Al)	Твердость сплава после СВС, HRC	Твердость сплавов после отпуска, HRC			
			200	400	600	700
1	15% TiC	58	52	44	33	28
2	10%TiC+10%Mo	54	50	45	36	26
3	10%TiC+5%Mo+5%CrB <sub>2</sub>	65	64	62	56	46
4	10%TiC+10%CrB <sub>2</sub>	68	66	64	56	45
5	15%TiC+3%Si	60	54	56	40	30
6	10%TiC+10%TiB <sub>2</sub>	64	61	62	57	45

Таблица 3 – Химический состав сталей после СВС синтеза

Состав	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ti	Al	W	B	V
TiC 15%	0,675	0,4	0,01	0,05	0,05	0,037	0,023	0,2	0,4	0,05		
TiC10%+10%Mo	1,5	1,6	0,08	0,05	0,06	0,05	1,5	0,4	0,98	0,05		
10%TiC+5%Mo+5%CrB <sub>2</sub>	1,6	1,6	0,08	0,05	0,06	0,07	1,5	0,38	1,2	0,06	0,015	
TiC 15%+5%CB <sub>2</sub>	0,53	0,4	0,05	0,05	0,05	0,37	0,023	0,4	0,4	0,5	0,015	
TiC10%+CrB <sub>2</sub> 10%	0,7	0,46	0,06	0,08	0,05	0,46	0,05	0,16	0,45	0,05	0,015	
Сормайт 15% + 5% TiC	0,76	0,018	0,48	0,05	0,05	1,3	0,05	0,08	0,023	0,57	0,015	0,03
Сормайт20%	0,56	0,05	0,018	0,026	0,026	1,31	0,005	0,009	0,03	0,59	0,015	0,03

Во всех сплавах, кроме сплавов с Мо, углерода содержится 0,5 – 0,7%. Сплавы с молибденом содержат 1,5 – 1,6%С, очевидно из-за своих указанных свойств при взаимодействии с карбидом титана, а именно хорошая растворимость в карбиде титана, улучшение смачиваемости карбида титана в присутствии молибдена, увеличивают процесс распада карбида-титана и переход углерода в сплав.

Кроме того, самого молибдена остается в сплаве до 1,5%, а также кремний остается в повышенном количестве до 1,6%. Количество алюминия составляет в сплавах с молибденом до 1,0 – 1,2%, титана до 0,4%.

Надо сказать, что с введением молибдена в шихту сплав по химическому составу отличается от других большей легированностью элементами.

При введении в шихту кремния в виде FeSi 3% и более структура сплава содержит большое количество сцилидов с грубой формой включения (рис. 5), поэтому в дальнейшем при составлении шихты вводили до 2% FeSi или FeMn (таблица 4).

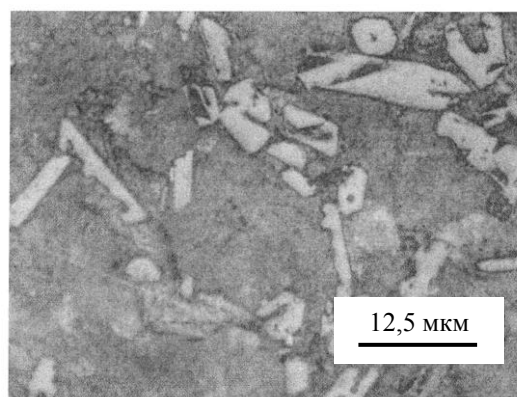


Рисунок 5 – Структура сплава с содержанием в шихте 3% FeSi

Из таблицы видно, что лучшим раскислителем является FeSi, он убирает поры, дает больший процент выхода годного слитка.

Введение хрома способствует гомогенизации твердого раствора за счет интенсивного тепловыделения хрома. Хром ускоряет реакцию СВС процесса, хотя сам практически выгорает.

Таблица 4 – Влияние раскислителей на выход металлической фазы и наличия пор в слитке

№	Состав шихты в % (80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Al)	FeSi, % мас	FeMn, % мас	Выход металлической фазы	Наличие пор в слитке
1	15% TiC	2		80	нет
2	15% TiC		2	60	немного
3	15% TiC+5%CrB <sub>2</sub>	2		60	немного
4	15% TiC+5%CrB <sub>2</sub>		2	40	немного

Как показали эксперименты, введения хрома в смесь в количестве до 10% не вызывает принципиального изменения фазового состава продукта. Увеличение более 10% Cr наблюдается понижение прочности из-за ухудшения смачиваемости и охрупчивания сплава [5]. Введение в шихту деборидов хрома повышает твердость так же как и при де-

бориде титана. На рис. 6 представлена микроструктура сплава с деборидом хрома, которая состоит из мартенсита с включением деборидов хрома. Твердость таких включений составляет 2365 HV<sub>100</sub>. Рентгеноструктурный анализ показывает присутствие деборидов железа и хрома в небольших количествах (Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B, CrB<sub>4</sub>).

Таблица 5

№	Добавки в шихту 80%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Al	Механические свойства сплавов при отпуске, °С								
		200			400			600		
		HRC	КС, Дж/см <sup>2</sup>	σ <sub>сж</sub> , МПа	HRC	КС, Дж/см <sup>2</sup>	σ <sub>сж</sub> , МПа	HRC	КС, Дж/см <sup>2</sup>	σ <sub>сж</sub> , МПа
1	15%TiC	52	2	1200	44	4	800	33	6	500
2	10%TiC+10%Mo	50	4	1000	45	6	800	36	8	600
3	10%TiC+10%CrB <sub>2</sub>	64	0,2	2200	62	0,3	2100	56	0,5	1800

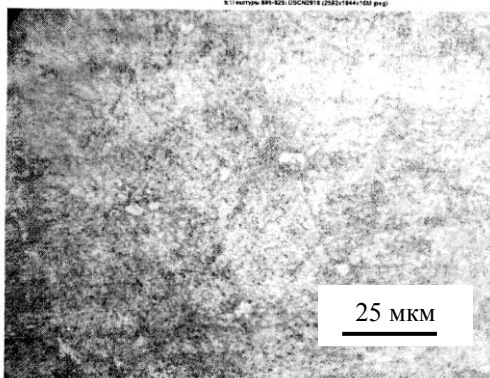


Рисунок 6 – Сплав с деборидом хрома (10%TiC+10% CrB<sub>2</sub>)

Дебориды активируют процесс горения при СВС, после инициирования процесса, образуется много паров, газов и как следствие этого слиток содержит много пор.

В нашей работе исследовалась возможность замены карбида титана при СВС процессе другим компонентом для внесения в шихту углерода и легирующих элементов.

Таким компонентом был выбран сормайт – это легированный чугун содержащий углерода 4,0 – 5,7%, хрома до 36% [6].

Введение их в шихту до 20% масс дает более интенсивное горение по сравнению с

карбидом титана. Из-за высокого содержания хрома, который за счет значительной теплоемкости и более высокой температуры плавления при растекании позволяет гомогенизировать среду от чего матрица более однородна с небольшим включением карбида (рис.7).

После СВС процесса в сплаве остается 0,5 – 0,7% углерода и хрома до 1,3 – 2%. Твердость матрицы 60 HRC, а твердость оставшихся карбидов 1159HV – 1513HV.

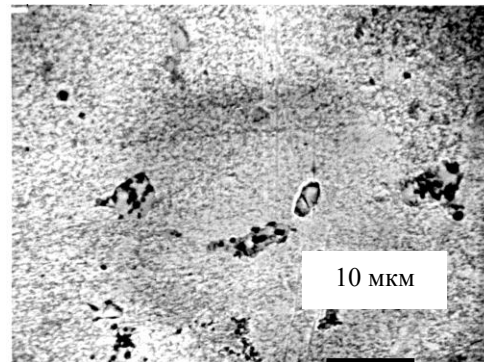


Рисунок 7 – Микроструктура сплава с сормайтом (сормайт 15% + 5%TiC)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Добавление в шихту до 5% TiC (15% сормайт + 5%TiC) дает увеличение твердости после СВС до 62 HRC, очевидно из-за более повышенного содержания углерода – 0,8%.

Введение в шихту сормайтом деборида хрома (15% сормайта + 5%CrB<sub>2</sub>) повышает заметно твердость после СВС – 64 HRC; наиболее заметное влияние деборида хрома проявляется при отпуске слитка (табл. 6).

После отпуска 750°C все сплавы, за исключением с деборидами имели твердость 28 – 35 HRC, структура выравнивалась и в основном была перлитной с ферритными включениями (рис.8).

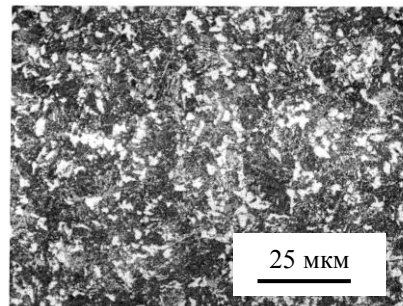


Рисунок 8 – Структура сплава после отпуска 750°C

Таблица 6

№	Состав шихт в % (80%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Al)	Твердость после СВС	Твердость HRC после отпуска, °C			
			200	400	600	700
1	15% TiC	60	57	53	40	32
2	20% сормайт	62	59-60	55	40	34
3	15% сормайт +5%CrB <sub>2</sub>	64	62-64	61-62	55	55

### ВЫВОДЫ

1. Для получения сталей уточнен состав шихты. Общее количество добавок в шихту не должно превышать 20% мас.

2. Проведение синтеза СВС под слоем флюса уменьшает разбрызгивание, улучшает фазообразование, увеличивает выход металлической фазы.

3. Повышение давления в реакторе ускоряет разделение металл-шлак, способствует более полному выходу металлической фазы, до 80%.

4. Введение в шихту до 2% FeSi обеспечивает раскисление сплава, уменьшает образование пор, повышает «выход металлической фазы».

5. Установлено, что введение в шихту хрома обеспечивает лучшее горение, способствует гомогенизации твердого раствора, однако сам практически выгорает.

6. Введение деборидов в шихту увеличивает твердость и задерживает распад мартенсита, однако увеличивает количество пор в слитке.

7. Введение Mo в шихту способствует более полному распаду TiC, увеличивает содержание углерода в сплаве.

8. Введение в шихту сормайта до 15 – 20% мас. дает такой же результат как и введение карбида титана.

9. Все сплавы, за исключением с Mo, имеют после СВС 0,5 – 0,7% углерода, т.е.

относятся к доэвтектидным и эвтектидным инструментальным штамповым сталям, однако сплавы с деборидами можно рекомендовать для режущего инструмента с небольшими скоростями резания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / А.Г. Мержанов. – Черногловка: ИСМАН, 2002. – 239 с.
2. Иванов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Иванов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – Москва, Изд-во БИНОМ, 1995. – 176 с.
3. Евтушенко, А.Т. Определение компонентного состава шихты в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе интерметаллических соединений / А.Т. Евтушенко, О.А. Лебедева, С.С. Торбунов. – МиТОМ, 2005. – С.30.
4. Пат. 2262405 Российская Федерация. Способ получения легированного сплава железа из отходов производства / Евтушенко А.Т., Лебедева О.А., Торбунов С.С.; опубл. 20.10.2005, Бюл. 29.
5. Кипарисов, С. С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинская, А.П. Петров. – М.: Металлургия, 1987.
6. Пат. 2301721 Российская Федерация. Способ получения легированной карбидостали / Евтушенко А.Т., Торбунов С.С., Пазарэ С.; опубл. 27.06.2007, Бюл. №18.