

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2484170

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ
АУСТЕНИТНОЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ С
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГБОУ ВПО "СПбГПУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012120647

Приоритет изобретения 18 мая 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 июня 2013 г.

Срок действия патента истекает 18 мая 2032 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012120647/02**, **18.05.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.05.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **18.05.2012**(45) Опубликовано: **10.06.2013** Бюл. № 16(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2324757 C2**, **20.05.2008**. **RU 2425166 C1**, **27.07.2011**. **US 6767416 B2**, **27.07.2004**. **US 6818040 B1**, **16.11.2004**.

Адрес для переписки:

**195251, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, 29, ФГБОУ ВПО
"СПбГПУ", Отдел интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Попович Анатолий Анатольевич (RU),
Разумов Николай Геннадьевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Санкт-
Петербургский государственный
политехнический университет" (ФГБОУ
ВПО "СПбГПУ") (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к получению высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой. Смесь из порошков хрома, никеля, марганца и железа помещают в металлический проточный реактор высоконапряженной вибромельницы, снабженный проточной системой газов. Добавляют мелющие шары от 30% до 50% объема реактора. После чего реактор герметизируют и проводят предварительную продувку смеси азотосодержащим газом со скоростью 2-16 л/ч в течение 10-20 минут. Затем скорость потока газа уменьшают до 0,2-

0,3 л/ч и смесь подвергают механическому легированию с параметром дозы энергии от 150 до 720 КДж/г. Далее реактор полностью герметизируют и быстро охлаждают. Затем в реактор добавляют полиметилметакрилат в количестве 1-3% от массы порошка, закрывают реактор и проводят дополнительное механическое легирование в течение 10-15 минут, после чего извлекают порошок, помещают его в трубку из нержавеющей стали и проводят формование путем горячей прокатки с обжатием до 80-90% и отжиг с быстрым охлаждением. Обеспечивается повышение механических свойств за счет низкого содержания кислорода. 1 табл.

RU 2 484 170 C1

RU 2 484 170 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 33/02 (2006.01)
B22F 3/18 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012120647/02, 18.05.2012**

 (24) Effective date for property rights:
18.05.2012

 Priority:
 (22) Date of filing: **18.05.2012**

 (45) Date of publication: **10.06.2013 Bull. 16**

 Mail address:
**195251, Sankt-Peterburg, ul. Politekhnikeskaja,
 29, FGBOU VPO "SPbGPU", Otdel intellektual'noj
 sobstvennosti**

(72) Inventor(s):
**Popovich Anatolij Anatol'evich (RU),
 Razumov Nikolaj Gennad'evich (RU)**

 (73) Proprietor(s):
**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
 obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
 professional'nogo obrazovanija "Sankt-
 Peterburgskij gosudarstvennyj politekhnicheskij
 universitet" (FGBOU VPO "SPbGPU") (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING HIGH-NITROGENOUS AUSTENITE STEEL POWDER OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURE

(57) Abstract:
 FIELD: metallurgy.
 SUBSTANCE: mix of chromium, nickel, manganese and iron is prepared and placed into metallic flow reactor of high-duty vibrating mill equipped with gas flow system. Grinding balls are added to fill 30-50% of reactor volume. Said reactor is sealed to blow said mix by nitrogen-bearing gas at the rate of 2-16 l/h for 10-20 minutes. Then, gas flow rate is reduced to 0.2-0.3 l/h to subject said

mix to mechanical alloying with power dose of 150-720 kJ/g. Reactor is completely sealed and subjected to fast cooling. Polymethyl methacrylate in amount of 1-3% of powder weight is added thereto, reactor is closed to perform extra mechanical alloying for 10-15 minutes. Now, powder is withdrawn and placed into stainless steel tube to catty out hot rolling with reduction to 80-90% and annealing with fast cooling.

EFFECT: higher mechanical properties.
 1 tbl

RU 2 484 170 C1

RU 2 484 170 C1

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к способу получения высокоазотистой аустенитной стали с нанокристаллической структурой.

Известен способ получения механически легированной азотсодержащей стали [Патент РФ №2425166]. Смесь порошков металлов подвергают механическому легированию в атмосфере азота. Соотношение масс смеси металлических порошков и мелющих шаров составляет 1:30. После механического легирования смесь порошков металлов отжигают в защитной или восстановительной атмосферах, в отожженную смесь добавляют наноразмерный порошок никеля и производят перемешивание.

Затем готовую шихту прессуют в пресс-форме и спекают в азотсодержащей атмосфере при определенных температурах.

Недостаток: легирование азотом требует дополнительных термических и механических обработок материала и, следовательно, удорожает технологию. При этом проводимые высокотехнологичные операции требуют повышенного контроля качества, что увеличивает вероятность высокого процента брака.

Известен способ получения азотированного феррохрома [Заявка на ИЗ №94042483].

Способ позволяет получить азотированный феррохром с высоким содержанием азота и с минимальными затратами электроэнергии. Порошок феррохрома с определенным размером частиц зажигают и азотируют в режиме горения при повышенном давлении азота, причем порошок феррохрома предварительно нагревают.

Недостаток: способ предлагает изготовление полуфабриката для последующего изготовления азотистых аустенитных сталей и контроль качества, и описанные результаты соответствуют полуфабрикату, а не конечному продукту.

Известен нанокристаллический материал со структурой аустенитной стали, обладающий высокой твердостью, прочностью и коррозионной стойкостью и способ его изготовления, выбранный за прототип. [Патент РФ №2324757]. Способ изготовления нанокристаллического материала со структурой аустенитной стали включает смешивание мелкозернистых порошков, которые являются компонентами для получения определенной разновидности аустенитной стали, таких как железо и хром, никель, марганец, углерод, с веществом, которое является источником азота, механическое легирование смеси с использованием шаровой мельницы с получением мелкозернистых порошков нанокристаллической аустенитной стали с высоким содержанием азота. Формование спеканием порошков нанокристаллической аустенитной стали одним или другими методами, в которую входят: прокатка, электроразрядное спекание, экструзия, горячее изостатическое прессование (ГИП), холодное изостатическое прессование (ХИП), холодное прессование, горячее прессование, ковка, штампование или штампование взрывом, с получением в результате материала со структурой аустенитной стали, обладающего высокой твердостью, прочностью и коррозионной стойкостью, в виде агрегата из нанокристаллических зерен, который содержит 0,1-2,0 мас.% азота в твердом растворе.

Полученный продукт отжигают при температуре 800-1250°C в течение 60 мин или меньше и затем быстро охлаждают. В качестве среды для механического легирования используют инертный газ, например аргон, газообразный азот, аммиак или смесь, содержащую два или более из этих газов. Композиция для изготовления аустенитной стали содержит 12-30 мас.% хрома, 0-20 мас.% никеля, 0-30 мас.% марганца, 0,1-5,0 мас.% азота, 0,02-1,0 мас.% углерода, железо - остальное, а процесс формования спеканием осуществляют при температуре 600-1250°C. Недостатком прототипа является дорогая технология изготовления аустенитной стали за счет длительного

процесса механического легирования (более 200 часов), а также высокое содержание кислорода в полученной порошковой стали, что ухудшает основные механические свойства.

5 Задачей является удешевление технологии получения высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой за счет уменьшения времени механического легирования и улучшения механических свойств за счет низкого содержания кислорода (менее 0,1%).

10 Для решения поставленной задачи предложен способ получения высокоазотистой аустенитной стали с нанокристаллической структурой. Способ заключается в том, что составляют смесь из порошков хрома, никеля, марганца и железа, помещают ее в объем, например в металлический проточный реактор высоконапряженной вибромельницы, снабженный проточной системой газов. Добавляют мелющие шары, например, из шарикоподшипниковой стали от 30% до 50% объема реактора. После 15 чего осуществляют герметизацию реактора и проводят предварительную продувку смеси азотосодержащим газом, например, аммиаком со скоростью 2-16 л/ч в течение 10-20 минут. Затем скорость потока газа уменьшают до 0,2-0,3 л/ч и смесь подвергают механическому легированию, например, при помощи 20 высоконапряженной вибромельницы. Механическое легирование проводится с параметром дозы энергии, необходимой для осуществления механического легирования, от 150 до 720 кДж/г. Далее реактор с полученным мелкозернистым порошком высокоазотистой аустенитной стали с нанокристаллической структурой полностью герметизируют и быстро охлаждают. Затем в реактор добавляют 25 полиметилметакрилат в количестве 1-3% от массы порошка и проводят дополнительное механическое легирование в течение 10-15 минут, после чего извлекают порошок и помещают его в трубку из нержавеющей стали, проводят формование путем горячей прокатки при температуре 800-900°C с обжатием до 80-90% 30 и отжиг при температурах 1100-1200°C в течение 10-15 минут с быстрым охлаждением.

Загрузка мелющих шаров в определенном объеме обусловлена получением определенной дисперсности порошка высокоазотистой аустенитной стали, а также наиболее продуктивным ходом механического легирования. В ходе механического 35 легирования в проточном реакторе при диссоциации аммиака не происходит повышение давления выше критической нормы, что, соответственно, предотвращает повышение парциального давления азота и водорода, при которых происходит сдвиг равновесия в сторону исходного газа и торможение реакции взаимодействия азота с 40 порошком. Это позволяет на протяжении всего времени механического легирования осуществлять непрерывное насыщение порошка азотом. Следовательно, насыщение азотом проходит значительно быстрее и, соответственно, требует меньших затрат на производство стали. Использование аммиака в качестве азотосодержащей атмосферы в значительной степени улучшает технологию получения высокоазотистых 45 аустенитных сталей. Аммиак выполняет две функции: восстановление смеси порошка, тем самым улучшая его качество и подготавливая его к дальнейшему взаимодействию, а также насыщает порошок азотом.

50 Цель предварительной продувки заключается в замещении кислорода в реакторе на азотосодержащий газ, а дальнейшая продувка в ходе механического легирования направлена лишь на поддержание азотосодержащей атмосферы, позволяющей осуществлять постоянное насыщение порошка азотом, что, в конечном счете, приводит к сокращению времени механического легирования высокоазотистой

порошковой стали. Уменьшение скорости продувки при механическом легировании направлено на экономию расхода аммиака. Тщательная герметизация ограничивает взаимодействие исходного порошка с воздухом в ходе механического легирования, приводящее к окислению. Микроинкапсуляция направлена на герметизацию
5 основного порошкового материала и придания его поверхности специальных гидрофобных свойств, а также предотвращения окисления порошков. Для осуществления микроинкапсуляции в открытый реактор добавляют полиметилметакрилат. Полиметилметакрилат за 10 минут механического легирования
10 в вибрационной мельнице позволяет получить плотную равномерную оболочку на поверхности смеси порошков. При дальнейшей обработке порошков методом горячей прокатки данное вещество играет роль пластификатора и в ходе прокатки бесследно испаряется, незначительно повышая уровень содержания углерода в стали. Доза энергии, которая рассчитана для данного способа получения высокоазотистой
15 аустенитной стали является определяющим параметром для сокращения времени механического легирования. Совокупность отличительных признаков является необходимой и достаточной для решения поставленной задачи.

Объем мелющих шаров в реакторе менее 30% является недостаточным для
20 полноценного осуществления механического легирования, что увеличивает время процесса. Избыточное количество мелющих шаров более 50% приводит к их заклиниванию в процессе механического легирования.

Предварительная продувка азотосодержащим газом менее 2 л/ч и/или менее 10 минут не позволяет в полной мере осуществить замещение кислорода
25 азотосодержащим газом, а превышение значения 16 л/ч и/или более 20 минут нецелесообразно с экономической точки зрения. Скорость продувки газа в процессе механического легирования менее 0,2 л/ч является недостаточной для осуществления непрерывной реакции взаимодействия азота со смесью порошков. Превышение
30 значения скорости продувки более 0,3 л/ч не позволяет осуществить полное разложение аммиака и не оправдано с экономической точки зрения. При понижении дозы энергии, необходимой для осуществления механического легирования, ниже 150 КДж/г механическое легирование с получением высокоазотистой аустенитной
35 порошковой стали с нанокристаллической структурой и низким содержанием кислорода осуществить невозможно. В этом случае происходит неравномерное перемешивание элементов, и полученное содержание азота не превышает 0,02% из-за низкой скорости разложения аммиака. Повышение дозы энергии более 720 КДж/г способствует потере получаемого продукта - порошок сгорает из-за высокой
40 удельной поверхностной энергии. Микроинкапсуляция менее 10 минут приводит к неравномерному покрытию порошка полимерным веществом. Увеличение времени микроинкапсуляции более 15 минут экономически нецелесообразно. Добавление полиметилметакрилата менее чем 1% от массы порошка приводит к неполному покрытию частиц порошка. Использование более чем 3% полимерного вещества
45 является избыточным и может в значительной степени нарушить химический состав смеси порошков. Понижение температуры формования полученного в процессе механического легирования порошка высокоазотистой порошковой стали менее 800°C приводит к неполному спеканию образца. Превышение температуры спекания
50 более 900°C способствует ухудшению нанокристаллической структуры стали из-за неконтролируемого роста зерна. Обжатие при формовании со степенью менее чем 80% приводит к получению повышенной пористости стали, что в значительной степени ухудшает механические свойства. Повышение степени обжатия более 90% приводит к

разрушению образца и повышенному изнашиванию валков формовочного стана. Проведение отжига после формовки стали при температуре ниже 1100°C ослабляет степень аустенизации и в получаемой стали превалирует ферритная фаза. Повышение температуры отжига выше 1200°C вызывает рост зерна, что уничтожает нанокристаллическую структуру.

Составляли смесь из порошков хрома, никеля, марганца и железа и помещали в проточный металлический реактор высоконапряженной вибромельницы. Затем к полученной смеси порошков добавляли мелющие шары из шарикоподшипниковой стали в количестве 30%, 40% и 50% объема реактора. Герметизировали реактор и проводили предварительную продувку смеси аммиаком или азотом со скоростью 2, 6, 10 или 16 л/ч в течение 10, 15 или 20 минут. Затем скорость потока газа уменьшали до 0,2, 0,25 или 0,3 л/ч и смесь подвергали механическому легированию при помощи высоконапряженной вибромельницы с параметрами дозы энергии 150, 400, 600 и 720 КДж/г. Далее реактор с полученным мелкозернистым порошком высокоазотистой аустенитной стали с нанокристаллической структурой полностью герметизировали и быстро охлаждали, например, со скоростью охлаждения 700 град/с. После чего для осуществления микроинкапсуляции в реактор добавляли полиметилметакрилат в количестве 1, 2 или 3% от массы порошка и проводили дополнительное механическое легирование в течение 10, 12 или 15 минут, после чего порошок извлекали для последующего формования и отжига. Полученный порошок помещали в трубку из нержавеющей стали и проводили формование путем горячей прокатки при температуре 800, 850 или 900°C с последующим обжатием со степенью 80, 85 или 90%, после чего проводили отжиг при температурах 1100, 1150 или 1200°C в течение 10, 12 или 15 минут и быстро охлаждали, например, со скоростью охлаждения 700 град/с.

№	Химический состав полученной смеси	Вид газа	Скорость предварительной продувки, л/ч	Время предварительной продувки, мин	Скорость продувки при мех. лег., л/ч	Доза энергии, кДж/г	Количество полиметилметакрилата, %	Время дополнительного мех. лег., мин	Температура формования, °C	Обжатие, %	Температура отжига, °C
Пример №1	Fe-17,4% Cr-8,2% Ni-12,55% Mn-0,05% O ₂ -0,55% N ₂	Аммиак	2	20	0,2	400	2	10	800	80	1100
Пример №2	Fe-18,2% Cr-8,1% Ni-11,6% Mn-0,09% O ₂ -0,99% N ₂	Аммиак	2	20	0,25	720	2	12	850	85	1100
Пример №3	Fe-18% Cr-8,1% Ni-11,85% Mn-0,05% O ₂ -0,65% N ₂	Аммиак	6	20	0,3	400	2	15	900	80	1100
Пример №4	Fe-18% Cr-8,4% Ni-11,56% Mn-0,04% O ₂ -0,75% N ₂	Аммиак	10	15	0,3	600	2	12	800	80	1100
Пример №5	Fe-17,8% Cr-8,1% Ni-12,07% Mn-0,03% O ₂ -0,05% N ₂	Азот	6	20	0,3	400	1	10	800	90	1100
Пример №6	Fe-18,05% Cr-8,1% Ni-11,81% Mn-0,04% O ₂ -0,1% N ₂	Азот	10	20	0,2	600	2	12	850	85	1150
Пример №7	Fe-17,85% Cr-8,05% Ni-12,07% Mn-0,03% O ₂ -0,2% N ₂	Азот	16	15	0,2	720	3	15	900	80	1200
Пример №8	Fe-18% Cr-7,86% Ni-12,1% Mn-0,04% O ₂ -0,5% N ₂	Аммиак	16	10	0,3	150	1	15	850	90	1150
Пример №9	Fe-18,4% Cr-7,6% Ni-11,91% Mn-0,09% O ₂ -0,73% N ₂	Аммиак	16	10	0,25	400	1	12	800	85	1200
Пример №10	Fe-18,1% Cr-8,1% Ni-11,76% Mn-0,04% O ₂ -0,75% N ₂	Аммиак	10	15	0,25	400	2	10	850	90	1100
Пример №11	Fe-17,6% Cr-8,2% Ni-12,11% Mn-0,09% O ₂ -0,8% N ₂	Аммиак	10	15	0,3	600	2	10	900	90	1150
Пример №12	Fe-17,9% Cr-8,1% Ni-11,05% Mn-0,05% O ₂ -0,99% N ₂	Аммиак	10	15	0,3	720	3	15	900	90	1200

Удешевление способа получения высокоазотистой аустенитной порошковой стали осуществлено за счет сокращения времени процесса механического легирования. Полученные высокоазотистые аустенитные порошковые стали обладают сверхравновесным содержанием азота стали с нанокристаллической структурой и

высокими механическими свойствами за счет низкого содержания кислорода (менее 0,1%). Размеры нанокристаллов составляют от 4 до 10 нм. Содержание азота после механического легирования в среде аммиака с параметром дозы энергии 720 КДж/г составляет 0,922%, при этом доля аустенита достигает 90%. Химический анализ

5 полученной высокоазотистой аустенитной порошковой стали показывает содержание кислорода менее 0,1%, что влияет на механические свойства: величина твердости по Виккерсу достигает 790HV, предел текучести при растяжении 1600 МПа, предел прочности при растяжении 2900 МПа, величина относительного удлинения 25%.

10

Формула изобретения

Способ получения высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой, включающий составление смеси из порошков

15 хрома, никеля, марганца и железа, которую подвергают механическому легированию с добавлением азотосодержащего газа, после чего помещают в трубку из нержавеющей стали, проводят формование путем горячей прокатки с последующим отжигом и быстрым охлаждением, отличающийся тем, что смесь загружают в объем реактора с проточной системой газов вместе с мелющими шарами в количестве от 30%

20 до 50% объема, осуществляют продувку азотосодержащим газом со скоростью 2-16 л/ч в течение 10-20 мин, после чего скорость потока газа уменьшают до 0,2-0,3 л/ч, проводят механическое легирование порошковой стали с параметром дозы активации энергии, необходимой для осуществления механического легирования, от 150 до 720 КДж/г, после чего реактор полностью герметизируют и далее в реактор добавляют

25 полиметилметакрилат в количестве 1-3% от массы порошка, и проводят дополнительное механическое легирование, при этом формование проводят со степенью обжатия, равной 80-90%.

30

35

40

45

50