

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2513058

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОЙ
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 № 2013110241

Приоритет изобретения **06 марта 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **17 февраля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **06 марта 2033 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





(51) МПК
C22C 33/02 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110241/02, 06.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 06.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.03.2013

(45) Опубликовано: 20.04.2014 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2324757 C2, 20.05.2008. RU
 2425166 C1, 27.07.2011. RU 2374354 C1,
 27.11.2009. JP 4508771 B2, 21.07.2010. US
 6827755 B2, 07.12.2004

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Рудской Андрей Иванович (RU),
 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 ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ
 АУСТЕНИТНОЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к получению дисперсноупрочненной высокоазотистой аустенитной стали с нанокристаллической структурой. Смесь из порошков хрома, никеля, марганца и железа помещают в реактор, снабженный проточной системой газов, и добавляют мелющие шары в количестве от 30% до 50% объема реактора. После чего осуществляют герметизацию реактора, проводят предварительную продувку смеси азотосодержащим газом со скоростью 2-16 л/час

в течение 10-20 минут и уменьшают скорость потока газа до 0,2-0,3 л/час. Смесь подвергают механическому легированию с параметром дозы энергии от 150 до 720 кДж/г, затем в реактор добавляют порошковую композицию металл - неметалл в количестве, не превышающем 50% от массы стали, и проводят дополнительное механическое легирование в течение 10-60 минут. Обеспечивается улучшение механических свойств стали и уменьшение времени легирования. 1 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 513 058**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C22C 33/02 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013110241/02, 06.03.2013**
(24) Effective date for property rights:
06.03.2013
Priority:
(22) Date of filing: **06.03.2013**
(45) Date of publication: **20.04.2014** Bull. № 11
Mail address:
**195251, Sankt-Peterburg, Politekhnikeskaja ul., 29,
FGBOU VPO "SPbGPU"), Otdel intellektual'noj
sobstvennosti**

(72) Inventor(s):
**Rudskoj Andrej Ivanovich (RU),
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 FIBRE-REINFORCED HIGH-NITROGENOUS AUSTENITE STEEL POWDER OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURE**

(57) Abstract:
FIELD: metallurgy.
SUBSTANCE: mix of chromium, nickel, magnesium and iron powders is placed into reactor equipped with gas continuous-flow system and grinding balls are added in amount of 30-50% of reactor volume. Thereafter, reactor is sealed to perform the preliminary blowing of said mix by nitrogen-bearing gas at the rate of 2-16 l/h for 10-20 minutes and to decrease gas flow

rate to 0.2-0.3 l/h. Said mix is subjected to mechanical doping with energy doze of 150 to 720 kJ/g. Then, metal-nonmetal powder composition is added into reactor in amount not exceeding 50% of steel weight for 10-60 minutes.

EFFECT: better steel mechanical properties, fast doping.

1 dwg, 1 tbl

RU 2 513 058 C 1

RU 2 513 058 C 1

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к способу получения дисперсноупрочненной высокоазотистой аустенитной порошковой 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 изобретение №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 [RU 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 которые входят: прокатка, электроразрядное спекание, экструзия, горячее изостатическое прессование (ТИП), холодное изостатическое прессование (ХИЛ), 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.

Задачей является удешевление технологии получения высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой за счет уменьшения времени механического легирования и улучшение механических свойств.

Для решения поставленной задачи предложен способ получения дисперсноупрочненной 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 чего осуществляют герметизацию реактора и проводят предварительную продувку смеси азотосодержащим газом, например аммиаком со скоростью 2-16 л/час в течение 10-20 минут. Затем скорость потока газа уменьшают до 0,2-0,3 л/час и смесь подвергают механическому легированию, например, при помощи высоконапряженной вибромельницы. Механическое легирование проводится с параметром дозы энергии, необходимой для осуществления механического легирования, от 150 до 720 кДж/г. После чего в реактор добавляют порошковую композицию металл-неметалл в соотношении, необходимом для образования тугоплавкого соединения [Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. 2-е изд. М., «Металлургия», 1976. 560 с.]. В качестве металла были выбраны Ti, Nb, Zr, в качестве неметалла - C, B, Si. Количество порошковой композиции не превышало 50% от количества стали. И далее проводят дополнительное легирование в течение 10-60 минут.

Загрузка мелющих шаров в определенном объеме обусловлена получением определенной дисперсности порошка высокоазотистой аустенитной стали, а также наиболее продуктивным ходом механического легирования. В ходе механического легирования в проточном реакторе при диссоциации аммиака не происходит повышения 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 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 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.

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.

Композиция металл-неметалл и дополнительное механическое легирование позволяют улучшить механические свойства - твердость, прочность и т.д. Реакция протекает со значительным выделением тепла и происходит мгновенно, индикатором образования

тугоплавкого соединения в процессе механолегирования является скачок температуры на термограмме (фиг.1), где по оси ординат - температура механореактора, а по оси абсцисс - время механоактивации. В результате образуется дисперсноупрочненная высокоазотистая порошковая аустенитная сталь, упрочненная тугоплавким соединением.

Совокупность отличительных признаков является необходимой и достаточной для решения поставленной задачи.

Объем мелющих шаров в реакторе менее 30% является недостаточным для 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/час и/или менее 10 минут не позволяет в полной мере осуществить замещение кислорода азотосодержащим газом, а превышение значения 16 л/час и/или более 20 минут нецелесообразно с экономической точки зрения. Скорость продувки газа в процессе механического легирования менее 0,2 л/час является недостаточной для осуществления непрерывной реакции взаимодействия азота со смесью порошков. Превышение значения скорости продувки более 0,3 л/час 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 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 удельной поверхностной энергии.

После чего в реактор добавляли порошковую композицию металл-неметалл в соотношении, необходимом для образования тугоплавкого соединения. В качестве металла были выбраны Ti, Nb, Zr, в качестве неметалла - C, B, Si. Количество порошковой смеси не превышает 50% от количества стали. Если количество порошковой смеси будет 60%, то реакция образования тугоплавкого соединения не произойдет либо значительно увеличится время образования.

Дополнительное механическое легирование проводят в течение 10-60 минут. В данном интервале происходит скачек температур, что видно на термограмме механореактора. После появления скачка температур процесс механолегирования прекращается.

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/час в течение 10, 15 или 20 минут. Затем скорость потока газа уменьшали до 0,2, 0,25 или 0,3 л/час и смесь подвергали механическому легированию при помощи высоконапряженной вибромельницы с параметрами дозы энергии 150, 400, 600 и 720 кДж/г. Далее добавляли порошковую композицию металл-неметалл (металл: Ti, Nb, Zr и неметалл: C, B, Si), в количестве 40 или 50% от количества стали и проводили дополнительное механическое легирование в течение 10, 35 или 60 минут.

Таблица.

№	Химический состав полученной смеси	Вид газа	Скорость предварительной продувки л/час	Время предварительной продувки, мин	Скорость продувки при мех. лег., л/час	Доза энергии, кДж/г	Порошковая композиция	Количество порошковой композиции, %	Время дополнительного механического легирования, мин.
5	Пр+ мер №1 Fe - 17,4% Cr - 8,2% Ni - 12,55% Mn - 0,05% O ₂ - 0,55% N ₂ +TiC	Аммиак	2	20	0,2	400	Ti+C	50	10
10	Пр+ мер №2 Fe - 18,2% Cr - 8,1% Ni - 11,6% Mn - 0,09% O ₂ - 0,99% N ₂ +TiB ₂	Аммиак	2	20	0,25	720	Ti+B	50	60
15	Пр+ мер №3 Fe - 18% Cr - 8,1% Ni - 11,85% Mn - 0,05% O ₂ - 0,65% N ₂ +Ti ₅ Si ₃	Аммиак	6	20	0,3	400	Ti+Si	40	35
15	Пр+ мер №4 Fe - 18% Cr - 8,4% Ni - 11,56% Mn - 0,04% O ₂ - 0,75% N ₂ +NbC	Аммиак	10	15	0,3	600	Nb+C	50	10
20	Пр+ мер №5 Fe - 17,8% Cr - 8,1% Ni - 12,07% Mn - 0,03% O ₂ - 0,05% N ₂ +NbB ₂	Азот	6	20	0,3	400	Nb+B	40	60
20	Пр+ мер №6 Fe - 18,05% Cr - 8,1% Ni - 11,81% Mn - 0,04% O ₂ - 0,1% N ₂ +Nb ₅ Si ₃	Азот	10	20	0,2	600	Nb+Si	50	35
25	Пр+ мер №7 Fe - 17,85% Cr - 8,05% Ni - 12,07% Mn - 0,03% O ₂ - 0,2% N ₂ +ZrC	Азот	16	15	0,2	720	Zr+C	50	10
25	При- мер №8 Fe - 18% Cr - 7,86% Ni - 12,1% Mn - 0,04% O ₂ - 0,5% N ₂ +ZrB ₂	Аммиак	16	10	0,3	150	Zr+B	50	60
30	При- мер №9 Fe - 18,4% Cr - 7,6% Ni - 11,91% Mn - 0,09% O ₂ - 0,73% N ₂ +Zr ₅ Si ₃	Аммиак	16	10	0,25	400	Zr+Si	40	35

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 полученной высокоазотистой аустенитной порошковой стали показывает содержание кислорода менее 0,1%, что влияет на механические свойства: величина твердости по Виккерсу достигает 850 HV, предел текучести при растяжении 1900 МПа, предел прочности при растяжении 3200 МПа, величина относительного удлинения 10%.

Формула изобретения

Способ получения дисперсноупрочненной высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой, включающий получение смеси из порошков хрома, никеля, марганца и железа, которую подвергают механическому легированию с добавлением азотосодержащего газа, после чего помещают в трубку из нержавеющей стали и 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 30-50% объема, осуществляют продувку азотосодержащим газом со скоростью 2-16 л/час в течение 10-20 минут, после чего скорость потока газа уменьшают до 0,2-0,3 л/час, механическое легирование порошковой стали проводят с параметром дозы активации энергии 150-720 кДж/г, далее в реактор добавляют порошковую композицию металл-неметалл в количестве $\leq 50\%$ от массы легированной стали, образующую тугоплавкое соединение, после чего проводят дополнительное механическое легирование в течение 10-60 минут.

10

15

20

25

30

35

40

45

