На правах рукописи

Разумов Николай Геннадьевич

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА АУСТЕНИТООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Попович Анатолий Анатольевич
доктор технических наук,
профессор кафедры технологии и исследования материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты: Малышевский Виктор Андреевич
доктор технических наук, профессор,
советник генерального директора
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»

Калинин Юрий Григорьевич
кандидат технических наук,
начальник лаборатории порошковой металлургии
ЗАО "Завод "Композит", г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (ОАО «ЦНИИМ»)

Защита состоится «4» июня 2015 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главное здание, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «___» _____2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук Климова О.Г.

Актуальность работы

Перспективным классом современных материалов являются аустенитные стали, многие из которых находят применение как немагнитные, коррозионно- и износостойкие, а также криогенные материалы. Основным преимуществом аустенитных сталей являются высокие служебные характеристики (прочность, пластичность, коррозионная стойкость в большинстве рабочих сред) и технологичность. Особый интерес представляют аустенитные стали, в которых в качестве легирующего элемента используется азот. Благодаря введению азота в сталь снижается необходимость в дорогостоящих легирующих элементах, например, никеле, марганце или молибдене. Легирование сталей азотом позволяет решать не только вопросы повышения их прочности и экономии легирующих элементов, но и экологические проблемы.

Распространенные в настоящее время методы получения высокоазотистых сталей (плавка под повышенным давлением азота, плазмохимическое насыщение расплава, использование в качестве исходных веществ нитридов, сплавов обогащенных азотом и т.д.) предполагают использование сложного оборудования. Кроме того, ввиду высоких температур, необходимых для плавления стали, практически неизбежно получение крупнозернистых материалов, обладающих низкими механическими свойствами. Поскольку зерно в аустенитных сталях не может быть измельчено термической обработкой, требуется многократная обработка давлением, что, в конечном счете, приводит к увеличению длительности технологического цикла, повышению расхода энергии и удорожанию материала. В связи с этим для получения изделий со специальными свойствами для различных отраслей промышленности широкое применение нашли методы порошковой металлургии. Значительный интерес для получения порошковых азотсодержащих сталей представляет метод механического легирования.

По оценке некоторых авторов, механохимические методы обработки материалов по своей энергонапряженности сопоставимы с электронно-лучевой обработкой, а по воздействию на фазовые превращения - с ударно-волновой. Отличительной особенностью механохимических процессов является высокая доза энергии, подводимая к обрабатываемому материалу за короткий промежуток времени.

Данная технология позволяет получать твердые растворы, в которых содержание легирующих элементов может значительно превышать равновесное. Кроме того, механическое легирование сильно влияет на размер зерна в сплавах, позволяя получать сверхмелкозернистую и даже нанокристаллическую структуру.

В настоящее время в области механического сплавления накоплен достаточный теоретический и практический материал. Судя по последним литературным данным, значительно возрос интерес к технологии механолегирования железа аустенитообразующими элементами, в том числе и в азотосодержащих атмосферах. Однако, анализ данных работ показал

противоречивость полученных результатов. Особенно это касается процессов взаимодействия азотсодержащих сред с железом и аустенитообразующими элементами в условиях их совместной механоактивации.

Цель работы: разработка способа получения порошковой высокоазотистой аустенитной стали системы Fe-Cr-Ni-Mn-N методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере на основе анализа физико-химических закономерностей процессов фазообразования.

Для реализации сформулированной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. установить физико-химические закономерности процесса фазообразования при механическом легировании железа аустенитообразующими элементами Cr, Ni, Mn в азотсодержащей атмосфере;
2. установить влияние технологических параметров на процесс растворения легирующих элементов в ходе механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере;
3. изучить особенности нанокристаллической структуры порошка высокоазотистой аустенитной стали, полученного методом механического легирования;
4. получить компактные образцы из порошка высокоазотистой аустенитной стали с использованием современных технологий компактирования материалов с сохранением нанокристаллической структуры;
5. исследовать механические свойства компактных образцов из высокоазотистой порошковой аустенитной стали, полученной методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности процесса фазообразования при различных режимах механического легирования железа аустенитообразующими элементами системы Fe-Cr-Ni-Mn в азотсодержащей атмосфере.
2. Установлены особенности нанокристаллической структуры механолегированных порошковых сплавов системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N.
3. Показана принципиальная возможность получения компактного материала из порошка высокоазотистой аустенитной стали, полученного методом механического легирования, с пределом прочности более 1000 МПа.

Практическая ценность работы:

1. Разработан энергосберегающий способ получения порошка высокоазотистой аустенитной стали системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N, с содержанием азота до 1 масс.%, методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере. На разработанный способ получения порошка высокоазотистой аустенитной стали получено два патента РФ.

2. Определены технологические параметры процесса растворения легирующих элементов при механическом легировании железа в системе Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N.

3. Выявлено влияние способа компактирования порошка высокоазотистой аустенитной стали на механические свойства.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Энергосберегающий способ получения порошка высокоазотистой аустенитной стали системы Fe-Cr-Ni-Mn-N, включающий в себя применение метода механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере и обеспечивающий получение порошков аустенитной стали с нанокристаллической структурой и содержанием азота более 1%.

2. Закономерности процесса фазообразования при различных режимах механического легирования железа аустенитообразующими элементами системы Fe-Cr-Ni-Mn в азотсодержащей атмосфере.

3. Результаты исследования влияния технологических параметров на процесс растворения легирующих элементов в ходе механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере.

4. Особенности тонкой структуры порошка высокоазотистой аустенитной стали, полученного методом механического легирования.

5. Результаты экспериментальных исследований механических свойств компактных образцов из высокоазотистой порошковой аустенитной стали, полученных методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’10)» (Санкт-Петербург, 2010 г.); на 9-ой международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Республика Беларусь, 2010 г.); на 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ’2011) (Санкт-Петербург, 2011 г.); на XI Российско-Китайском Симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011 г.); на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’12)» (Санкт-Петербург, 2012 г.); на 10-ой Международной научно-технической конференции "Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка" (Минск, Республика Беларусь, 2012 г.); на 8-ом международном симпозиуме "Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка" (Минск, Республика Беларусь, 2013 г.); на международном симпозиуме «6th German-Japanese| 6th International Symposium

on nanostructures» (Kusatsu/Kyoto, Japan, 2013); на 10-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013)» (Санкт-Петербург, 2013 г.); на международной конференции «NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes» (Espoo, Finland, 2013).

Публикации. Основные положения работы опубликованы в 16 статьях, из них 5 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ. Разработка защищена 2 патентами.

Личный вклад автора состоит в модернизации лабораторной установки для механического легирования, разработке программы исследований, отработке технологий синтеза порошковых материалов, получении экспериментальных данных, отработке методик исследования материалов, разработке режимов консолидации и исследовании компактных образцов, анализе результатов и подготовке материалов к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 144 машинописных листов текста, включая 82 рисунка, 18 таблиц, 102 наименования библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы; сформулированы научная новизна и практическая ценность; сформулированы основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе на основании литературных данных проведен анализ современного состояния проблемы получения высокоазотистых сталей и выполнена оценка влияния легирующих элементов на растворимость азота в сплавах. Особое внимание уделяется механизмам влияния азота на свойства стали. Показано, что использование азота для легирования аустенитных коррозионно-стойких сталей позволяет в значительной степени повысить прочностные свойства при сохранении высокого уровня пластичности и ударной вязкости, способствует повышению ряда специальных свойств и служебных характеристик (коррозионной, эрозионной и кавитационной стойкости), снижению магнитной проницаемости, а также позволяет экономить дорогостоящие дефицитные легирующие элементы, выступая их заменителем.

Отдельно рассмотрены методы получения высокоазотистых сталей, их особенности и недостатки. Особое внимание уделено технологии механолегирования, которая используется для получения твердых растворов, синтеза стабильных и метастабильных интерметаллидов, если традиционные способы их получения сложны и неудобны. Применение технологии механолегирования позволяет осуществить одновременное легирование железа аустенитообразующими элементами и азотом при комнатной температуре. При этом возможно образование сплавов с нанокристалической структурой и выделениями неравновесной фазы, размеры которой не

превышают нескольких нанометров. В этой связи следует ожидать, что материал, полученный из данных порошков, должен обладать высоким комплексом физико-механических свойств.

На основании вышеизложенного сформулированы цель работы и задачи исследования.

Во второй главе приводятся описания используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования, методов и методик исследования.

В качестве исходных компонентов в процессе механического легирования использовались порошки железа, хрома, никеля электролитического и марганца. Для получения азотосодержащей атмосферы использовали газы: азот особой чистоты по ГОСТ 9293-74 и аммиак по ГОСТ 6621-90 марки А.

Экспериментальные исследования по механолегированию осуществляли на специально созданной для этой цели энергонапряженной вибромельнице. Отличительной особенностью этой установки от других измельчительных аппаратов является то, что ее конструкция позволяет оказывать значительное ударное воздействие на обрабатываемый материал. Амплитуда колебаний механореактора, в котором проводилось измельчение, имеет постоянную величину в 87 мм. Благодаря наличию тиристорного блока управления, предусмотрена возможность изменения частоты колебаний в диапазоне от 6 до 28 Гц. Размалывающими телами в вибромельнице являются стальные шары, подобранные по размеру так, чтобы исключить их заклинивание в механореакторе. Синтез порошков высокоазотистой аустенитной стали осуществляли при следующих параметрах работы вибромельницы: частота колебаний 13 Гц, интенсивность загрузки (отношение веса исходных материалов к весу размалывающих шаров) 1:10, 1:15, 1:20; объем заполнения механореактора стальными шарами - не более 0,4 от объема механореактора; диаметр шаров – 12 мм; время механолегирования изменяли от 0,1 до 5 часов; подводимая доза энергии (энергия передаваемая шаром порошку за время контакта при неупругом соударении) от 150 до 720 КДж/гр. Дозу энергии расчитывали по формуле: $D = W \cdot \tau_2 / m$, где D – доза энергии, Дж/г; W – мощность мельницы, Вт; τ_2 – время синтеза, с; m – масса исходных компонентов, г.

В работе использованы следующие методы исследования состава, структуры и свойств полученных материалов: оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный микроанализ, мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), методы контроля химического состава и содержания азота, методы определения твердости и микротвердости по Виккерсу, статические методы испытания механических свойств при растяжении.

Порошки, полученные в ходе выполнения работы, были прокатаны в оболочке из нержавеющей стали на лабораторном прокатном стане ДУО 180.

В качестве оболочки использовались бесшовные трубки Ø12 и 16 мм из стали 12Х18Н10Т. Плотность засыпки порошка в трубку составляла 4.6 – 4.9 г/см^3. Прокатку осуществляли при температуре 900 - 1150 °С в два прохода с обжатиями от 20 до 60% в каждом проходе. Время нагрева образца под прокатку перед первым проходом - 20 минут, подогрев в печи между проходами - 7 минут. Полученные образцы подвергались аустенизации в течение 15 – 30 минут при температурах 1150 - 1180°С в протоке аргона или азота.

Альтернативная технология компактирования полученных порошков состояла из искрового плазменного спекания (ИПС) на установке HP D 25 фирмы FCT Systeme Gmbh при температуре спекания – 900 °С и давлении от 39 до 49 МПа. Полученные в ходе спекания цилиндрические компактные образцы Ø40 мм и высотой h = 7 мм, подвергались горячей пластической деформации в прокатном стане. Прокатку проводили в оболочке в два прохода: первый проход при 1100 °С с обжатием 50%, второй проход при 900 °С с обжатием 50%. Полученные образцы подвергались аустенизации.

Третья глава посвящена изучению процессов фазообразования при механическом легировании в системе Fe-Cr-Ni-Mn-N, исследованию гранулометрического состава, содержания азота, физических свойств порошков и оценке их термической стабильности.

В работе проведен термодинамический расчет фазовых равновесий в системе Fe-18Cr-8Ni-12Mn-xN. Расчет определил температурно-концентрационные области существования фаз. Установлено, что сплав Fe-18Cr-8Ni-12Mn в интервале температур 750 – 1300 °С находится в двухфазной области. Таким образом, в данной системе для получения полностью аустенитной структуры необходимо вводить дополнительные аустенитообразующие элементы.

На первом этапе работы исследовались процессы фазообразования в системе Fe-Cr-Ni-Mn-N при различных режимах размола и атмосферах. На рис. 1 представлены результаты исследований влияния времени и атмосферы механолегирования исследуемых композиций.

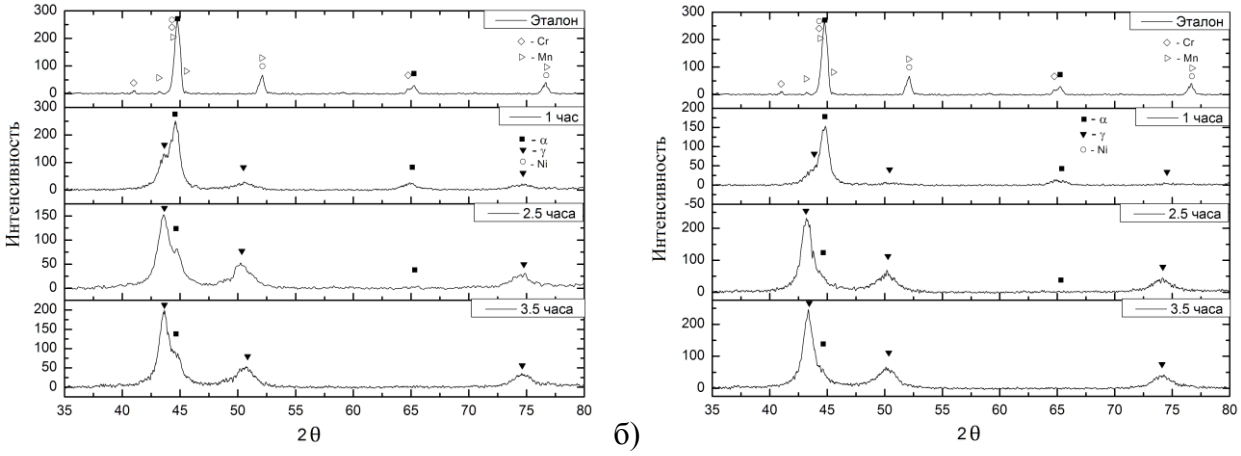


Рис. 1. Влияние времени механолегирования в азотосодержащей атмосфере (а - N_2; б - NH_3) на фазовый состав порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn-xN

На верхней рентгенограмме (рис. 1) показан фазовый состав исходной композиции. С началом процесса механолегирования легирующие элементы растворяются в решетке α-железа. Через 1 час синтеза видно, что легирующие элементы полностью растворились в α-железе, и начинается переход решетки из ОЦК в ГЦК. Широкие пики указывают на сильное искажение кристаллической решетки. При дальнейшем увеличении времени механолегирования доля γ-железа увеличивается, а α-железа - уменьшается соответственно. При этом доля γ-железа в сплаве после 3,5 часов механолегирования в атмосфере аммиака превышает 90 об.%, в то время как в атмосфере азота составляет ~70 об.%. Использование для механического легирования атмосферы аммиака позволяет получить больший процент аустенита в структуре по сравнению с атмосферой чистого азота. Следовательно, в процессе механического легирования системы Fe-Cr-Ni-Mn в атмосфере аммиака азот вводится в сплав, причем не в виде молекул, адсорбированных в порах и на границах зерен, а становится одним из компонентов твердого раствора. Механолегирование в атмосфере азота не позволяет достичь значительных концентраций азота в сплаве за столь короткое время.

Исследования гранулометрического состава и морфологии частиц порошка сплава Fe-Cr-Ni-Mn-N показали, что получаемые порошки имеют осколочную форму с размером частиц до 150 мкм (d_{90} < 100 мкм). Следует отметить, что гранулометрический состав и форма частиц порошка не зависят от атмосферы и времени синтеза.

Исследование содержания азота в сплаве Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N показали, что с увеличением времени механолегирования содержание азота в сплавах растет (рис. 2). После 3,5 часов обработки в атмосфере аммиака содержание азота составляет 0,922 масс.%, в то время как, при синтезе в атмосфере азота – 0,04 масс.%. Это связано с тем, что в ходе размола аммиак диссоциирует и процесс насыщения проходит в атмосфере атомарного азота. Для достижения содержания азота в сплаве до 0,9 масс.%, при размоле в атмосфере азота, процесс механолегирования должен продолжаться более 20 часов.

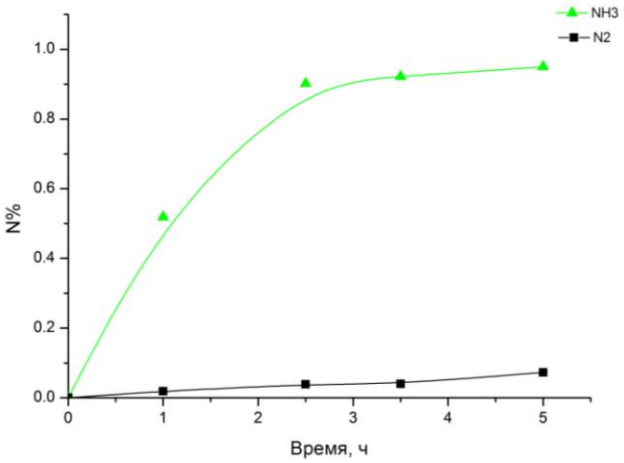


Рис. 2. Изменение содержания азота в сплаве Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N в зависимости от времени и атмосферы механолегирования

<u>Четвертая глава</u> посвящена исследованию технологических параметров процесса механолегирования и тонкой структуры порошков системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-xN.

Исследование влияния технологических параметров на процесс механолегирования с помощью рентгенофазового анализа (рис. 3) показало, что первым из легирующих элементов в решетке железа растворяется никель

(a = 3,524 Å, r_a = 124 пм), затем хром (a = 2,885 Å, r_a = 130 пм) и марганец (a = 8,890 Å, r_a = 135 пм). Это объясняется тем, что легирующие элементы Ni, Mn, Cr образуют с железом твердые растворы замещения, а никель имеет наиболее близкий атомный радиус к Fe – 126 пм, далее следуют хром и марганец соответственно. Установлено, что с увеличением времени механолегирования количество нерастворившихся легирующих элементов постепенно снижается и, одновременно, начинается процесс перестроения решетки из ОЦК в ГЦК (рис. 3, а). После 30 минут синтеза содержание γ-фазы в получаемом сплаве около 3-5 об.%. Характерно, что переход решетки происходит без нагрева, а образующаяся γ-фаза имеет нанометрические размеры. При дальнейшем увеличении времени механолегирования легирующие элементы полностью растворяются в железе, доля γ-фазы увеличивается, а α-железа уменьшается соответственно (рис. 3, б).

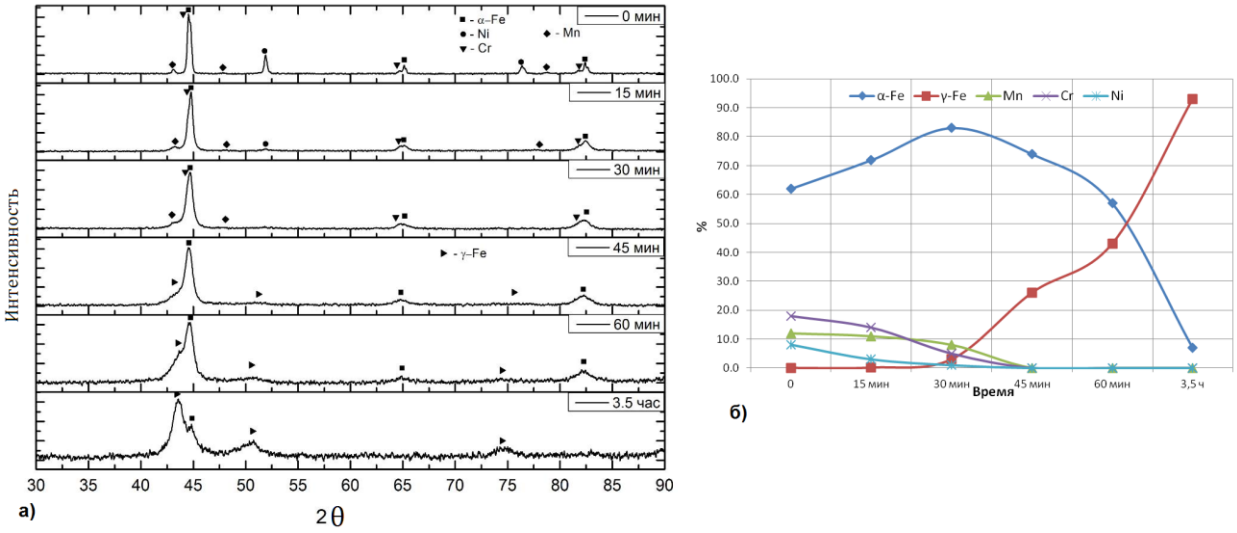


Рис. 3. Рентгенограммы (а) и объемное содержание фаз (б) в порошке Fe-18Cr-8Ni-12Mn-xN в зависимости от длительности процесса механолегирования

Для уточнения длительности процесса механолегирования, необходимого для начала процесса перехода решетки из ОЦК в ГЦК, часть полученных порошков были изучены с использованием метода мессбауэровской спектроскопии. В ходе исследований установлено, что аустенит в сплаве системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn начинает появляться через 30 минут размола (рис. 4, б – очень слабый пик аустенита в центре спектра, пики феррита практически неизменны) и с увеличением времени синтеза его доля постоянно увеличивается (рис. 4).

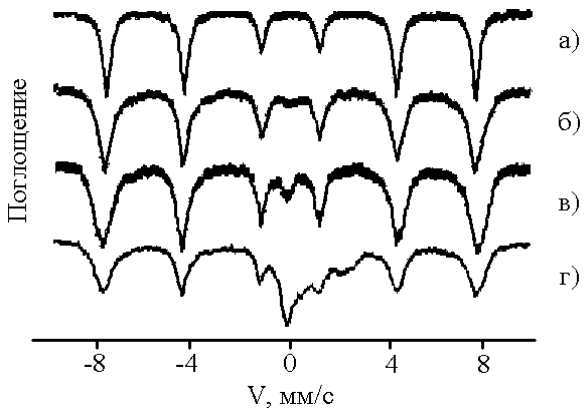


Рис. 4. Мессбауэровские спектры сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn после механолегирования длительностью: а) 15 мин; б) 30 мин; в) 45 мин; г) 1 ч.

На втором этапе исследований технологических параметров механического легирования железа аустенитообразующими элементами в

системе Fe-18Cr-8Ni-12Mn с помощью микрорентгеноспектрального анализа была получена карта распределения компонентов в объеме исходного порошка (рис. 5). Из полученных данных видно, что исходный порошок представляет собой механическую смесь порошков чистых элементов Fe, Cr, Ni, Mn, которые равномерно распределены по всему объему.

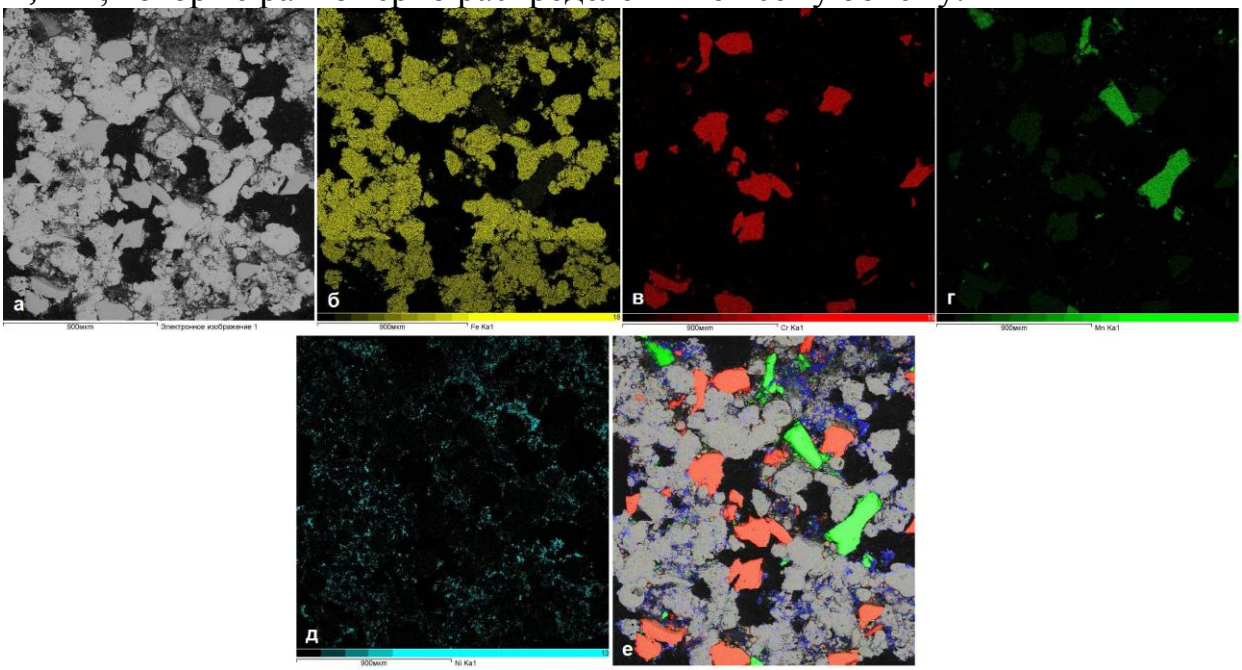
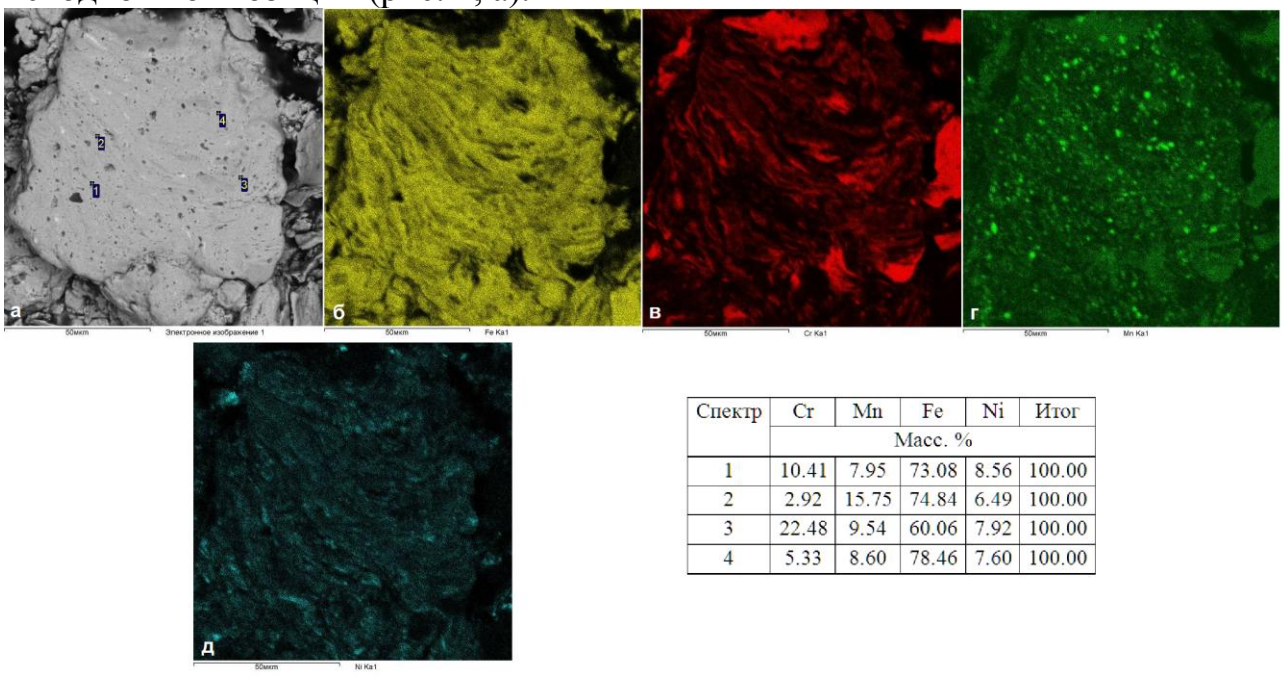


Рис. 5. Распределение компонентов в объеме исходного порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn: а) общий вид исследуемого участка; б) Fe; в) Cr; г) Mn; д) Ni; е) общее распределение элементов

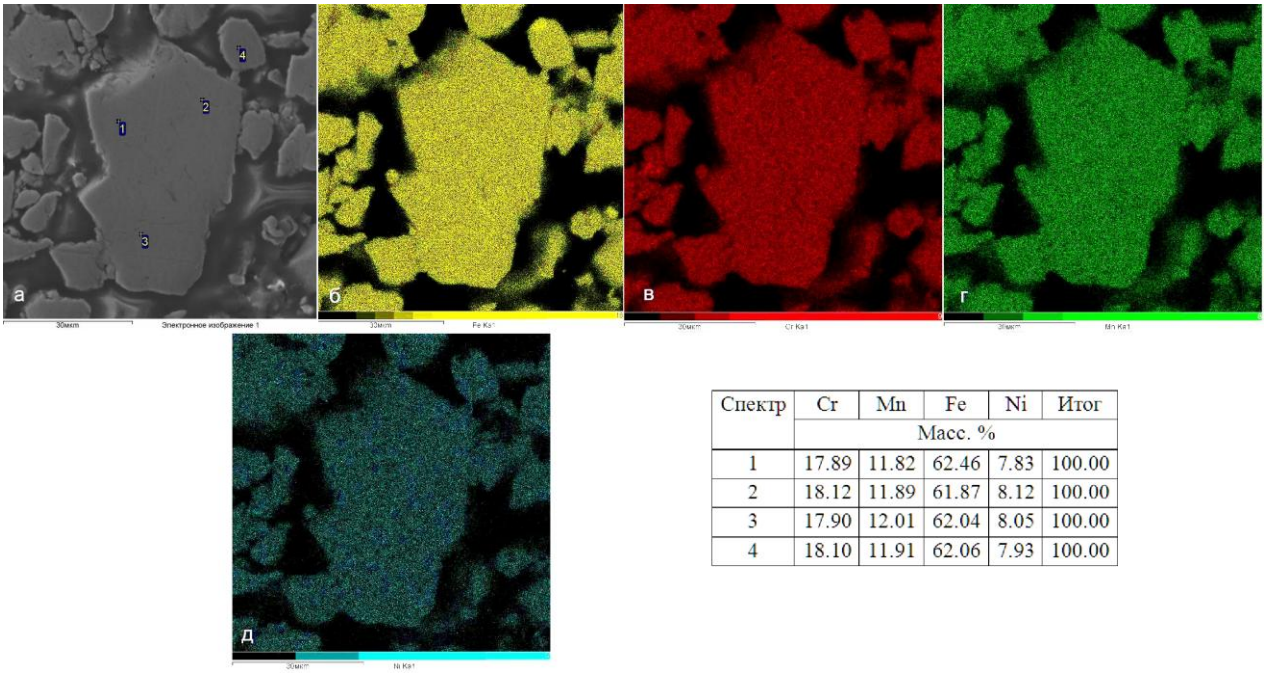
Далее были изучены порошки, полученные в течение 15, 30, 45, 60 минут и 3,5 часов механолегирования. Установлено, что с началом процесса механолегирования за счет интенсивной пластической деформации происходит слипание частиц порошка исходных компонентов, а затем идет процесс «деформационного атомного перемешивания», который вызван необратимыми изменениями формы и размеров частиц порошка. При малой продолжительности процесса механолегирования, получаемые порошки представляют собой «слоеный пирог», т.е. распределение элементов по частице порошка неравномерное; существуют зоны, которые обогащены одним легирующим элементом, но в других его содержание очень низкое (рис. 6). При таком неравномерном распределении легирующих элементов в порошке они могут давать довольно интенсивные пики на рентгенограммах (рис. 3). Результаты точечного химического анализа (рис. 6, а) показывают, что в частице порошка существуют области, химический состав которых соответствует области существования γ-Fe по диаграмме Шеффлера, но рентгенофазовый анализ этого не показывает (рис. 3). Это связано с длительностью процесса механолегирования, т.е. ввиду малого времени синтеза дозы подведенной энергии не достаточно, чтобы элементы смогли образовать твердый раствор и, соответственно, произошел переход ОЦК в ГКЦ решетку. С увеличением времени механолегирования доза подведенной энергии увеличивается, за счет этого происходит постепенное выравнивание

распределения легирующих элементов по объему частицы получаемого порошка (рис. 7) и перестроение ОЦК решетки в ГКЦ (рис. 3). Результаты точечного химического анализа в частице порошка после 3,5 часов механолегирования показывают, что легирующие элементы равномерно распределены по объему порошка и соответствуют химическому составу исходной композиции (рис. 7, а).



Спектр	Cr	Mn	Fe	Ni	Итог
	Масс. %				
1	10.41	7.95	73.08	8.56	100.00
2	2.92	15.75	74.84	6.49	100.00
3	22.48	9.54	60.06	7.92	100.00
4	5.33	8.60	78.46	7.60	100.00

Рис. 6. Распределение компонентов в объеме частицы порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn после 15 минут механолегирования: а) общий вид исследуемого участка; б) Fe; в) Cr; г) Mn; д) Ni и результаты точечного химического анализа



Спектр	Cr	Mn	Fe	Ni	Итог
	Масс. %				
1	17.89	11.82	62.46	7.83	100.00
2	18.12	11.89	61.87	8.12	100.00
3	17.90	12.01	62.04	8.05	100.00
4	18.10	11.91	62.06	7.93	100.00

Рис. 7. Распределение компонентов в объеме частицы порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn после 3.5 часов механолегирования: а) общий вид исследуемого участка; б) Fe; в) Cr; г) Mn; д) Ni и результаты точечного химического анализа

Для объяснения механизмов сплавления веществ в процессе механолегирования предложен ряд моделей, описывающих процессы образования метастабильных твердых растворов и соединений. Примерами исследований механохимических превращений в многокомпонентных исследованиях могут служить работы Елсукова Е.П. и Suryanarayana C. Согласно предложенным моделям, образование соединений в таких системах происходит в несколько этапов. Сначала, за счет интенсивной пластической деформации, частицы исходного порошка сплющиваются и свариваются между собой, образуя композит. Композитные частицы на данном этапе имеют характерную слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных компонентов. С увеличением времени процесса механолегирования реакционная смесь превращается в наноразмерный композит, формируется наноструктура с размером блоков ~ 10 нм. Затем за счет диффузии легирующих элементов от границы вглубь зерна образуются перемешанные твердые растворы, смесь становится гомогенной, начинается взаимодействие компонентов и образование продуктов синтеза с химическим составом соответствующим исходной композиции.

В настоящее время обсуждаются два возможных механизма диффузии при механолегировании. Это междоузельная диффузия в момент импульсных механических воздействий и диффузия по дефектам кристаллической решетки (дислокации, вакансии, границы зерен и т.д.). Столкновение шаров между собой, порошком и со стенками реактора вызывает повышение температуры порошка, что дополнительно облегчает диффузию.

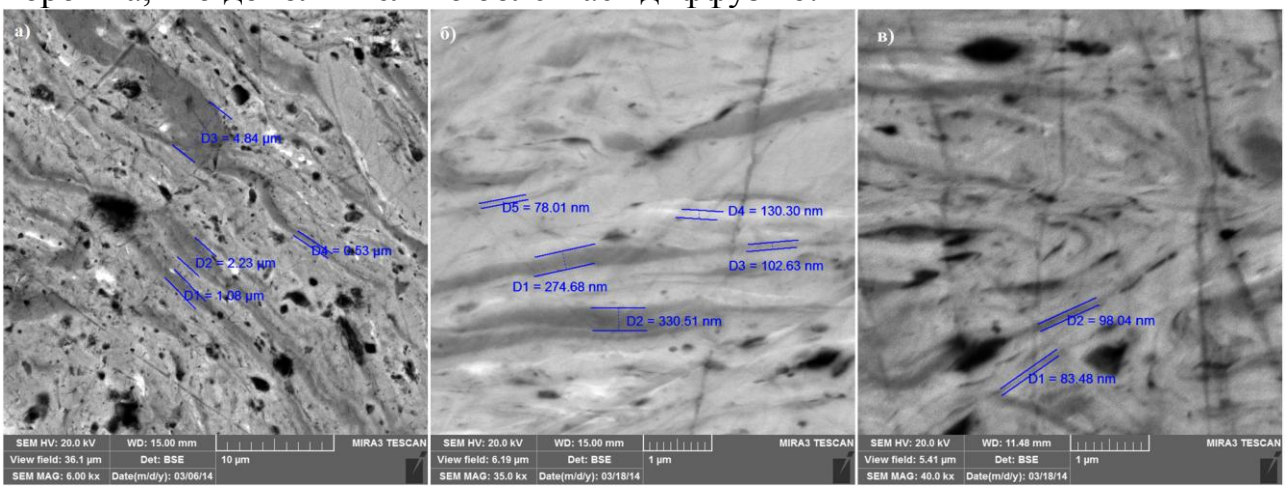


Рис. 8. Эволюция слоистой структуры частиц порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn в зависимости от длительности механолегирования: а) 15 мин; б) 30 мин; в) 45 мин

На рис. 8 показана эволюция структуры частиц порошка Fe-18Cr-8Ni-12Mn в зависимости от длительности процесса механолегирования. Установлено, что частицы порошка имеют слоистую структуру (после 15 минут механолегирования толщина слоев до 5 мкм; после 30 минут - 100 – 350 нм; после 45 минут - менее 100 нм), с увеличением времени механолегирования размер слоев уменьшается, образуется нанокристаллическая структура, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. При дальнейшем увеличении времени

механолегирования происходит диффузия легирующих элементов в матрицу железа, что приводит к изменению параметра решетки. Изменение параметра решетки α-Fe при механолегировании происходит за счет замещения атомов кристаллической решетки железа атомами легирующих элементов. Принимая во внимание соотношение размеров компонентов в системе Fe-Cr-Ni-Mn, можно предположить, что в данной системе диффузия преимущественно протекает по дефектам кристаллической решетки.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что интенсивная пластическая деформация приводит к формированию в сплавах системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N однородной нанокристаллической структуры уже при комнатной температуре (рис. 9, 10), размеры нанокристаллов находятся в диапазоне от 6 до 20 нм, границы зерен, как правило, не являются прямыми, а искривлены. На них много дислокаций, атомные плоскости частично когерентны. Вместе с тем, также много границ, изображения которых плохо определяются, а дифракционный контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным образом, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен. Детальное исследование участков структуры при большем увеличении, когда удается разрешить отдельные атомы кристаллической решетки, позволило прийти к заключению, что границы зерен представляют собой периодические, ступенчатые образования. На изображениях атомных плоскостей вблизи границ зерен часто наблюдается существенное искажение или искривление кристаллической решетки. Некоторые изображения атомных плоскостей обрываются, что указывает на наличие дислокаций. Дифракционная картина, полученная с участков размером 0,5 мкм, представляет собой множество рефлексов, располагающихся на концентрических окружностях (рис. 9, 10). Это свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних зерен в сильнодеформированной структуре и значительных внутренних напряжениях. Рефлексы на окружностях связаны с дифракцией на кристаллической решетке железа.

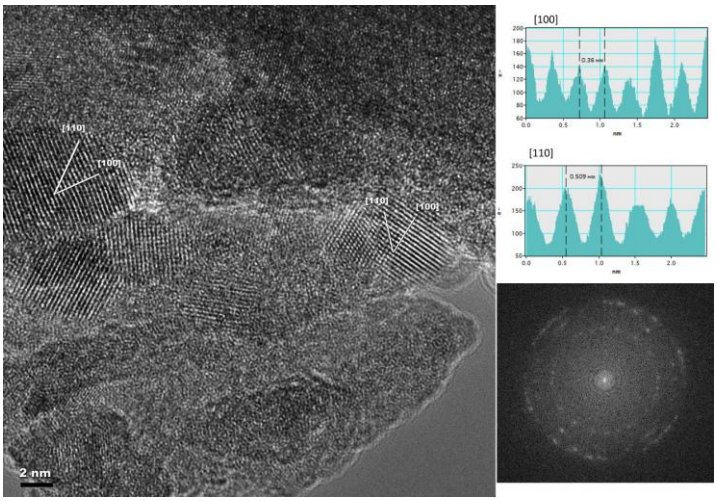


Рис. 9. Нанокристаллическая структура высокоазотистого порошкового сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N после 3,5 часов механолегирования в атмосфере аммиака

Структурные особенности зерен нанокристаллов, исследованные методом высокоразрешающей электронной микроскопии, достаточно схожи и

соответствуют модели Гляйтера, а именно: большинство границ зерен являются большеугловыми произвольными границами и это соответствует данным дифракционных исследований. Кроме того, границы зерен обычно имеют малую ширину, которая составляет 1-5 межатомных расстояния, т. е. близка к ширине границ зерен в обычных крупнокристаллических материалах.

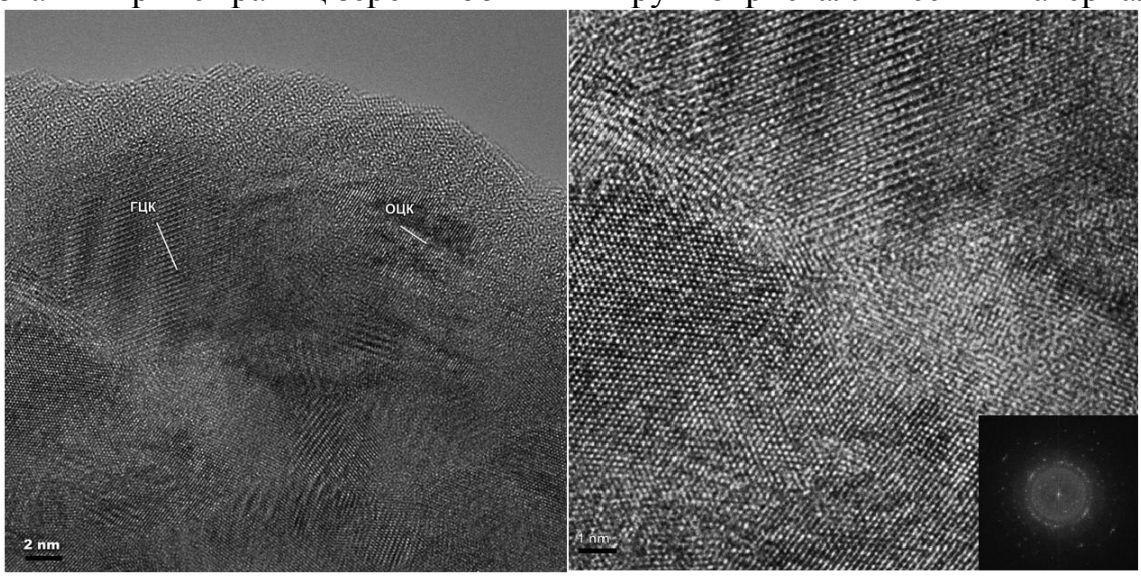


Рис. 10. Нанокристаллическая структура порошкового сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.04N после 3,5 часов механолегирования в атмосфере азота

<u>Пятая глава</u> посвящена исследованию способов компактирования порошков, полученных методом механолегирования.

Исследовалось два способа компактирования порошков: 1) горячая прокатка в оболочке (контейнере), 2) искровое плазменное спекание + прокатка.

На рис. 11 приведены результаты исследований фазового состава образца Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N после прокатки в оболочке по режиму 1 (табл. 1). Из представленной рентгенограммы видно, что в связи с повышенным содержанием азота в ходе горячей пластической деформации в образце происходит выделение нитридов хрома и соответственно образование α-Fe.

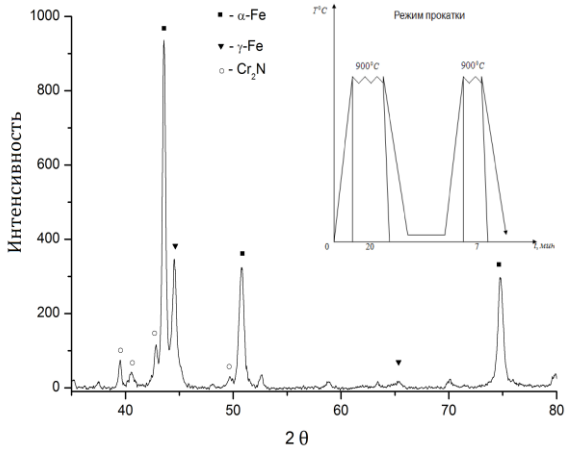


Рис. 11. Фазовый состав образца, полученного прокаткой порошка сплава Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N в оболочке

С помощью системы анализа изображений Thixomet Pro была оценена пористость компактного материала. Установлено, что общая пористость образца составляет – 0,62 об.%. Следов динамической рекристаллизации не наблюдается.

Для получения однородной аустенитной структуры полученные образцы подвергались термообработке – аустенитизации (T = 1150 °C, τ = 10-15 мин., охлаждение на воздухе). На рис. 12 приведены результаты исследований

фазового состава образца после термической обработки. Из представленной рентгенограммы видно, что образец имеет полностью аустенитную структуру.

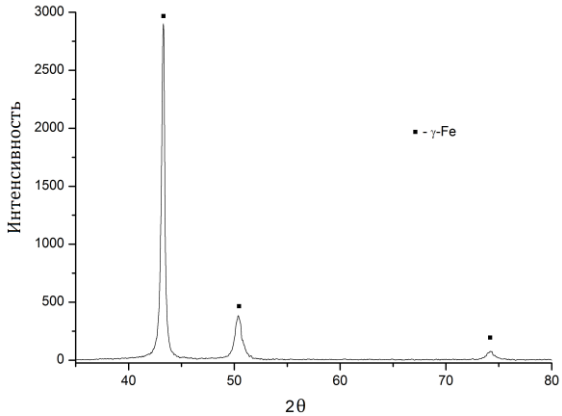


Рис. 12. Фазовый состав прокатанного образца после аустенитизации

В табл. 1 приведены результаты механических испытаний, полученных образцов. Материалы обладают высокими прочностными характеристиками, но довольно низкой пластичностью. Низкая пластичность образцов, скорее всего, связана с остаточной пористостью и нанокристаллической структурой. Многие исследователи отмечают низкие пластические характеристики материалов с нанокристаллической структурой.

Таблица 1.

Механические свойства образцов из высокоазотистой аустенитной стали, полученных прокаткой в оболочке

№ п/п	Материал	Способ получения	Остаточное содержание N, масс.%	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$HV_{0,2}$
1.	Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N	Прокатка в 2 прохода при 900 °С с обжатиями в 50%	0,78	Разрыв за меткой			560
2.		Прокатка в 2 прохода при 900 °С с обжатиями в 50% + аустенитизация при 1150 °С	0,75	850	970	15,0	410
3.		Прокатка в 2 прохода: 1) 1100 °С – 81%; 2) 900 °С – 10% + аустенитизация при 1150 °С	0,74	830	900	16,0	430
4.		ИПС + Прокатка в 2 прохода: 1) 1100 °С – 50%; 2) 900 °С – 50% + аустенитизация при 1150 °С	0,68	1030	1170	16,0	540
5.	Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.04N	Прокатка в 2 прохода при 900 °С с обжатиями в 50% + аустенитизация при 1150 °С	0,03	560	620	15,0	280
6.		Прокатка в 2 прохода: 1) 1100 °С – 50%; 2) 900 °С – 50% + аустенитизация при 1150 °С	0,03	570	600	15,0	270
7.	08Х18Н10Т	Лист	-	200	490	40	180

На рис. 13 приведены микроструктуры разрывных образцов из высокоазотистой аустенитной стали, полученных прокаткой в оболочке + термообработка (образец № 2 по табл. 1) (а) и ИПС + прокатка в оболочке + термообработка (образец № 4 по табл. 1) (б). Из представленных изображений видно, что в образцах прошла статическая рекристаллизация. После

рекристаллизации образец (рис.13, а) имеет мелкозернистую (5-8 мкм) равноосную микроструктуру. При исследовании металлографического шлифа было установлено, что рекристаллизация прошла по всему объему. Образец, полученный ИПС + прокатка в оболочке + термообработка, имеет мелкозернистую равноосную микроструктуру с размером зерна менее 2 мкм (рис. 13, б). Установлено, что рекристаллизация прошла по всему объему.

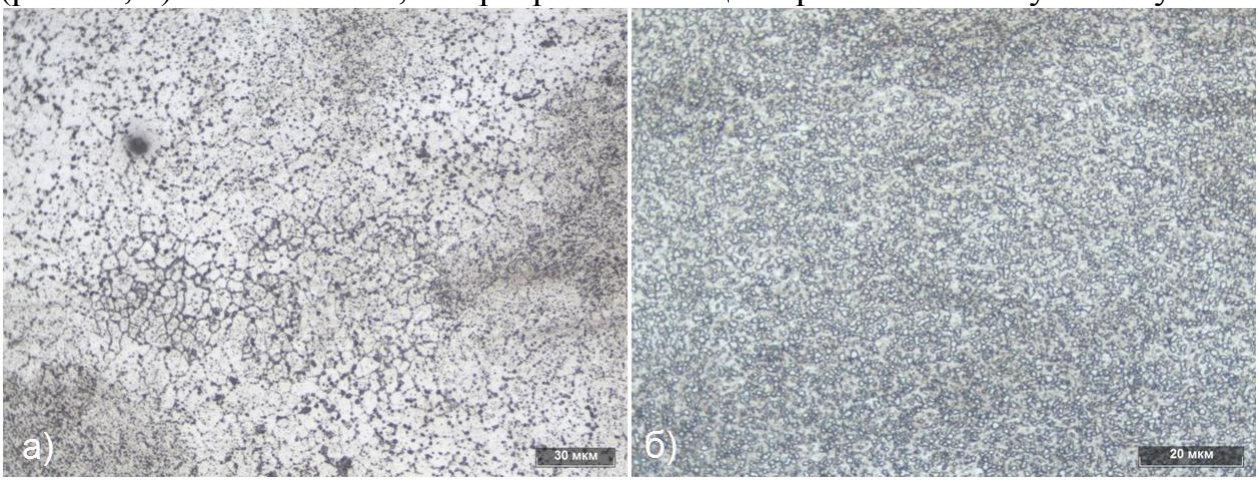


Рис. 13. Микроструктура разрывных образцов сплава Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N, полученных: а) прокаткой в оболочке + аустенитизация, б) ИПС + прокатка в оболочке + аустенитизация

Основные выводы:

1. Разработан способ получения порошковой высокоазотистой аустенитной стали системы Fe-Cr-Ni-Mn-N методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере. В отличие от зарубежных аналогов, разработанный способ механолегирования позволяет получать порошки высокоазотистого аустенитного сплава за более короткое время; при этом γ-фаза образуется в процессе механолегирования, не требуя дополнительного нагрева. Получены порошки высокоазотистой аустенитной стали системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N с содержанием азота до 1 масс.%, имеющие осколочную форму размером до 150 мкм. На разработанный способ получения порошка высокоазотистой аустенитной стали получено два патента РФ.

2. Установлено влияние параметров механического легирования (продолжительность синтеза, атмосфера, химический состав, интенсивность загрузки) на фазовый состав и содержание азота в получаемых порошковых сплавах. Установлено, что при механолегировании железа аустенитообразующими элементами в атмосфере аммиака в течение 3,5 часов доля γ-фазы в образце достигает более 90 об.% при содержании азота 0,92 масс.%, в то время как в атмосфере азота - только 80 об.%.

3. Установлено, что в процессе механического легирования в азотосодержащей атмосфере азот вводится в сплав не в виде молекул, адсорбированных в порах и на границах зерен, а становится одним из компонентов твердого раствора и оказывает существенное влияние на фазовый состав и свойства материала. Использование аммиака в качестве

азотосодержащей атмосферы ускоряет процесс насыщения порошка азотом более чем в 20 раз по сравнению с атмосферой чистого азота.

4. Исследованы технологические параметры процесса механолегирования железа аустенитообразующими элементами Cr, Ni, Mn в азотосодержащей атмосфере. Установлено, что первым из легирующих элементов растворяется никель, затем хром и марганец. Растворение легирующих элементов в решетке α-Fe происходит за счет интенсивной пластической деформации материала при механическом легировании. Необратимые изменения формы и размеров твердого тела при пластической деформации неизбежно сопровождаются перемещениями атомов в его объеме друг относительно друга. На начальном этапе процесса механолегирования частицы порошка представляют из себя «слоеный пирог», т.е. распределение элементов по частице неравномерное; существуют зоны обогащенные одним легирующим элементом и обедненные другим. С увеличением длительности процесса синтеза распределение легирующих элементов по объему порошка выравнивается.

5. Установлено, что при механолегировании железа аустенитообразующими элементами в азотсодержащей атмосфере для начала процесса перехода ОЦК-решетки в ГЦК к образцу необходимо подвести дозу энергии (D) не менее 150 – 170 КДж/гр. При понижении дозы энергии механическое легирование осуществить невозможно. В этом случае происходит неравномерное перемешивание легирующих элементов без перестроения кристаллической решетки. Повышение дозы энергии более 720 КДж/г энергетически невыгодно - никаких изменений в материале не происходит. Доза энергии, рассчитанная для данного способа получения высокоазотистой аустенитной стали, является определяющим параметром.

6. Выявлены особенности нанокристаллической структуры механолегированных порошковых сплавов системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N. Нанокристаллическая структура состоит из двух структурных компонент: зерен-кристаллитов и зернограничных областей, что соответствует модели Гляйтера. Размеры нанокристаллов находятся в пределах от 6 до 20 нм. Большинство границ зерен являются большеугловыми произвольными границами и имеют малую ширину, которая составляет 1-5 межатомных расстояния. Однако границы зерен являются несовершенными и неравновесными по структуре, поскольку содержат высокую плотность различных дефектов: ступенек, фасеток, дислокаций, с присутствием которых связаны упругие искажения вблизи границ.

7. Методами искрового плазменного спекания (ИПС) и горячей прокатки в оболочке получены компактные образцы из порошков высокоазотистой аустенитной стали. Минимальная пористость полученных образцов составляла 0,62 об.%. Механические испытания полученных компактных образцов показали, что максимальные прочностные характеристики достигаются после ИПС и прокатки (ИПС + Прокатка в 2 прохода (1100 °С – 50%; 900 °С – 50%) + аустенитизация при 1150 °С) – $\sigma_в$ = 1170 МПа при относительном удлинении >15%. Механические испытания образцов,

полученных по одинаковым режимам, но с разным содержанием азота, показали, что легирование азотом в количестве 0,9 масс.% повышает механические свойства более чем в 1,5 раза по сравнению с образцами в которых содержание азота 0,04 масс.%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Попович А.А., Разумов Н.Г. Исследование процесса механического легирования железа аустенитообразующими элементами // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 10. С. 53-59.

2. Попович А.А., Разумов Н.Г., Силин А.О., Гюлиханданов Е.Л. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 1. С. 18-22.

3. Разумов Н.Г., Попович А.А., Силин А.О. Получение перспективных криогенных азотосодержащих порошковых аустенитных сталей с нанокристаллической структурой // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2012. № 147. С. 128-132.

4. Гюлиханданов Е.Л., Попович А.А., Разумов Н.Г., Силин А.О. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 742-745.

5. Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O., Gulikhandanov E.L., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., and E.I. Kauppinen. Mechanochemical Synthesis of High Alloyed Powder Alloys of the Fe–Cr–Ni–Mn–N System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2013. Vol. 54, No. 6, pp. 508 - 512.

6. Патент РФ № 2484170. Способ получения высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой // Попович А.А., Разумов Н.Г.; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГБОУ ВПО "СПбГПУ") (RU). – Заявка № 2012120647/02 от 18.05.2012; опубликовано: 10.06.2013.

7. Патент РФ № 2513058. Способ получения дисперсноупрочненной высокоазотистой аустенитной порошковой стали с нанокристаллической структурой // Рудской А.И., Попович А.А., Разумов Н.Г.; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГБОУ ВПО "СПбГПУ") (RU). – Заявка № 2013110241 от 06.03.2013; опубликовано: 17.02.2014.

8. Popovich A.A., Razumov N.G. Dissolution of alloying elements and phase formation in powder materials Fe-18Cr-8Ni-12Mn-xN during mechanical alloying // Advanced Materials Letters. 2014. Vol. 5, №12, pp. 683-687.

9. Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O, Gulihandanov E.L. Development of Fe-Cr-Ni-Mn-N High-Alloyed Powder Processed by Mechanical Alloying [Electronic resource] // Open Journal of Metal. 2013. №3. p. 25-29. doi:10.4236/ojmetal.2013.32A2004 (Published Online - August 2013).

10. Nikolay Razumov, Anatoliy Popovich. Receipt of nanostructured high-nitrogen steel powders by mechanical alloying // NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (Aalto University, Espoo, Finland, June 24-28, 2013). 2013. P. 71.

11. Nikolay Razumov, Anatoliy Popovich. Development of high-alloyed powder Fe-Cr-Ni-Mn-N processed by mechanical alloying // 6th German-Japanese| 6th International Symposium on nanostructures (3 – 5 March, 2013, Kusatsu/Kyoto, Japan). Published Online: http://www.oz-13.zoz-group.de/index.php/submission-of-abstracts.

12. Попович А.А., Разумов Н.Г. Исследование процессов сплавообразования в системе Fe-Cr-Mn-N при механическом легировании // Современные металлические материалы и технологии (СММТ’2013): Труды международной научно-технической конференции 25 – 29 июня 2013 года. с. 111 – 112.