Влияние жидкого азота на степень помола нержавеющей порошковой стали

В. Н. Анциферов, И. И. Замалетдинов, И. Н. Барышников

Исследовано влияние жидкого азота на размол в вибрационной мельнице порошковой стали ПР0Х18Н10, предварительно полученной на атомайзере путем распылении аргоном при температуре 1620 °C в вакууме лома нержавеющих сталей. Размол исходного порошка стали приводит к расплющиванию глобулярных частиц и увеличению их размеров в поперечном направлении. Охлаждающее воздействие жидкого азота на размеры порошка оценивали на лазерном анализаторе частиц analysette 22 NanoTec с блоком жидкого диспергирования после каждого часа помола в течение четырех часов. Приведены сравнительные характеристики интегральных кривых распределения частиц по размерам исходного порошка нержавеющей стали и после помола. При этом оценивали размер максимальной по размерам фракции и усредненные размеры. Максимальный размер фракции уменьшался в 1,5, а усредненный размер в 1,27 раза. Положительный момент влияния азота заключается в отсутствии консолидации частиц при помоле в вибрационной мельнице и появление возрастающего количества частиц более мелкой фракции уже после одного часа помола.

Ключевые слова: порошковая сталь ПР0Х18Н10, вибрационная мельница, жидкий азот, этиловый спирт, интегральная кривая, гистограмма, размер частиц.

Введение

При получении высокопористых материалов шихта изготавливается из металлических порошков, а также из порошков марочных сталей [1]. При этом в порошковой металлургии широко применяют вибрационные мельницы для проведения энергетического размола порошковых материалов. Однако размол порошка, полученного из пластичного материала, с целью уменьшить размер частиц, представляет определенные трудности, связанные с агрегацией частиц в процессе размельчения. Проблему помола пластичных материалов решали с использованием явления механодинамической диффузии в условиях воздействия газообразного гелия при его избыточном давлении [2]. Газообразный гелий в силу малой величины атома способен легко проникать с поверхности вглубь диспергируемого материала по дислокациям и микротрещинам и охрупчивать частицы. Дополнительное воздействие ультразвука на диспергируемые частицы вне вибрационной мельницы позволило уменьшить размеры частиц барита с 4,5 до 3-0,5 мкм [2].

Известно, что низкие температуры вызывают хладноломкость сталей [3]. Это свойство охрупчивания сталей в условиях криогенных температур была проверена нами при диспергировании порошка аустенитной хромоникелевой стали в вибрационной мельнице.

Цель работы — исследование влияния жидкого азота на диспергирование порошка нержавеющей стали.

Методика эксперимента

Для испытаний готовили порошковую сталь путем расплавления лома нержавеющих сталей в вакууме (~ 0,1 МПа) и распыления расплава при температуре 1620 °С аргоном чистоты 99,998. Элементный состав порошка определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX -800H фирмы Shimadzu, в масс. %: Fe — 68,61; Cr — 18,53; Ni — 10,24; Mn — 1,28 (остальные элементы в количестве 1,34 масс. % не конкретизировали). Полученный состав близок к марке порошковой стали ПР0Х18Н10 (ГОСТ 14086-68).

Далее порошок стали диспергировали в вибрационной мельнице марки МВ – 0,005. В качестве мелющих тел использовали шарикоподшипниковые шары размерами от 6 до 22 мм и суммарной массой 5 кг. Масса исходного порошка составляла 0,5 кг, таким образом, соотношение масс мелющих тел и порошка составляло 10:1. В отдельную емкость загружали шары и порошок, медленно тонкой струйкой заливали жидкий азот из сосуда Дьюара в количестве закрывающем уровень загруженных материалов и 100 мл этилового спирта. Затем содержимое переносили в камеру мельницы, при этом часть азота улетучивалась. Крышку мельницы герметично закрывали и откачивали воздух, создавая вакуум ~ $9,8 \cdot 10^{-2}$ Па, затем в мельницу запускали газообразный аргон. Вакуум измеряли вакуумметром марки ЭКВ-1У, давление аргона — манометром. Время размола составляло от 1 до 4 ч, в некоторых случаях — 14 ч. После каждого интервала времени крышку вскрывали, отбирали порцию порошка для измерения характеристик порошка на лазерном анализаторе частиц analysette 22 NanoTec (с блоком жидкого диспергирования, позволяющий измерять размеры частиц в интервале от 0,01 до 1000 мкм), осторожно заливали новую порцию азота, закрывали крышку и после откачки воздуха плунжерным насосом, подавали аргон.

Из отобранной для анализа части частиц измеряли размер и полученную гистограмму распределения частиц оценивали при диапазоне измерения от 0,1 до 300 мкм, предварительно устанавливаемого на датчике прибора. Часть порошка анализировали при диапазоне измерения в пределах от 0,1 до 100 мкм.

Микрофотографии порошков получали на инвертированном микроскопе отражающего света Axiovert 40MAT фирмы-изготовителя Carl Zeiss.



Рис. 1. Интегральная кривая и гистограмма распределения по размерам частиц порошка стали ПР0Х18Н10. Germany. Содержание азота определяли на элементном анализаторе Vario El cube.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены интегральная кривая и гистограмма распределения частиц исходного порошка нержавеющей стали. На интегральной кривой, относящейся к левой оси графика и обозначенной как Q3(x), каждая точка кривой показывает, какой процент частиц имеет размер меньший либо равный данному. Это значение получается при экстраполяции вертикальных линий гистограммы на интегральную кривую. Правая ось графика гистограммы, обозначенная как q3(x), представляет количество в процентах частиц с данным размером. Размеры частиц (в мкм) в логарифмической шкале расположены на нижней оси абцисс.

97% частиц соответствует размеру 154,49 мкм, а средний d[4,3] составляет 70,28 мкм. Условное обозначение d[4,3] для расчета среднего значения частиц означает, что в числителе берется сумма "диаметров" частиц в четвертой, а в знаменателе сумма "диаметров" в третьей степени. Полученные величины наиболее точно отражают объемные (массовые) средние значения частиц, сильно отличающиеся как по массе, так и по размерам [4]. Дробные значения размеров не представляют практического интереса, они выведены компьютерными программами прибора, автоматическими расчетами и фиксируются на распечатанном листе результатов измерения.

Аналогичные измерения были проведены после размола в среде жидкого азота в течение 1 – 4 часов. На рис. 2 представлены кривые, снятые на лазерном анализаторе, после 4 ч помола с азотом.



Рис. 2. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц стали по размерам после помола в течение 4 часов в среде жидкого азота.



Рис. 3. Влияние времени размола на размеры частиц нержавеющей стали в среде жидкого азота и аргона: 1 – d_{ср}, 2 – 97 %.

Максимальное количество частиц — 97 % имеет размер 99,22 мкм, а среднее значение размера — 53,71 мкм.

На рис. 3 представлены временные зависимости влияния жидкого азота на размер получаемых частиц нержавеющей стали при помоле.

Из рис. 3 видно, что кривая размеров максимальной фракции отличается от кривой усредненных размеров *d*[4,3]. Среднее квадратичное отклонение для точек верхней кривой 29 мкм. Максимальное количество частиц уменьшается в размере в 1,5 раза, а усредненное значение размера меняется в 1,27 раза.

На рис. 4*а* представлены микрофотографии порошка стали ПРОХ18Н10 до помола.

Форма частиц порошка стали ПРОХ18Н10 до помола (рис. 4*a*) в основном глобулярная и различается как по размерам, так и по форме. Имеются удлиненные частицы в виде гантелей, а по краям глобулярные частицы окружены малыми шарикамисателлитами.

Микрофотографии порошков стали ПР0Х18Н10 после помола в вибрационной мельнице с добавкой этилового спирта в течение 14 ч представлены на рис. 4*б*.

После помола частицы из глобул получились сплющенными с высокой отражающей способностью света от гранул (рис. 46). Размер их даже несколько увеличился в поперечном направлении. Поэтому время помола в жидком азоте уменьшили до 4 ч.

На рис. 4*в* приведены микрофотографии частиц после помола в среде жидкого азота с добавкой спирта.

Размер частиц (рис. 4*в*) существенно уменьшился по сравнению с процессом 14-и часового помола без обработки содержимого мельницы жидким азотом. Гладкие блестящие поверхности характерны как для крупных частиц, так и для мелких. Поскольку







Рис. 4. Микрофотографии порошков стали ПР0Х18Н10: *а* — до помола, *б* — после помола с добавкой этилового спирта в течение 14 ч, *в* — после помола в течение 4 ч в среде жидкого азота.

увеличилась фракция мелких частиц была снята гистограмма при уменьшенном диапазоне измерений от 0,1 до 100 мкм. Интегральная кривая и гистограмма представлены на рис. 5.

Для фракции мелких частиц фиксируется три отдельных пика (рис. 5), которые в совокупности дают усредненный размер 23,49 мкм, а максимальное количество 97 % имеют размер 65,24 мкм. Если же анализировать пики гистограммы по отдельности, то

Перспективные материалы 2016 № 5



Рис. 5. Интегральная кривая и гистограмма мелкой фракции частиц после помола в течение 6 ч с азотом.



Рис. 6. Влияние времени помола в среде азота на размеры частиц, определенных в диапазоне измерений 0,1 – 100 мкм: $1 - d_{\rm cp}, 2 - 97$ %.

максимум самого малого пика соответствует размеру ~ 11, максимум среднего пика — ~ 28 мкм. Максимальные размеры частиц третьего пика близки к 65 мкм. Количество частиц, имеющих размеры меньше 11 мкм — ~ 36 %, средних — около 28 %, а самых крупных — порядка 36 %.

Изменение размеров частиц, определенных в диапазоне 0,1 – 100 мкм, в зависимости от времени размола в азоте представлены на рис. 6.

Влияние азота на уменьшение размеров исходного порошка проявляется уже после одного часа помола (рис. 6), и затем оно мало изменяется при увеличении времени помола. Точки кривых имеют среднее квадратичное отклонение 17–19 мкм.

Поскольку в процессе помола в среде азота возможно образование нитридов, был проведен элементный анализ на содержание азота на приборе анализаторе Vario El cube. Содержание нитридов в составе порошков стали ПР0Х18Н10 после помола в течение 4 ч в среде жидкого азота составляет 0,01 %.

Выводы

Помол в вибрационной мельнице в присутствии спирта приводит к расплющиванию частиц и увеличению их размеров в поперечном направлении. При размоле в присутствии жидкого азота увеличивается число более мелких частиц с четким выявлением на гистограмме трех групп по размерам мелких с максимумами мелких частиц — до 11, средних — 28 и больших — 65 мкм. Эффект размельчения наблюдается уже после первого часа помола и мало меняется в течение дальнейшего времени. Повидимому, это связано с выделением тепла при трении мелющих тел и порошка, снижающих эффект хладноломкости. Положительным моментом использования жидкого азота и этилового спирта является отсутствие слипания и агломерации пластичных частиц, приводящих к укрупнению их.

Литература

- Анциферов В.Н., Беклемешев А.М., Гилев В.Г., Порозова С.Е., Швейкин Г.П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые порошковые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002, с. 3 – 56.
- Клявин О.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф., Чернов Ю.М. Способ измельчения кристаллического порошкового материала. Патент РФ № 2423182 (RU): МПК В02С17/ 00, В02С19/18 /; патентообладатель:Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ООО "Научно-исследовательский и проектный институт лакокрасочных материалов и пигментов с опытным производством"; заявл. 24.11.2009; опубл. 10.07.2011. Бюл. № 19, 8 с.
- 3. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986, 272 с.
- Пименова Н.В. Современные методы исследования гранулометрического состава порошков. Пермь: Изд-во Перм.гос.техн. ун-та, 2010, 51 с.

References

- Antsiferov V.N., Beklemeshev A.M., Gilev V.G., Porozova S.E., Shveykin G.P. *Problemy poroshkovogo materialovedenija*. *Chast'II. Vysokoporistye poroshkovye materialy* [Problems of powder materials science. Part II. High-porous powder materials]. Yekaterinburg, Ural branch of RAS Publ., 2002, pp. 3 – 56.
- Kljavin O.V., Drinberg A.S., Itsko E.F., Chernov Y.M. Sposob izmel'chenija kristallicheskogo poroshkovogo materiala [The way of grinding of crystalline powder materials]. Patent RF 2423182, IPC B02C17/00, B02C19/ 18, published 10.07.2011, Bul. No. 19, 8 p.
- 3. Guljaev A.P. *Metallovedenie* [Materials science]. Moscow, Metallurgy Publ., 1986, 272 p.

4. Pimenova N.V. Sovremennye metody issledovanija granulometricheskogo sostava poroshkov [Modern methods for investigation of powders particle size distribution]. Perm, Perm State Polytechnic University Publ., 2010, 51 p.

Статья поступила в редакцию 1.10.2015 г.

Анциферов Владимир Никитович — Научный центр порошкового материаловедения ФГБО ВПО "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (614037, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6), академик РАН, доктор технических наук, профессор, научный руководитель центра. Скончался в 2016 г.

Замалетдинов Ильфат Ибрагимович — Научный центр порошкового материаловедения ФГБО ВПО "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (614037, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6), доктор технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области локальных видов коррозии, исследования коррозионной устойчивости порошковых сталей и функциональных покрытий. E-mail: i.zamaletdinov2012@Yandex.ru.

Барышников Иван Николаевич — Научный центр порошкового материаловедения ФГБО ВПО "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (614037, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6), научный сотрудник, исследователь в области получения высокопористых ячеистых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. E-mail: ivanbin@mail.ru.

Effects of the liquid nitrogen on degree of grinding of stainless powder steel

V. N. Antsiferov, I. I. Zamaletdinov, I. N. Baryshnikov

The influence of liquid nitrogen in the grinding in vibratory mill powder 18 Cr - 10 Ni steel, prior to the atomizer by spraying argon at a temperature of 1620 °C in the vacuum of scrap stainless steel investigated. The grinding of the source powder steel leads to the flattening of globular particles and increase their size in the transverse direction. The cooling effects of liquid nitrogen on the size of the powder was evaluated by a laser particle analyzer analysette 22 NanoTec with a block of the liquid dispersion after each hour of grinding for four hours. Comparative characteristics of integral curves of the distribution of particle size of initial powder stainless steel and after grinding given. With estimated the size of the maximum size fraction and average sizes. The maximum particle size was decreased at 1.5 and the average size of 1.27 times. The positive moment of impact of nitrogen is the lack of consolidation of the particles during grinding in a vibrating mill and the emergence of increasing number of particles smaller fractions after one hour of grinding.

Keywords: powder steel, vibration mill, liquid nitrogen, ethanol, integral curve, histogram, particle size.

Antsiferov Vladimir — Scientific center of powder materials science of Perm National Research Polytechnic University (6, Prof. Pozdeev St., Perm, 614037), research supervisor, member of RAS, DrSci (Eng), expert in fundamental studies of physical and chemical processes for powder, ceramics, composite materials and coatings of different functional purpose with high performance set. E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Zamaletdinov IIfat — Scientific center of powder materials science of Perm National Research Polytechnic University (6, Prof. Pozdeev St., Perm, 614037), senior scientist, DrSci (Eng), expert in local corrosion types, study of corrosion resistance of powder steels and functional coatings. *E-mail: i.zamaletdinov2012@Yandex.ru.*

Baryshnikov Ivan — Scientific center of powder materials science of Perm National Research Polytechnic University (6, Prof. Pozdeev St., Perm, 614037), staff scientist, researcher in the field of production of high performance high-porous cell materials. E-mail: ivanbin@mail.ru.