

Влияние добавок мультиграфена на свойства изделий, спеченных из порошков нержавеющей и инструментальной стали

С. А. Ерёмин, В. Н. Аникин, А. Д. Рябцев,
П. М. Явтушенко, А. М. Колесникова, Е. Е. Бобрышева, Д. В. Руденко

По результатам исследования влияния добавки мультиграфена на свойства изделий, спеченных из порошков нержавеющей и инструментальной сталей методом горячего прессования, показано, что добавки мультиграфена повышают твердость на 10% и снижают пористость на 16%. Наличие мультиграфена активизирует процесс залечивания крупной пористости за счет эффекта критического смачивания.

Ключевые слова:

спекание, нержавеющая сталь, инструментальная сталь, мультиграфен, электрохимия, порошок

УДК 539.232 | ВАК 05.16.09

DOI: 10.22184/2499-9407.2022.26.1.82.90

Введение

Графен, представляет собой материал с большой удельной поверхностью – 2630 м²/г, и очень высокой механической прочностью [1–5], он применяется в качестве усиливающей добавки для повышения механических свойств материалов с металлической матрицей [6–9]. Графен – это двумерный наноматериал [10], обладающий комплексом уникальных свойств:

- высокой прочностью – модуль Юнга 1100 ГПа [11];
- электропроводностью – 200 000 см²/В·с [12];
- теплопроводностью – 5 000 Вт/м·К [13].

Перспективным направлением является создание композитов «металл – графен», так как добавки графена в такие композиты повышают их свойства. Для улучшения свойств материалы, спеченные из металлических порошков, помимо графена, легируют металлическими, интерметаллическими или керамическими добавками [14–19]. Например, добавление 4 мас. % меди приводит к увеличению прочности на разрыв и предела текучести нержавеющей стали 316L

на 20,0% и 12,7% соответственно [14]. В другом случае [15] предел текучести силовых элементов из нержавеющей стали 316L увеличился с 250 до 350 МПа при добавлении олова в количестве 6 мас. %. В работе [19] было обнаружено, что нержавеющая сталь 316L с добавлением 5,0 мас. % частиц MoS₂ имеет повышенную твердость и предел прочности при растяжении.

Однако только добавки графена способны значительно повлиять на свойства нержавеющей стали: в работе [20] предел прочности и предел текучести композита «графен – медь/нержавеющая сталь» возросли практически в два раза – с 315 и 275 МПа до 548 и 455 МПа соответственно. Увеличение предела прочности и текучести композитов «графен – медь/нержавеющая сталь» объясняется эффективным распределением нагрузки и увеличением относительной плотности благодаря добавлению графена. Таким образом, графен обладает огромным потенциалом в качестве армирующего наполнителя для улучшения механических свойств стали (нержавеющей,

инструментальной), получаемой методом порошковой металлургии.

Из-за трудности равномерного распределения графена в порошках нержавеющей стали, исследованию по созданию композитов «нержавеющая сталь/графен» уделено мало внимания. Кроме того, графен реагирует с нержавеющей сталью при спекании [21]. Реакция уменьшает усиливающее влияние графена на механические свойства нержавеющей и инструментальной стали, что необходимо учитывать при подборе оптимального количества добавляемого графена.

В работе проведено исследование по влиянию добавок мультиграфена на свойства изделий из нержавеющей и инструментальной стали, спеченных методом горячего прессования.

Методы и материалы

Электрохимическое осаждение мультиграфена проводили из водного раствора сахарозы с добавлением серной кислоты. Более подробно электрохимический способ нанесения мультиграфена на порошок описан в работе [22]. Размер порошков определяли методом динамического рассеяния лазерного излучения (Mastersizer 3000), текучесть порошка определяли по времени просыпания порошка через воронку согласно ГОСТ 19440-94, насыпную плотность и плотность после утряски определяли с использованием волюмометра Скотта. Исследование структуры порошка проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO MA10 и приставкой для элементного анализа Oxford Instruments, исследование структуры мультиграфена проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100. Образцы из порошков изготавливали методом горячего прессования при давлении 300 кг/см^2 и температуре спекания $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Поверхность пресс-формы и пуансонов предварительно обмазывали нитридом бора для предотвращения реакции со спекаемыми порошками.

Результаты и обсуждение

Перед нанесением графена из электролита на поверхность порошков исследованы их структуры и свойства. Внешний вид порошков марки ЭИ-914, ЭП-657, AISI 304L представлен на рис. 1.

Порошки всех марок имеют сферическую форму, что обусловлено методом их получения – газовой атомизацией. На поверхности порошков есть сателлиты, имеющие четкую сферическую форму, при этом их размер не превышает 2 мкм. Предположение о том, что крупные частицы на самом деле пористые, не лишено смысла, так как сателлиты размером не более 2 мкм могли образоваться в результате разрыва крупных частиц. Разрываются они потому, что давление газа в расплавленной частице больше, чем поверхностное натяжение частицы. На этот факт также

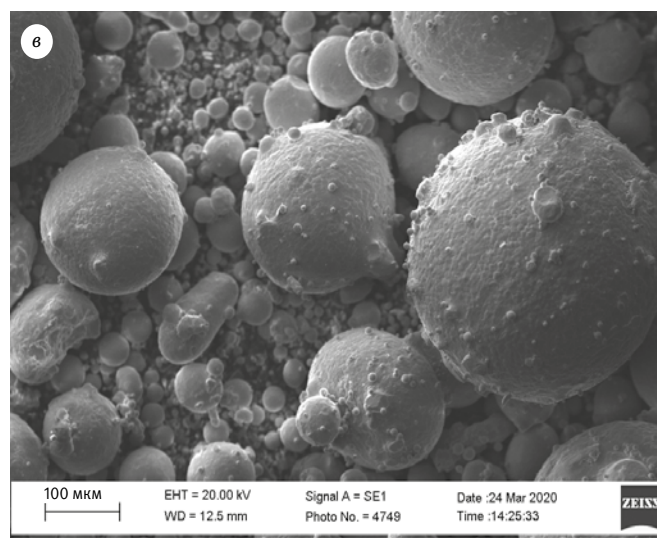
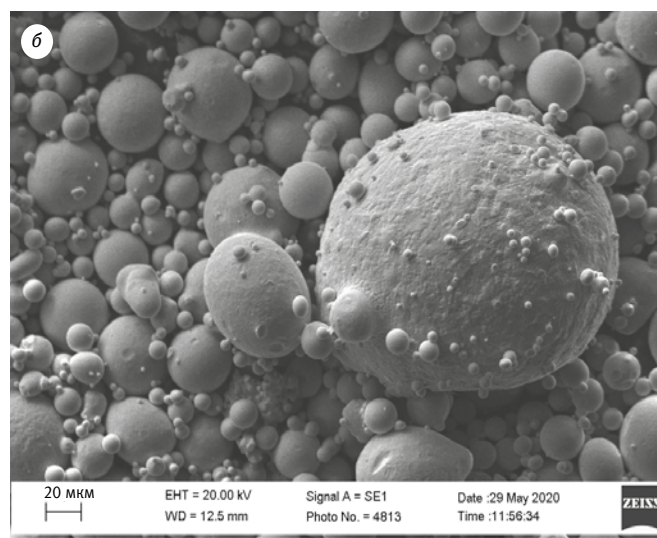
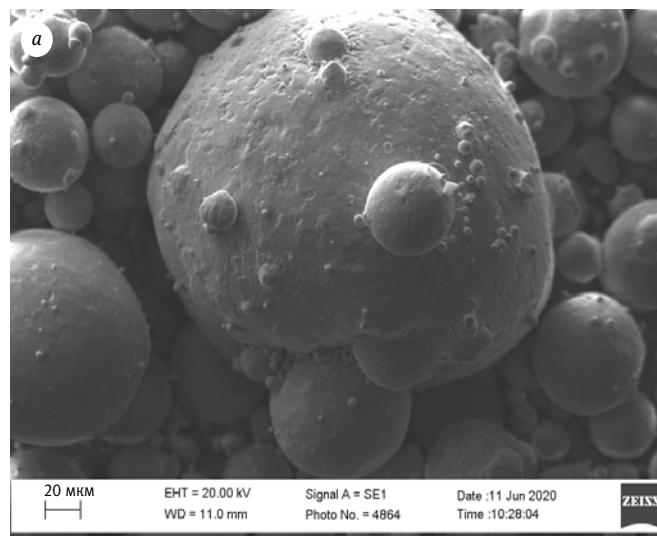


Рис. 1. Внешний вид исходных порошков: а – порошок ЭИ-914; б – порошок ЭП-657; в – порошок AISI 304L

указывает наличие отверстий в образце и трещиноватая структура частиц, через эти трещины происходил сброс давления, поэтому сателлитов мало.

Проводили исследование гранулометрического состава порошков методом динамического рассеяния лазерного излучения. В табл. 1 представлены результаты гранулометрического состава порошков. Элементный состав порошков представлен в табл. 2.

В табл. 3 приставлены данные по насыпной плотности и плотности после утряски для всех порошков.

Внешний вид порошков, покрытых мультиграфеном представлен на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что мультиграфен хаотичным образом покрывает поверхность частиц. Чешуйки мультиграфена либо полностью лежат на частице порошка, либо краем. Отсутствие равномерности распределения графена вызвано отсутствием перемешивания порошка в процессе нанесения мультиграфена, в перспективе данная технология будет усовершенствована.

Чешуйки графена выделяли путем растворения металлического порошка и декантирования образовавшегося осадка. Проводили исследование чешуек графена с использованием просвечивающего электронного микроскопа, результат представлен на рис. 3.

На это же рисунке изображен внешний вид чешуйки мультиграфена. Видно большое количество складок, что говорит о небольшой толщине мультиграфеновой пленки – примерно 10–20 слоев. Темные участки – это частицы, которые остались после растворения металлического порошка для выделения мультиграфеновой пленки.

В табл. 4 приведены данные по насыпной плотности и плотности после утряски для порошков разных марок покрытых мультиграфеном.

Как видно из табл. 3 и 4, текучесть порошка увеличилась. Мультиграфеновые чешуйки очень гибкие, их гибкость позволяет чешуйкам расположиться по поверхности порошка во время его перемещения. Значение коэффициента трения по мультиграфену ниже, чем для порошка без покрытия мультиграфеном.

На рис. 4–6 представлены структуры полученных образцов из порошков без добавки мультиграфена и с добавкой.

Таблица 1. Результаты измерения средних размеров порошков

№ п/п	Марка порошка	Средний размер порошка, мкм
1	ЭИ-9149	67
2	ЭП657	45
3	AISI 304L	186

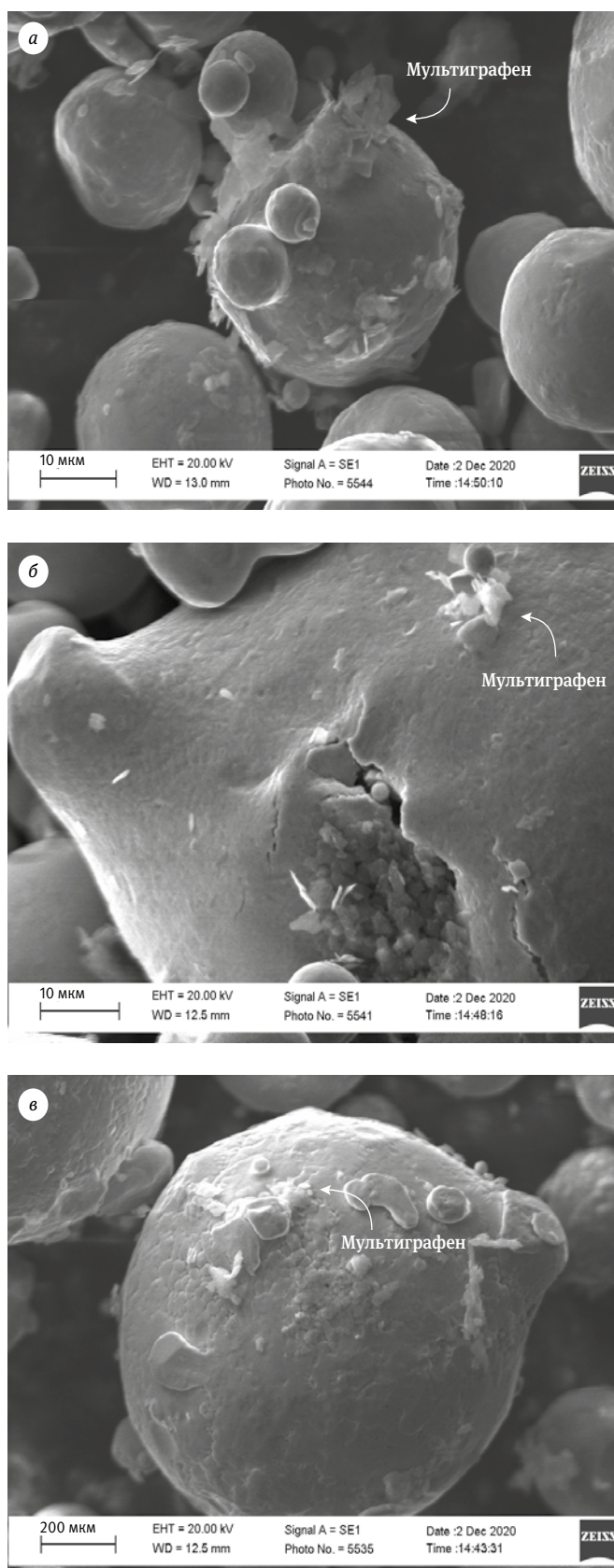


Рис. 2. Внешний вид порошков, покрытых мультиграфеном: а – порошок ЭИ-914; б – порошок ЭП-657; в – порошок AISI 304L

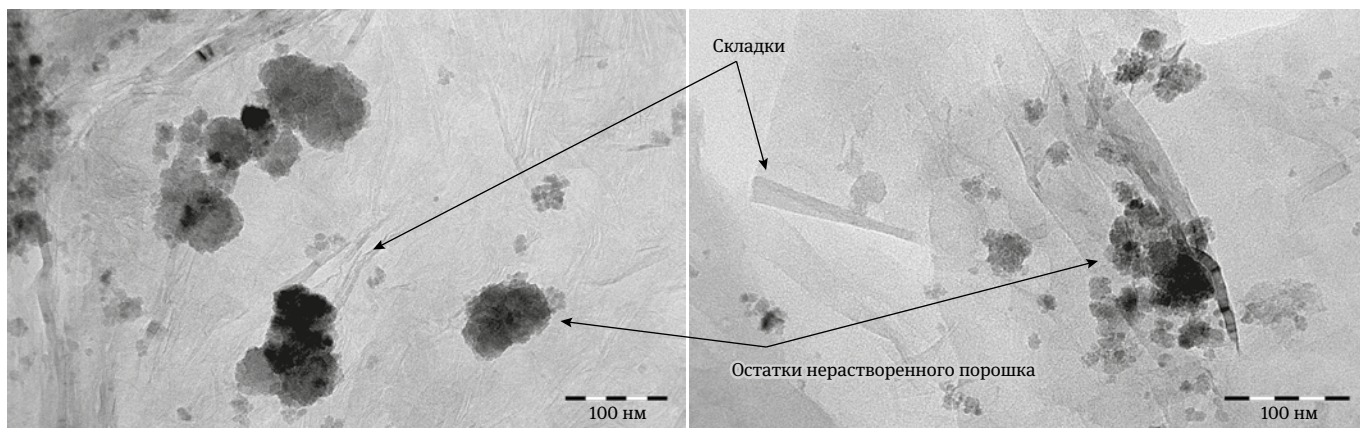


Рис. 3. ПЭМ чешуйки мультиграфена

В основном образцы – это припекшиеся порошинки с поровым пространством между ними. Для порошка марки ЭП 657 данный режим горячего прессования (300 кг/см²,

1100 °С) был наиболее предпочтительным, так как на поверхности практически отсутствуют поры, а образец представляет собой монолит.

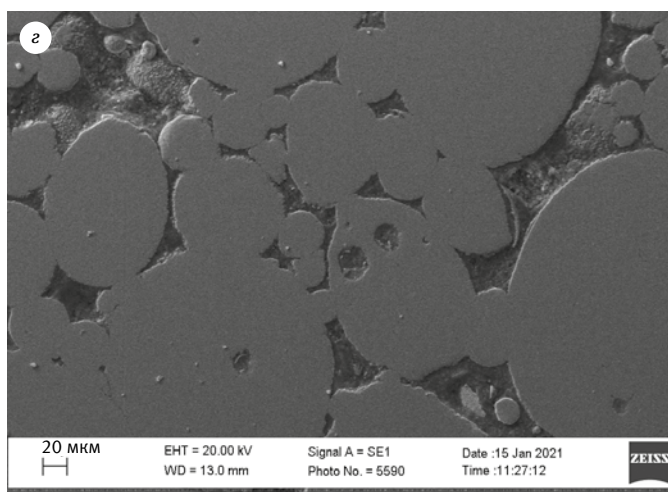
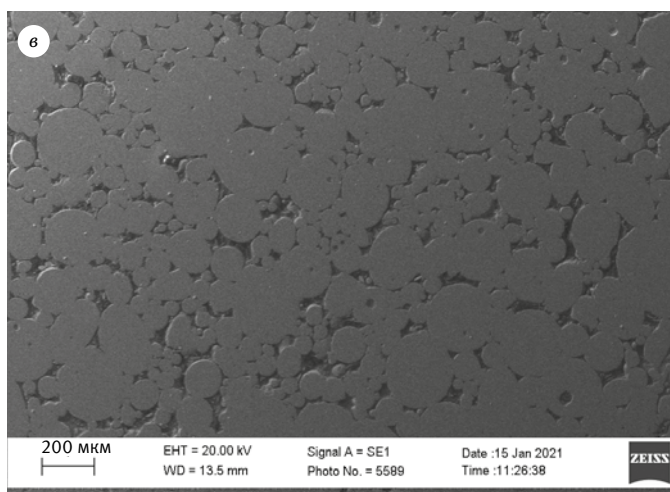
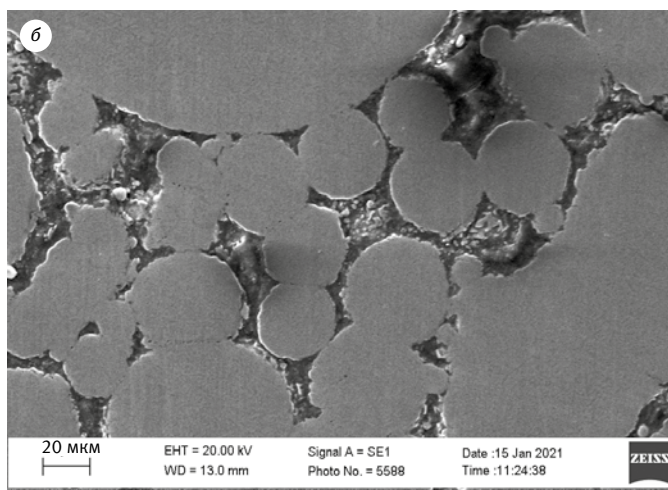
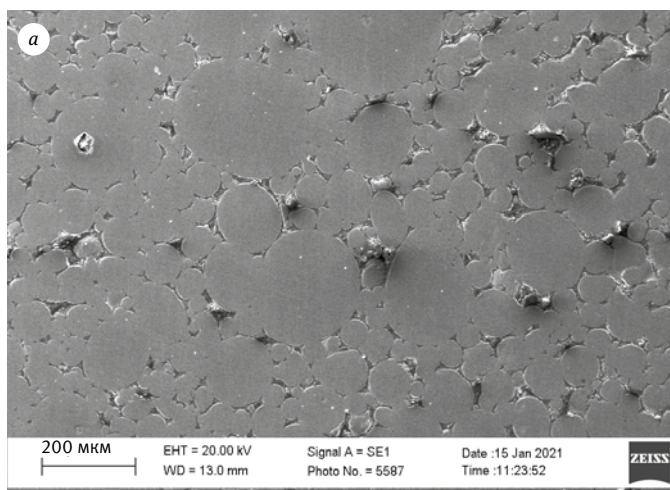


Рис. 4. Поверхность спеченных образцов: а, б – AISI 304L; в, г – AISI 304L + мультиграфен

Таблица 2. Элементный состав порошков

ЭИ-914		ЭП-657		AISI 304L	
Элемент	Вес. %	Элемент	Вес. %	Элемент	Вес. %
Cr	18,83	V	2,03	Cr	20,29
Fe	69,54	Cr	3,95	Fe	71,44
Ni	11,62	Fe	72,80	Ni	8,26
Cr	18,83	Co	8,02		
		Mo	2,85		
		W	10,35		

С использованием программного обеспечения ImageJ был проведен расчет пористости образцов, по полученным выше фотографиям также была измерена плотность

Таблица 3. Текучесть и насыпная плотность порошков нержавеющей и инструментальной стали разных марок

Порошок	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, г/с	Плотность после утряски, г/см ³
ЭИ-914	5,19	4,05	5,78
ЭП-657	5,42	5,42	6,00
AISI 304L	5,07	4,23	5,67

образцов методом гидростатического взвешивания. Результаты измерения пористости и плотности образцов представлены в табл. 5.

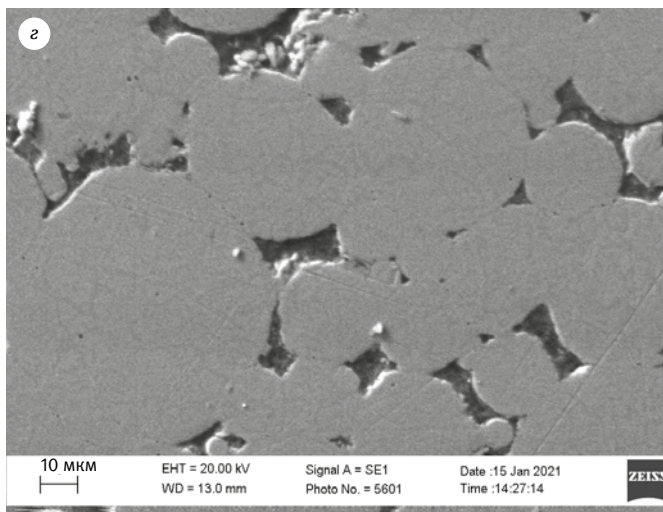
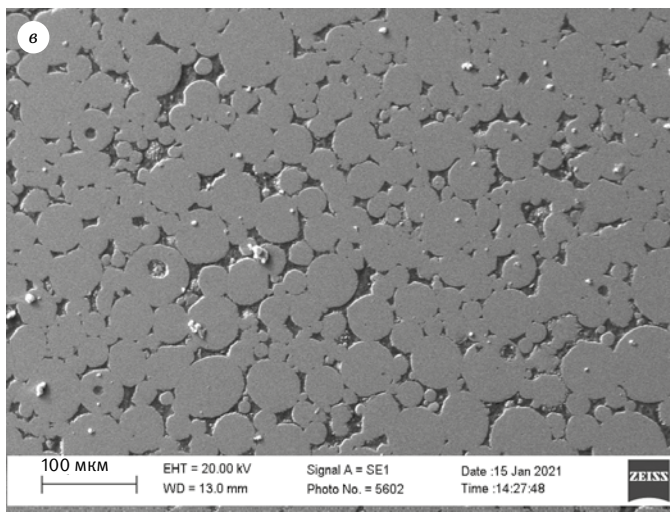
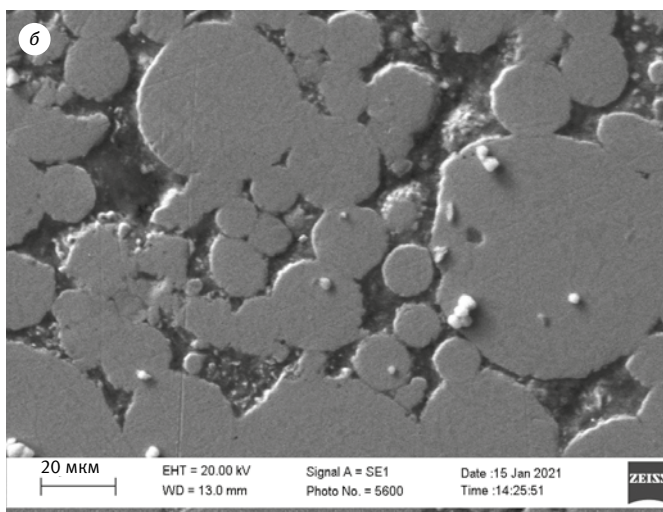
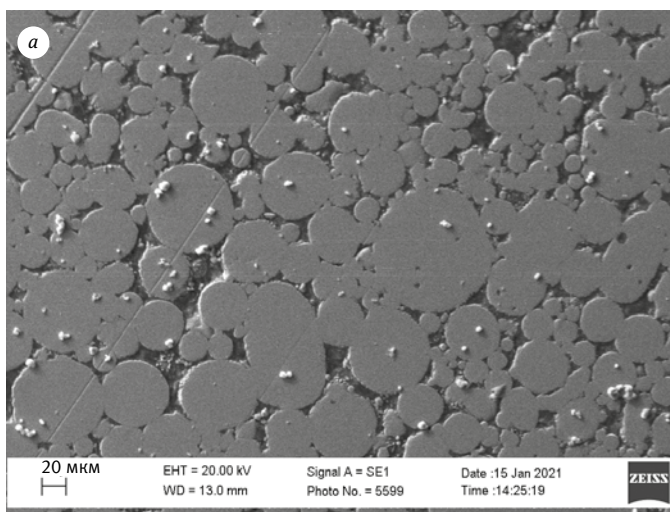


Рис. 5. Поверхность спеченных образцов: а, б – ЭИ-914; в, г – ЭИ-914 + мультиграфен



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Цена 2 600 руб.

Ян Гибсон, Дэвид Розен, Брент Стакер

ТЕХНОЛОГИИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство

Перевод с англ. книги издательства «Springer»
под ред. д.ф.-м.н., проф. И.В. Шишковского
М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 648 с. ISBN 978-5-94836-447-6

Предисловие к русскому изданию

Я был очень рад, когда услышал, что профессор Игорь Шишковский будет научным редактором русского издания нашей монографии. Обладая многолетним и богатым опытом в данной области, этот известный ученый и педагог сможет гарантировать как техническую точность, так и ясность изложения. Поскольку русский язык является одним из самых распространенных языков в мире, этот перевод позволит значительно расширить аудиторию, которая сможет впервые получить доступ к данной информации. Я надеюсь, что исследователи, студенты и преподаватели найдут эту книгу прекрасным дополнением к своей коллекции, и что она расширит их познания в быстро развивающихся областях аддитивных технологий.

Брент Стакер
профессор, университет Луисвилля (Кентукки, США)

Содержание

Предисловие

Глава 1. Введение и описание основных принципов

Глава 2. Развитие технологий АП

Глава 3. Общая последовательность процесса АП

Глава 4. Процесс фотополимеризации в ванне

Глава 5. Плавление порошков в сформированном слое

Глава 6. Экструзионные системы

Глава 7. Распыление материала методом струйной печати

Глава 8. Распыление связующего для струйной печати

Глава 9. Процессы ламинирования листовых (слоистых) материалов

Глава 10. Процессы направленного энерговклада

Глава 11. Технологии прямой записи

Глава 12. Преимущества бюджетных систем АП

Глава 13. Руководство по выбору процесса

Глава 14. Постобработка

Глава 15. Задачи программного обеспечения в АП

Глава 16. Прямое цифровое производство

Глава 17. Проектирование для АП

Глава 18. Быстрое изготовление инструмента

Глава 19. Применения АП

Глава 20. Возможности для бизнеса и будущее АП



**ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ:
www.technosfera.ru**

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По телефону: (495) 234-01-10
E-mail: knigi@technosfera.ru
sales@technosfera.ru

Таблица 4. Текучесть и насыпная плотность порошков, покрытых мультиграфеном

Порошок	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, г/с	Плотность после утряски, г/см ³
ЭИ-914	5,19	4,25	5,78
ЭП-657	5,42	5,75	6,00
AISI 304L	5,07	4,78	5,67

Таблица 5. Результаты пористости и плотности образцов

№ п/п	Материал	Плотность, г/см ³	Пористость открытая, %
1	AISI 304L исх.	6,60	9,68
2	AISI 304L + мультиграфен	6,80	9,25
3	ЭИ-914 исх.	6,40	12,36
4	ЭИ-914 + мультиграфен	6,61	9,30
5	ЭП-657 исх.	7,03	8,72
6	ЭП-657+ мультиграфен	7,60	9,02

Результаты измерения пористости показывают, что в случае добавки мультиграфена она ниже, чем в образцах без добавки. Соответственно, там где ниже пористость – выше

плотность. Таким образом, добавки мультиграфена позволяют снизить пористость и повысить плотность спекаемых изделий. Результаты измерения твердости образцов

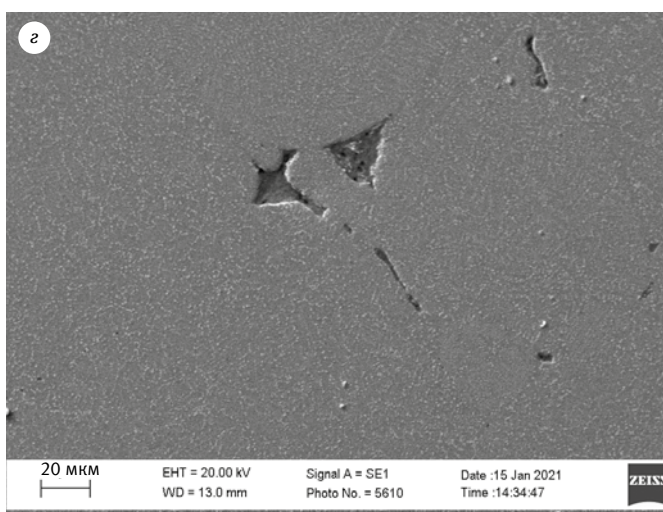
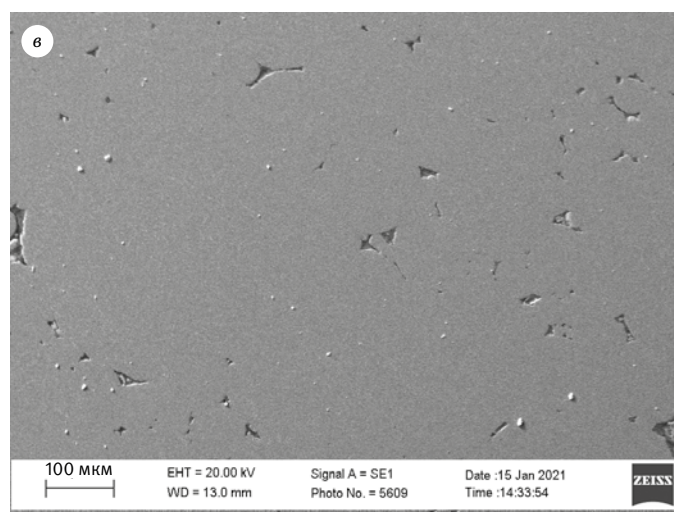
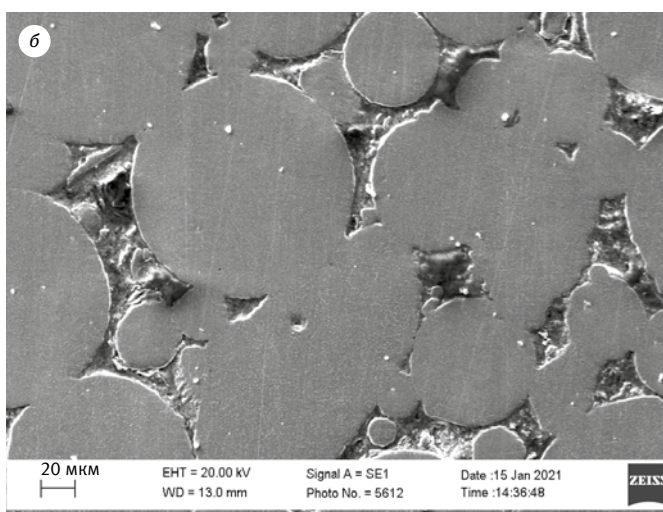
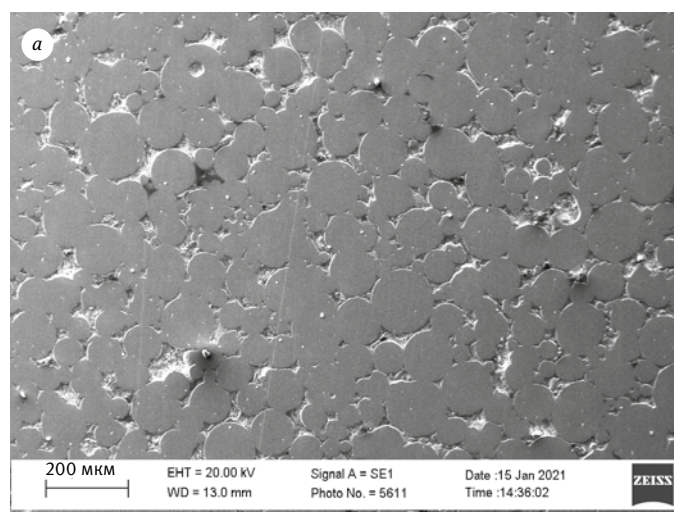


Рис. 6. Поверхность спечённых образцов: а, б – ЭП-657; в, г – ЭП-657+ мультиграфен

ЭЛЕКТРОНИКА

НАНОИНДУСТРИЯ

ФОТОНИКА

ПЕРВАЯ МИЛЯ

Аналитика

СТАНКОИНСТРУМЕНТ

ИНФОПРОСТРАНСТВО
ФЕССИОНАЛОВ



ТЕХНОСФЕРА

Мы на  YouTube



Подписывайтесь

Таблица 6. Результаты измерения твердости

№ п / п	Марка	Среднее значение, HRB
1	AISI 304L исх.	76,3
2	AISI 304L + мультиграфен	85,0
3	ЭИ-914 исх.	76,3
4	ЭИ-914 + мультиграфен	82,0
5	ЭП-657 исх.	87,0
6	ЭП-657 + мультиграфен	96,7

по Роквеллу представлены в табл. 6. Измерения проводили по HRB, используя стальной шарик.

Наличие мультиграфена в образцах позволило повысить твердость образцов, что вызвано снижением пористости и повышением плотности при спекании, а также за счет образования более твердых фаз в результате взаимодействия с мультиграфеном.

Мультиграфен снижает температуру эвтектики, поэтому процессы спекания в его присутствии идут с жидкой фазой. Основным составляющим элементом порошков является железо. Железо, растворяя углерод, образует эвтектику, таким образом, внутри образца идет жидкофазное спекание в микрообъеме (в поровом пространстве).

На рис. 7 представлена схема участия мультиграфена в процессе спекания.

Мультиграфен обладает эффектом полного смачивания. Таким образом, образующаяся жидкая фаза, соприкасаясь с поверхностью мультиграфена, быстро продвигается по поровому пространству, заполняя его. В этой связи мультиграфен, в сравнении с графеном, является более предпочтительным, так как часть его слоев уходит на растворение в железе, а остальная, которая еще не растворилась,

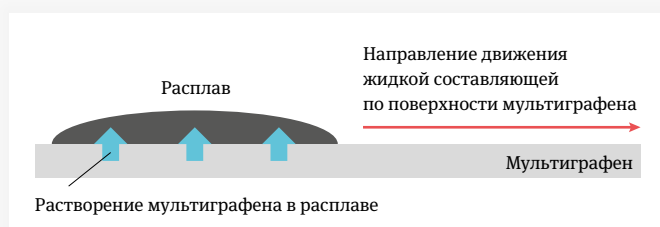


Рис. 7. Механизм влияния мультиграфена в процессе спекания

способствует заполнению пористого пространства сплавом. За счет растворения графена в порошке металла активируются диффузионные процессы внутри зерна, о чем свидетельствуют отсутствие пор внутри спекаемых частиц порошка, что хорошо заметно на рис. 5.

Выводы

1. Добавки мультиграфена при спекании изделий из порошков нержавеющей и инструментальной стали позволяют снизить пористость изделий на 16%, а прочность повысить на 16%;
2. Наличие мультиграфена при спекании порошков из нержавеющей и инструментальной стали приводит к снижению температуры эвтектического превращения и активирует диффузионные процессы посредством эффекта критического смачивания, что снижает крупную пористость в образцах;
3. Электрохимическим способом получен мультиграфен толщиной 10–20 слоев, однако для его равномерного распределения требуется обеспечить перемешивание порошка в электролите.

Литература

1. **Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S.V. et al.** Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V. 306. PP. 666–9.
2. **Lee C., Wei X. D., Kysar J. W. et al.** Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. 2008. V. 321. PP. 385–91.
3. **Porwal H., Grasso S., Reece M. J.** Review of graphene ceramic matrix composites // *Advances in Applied Ceramics*. 2013. V. 112. PP. 443–54.
4. **Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. et al.** Superior thermal conductivity of single layer graphene // *Nano Letters*. 2008. V. 8. PP. 902–7.
5. **Tian W. M., Li S. M., Wang B. et al.** Graphene-reinforced aluminum matrix composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2016. V. 23. PP. 723–9.
6. **Hwang J., Yoon T., Jin S. H. et al.** Enhanced mechanical properties of graphene / copper nanocomposites using a molecular-level mixing process // *Advanced Materials*. 2013. V. 23. PP. 6724–9.
7. **Chu K., Jia C.** Enhanced strength in bulk graphene-copper composites // *Physica Status Solidi*. 2014. V. 211. PP. 184–90.
8. **Shin S. E., Bae D. H.** Deformation behavior of aluminum alloy matrix composites reinforced with few-layer graphene // *Composites Part A*. 2015. V. 78. PP. 42–7.
9. **Hu Z., Tong G., Lin D. et al.** Laser sintered graphene nickel nanocomposites // *Journal of Material Processing Technology*. 2016. V. 231. PP. 143–50.

10. **Katsnelson M. I.** Graphene: Carbon in Two Dimensions // Cambridge University Press. 2012. V. 366. PP. 67–68.
11. **Bunch J. S.** Electromechanical Resonators from Graphene // Sheets Science. 2007. V. 315. P. 490.
12. **Lin Y., Valdes-Garcia A., Han S. et al.** Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit // Science. 2011. PP. 1294–1297.
13. **Zuev Y., Chang W., Kim P.** Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurements of graphene // Physical Review Letter. 2009. V. 102. PP. 96–107.
14. **Coovattanachai O., Tosangthum N., Morakotjinda M. et al.** Performance improvement of P/M 316L by addition of liquid phaseforming powder // Material Science and Engineering. 2007. V. 5. PP. 445–446.
15. **Serafini F.L., Peruzzo M., Krindges I. et al** Microstructure and mechanical behavior of 316L liquid phase sintered stainless steel with boron addition // Materials Characterization. 2019. V. 64. PP. 152–253.
16. **Xiao Z., Ke M., Chen W. et al.** Warm compacting behavior of stainless steel powders // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. 2004. V. 14. PP. 56–61.
17. **Lin S., Xiong W.** Microstructure and abrasive behaviors of TiC-316L composites prepared by warm compaction and microwave sintering // Advanced Powder Technology. 2012. V. 419. PP. 23–25.
18. **Abenojar J., Velasco F., Bautista A. et al.** Atmosphere influence in sintering process of stainless steel matrix composites reinforced with hard particles // Composites Science and Technology. 2003. V. 63. PP. 69–79.
19. **Farid A., Liaqat A., Feng P. Z. et al.** Enhanced sintering, microstructure evolution and mechanical properties of 316L stainless steel with MoSi₂ addition // Journal of Alloys Compounds. 2011. V. 7. PP. 87–94.
20. **Li Zhiqiang, Ni Hongwei, Chen Zhong et al.** Enhanced tensile properties and corrosion resistance of stainless steel with copper-coated graphene fillers // Journal of Materials Research and Technology. 2019. V. 9. PP. 1–9.
21. **Ozherelkov D. Y., Eremin S. A., Anikin V. N. et al.** On the mechanism of electrochemical deposition of graphene on Al foils and AlSi10MgCu particles // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 267. P. 124673.

Работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ от 12 декабря 2019 года № 1649 «Об утверждении Правил предоставления субсидий из федерального бюджета российским организациям на компенсацию части затрат на проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по современным технологиям в рамках реализации такими организациями инновационных проектов». Наименование проекта «Организация мелкосортного производства заготовок из сложнелегированных сталей, сплавов и тугоплавких материалов, полученных методом центробежного электронно-лучевого литья и обработанных графеном».

Авторы

Ерёмин Сергей Александрович – кандидат технических наук, ассистент, заведующий лабораторией ФГУП ВНИИТС «Твердые сплавы и сверхтвердые материалы»

Аникин Вячеслав Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий научно технологическим центром ФГУП ВНИИТС

Рябцев Анатолий Данилович – доктор технических наук, профессор, директор ЦНТИИР ПАО «Русполимет»

Явтушенко Павел Михайлович – начальник управления инновационного и технического развития ПАО «Русполимет»

Колесникова Анастасия Михайловна – магистр НИТУ МИСиС

Бобрышева Екатерина Евгеньевна – магистрант НИТУ МИСиС

Руденко Денис Валерьевич – магистрант НИТУ МИСиС

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ТЕХНОСФЕРА»



ОБРАБОТКА РЕЗАНИЕМ СТАЛЕЙ, ЖАРОПРОЧНЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С УЧЕТОМ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Райхельсон В. А.

В книге освещены основные виды механической обработки резанием современных конструкционных сталей, жаропрочных и титановых сплавов лезвийными инструментами: точение, строгание, сверление, фрезерование, протягивание, разрезка заготовок и прорезка пазов.

Книга содержит большой научно-практический и справочный материал, рассчитана на инженерно-технических работников предприятий машиностроения, авиакосмической отрасли, энерго- и автостроения, оборонной промышленности. Она также послужит учебным пособием для студентов и преподавателей высших и средних учебных заведений машиностроительных специальностей.

Цена 1210 руб.

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 508 с.,
ISBN 978-5-94836-476-6

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; ☎ +7 495 956-3346; ✉ knigi@technosphaera.ru, sales@technosphaera.ru