

На правах рукописи



КАПЛАН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ
СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

2.6.5 (05.16.06) - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Севостьянов Михаил Анатольевич**
кандидат технических наук,
Ведущий научный сотрудник лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: **Бажин Павел Михайлович**
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории пластического деформирования
материалов, заместитель директора ИСМАН

Курганова Юлия Анатольевна
доктор технических наук, профессор кафедры
«Материаловедение», заместитель заведующего
кафедрой по методической работе, руководитель
лаборатории композиционных и неметаллических
материалов в МГТУ им. Н. Э. Баумана

Ведущая организация: Акционерное общество "Корпорация "Московский
институт теплотехники" (АО "Корпорация МИТ")

Защита состоится 21 сентября 2022 г. в 14:00 часов на заседании
диссертационного совета 24.1.078.02 (Д002.060.02), созданного на базе ФГБУН
Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49.

Автореферат диссертации и объявление о защите размещены на официальном
сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. С диссертацией можно ознакомиться в
библиотеке ИМЕТ РАН.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью)
просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный
совет 24.1.078.02 (Д002.060.02). Копии отзывов в электронном виде направлять по e-
mail: andreev.imet.dis@mail.ru.

Автореферат разослан « » 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

Андреев В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

На сегодняшний день коррозионностойкие стали занимают важное место среди различных материалов в мире. Широкое применение эти стали нашли благодаря сопротивлению общей коррозии и высокотемпературному окислению, долговечности, высокой прочности и пластичности. Расширение области применения коррозионностойких аустенитных сталей связано с их высокими эксплуатационными и технологическими свойствами для различных отраслей промышленности, таких как медицинская, пищевая, сельскохозяйственная, нефтехимическая, горнодобывающая, автомобильная, аэрокосмическая и других областях. Коррозионностойкая аустенитная сталь 03X17H10M2 применяется при изготовлении баков для коррозионных и пищевых растворов, архитектурных сооружений, контактирующих с агрессивными средами, труб для пищевой промышленности, штабелируемых лотков для рассады семян и многого другого где необходима максимальная защита от коррозии. За счет своих высоких эксплуатационных свойств коррозионностойкая аустенитная сталь 03X17H10M2 давно применяется для изготовления различных медицинских изделий, таких как ортопедические протезы, зубные имплантаты, сердечно-сосудистые стенты/клапаны, для фиксации переломов костей и других медицинских изделий и инструментов.

Применение традиционных марок аустенитных сталей при изготовлении изделий, контактирующих с агрессивными средами может способствовать адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и, как следствие, коррозии или формированию источника бактериального заражения. Для устранения данной проблемы материал должен обладать антибактериальными свойствами, поэтому коррозионностойкую сталь легируют, модифицируют поверхность или наносят покрытие. Исследования зарубежных ученых показали, что модифицирование коррозионностойких сталей, путем добавления серебра в состав, может придать им антибактериальные свойства, без необходимости модификации поверхности или нанесения покрытия.

Происходит активное внедрение аустенитных сталей в аддитивные технологии при изготовлении различных изделий. Аддитивные методы производства распространены в связи с потребностью в быстром прототипировании и получении изделий сложной геометрической формы. Сырьем для аддитивного производства является сферический порошок или проволока.

Для получения качественных изделий порошки должны состоять из сферических частиц узкой фракции, обладающих высокой текучестью и насыпной плотностью. Поэтому получение и исследование порошков из новых антибактериальных сталей и изделий из него является актуальной задачей.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках стипендии Президента СП-4955.2022.4, а также в рамках РФФИ №19-38-90238.

Цель работы.

Разработка технологии получения сферических порошков из коррозионностойкой стали, обладающих антибактериальными свойствами, для применения в порошковой металлургии и аддитивных методах.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Анализ современных научных исследований в области коррозионностойких сталей для определения выбора модифицирующих компонентов, обеспечивающих антибактериальные свойства.
2. Модификация промышленной аустенитной стали 03X17H10M2 путем введения серебра и титана для формирования антибактериальных свойств.
3. Изучение структуры, химических, механических и антибактериальных свойств, разработанных антибактериальных коррозионностойких сталей различных составов.
4. Получение проволоки методом прокатки выплавленных слитков, ротационнойковки и волочения из разработанных составов. Исследование структуры и механических свойств получаемых проволок.
5. Оценка влияния параметров плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 на размер получаемых частиц порошков для последующего применения в аддитивных методах и порошковой металлургии и разработка лабораторного регламента получения сферических порошков.
6. Получение сферических порошков разработанных антибактериальных сталей методом плазменного распыления проволоки. Изучение структуры, микротвердости, гранулометрического состава, текучести и насыпной плотности сферического порошка.
7. Создание изделий из сферических порошков для изучения их эксплуатационных свойств и последующей оценки перспектив применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Научная новизна.

1. Разработаны антибактериальные стали, с равномерным распределением химических элементов, за счет добавления серебра (0,2% мас. Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) в коррозионностойкую сталь 03X17H10M2. Показано приобретение антибактериальной активности против бактерий рода *Clavibacter* и *Pseudomonas marginalis*.
2. Изучено влияние гомогенизационных отжигов слитков сталей с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti)

на структуру. Определено, что для получения бездефектных слитков с равномерным распределением химических элементов требуется не менее 3-х переплавов в аргонодуговой печи и дальнейшая термическая обработка при температуре 1050°C в течение 9-и часов. Показано, что после выплавки и гомогенизационного отжига слитки имеют аустенитную структуру.

3. Изучено влияние добавления серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) и параметров пластической деформации (температура и время предварительного и промежуточных отжигов) на структуру и механические свойства образцов в виде пластин и проволоки. Установлено, что прокатку слитков до пластины после выплавки и гомогенизационного отжига следует проводить при подогреве до 1100°C. Время нагрева заготовок перед первичной деформацией составляет 25 минут, промежуточный нагрев заготовок после каждого прохода проводится в течение 5 минут. Для получения проволоки прокатка слитка так же осуществляется при подогреве до температуры 1100°C до получения сечения 10x10 мм². Ротационная ковка проводится при подогреве до 700°C при смене бойков с диаметра 12,5 до 2,45 мм. Волочение проводится без подогрева в холодную с последовательной сменой фильер с диаметра 2,2 до 1 мм, скорость волочения составляла 2-5 м/мин. Показано, что пластины толщиной $1 \pm 0,1$ мм из слитков после горячей прокатки имеют ярко выраженную мелкозернистую аустенитную структуру и высокие механические свойства (пластичность более 44%, прочность более 693 МПа, твердость более 247 HV). Исследование влияния термических обработок на структуру и механические свойства проволоки из полученных сплавов показало, что с увеличением температуры увеличивается пластичность.

4. Получена зависимость выхода годной фракции (менее 160 мкм) от режимов плазменного распыления. С увеличением мощности электрической дуги и расхода газа выход годной фракции увеличивается и достигает 75%. Определен основной режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки: мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин. Выявлена зависимость фракционного состава полученного порошка на его текучесть, насыпную плотность и плотность после утряски. Текучесть возрастает при уменьшении фракционного состава.

5. Впервые получены сферические порошки модифицированной коррозионностойкой стали 03X17H10M2 с добавлением серебра методом плазменного распыления проволочных материалов. Добавление 0,2% мас. Ag и 0,5 мас. % Ag, не влияет на гранулометрический состав, морфологию, текучесть и насыпную плотность получаемого порошка. Полученные сферические порошки сохраняют равномерное распределение серебра, что сохраняет антибактериальные свойства.

Практическая значимость.

1. Разработана технология получения пластин, проволок и сферических порошков из коррозионностойких сталей с антибактериальными свойствами за счет добавления серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) для применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Изучены стадии (аргонодуговая плавка, прокатка, ротационная ковка, волочение, промежуточные термические обработки, плазменная атомизация) и технологические параметры (длительность, температура подогрева термической обработки, степень деформации, последовательность диаметров фильер и т.д.) формирования сферических частиц порошка.

2. Разработана технология получения сферического порошка с выходом фракции (менее 160 мкм) более 70% из модифицированной коррозионностойкой стали 03X17H10M2 пригодной для получения изделий в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности методами аддитивного производства и порошковой металлургии. Для получения опытных партий порошков для аддитивной промышленности разработана конструкция установки плазменного распыления проволоки, защищенная патентом № 2749403 РФ: «Устройство для получения металлического порошка».

3. Показана возможность применения сферических порошков фракции (160-250 мкм) для изготовления фильтров для применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

4. Впервые получен сферический порошок антибактериальных сталей с содержанием серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti). Определена их применимость в аддитивной промышленности и порошковой металлургии. Для послойного сплавления применяются порошки с фракцией менее 60 мкм, для послойной наплавки - менее 160 мкм. Порошки более 160 мкм применяют для спекания и/или горячего прессования.

5. Полученные результаты работы будут применяться в специализированных организациях: ООО «Пушинотех», АО «Корпорация «МИТ».

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые составы сталей с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti).

2. Результаты изучения влияния добавления серебра на антибактериальную активность разработанных сталей. Добавление серебра придает антибактериальные свойства

3. Закономерности влияния режимов термической обработки на структуру и механические свойства проволок и пластин из разработанных антибактериальных сталей. С

увеличением температуры увеличивается пластичность, а закалка и нормализация одинаково влияют на технологические свойства.

4. Влияние химического состава на структуру, механические и химические свойства образцов в виде пластин, проволок и сферических порошков. Добавление в состав небольшого количества серебра не влияет на свойства стали, однако придает ей антибактериальную активность.

5. Режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки с выходом годной фракции менее 160 мкм более 70% (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин).

6. Исследование влияния добавленных химических элементов на гранулометрический состав, морфологию, текучесть и насыпную плотность полученного сферического порошка.

7. Результаты эксплуатационных свойств полученных полуфабрикатов и изделий из них. Проницаемость спеченных образцов получилась равной 25,1 Дарси.

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается хорошей повторяемостью экспериментальных результатов, применением современных методов исследования описания структуры и свойств материалов, систематическим характером проведенных исследований в рамках академических научных школ, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач, проведении экспериментов и анализе результатов. Экспериментальные данные получены лично автором либо с его непосредственным участием. Автором написаны и опубликованы статьи в индексируемых журналах, а также принято участие во многих конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на научных семинарах и конференциях. Было принято участие в: XV-XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2018-2021 гг.); IV-VI междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (2018-2020 гг.); XXX Международной инновационно-ориентированной конференции молодых ученых и студентов (МИКМУС - 2018); VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (2019 г.); Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР" (2020 г.); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2020-2022» (2020-2022 гг.); Третьей международной научно-технической конференции «ПАВЛОВСКИЕ

ЧТЕНИЯ» (Москва, 27-28 мая 2021 г.); Четвертом международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (2021-2022 гг.);

Публикации. По результатам данных проведенных исследований опубликовано 28 печатных работ, в том числе: 7 статей в журналах, индексируемых в базах Scopus / Web of Science, 3 статьи в российских журналах, включенных в перечень ВАК и 1 патент на изобретение. Общий объем работ по теме диссертации составляет 8,125 печатных листов. Содержание диссертации отражено в опубликованных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы и списка наиболее значимых публикаций. Работа изложена на 151 страниц, содержит 71 рисунок, 24 таблицы и 1 приложение. Список литературы включает 217 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведена цель и решаемые в работе задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации результатов, а также описана структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы. В обзоре рассмотрены виды коррозионностойких сталей и сплавов. Одной из самых популярных коррозионностойких сталей является марка 03X17H10M2, которая до сих пор остается наиболее востребованным выбором для промышленности, что обусловлено её сравнительно низкой стоимостью, доступностью, обрабатываемостью, коррозионной стойкостью и высокими прочностными показателями. Сталь 03X17H10M2 активно используется при изготовлении различных изделий, в том числе, для медицины. Но применение при изготовлении изделий, контактирующих с агрессивными средами может способствовать адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и, как следствие, коррозии или формированию источника бактериального заражения. Для повышения биосовместимости коррозионностойкой стали проводят легирование, наносят покрытие и многое другое. Недавние исследования зарубежных ученых показали, что добавление Ag в коррозионностойкие стали может придать им антибактериальные свойства, без необходимости модификации поверхности. Установлено, что противомикробную и противобактериологическую активность лучше проявляет коррозионностойкая сталь, легированная серебром, чем покрытая им. Содержание 0,2-0,3 мас. % Ag придает сплаву практически 100% противомикробную и противобактериологическую активность без существенного снижения эксплуатационных свойств.

В обзоре рассмотрены аддитивные методы, основным преимуществом которых является возможность создания изделий со сложной геометрической формой. Применение аддитивных методов при изготовлении различных имплантатов позволяет создавать изделия с геометрией, учитывающей антропологические особенности каждого пациента. Наибольшее распространение получил метод селективного лазерного плавления, принцип работы которого основан на послойном расплавлении порошкового материала посредством воздействия мощного лазерного излучения. Метод селективного лазерного плавления позволяет печатать имплантаты с заданной пористостью, что позволяет подобрать нужный комплекс механических свойств. Описывается успешное применение метода селективного лазерного плавления для производства имплантатов из коррозионностойкой стали 03X17H10M2 для применения в медицине.

В обзоре были изучены механические характеристики коррозионностойкой стали, изготовленной аддитивными методами, и показано, что аддитивно изготовленная коррозионностойкая сталь 03X17H10M2 получилась с улучшенной коррозионной стойкостью и биологической совместимостью, что хорошо для биомедицинских применений. Создание различных изделий аддитивным производством требует исходного сырья в виде сферического порошка. Порошок должен обладать высокой текучестью, насыпной плотностью, однородностью химического и гранулометрического состава, поэтому от способа получения металлических сферических порошков для аддитивных технологий будут зависеть свойства изготавливаемых изделий.

Из обзора также можно выделить то, что порошки коррозионностойких сталей чаще всего получают газовой и водной атомизацией, но частицы имеют лишь номинально сферическую форму (большое количество частиц со средним показателем округлости и сферичности) с присутствием частиц неправильной формы, большим количеством сателлитов, широким фракционным составом и большим содержанием примесей. Использование плазменных методов получения сферического порошка, лишенных всех недостатков газовой и водной атомизации, предоставляет возможность получения высококачественных порошков, из которых становится возможным получение изделий с улучшенными прочностными и коррозионностойкими показателями. На основе литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методы исследований.

В качестве объекта исследования были выплавлены 4 состава коррозионностойкой стали с содержанием углерода (C) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,8%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,4%, фосфора (P) менее 0,04%, серы (S) менее 0,01%, азота (N) менее 0,08% (образец №1 - 03X17H10M2). В образец №2 добавляли 0,2% Ag, в

образец №3 добавляли 0,5% Ag, а в образец №4 добавляли 0,2% Ag и 0,5% Ti. Первый образец является стандартной аустенитной коррозионностойкой сталью, которая применяется повсеместно во многих областях промышленности.

Для получения пластин и проволоки диаметром 1 мм из сплавов выбранных составов была отработана технологи изготовления, включающая в себя выплавку слитков, прокатку, ротационную ковку, волочение и промежуточные термические обработки. Для получения сферического порошка из полученной проволоки диаметром 1 мм была отработана технология распыления на установке плазменной атомизации, созданной в ИМЕТ РАН. Получен патент № 2749403 РФ: «Устройство для получения металлического порошка».

Для исследования структуры использовалась световая оптическая микроскопия с помощью микроскопа Альтами MET 5C, сканирующая электронная микроскопия на JEOL LSM-IT500. Фазовый состав определяли на рентгеновской установке ARL X'TRA (излучение CuK_α) в геометрии параллельного пучка. Качественный и количественный анализ элементного состава выполнен на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа BRUKER S8 Tiger (Германия) и оптико-эмиссионном спектрометре Analytik Jena PlasmaQuant 9100. Механические свойства определялись в условиях статического растяжения на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Измерение твердости по Виккерсу проходило на микротвердомере 402-MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments.

Для определения антибактериальной активности коррозионностойкой стали использовали бактерии рода *Pseudomonas* и *Clavibacter*. Выросшие в пробирке колонии бактерии переносили в пробирку со стерильной дистиллированной водой для создания бактериальной суспензии. Затем на поверхность посева помещали образцы сталей. Оценивали антибактериальную активность сталей на посев по феномену задержки роста бактерий вокруг пластин.

Исследование коррозионной стойкости сплавов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной электрохимической ячейке с помощью универсального потенциостата IPC-Pro. Также изучали коррозионное растворение материала в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности.

Определение текучести и насыпной плотности полученных порошков сплавов проводилось с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) на приборе HFlow-1 в соответствии с ГОСТ 20899-98 и с частью 1 ГОСТ 19440-94. Определение плотности после утряски порошков сплавов проводилось в соответствии с ГОСТ 25279-93 на анализаторе насыпной плотности BeDensi T1. Определение гранулометрического состава осуществлялось на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec.

Третья глава посвящена изучению свойств слитков, пластин и проволок разработанной коррозионностойкой стали с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag).

Были выплавлены 4 состава коррозионностойкой стали. Номер 1 был контрольным образцом для сравнения разработанных коррозионностойких сталей. Равномерное распределение химических элементов достигалось тремя переплавами в аргонодуговой плавильной печи и дальнейшим гомогенизирующим отжигом слитков. Отжиги проводили в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температурах 900°C - 1050°C в течение 9 часов.

На слитках после выплавки наблюдается неравномерность структуры и преобладание дендритной структуры, что может свидетельствовать о ликвации (неоднородности химического состава) (рисунок 1). Для полной рекристаллизации необходим гомогенизирующий отжиг в течение 9 часов при температуре 1050°C , который приводит к выравниванию структуры и образованию равноосных зерен с размером ~ 50 мкм (рисунок 2). Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению зерна и ухудшению технологических свойств.

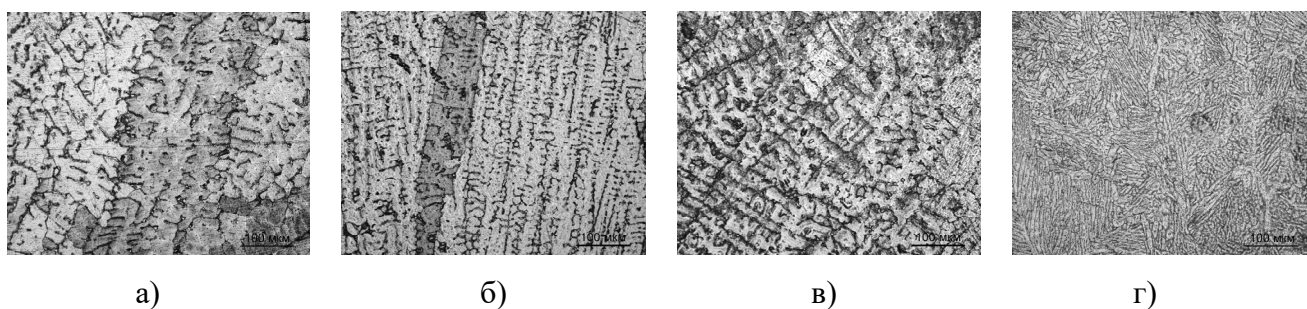


Рисунок 1 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки

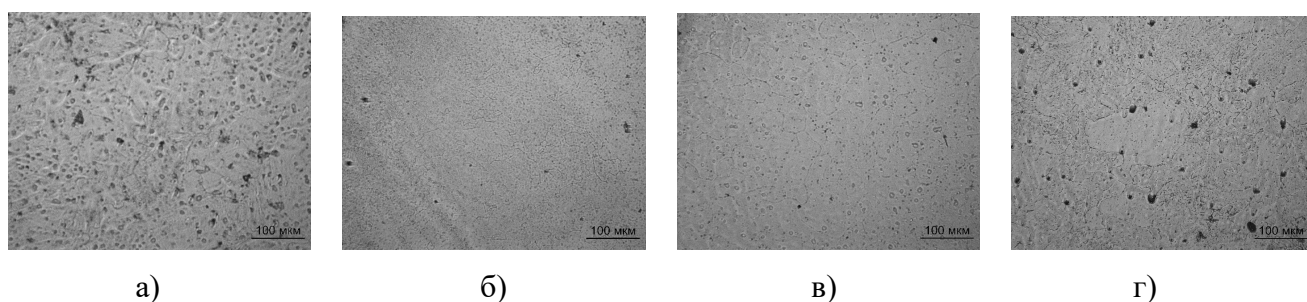
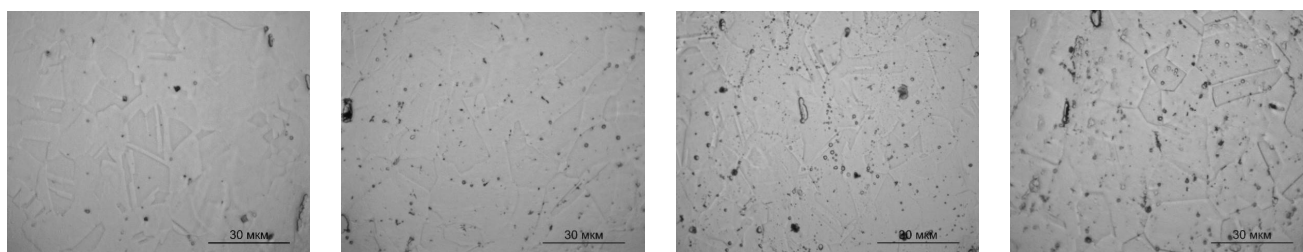


Рисунок 2 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки и отжига 1050°C в течение 9 часов

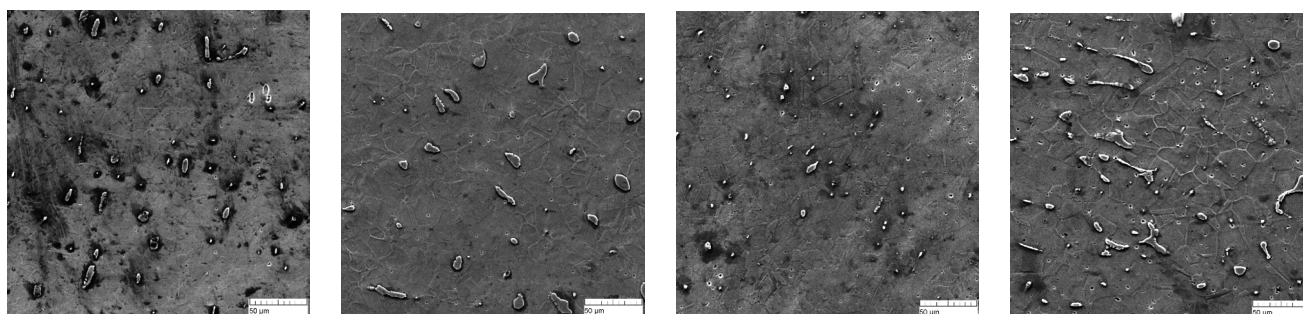
Рентгенодифрактометрические исследования слитков показали во всех образцах аустенитную структуру.

Прокат осуществлялся с предварительным нагревом до температуры 1100°C . После нагрева слиток прокатывался, что способствовало резкому охлаждению и образованию зёрненной структуры. (рисунок 3,4).



а) б) в) г)

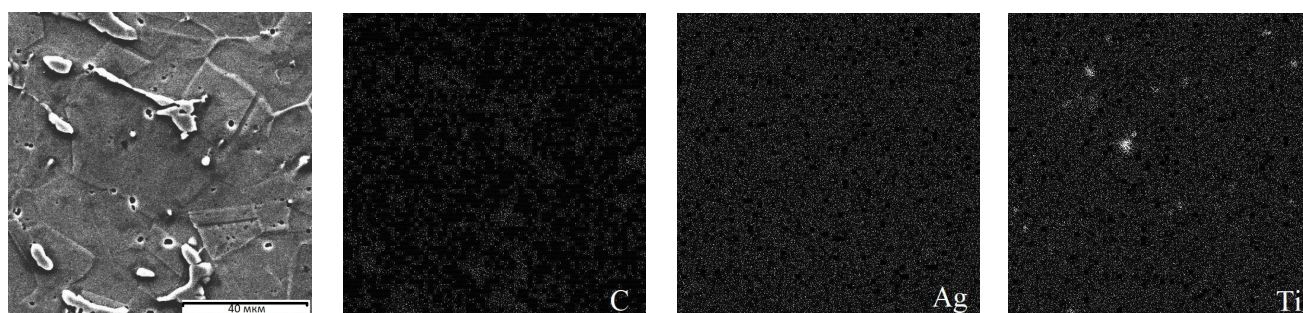
Рисунок 3 - Микроструктура пластин образцов, полученных на оптическом микроскопе №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г)



а) б) в) г)

Рисунок 4 - СЭМ пластин образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г)

Проведенное количественное элементное картирование показало равномерное распределение серебра (рисунок 5).



а) б) в) г)

Рисунок 5 – Элементный состав пластины образца №4, и распределение химического состава по площади (а – электронное изображение поверхности, б – распределение углерода (C), в – распределение серебра (Ag), г – распределение титана (Ti).

Методами рентгенофлуоресцентного анализа подтверждён качественный химический состав пластин из разработанных коррозионностойких сталей.

В таблице 1 представлены результаты механических свойств пластин разработанных образцов сталей. Результаты показывают, что добавление 0,2% Ag не влияет на прочность, удлинение и микротвердость стали. Добавление + 0,5% Ag и 0,2% Ag и + 0,5% Ti не существенно снижает прочность стали. Сталь соответствует механическим характеристикам по ASTM A240.

Таблица 1 – Механические свойства пластин.

Образец	δ (%)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_B (МПа)	HV
№1 (03X17H10M2)	44 ± 2	559 ± 4	756 ± 9	274 ± 10
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	44 ± 2	555 ± 3	767 ± 9	258 ± 8
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	45 ± 2	514 ± 3	711 ± 8	247 ± 9
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	44 ± 2	521 ± 3	693 ± 6	265 ± 10

Исследование фазового состава пластин показало, что кроме аустенита (далее фигурирует как γ -Fe) в спектрах образцов №1, №2, №3 ничего не видно. Табличный период аустенита состава $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_4\text{Ni}_2$ равен $3.601 \text{ \AA}$. Рентгенографически феррит ($\sim 2\%$) обнаруживается только в образце №4.

Для определения антибактериальной активности составов №1, №2, №3, №4 использовали бактерии рода *Pseudomonas* и *Clavibacter*. В результате проведенного эксперимента на чашках Петри с образцами №2 - №4 можно увидеть явный антибактериальный эффект вокруг образцов в сравнение с контролем (стерильную зону вокруг изучаемых образцов) и, тем самым, подавление роста и развития бактерий (рисунок 6).

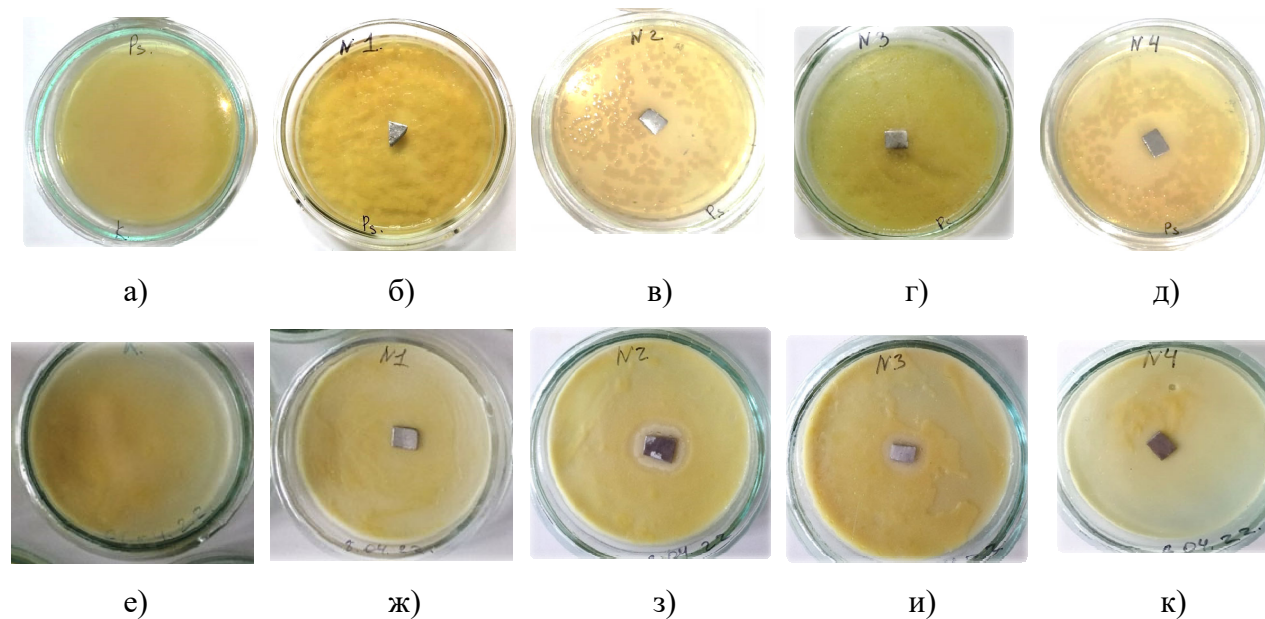


Рисунок 6 – Образцы в бактериальной суспензии а-г - бактерии рода *Pseudomonas* д-з - бактерии рода *Clavibacter* (а, е – контроль; б, ж – образец №1; в, з – образец №2; г, и – образец №3; д, к - образец №4)

В следующем разделе данной главы приведены исследования полученного прутка 2,4 мм и полученной из него проволоки диаметром 1мм с целью дальнейшего получения сферического порошка.

Для определения режимов промежуточных отжигов перед волочением разрабатываемой проволоки проводили исследование по влиянию термической обработки на механические

свойства промышленной проволоки 03X17H10M2. Проволока подвергалась нормализации и закалке при температурах 900°C, 950°C, 1000°C и 1050°C с различным временем выдержки. Было установлено, что при увеличении температуры увеличивается пластичность и снижается прочность.

Для полученного прутка, из разрабатываемых образцов, диаметром 2,4 мм проводили исследования влияния термической обработки на структуру и механические свойства при различных температурах (900°C и 950°C), времени выдержки и скорости охлаждения (нормализация, отжиг, закалка). Наблюдается увеличение пластичности после термических обработок и уменьшение прочности, что важно для дальнейшего волочения.

Термическая обработка для полученной проволоки диаметром 1 мм из разработанных составов не проводилась, так как она подходит для дальнейшего распыления и получения порошка.

Был проведен анализ примесного состава на проволоке 1мм. Прослеживается увеличение кислорода (0,03%-0,051%), углерода (0,036%-0,046%), серы (0,013%-0,017%), водорода (0,0024%-0,052%) и уменьшение количества азота (0,063%-0,036%) в зависимости от увеличения серебра и титана.

Четвертая глава посвящена изучению свойств порошков из коррозионностойкой стали с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag). Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка». Проведено исследование влияния мощности электрической дуги и расхода газа на выход годной фракции. Получена зависимость насыпной плотности, текучести и плотности после утряски от фракции полученного порошка. Проведено исследование гранулометрического состава, морфологии, текучести и насыпной плотности полученных порошков новой коррозионностойкой стали и проведено сравнение с промышленным порошком 03X17H10M2.

Были проведены исследования влияния мощности электрической дуги и расхода газа на выход годной фракции (менее 160 мкм) на промышленной проволоке диаметром 1 мм состава 03X17H10M2 (рисунок 7). С увеличением мощности и расхода газа выход годной фракции увеличивается и достигает более 70%, однако мощность выше 4кВт перегревает камеру быстрее, что сокращает процесс получения порошка, а расход газа ограничен параметрами установки (250л/мин), при котором установка работает 7 минут, далее расход снижается до 200 л/мин. Для получения сферического порошка выявлен режим, при котором лабораторная установка может работать длительное время (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин).

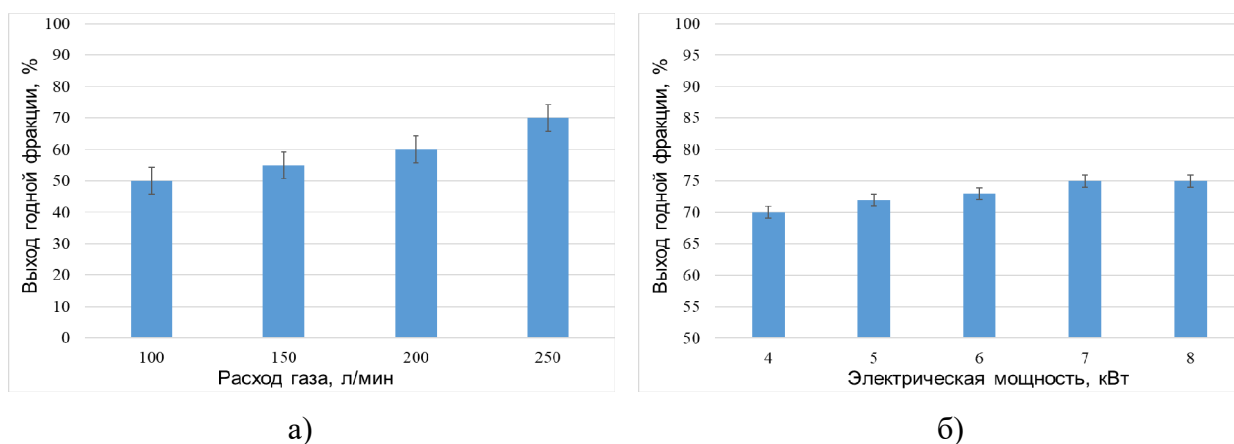


Рисунок 7 – Влияние режимов распыления на выход годной фракции -160 мкм

(а – электрической мощности дуги, б – расхода плазмообразующего и обжимного газа)

Изучен гранулометрический состав и морфология сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2. Гранулометрический состав полученного порошка показал, что 70% фракции менее 167 мкм (рисунок 8). Изображения на сканирующем электронном микроскопе показали, что частицы обладают высокой степенью сферичности и округлости без видимых дефектов (рисунок 9).

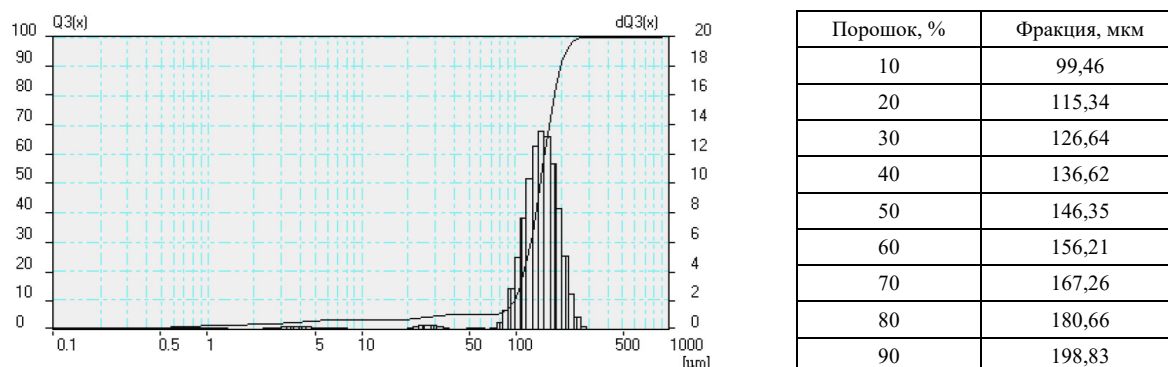


Рисунок 8 – Гранулометрический состав порошка, полученного из проволоки 03X17H10M2

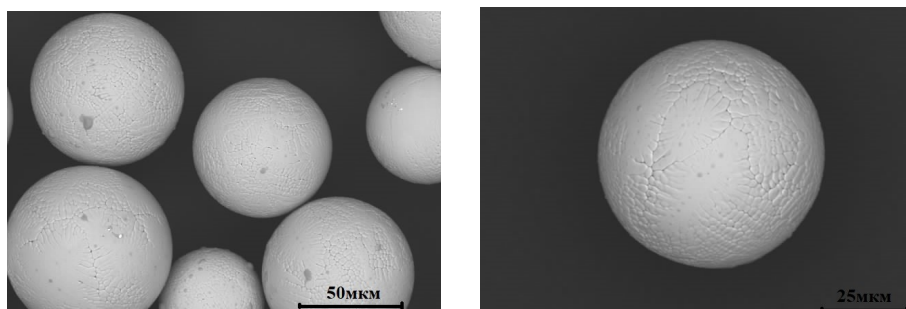


Рисунок 9 – СЭМ частиц порошка, полученного из проволоки 03X17H10M2

Также на сферическом порошке, полученном методом плазменного распыления из промышленной проволоки состава 03X17H10M2, проведены исследования зависимости насыпной плотности, текучести и плотности после утряски в зависимости от фракции полученного порошка. Из таблицы можно сделать вывод, что чем меньше фракция, тем быстрее течет порошок (от 16,64 до 22,9 секунд), а насыпная плотность и плотность после утряски для

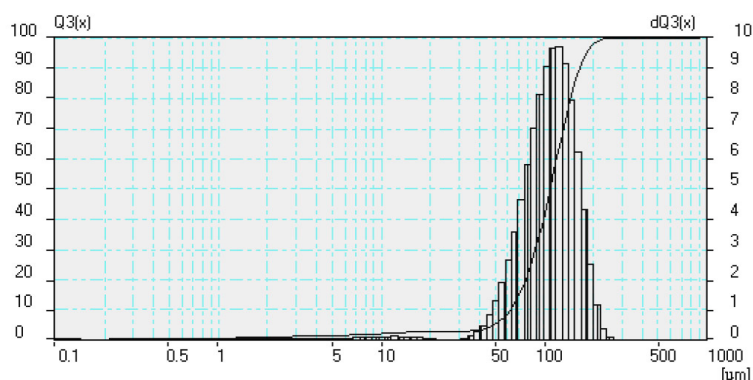
всех фракций сохраняется на одном уровне и составляет в среднем $4,15 \text{ г/см}^3$ и $4,38 \text{ г/см}^3$ соответственно. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики порошка состава 03X17H10M2.

Фракция, мкм	250 - 160	160 - 90	-90
Текучесть			
t, сек	$22,9 \pm 1$	$18,62 \pm 1$	$16,64 \pm 1$
Насыпная плотность			
ρ , г/см ³	$4,15 \pm 0,2$	$4,15 \pm 0,2$	$4,16 \pm 0,2$
Плотность после утряски			
ρ , г/см ³	$4,41 \pm 0,2$	$4,35 \pm 0,2$	$4,38 \pm 0,2$

Далее из проволок диаметром 1мм наших составов с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) были получены сферические порошки методом плазменного распыления проволоки.

Анализ гранулометрического состава порошков менее 160 мкм после просева, полученных распылением из проволок диаметром 1 мм, экспериментальных составов №1-4 свидетельствует о преобладании частиц менее 160 мкм, что позволяет рекомендовать такой порошок для процессов построения методами аддитивного производства (рисунок 10). Объемное содержание частиц с фракционным составом, соответствующим требованиям метода селективного лазерного сплавления менее 10 %, что требует проведении дополнительных исследований плазменного диспергирования для получения, требуемого фракционного состава (10 – 60 мкм).



Порошок, %	Фракция, мкм
10	62,29
20	77,22
30	88,74
40	99,31
50	109,48
60	120,16
70	131,86
80	146,09
90	165,93

Рисунок 10 – Гранулометрический состав порошка состава №4

Определение текучности и насыпной плотности порошков измеряли расходомером Холла в соответствии с ГОСТ 19440-94 и ГОСТ 20899-98. Текучесть порошков составила в среднем 17,95 секунд, а насыпная плотность $3,77 \text{ г/см}^3$. Данные показатели соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства, а именно текучности

50 грамм порошка менее 30 секунд и насыпной плотности более 3 г/см³. Результаты измерения полученных порошков представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Текучесть и насыпная плотность полученных порошков

Насыпная плотность, г/см ³					
	№1	№2	№3	№4	Требование
Плотность, г/см ³	3,77 ± 0,2	3,84 ± 0,2	3,68 ± 0,3	3,80 ± 0,2	Более 3
Текучесть, сек					
	№1	№2	№3	№4	Требование
Время, сек	17,9 ± 0,1	17,8 ± 0,2	18 ± 0,1	18,1 ± 0,2	Менее 30

На сканирующем электронном микроскопе были получены изображения поверхности шлифов частиц порошка во вторичных электронах (SED) и топографический и фазовый контраст (BED-C) в обратно отраженных, а также проведен спектральный анализ поверхности (картирование). Для примера представлен состав №4. Как видно из рисунка 11 частица в сечении имеет сферическую форму и зеренную структуру. Картирование показало равномерное распределение серебра в частицах порошков составов №2, №3 и №4. Данное распределение улучшит антибактериальные свойства образцов и может повысить стойкость к питтинговой и межкристаллитной коррозии. Также методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии подтверждён качественный и количественный химический состав сферических порошков из разработанных коррозионностойких сталей.

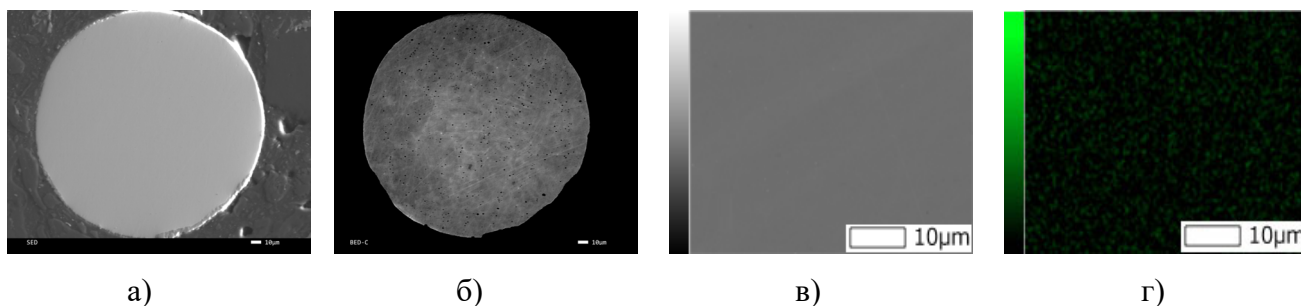


Рисунок 11 – СЭМ частицы порошка состава №4 и распределение серебра по площади (а, в – электронное изображение поверхности, б - топографический и фазовый контраст, г – распределение Ag по частице)

Порошок, полученный плазменной атомизацией из нашего состава сравнивали с промышленным порошком состава 03X17H10M2, полученным наиболее распространенным методом газовой атомизации на сканирующем электронном. Частицы порошка в зависимости от составов не отличались друг от друга. Изображения частиц представлены на рисунке 12. Исследование морфологии показало наличие сателлитов на промышленном порошке, полученном методом газовой атомизации, тогда как порошок, полученный плазменной

атомизацией, показал высокую сферичность и округлость с минимальным количеством различных дефектов.

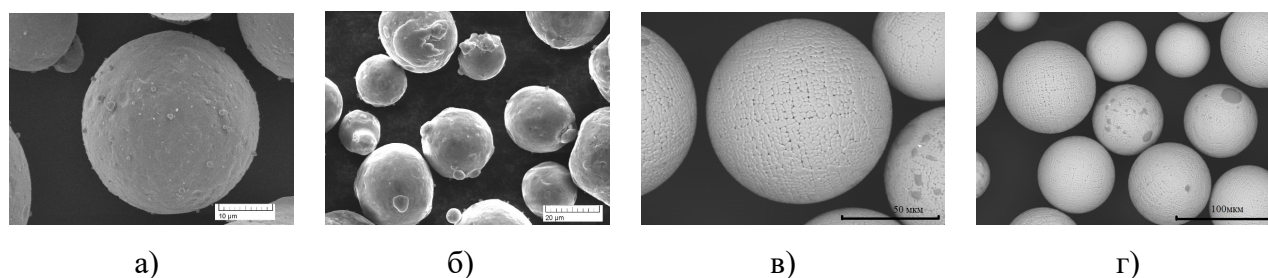


Рисунок 12 – СЭМ частиц порошков (а, б – частицы порошка, полученные газовой атомизацией, в, г – частицы порошка, полученные плазменной атомизацией)

Был проведен анализ примесного состава на проволоке 1мм и полученном из нее порошке для всех составов. В результате плазменного распыления наблюдается увеличение остаточного кислорода, что связано с окислением расплава в процессе плазменного диспергирования. Количество азота и серы не изменяется. Количество углерода и водорода уменьшается. Содержание примесей соответствует нормам для коррозионностойкой стали. Максимальное допустимое содержание в сталях кислорода – 0,2%, азота – 0,1, серы – 0,03%, водорода – 0,02%. Содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

Проведено исследование микротвердости слитка, порошка и пластины образцов №1-№4. Для Слитка от 1го к 4му составу твердость увеличивается. Для пластины в зависимости от увеличения серебра снижается твердость. Порошки также снижают свою твердость в зависимости от увеличения серебра, однако резкое увеличение происходит в составе с добавлением титана. Порошки показали меньшую твердость, чем слитки и пластины. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Микротвердость образцов по Виккерсу

№ образца	Слиток	Пластина	Порошок
	Микротвердость, HV		
№1 (03X17H10M2)	229 ± 8	273 ± 11	192 ± 9
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	237 ± 9	258 ± 9	184 ± 8
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	246 ± 8	247 ± 8	166 ± 7
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	269 ± 11	265 ± 10	212 ± 8

Для аддитивных технологий необходимы порошки, с фракционным составом менее 160 мкм. Однако полученные порошки более 160 мкм могут применяться в порошковой металлургии для изготовления различных изделий.

Присутствие серебра в составе коррозионностойкой стали приводит к тому, что полученный материал может подавлять рост бактерий путем контактного бактериостаза. Эффект оказывается даже в том случае, если в жидкости присутствует уже сформировавшаяся колония микроорганизмов. В связи с этим, применение материала становится перспективным для создания антибактериальных фильтров. Современная порошковая металлургия позволяет

создать фильтр с необходимой для конкретного назначения пористостью, используя для этого сферический порошок коррозионностойкой стали с бактерицидными свойствами. Это позволит объединить слои фильтра, отвечающие за улавливание нерастворимых примесей и бактерий в один.

Из полученных сферических порошков крупной фракции (160-250 мкм) были получены фильтры методом спекания при температурах 1000°C - 1200°C (методом свободной засыпки) и исследована проницаемость образцов. Исследование проводилось при пропускании воды через образец. Фильтры представлены на рисунке 14. Результаты исследования проницаемости образцов представлены на рисунке 15.

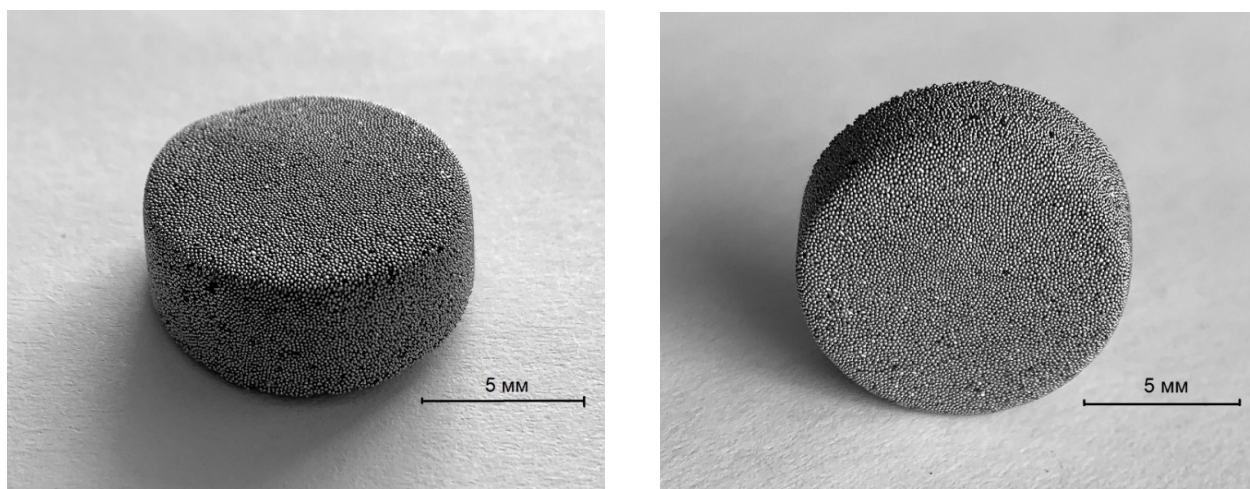


Рисунок 14 – Полученные фильтры из сферических порошков крупной фракции.

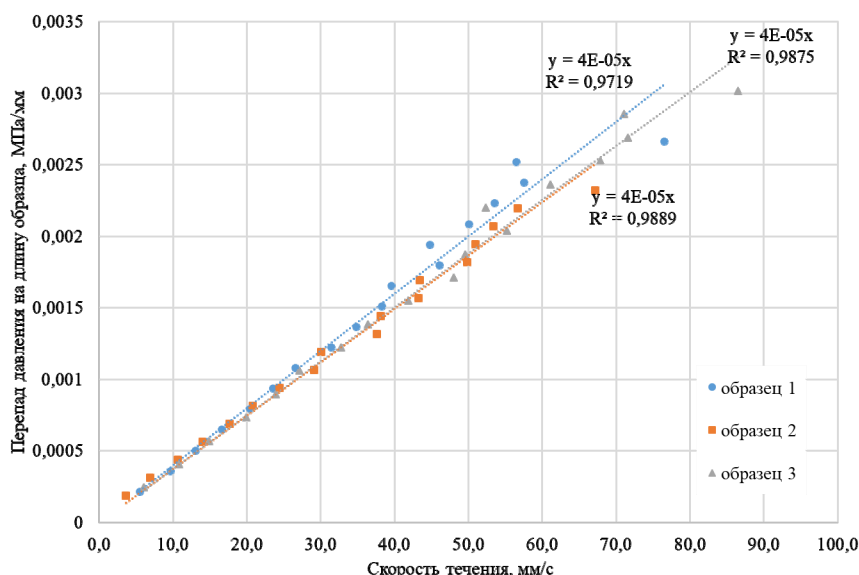


Рисунок 15 – График зависимости скорости течения образцов от перепада давления на длину образцов (образец 1 – 1000°C, образец 2 - 1100°C, образец 3 - 1200°C).

Проницаемость образцов получилась одинаковая и составила 25,1 мкм². Это может свидетельствовать о схожей пористой структуре образцов. Если при этом открытая пористость образцов одинакова, то равные значения проницаемости могут означать, что и характерные

размеры частиц используемого порошка, и размеры пор у всех трех образцов будут примерно равны.

ВЫВОДЫ

1. Предложена и разработана технология получения антибактериальных сталей на основе стали 03X17H10M2 с содержанием углерода (C) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,5%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,5%, фосфора (P) менее 0,05%, серы (S) менее 0,04%, азота (N) менее 0,08%, остальное железо (Fe) (Состав №1), с содержанием 0,2% Ag (состав №2), 0,5% Ag (состав №3) и 0,2% Ag и 0,5% Ti (состав №4). Выявлен оптимальный режим (три переплава в аргонодуговой печи и гомогенизационный отжиг при температуре 1050°C в течение 9 часов) для равномерного распределения химических элементов в слитках и формированию аустенитной структуры.

2. Показано, что пластины из разработанных сталей толщиной $1 \pm 0,1$ мм после горячей прокатки имеют мелкозернистую аустенитную структуру и высокие механические свойства: пластичность более 44%, прочность при растяжении более 693МПа, микротвердость более 247 HV. Полученные стали обладают антибактериальными свойствами против бактерий рода *Clavibacter* и *Pseudomonas marginalis*.

3. Установлено, что термическая обработка прутка 2,4мм при температурах 900°C - 1050°C приводит к снятию внутренних напряжений и увеличению пластичности, что необходимо для получения проволоки и снятия промежуточного наклепа после пластической деформации. Также термическая обработка приводит к образованию мелкозернистой структуры с размерами зерен до 5 мкм. Исследование примесного состава полученной проволоки показало, что содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

4. Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка». Отработана технология получения сферического порошка методом плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 диаметром 1мм и подобран оптимальный режим (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин) с выходом фракции менее 160 мкм – более 70 % и со следующими характеристиками: текучесть ($17,6 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,15 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,36 \pm 0,2$ г/см³). Это подтверждает, что данный порошок пригоден для применения в аддитивном производстве. Изучена зависимость фракции сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2, на текучесть, насыпную плотность, плотность после утряски. Наилучшие характеристики получились для фракции -90 мкм (текучесть ($16,64 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,16 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,38 \pm 0,2$ г/см³))

5. Плазменным распылением проволоки получены сферические порошки из антибактериальных сталей, содержащих серебро (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебро и титан (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti). Методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии подтверждён качественный и количественный химический состав сферических порошков из разработанных коррозионностойких сталей. Методом энергодисперсионного анализа определено наличие равномерного распределения химических элементов. Исследование гранулометрического состава, морфологии, текучести и насыпной плотности фракции менее 160 мкм сферических порошков из разработанных антибактериальных сталей показало соответствие требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства. Текучесть порошков составила $17,95 \pm 1$ секунд, а насыпная плотность $3,77 \pm 0,2$ г/см³. Частицы имеют сферическую форму (высокую сферичность и округлость) с минимальным количеством дефектов и аустенитную структуру. Картирование показало равномерное распределение серебра. Исследование микротвердости порошков показало снижение HV в зависимости от увеличения серебра, но при этом происходит увеличение HV в составе №4 с серебром и титаном (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) с 166HV до 212HV. В результате плазменного распыления наблюдается увеличение остаточного кислорода, что связано с окислением расплава в процессе плазменного диспергирования. Количество азота и серы не изменяется. Количество углерода и водорода уменьшается. Содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

6. Установлено, что фильтры, полученные методом свободного спекания сферических порошков фракции 160 - 250 мкм в вакууме при температурах 1000-1200°C, обладают проницаемостью 25,1 мкм² и перспективны для применения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

Публикаций в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus:

1. Kaplan M.A., Ivannikov A.Yu., Konushkin S.V., Nasakina E.O., Baikin A.S., Kartabaeva B.B., Gorbenko A.D., Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A. Study of the Structure, Mechanical Characteristics, and Antibacterial Properties of Corrosion-Resistant Steel Alloyed with Silver and Titanium // Doklady Chemistry, 2022, Vol. 502, Part 2, pp. 37–44. DOI: 10.1134/S001250082202001X

2. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Investigation of the structure and mechanical properties of stainless steel alloyed with silver // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012101, pp. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012101

3. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Effect of heat treatment on the mechanical properties of stainless steel wire // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012102, pp. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012102

4. Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Smirnov M.A., Kalaida T.A., Baranov E.E., Ustinova Yo.O., Sevostyanov M.A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Volume 525, 012075, pp. 1-6 doi:10.1088/1757-899X/525/1/012075

5. Kolmakov A.G., Ivannikov A.Yu., Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Sevostyanov M.A. Corrosion-resistant steels in additive manufacturing // Izvestiya Ferrous Metallurgy, 2021, Vol. 64, № 9, pp. 619 – 650. doi: 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650

6. A A Kirsankin, T A Kalaida, M A Kaplan, M A Smirnov, A Yu Ivannikov and M A Sevostyanov Characterization of spherical stainless steel powders prepared by electric arc spraying process // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Volume 848, 012033, pp.1-5 doi: 10.1088/1757-899X/848/1/012033

7. Kirsankin, A. A., Kalaida, T. A., Kaplan, M. A., Smirnov, M. A., Ivannikov, A. Y., & Sevostyanov, M. A. Characterization of spherical stainless steel powders prepared by electric arc spraying process // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Volume 848, 012033, pp.1-5 doi: 10.1088/1757-899X/848/1/012033

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых в RSCI:

8. Каплан М. А., Иванников А. Ю., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Баикин А. С., Картабаева Б. Б., Горбенко А. Д., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А. Исследование структуры, механических и антибактериальных свойств коррозионностойкой стали, легированной

серебром и титаном // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022, Том 502, с. 41–49. DOI: 10.31857/S268695352201006X

9. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия вузов. Черная металлургия., 2021. Том 64. № 9. С. 619-650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650.

10. Каплан М.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Картабаева Б.Б., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А. Влияние термической обработки на свойства коррозионностойкой стали легированной серебром и титаном // Физика и химия обработки материалов, 2022, №3 с. (в печати)

Патент:

11. Патент № 2749403 РФ. Устройство для получения металлического порошка / Севостьянов Михаил Анатольевич (RU), Сергиенко Константин Владимирович (RU), Баикин Александр Сергеевич (RU), Иванников Александр Юрьевич (RU), Колмаков Алексей Георгиевич (RU), Конушкин Сергей Викторович (RU), Каплан Михаил Александрович (RU), Насакина Елена Олеговна (RU), Баранов Евгений Евгеньевич (RU); заявитель и патентообладатель ФГБУН “Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова” РАН (ИМЕТ РАН) - № 2020126240; заявл. 06.08.2020; опубл. 09.06.2021