



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*B23K 35/30 (2021.08); C22C 38/58 (2021.08)*

(21)(22) Заявка: 2021110801, 16.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.04.2021

Дата регистрации:  
25.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.04.2021

(45) Опубликовано: 25.03.2022 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А.  
Байкова Российской академии наук (ИМЕТ  
РАН)

(72) Автор(ы):

Костина Валентина Сергеевна (RU),  
Костина Мария Владимировна (RU),  
Дормидонтов Николай Андреевич (RU),  
Мурадян Саркис Ованесович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 102962602 A1, 13.03.2013. SU  
1797546 A3, 23.02.1993. RU 2437746 C1,  
27.12.2011. RU 2595305 C1, 27.08.2016. RU  
2014192 C1, 15.06.1994. EP 1118422 A2,  
25.07.2001.

(54) Сварочная проволока с высоким содержанием азота

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для ручной сварки в среде защитных газов деталей и конструкций из немагнитных высокопрочных аустенитных сталей с высокими концентрациями азота, например в нефтегазовой, судостроительной или машиностроительной промышленности. Сварочная проволока содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %: углерод 0,04-0,08, кремний не более 1,0, марганец 14,0-16,0, хром 19,0-23,0, никель 6,0-9,0,

молибден 0,5-1,5, ванадий 0,10-0,50, азот 0,45-0,65, церий 0,05-0,2, лантан 0,03-0,1, сера 0,005-0,010, фосфор 0,010-0,015, железо - остальное, при этом суммарное содержание церия и лантана не должно превышать 0,25 мас. %. Техническим результатом изобретения является получение немагнитного металла шва и повышение механических и коррозионных свойств сварного соединения. 3 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

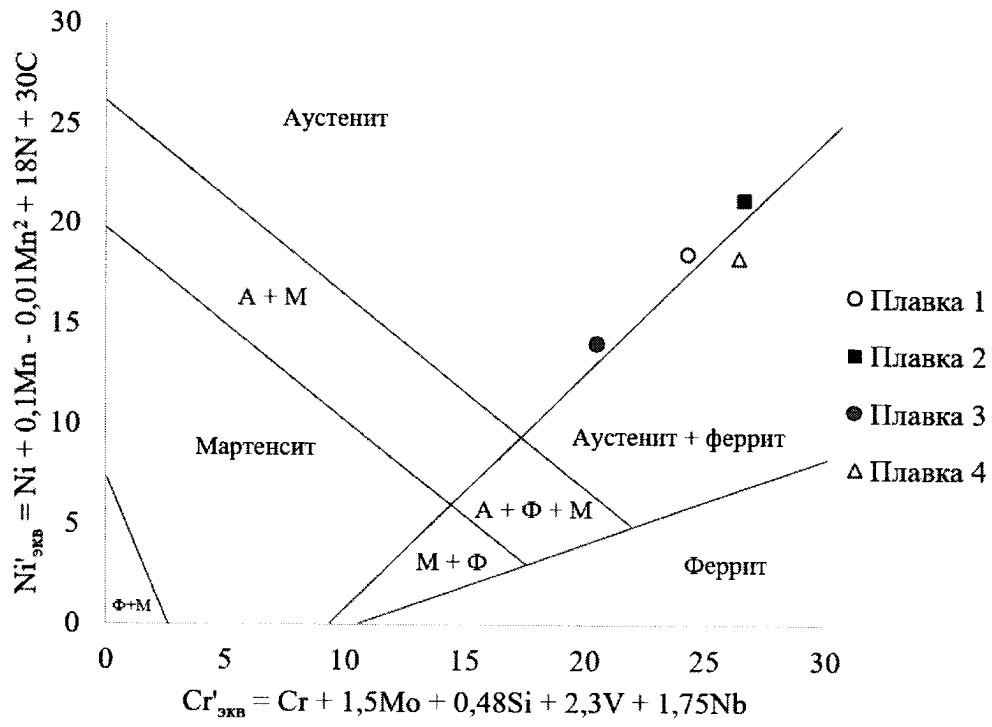


Рис.1

RU 2768949 C1

RU 2768949 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*B23K 35/30 (2021.08); C22C 38/58 (2021.08)*

(21)(22) Application: **2021110801, 16.04.2021**

(24) Effective date for property rights:  
**16.04.2021**

Registration date:  
**25.03.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **16.04.2021**

(45) Date of publication: **25.03.2022** Bull. № 9

Mail address:

**119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Institut  
metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova  
Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)**

(72) Inventor(s):

**Kostina Valentina Sergeevna (RU),  
Kostina Mariya Vladimirovna (RU),  
Dormidontov Nikolaj Andreevich (RU),  
Muradyan Sarkis Ovanesovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i  
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj  
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **WELDING WIRE WITH HIGH NITROGEN CONTENT**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention can be used for manual welding in protective gases of parts and structures from non-magnetic high-strength austenitic steels with high concentrations of nitrogen, for example, in oil and gas, shipbuilding or machine building industries. Welding wire contains components in the following ratio, wt. %: carbon 0.04–0.08, silicon not more than 1.0, manganese 14.0–16.0, chromium 19.0–23.0, nickel 6.0–9.0,

molybdenum 0.5–1.5, vanadium 0.10–0.50, nitrogen 0.45–0.65, cerium 0.05–0.2, lanthanum 0.03–0.1, sulfur 0.005–0.010, phosphorus 0.010–0.015, iron — the rest, note here that total content of cerium and lanthanum should not exceed 0.25 wt. %.

EFFECT: obtaining non-magnetic weld metal and improving mechanical and corrosion properties of the welded joint.

4 cl, 1 dwg, 1 tbl

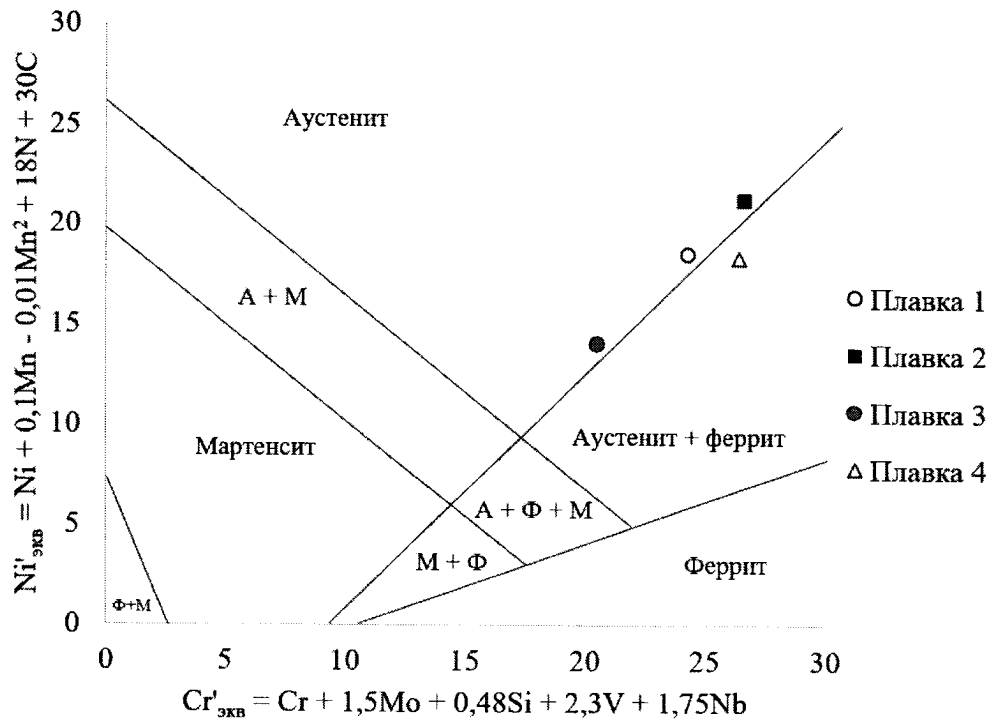


Рис.1

RU 2768949 C1

RU 2768949 C1

Изобретение относится к сварочным материалам, а именно к сварочным проволокам, и касается состава сварочной проволоки для сварки аустенитных сталей с высоким содержанием азота, эксплуатируемых в нефтегазовой, судостроительной или машиностроительной промышленности.

5 В настоящее время проведено большое количество исследований, направленных на разработку и изучение новых марок аустенитных высокопрочных коррозионностойких сталей с высокими концентрациями азота. Использование в промышленности данных сталей позволяет снизить металлоемкость конструкций и увеличить срок их эксплуатации.

10 Благодаря высокому уровню свойств аустенитные азотсодержащие стали разработаны для изготовления трубопроводной нефтегазовой арматуры, корпусов судов, судостроительной арматуры, танков газозовов и т.д. Независимо от условий эксплуатации изделий, полученных из высокопрочных азотсодержащих сталей, к ним предъявляются высокие требования по уровню механических свойств, коррозионной  
15 стойкости и способности сопротивляться статическим, циклическим и динамическим нагрузкам. При этом большее внимание уделяется сварным узлам, представляющим слабое место во всей конструкции.

Получение прочных немагнитных коррозионностойких сварных соединений напрямую связано с материалом сварочной проволоки, обеспечивающим полный  
20 комплекс требуемых характеристик.

Для сварки аустенитных сталей с высоким содержанием азота (более 0,5% масс.) сварочные проволоки, содержащие более 0,37% масс. азота, разработаны не были.

Известна сварочная проволока для сварки и наплавки сталей, содержащая следующие легирующие элементы, мас. %: углерод 0,012-0,02; кремний 0,40-0,65; марганец 0,90-2,0;  
25 хром 23,0-25,0; никель 12,0-14,0; сера не более 0,01; фосфор не более 0,015; медь не более 0,1; олово не более 0,005; сурьма не более 0,005; кобальт не более 0,05; азот не более 0,05; железо - остальное. (RU 2443529, В23К 35/30, С22С 38/60, С22С 38/58, 27.02.2012)  
30 Данная сварочная проволока обеспечивает получение двухфазной аустенито-ферритной структуры металла сварного шва с содержанием ферритной фазы 5-10%, что снижает возникновение горячих трещин при сварке. Существенным недостатком металла шва, полученного с применением данной сварочной проволоки и содержащим феррит, является снижение механических свойств и коррозионной стойкости. К тому же, использование данной сварочной проволоки исключает возможность получения немагнитного сварного соединения.

35 Известен состав немагнитной сварочной проволоки для механизированной сварки, мас. %: углерод 0,04-0,08, кремний 0,6-0,9, марганец 3,5-4,0, хром 19,0-21,0, никель 15,0-17,0, молибден 2,4-2,8, ванадий 0,01-0,03, азот 0,15-0,25, серу 0,005-0,010, фосфор 0,010-0,015 (RU 2437746, В23К 35/30, С22С 38/58, 05.04.2019). Сварочная проволока обладает аустенитной структурой и подходит для сварки корпусных конструкций из немагнитной  
40 высокопрочной азотсодержащей стали. Недостатком известной сварочной проволоки является достаточно высокое содержание легирующих элементов, снижающих растворимость азота. Поэтому при сварке сталей с содержанием азота 0,5-0,6% мас. с использованием данной сварочной проволоки, существует высокая вероятность возникновения газовых пор в зоне сплавления за счет неусваиваемого азота,  
45 содержащегося в основном металле.

Наиболее близкой по применению и по содержанию азота является сверхвысокопрочная сварочная проволока, содержащая мас. %: углерод 0,05-0,1, кремний 0,50-0,90, марганец 4,0-6,0, хром 16,0-19,0, никель 19,0-22,0, молибден 5,0-6,5,

азот 0,25-0,35, ванадий 0,15-0,30 сера  $\leq 0,010$ , фосфор  $\leq 0,015$ , железо остальное (СН 102962602 А, 13.03.2013). Данная сварочная проволока является аустенитной и предназначена для сварки немагнитных нержавеющей сталей. Благодаря высокому содержанию молибдена в составе сварочной проволоки сварные соединения, полученные с ее использованием, будут иметь высокую коррозионную стойкость. Недостатком данной сварочной проволоки, как показали термодинамические расчеты растворимости азота с использованием формулы (1), является достаточно низкая растворимость азота - 0,25 мас. % в металле указанной сварочной проволоки.

$$\lg [N] = - 560/T - 1,06 - 2600/T - \{0,39(- 0,048([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P] + 0,41[W]) + 3,5 \cdot 10^{-4}([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P] + 0,41[W])^2) + (700/T - 0,37), \quad (1)$$

При расчетах принимали во внимание верхние значения концентрации элементов, способствующих повышению растворимости азота (марганец - 6,0%, хром - 19,0%, молибден - 6,5%), ванадий - 0,30%) и нижние значения концентрации элементов, способствующих снижению растворимости азота (углерод - 0,05%, кремний - 0,50%, никель - 19,0%). Следует также учитывать, что в практике выплавки сталей, легированных азотом, используют понятия композиционно-устойчивого содержания азота (максимально-возможное его содержание в твердом, без пузырей и газовой пористости металле) и коэффициента композиционной устойчивости. Последний характеризует соотношение между пределом растворимости азота в металле в стандартных условиях и композиционно-устойчивым содержанием азота. Коэффициент композиционной устойчивости азота зависит от парциального давления азота над расплавом, от химического состава металла и его фазового состава в интервале температур солидус - ликвидус ( $T_S - T_L$ ). Композиционно-устойчивое содержание азота определяют как:

$$[N]_k = [N] * K_y, \quad (2)$$

где  $K_y=0,78$  - эмпирически определенный коэффициент композиционной устойчивости для аустенитных хромоникельмарганцевых сталей. При использовании  $K_y$  эти рассчитанные значения будут еще ниже.

Еще к одному недостатку химического состава данной сварочной проволоки можно отнести достаточно высокое содержание дорогостоящих легирующих элементов - никеля и молибдена, что приводит к значительному удорожанию сварочной проволоки.

В связи с этим задачей изобретения является получение аустенитной сварочной проволоки с высоким содержанием азота, имеющей Cr-Mn-Ni-Mo-N систему легирования.

Техническим результатом является получение немагнитного металла шва и повышение уровня механических свойств и коррозионной стойкости сварных соединений, полученных с использованием данной сварочной проволоки.

Технический результат достигается тем, что аустенитная коррозионностойкая сварочная проволока с высоким содержанием азота для сварки немагнитной высокопрочной азотистой стали, включающая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, ванадий, азот, церий, лантан, серу, фосфор, железо, содержит следующее соотношение компонентов, мас. %:

Углерод	0,04-0,08
Кремний	не более 1,0
Марганец	14,0-16,0

Хром	19,0-23,0
Никель	6,0-9,0
Молибден	0,5-1,5
Ванадий	0,10-0,50
Азот	0,45-0,65
Церий	0,05-0,2
Лантан	0,03-0,1
Сера	0,005-0,010
Фосфор	0,010-0,015
Железо	Остальное

Сталь также может содержать РЗМ (церий, лантан), для повышения прочностных и пластических свойств металла шва, поскольку эти РЗМ влияют на формирование макро- и микроструктуры сплава, способствуют нейтрализации отрицательного влияния вредных примесей. При этом, суммарное содержание церия и лантана не должно превышать 0,25 мас. %.

Для стали сварочной проволоки в обеспечение ее аустенитной структуры должно выполняться условие  $\Delta = 1.17 \cdot Cr'_{\text{ЭКВ}} - Ni'_{\text{ЭКВ}} \leq 11,16$ , (3) где значения никелевого  $Ni'_{\text{ЭКВ}}$  и хромового  $Cr'_{\text{ЭКВ}}$  эквивалентов рассчитываются по формулам:

$$Ni'_{\text{ЭКВ}} = [Ni] + 0,1[Mn] - 0,01[Mn]^2 + 18[N] + 30[C]; \quad (4)$$

$$Cr'_{\text{ЭКВ}} = [Cr] + 1,5[Mo] + 0,48[Si] + 2,3[V] + 1,75[Nb]; \quad (5)$$

[Ni], [Mn], [N], [C], [Cr], [Mo], [Si], [V], [Nb] - концентрация в стали никеля, марганца, азота, углерода, хрома, молибдена, кремния, ванадия, ниобия (мас. %).

Если это условие не выполняется, составы сталей попадают в область существования ферритной фазы на модифицированной диаграмме Шеффлера (рис. 1).

Для стали сварочной проволоки для обеспечения высокой коррозионной стойкости должно выполняться условие:

$$PREN \text{ (Pitting resistance equivalent number)} = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31 \quad (6)$$

Высокое содержание хрома повышает растворимость азота, прочность и коррозионную стойкость сварного соединения. Содержание хрома выше 23% приведет к понижению пластичности металла шва, образованию  $\delta$ -феррита и  $\sigma$ -фазы. Легирование металла марганцем также способствует повышению растворимости азота. Он стабилизирует аустенитную структуру по отношению к  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращению и повышает стойкость к образованию горячих трещин.

Никель обеспечивает стабилизацию аустенитной структуры, повышает стойкость металла шва хрупким разрушениям, увеличивает прочность и пластичность. Введение никеля больше 9% приведет к снижению растворимости азота, пластичности металла шва и увеличению себестоимости сварочной проволоки.

Азот также является сильным аустенизатором, способствует повышению прочностных свойств и коррозионной стойкости, измельчению структуры. Повышение содержания азота в металле шва выше указанного верхнего предела не представляется технически возможным.

Легирование молибденом позволяет повысить предел текучести и сопротивление разрыву сварных соединений. Добавление молибдена выше 1,5% приведет к возникновению  $\delta$ -феррита, что мешает получить немагнитный металл шва, и повысит стоимостные характеристики.

Ванадий обладает сильным упрочняющим эффектом упрочнения твердого раствора, повышает растворимость азота, увеличивает стойкость к межкристаллитной коррозии

и прочность металла шва. Вместе с тем, повышение содержания ванадия выше указанного верхнего предела приведет к снижению ударной вязкости и образованию  $\delta$ -феррита.

5 Содержание кремния в указанных пределах обеспечивает стабильность горения дуги, высокую текучесть металла при дуговой сварке и снижает образование брызг. Превышение концентрации кремния нецелесообразно, т.к. он снижает растворимость азота в стали и характеристики пластичности металла шва.

10 Таким образом, выбранный состав сварочной проволоки обеспечивает оптимальное сочетание легирующих элементов аустенито- и ферритообразователей, для получения аустенитной структуры металла шва, высокого уровня механических и коррозионных свойств сварного соединения. При сварке элементов конструкций из стали с высокой концентрацией азота этот состав, содержащий значительное количество хрома, марганца и молибден - элементов, повышающих растворимость азота в твердых растворах на основе железа, позволяет усвоить металлом сварного шва азот из свариваемого металла,

15 без образования газовых пор азота и горячих трещин.

Изготовление сварочной проволоки включает в себя следующие технологические операции:

- выплавку стали с заданным химическим составом в открытой индукционной печи с добавлением азотированных ферросплавов;
- 20 - гомогенизацию литой структуры при 1200°C, 1 час, охлаждение в воду;
- прокатку с предварительным подогревом при 1100°C, 40 минут. Скорость прокатного стана - 60 об/мин. Диаметр квадратного сечения прутка после прокатки - 10x10 мм  $\pm 0,1$ ;
- ротационную ковку с предварительным подогревом при 900°C для обеспечения
- 25 оваллизации полуфабриката. Скорость 2-3 м/мин. Диаметр заготовки - 2,4 мм  $\pm 0,1$ ;
- волочение проволоки на промежуточные (передельные) размеры с предварительным подогревом при 500°C. Смазывающий материал - графит с дисульфидом молибдена. Начальная скорость волочения - 2 м/мин, заключительная - 6 м/мин. Шаг фильеры - 0,1 мм. Диаметр проволоки - 1,2 мм  $\pm 0,1$ ;
- 30 - контроль технологического процесса;
- механическую полировку проволоки для удаления окалины и смазывающего материала.

35 Проволока обладает гладкой поверхностью без трещин, расслоений, плен, закатов, раковин, забоин, окалины, ржавчины, масла и других загрязнений. На поверхности допускаются риски, царапины, местная рябизна и вмятины.

В таблице 1 приведен химический состав сварочной проволоки композиций, в которых варьируется содержание основных легирующих элементов, с учетом соблюдения условий:

- $\Delta = 1.17 * Cr'_{\text{ЭКВ}} - Ni'_{\text{ЭКВ}} \leq 11,16$ ;
- 40 -  $PREN \geq 31$ .

Таблица 1 иллюстрирует также, что несоблюдение первого условия приводит либо к уменьшению растворимости азота, либо к попаданию состава в область существования ферритной фазы. На рисунке 1 отмечено расположение различных плавок сварочной проволоки с высоким содержанием азота на модифицированной диаграмме Шеффлера.

45 Составы №№ 1 и 2 можно указать в числе рекомендованных, т.к. соблюдены условия получения аустенитной структуры и коррозионной стойкости.

Рекомендуемые условия хранения для сварочной проволоки: температура 17-27°C, относительная влажность  $\leq 60\%$ . Срок годности при рекомендуемом хранении не



ограничен.

Требования к эксплуатации. Температура окружающей среды: -50-+50°C; ток сварки: 60-160 А; напряжение: 10-24 В. Рабочая температура: от -70 до +500°C.

Таблица 1.

№№ пл.	Химический состав проволоки, мас.%												$\Delta = 1,17 \cdot$ $Cr'_{\text{экв}} -$ $Ni'_{\text{экв}}$ $\leq 11,16$	Попадание в аустенитную область на диаграмме Шеффлера	PREN
	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Si	Se	La	$Ni'_{\text{экв}}$	$Cr'_{\text{экв}}$			
1	0,04	0,55	21,50	15,10	8,15	1,20	0,40	0,17	0,1	0,09	18,56	24,30	9,88	Да	34
2	0,08	0,60	22,90	15,80	8,90	1,47	0,47	1,00	0,08	0,05	21,22	26,67	9,98	Да	37
3	0,04	0,40	19,20	14,17	6,22	0,51	0,10	0,70	0,09	0,07	14,07	20,53	9,95	Да	27
4	0,04	0,66	22,86	15,97	6,14	1,40	0,50	0,68	0,12	0,06	18,32	26,44	12,62	Нет	38

## (57) Формула изобретения

1. Сварочная проволока с высоким содержанием азота, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, ванадий, азот, серу, фосфор и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит церий и лантан при следующем содержании компонентов, мас. %:

20	Углерод	0,04-0,08
	Кремний	не более 1,0
	Марганец	14,0-16,0
	Хром	19,0-23,0
	Никель	6,0-9,0
	Молибден	0,5-1,5
25	Ванадий	0,10-0,50
	Азот	0,45-0,65
	Церий	0,05-0,2
	Лантан	0,03-0,1
	Сера	0,005-0,010
	Фосфор	0,010-0,015
30	Железо	Остальное

2. Сварочная проволока по п. 1, отличающаяся тем, что суммарное соотношение церия и лантана не превышает 0,25 мас. %.

3. Сварочная проволока по п. 1, отличающаяся тем, что она имеет аустенитную структуру после гомогенизирующего отжига, прокатки, ротационной ковки и волочения, причем для обеспечения ее аустенитной структуры выполняется условие:  $\Delta = 1,17 \cdot Cr'_{\text{экв}} - Ni'_{\text{экв}} \leq 11,16$ , где значения никелевого  $Ni'_{\text{экв}}$  и хромового  $Cr'_{\text{экв}}$  эквивалентов рассчитаны по формулам:

$$Ni'_{\text{экв}} = [Ni] + 0,1[Mn] - 0,01[Mn]^2 + 18[N] + 30[C];$$

$$Cr'_{\text{экв}} = [Cr] + 1,5[Mo] + 0,48[Si] + 2,3[V];$$

где [Ni], [Mn], [N], [C], [Cr], [Mo], [Si], [V] - концентрация в стали никеля, марганца, азота, углерода, хрома, молибдена, кремния и ванадия (мас. %).

4. Сварочная проволока по п. 1, отличающаяся тем, что для обеспечения высокой коррозионной стойкости выполняется условие:  $\%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31$ .

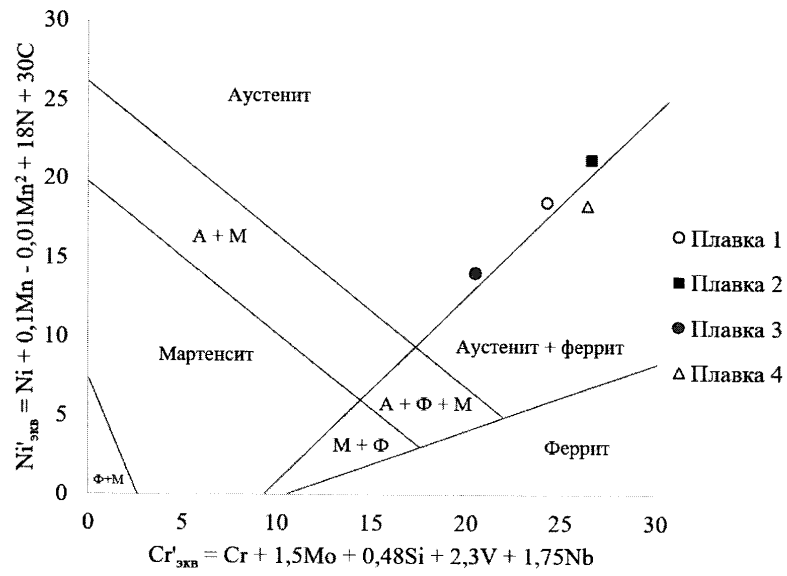


Рисунок 1