



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013115840/02, 09.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.04.2013

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6893727 В2;, 17.05.2005. RU
2275439 С2, 27.04.2006. RU 2169788 С2,
27.06.2001. US 7767039 В2, 03.08.2010. EP
1403391 В1, 25.10.2006

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр., 49, ФГБУН
Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ
РАН)

(72) Автор(ы):

**Блинов Виктор Михайлович (RU),
Банных Олег Александрович (RU),
Костина Мария Владимировна (RU),
Андреев Чавдар (BG),
Лукин Евгений Игоревич (RU),
Блинов Евгений Викторович (RU),
Ригина Людмила Георгиевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) ВЫСОКОАЗОТИСТАЯ МАРТЕНСИТНАЯ НИКЕЛЕВАЯ СТАЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к высокопрочной мартенситной стали, используемой для изготовления высоконагруженных изделий криогенной техники. Сталь содержит следующие компоненты, в мас. %: углерод 0,02-0,06, хром 1,5-2,0, никель 8,5-10,5, азот 0,08-0,22, марганец 0,3-0,6, кремний 0,1-0,3, железо остальное.

Достигается высокое упрочнение стали после закалки от 850°C и отпуска при 500-650°C за счет формирования мелкозернистой структуры азотистого пакетного мартенсита с прослойками остаточного аустенита, обеспечивающей повышение эксплуатационной надежности и долговечности изделий криогенной техники. 3 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2013115840/02, 09.04.2013**

(24) Effective date for property rights:
09.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: **09.04.2013**

(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

Mail address:

119991, Moskva, Leninskij pr., 49, FGBUN Institut metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Blinov Viktor Mikhajlovich (RU),
Bannykh Oleg Aleksandrovich (RU),
Kostina Marija Vladimirovna (RU),
Andreev Chavdar (BG),
Lukin Evgenij Igorevich (RU),
Blinov Evgenij Viktorovich (RU),
Rigina Ljudmila Georgievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) HIGH-NITROGEN MARTENSITE NICKEL STEEL

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: steel comprises the following components, wt %: carbon 0.02-0.06, chrome 1.5-2.0, nickel 8.5-10.5, nitrogen 0.08-0.22, manganese 0.3-0.6, silicon 0.1-0.3, iron - balance.

EFFECT: high strengthening of steel due to forma-

tion of a fine-grained structure of a nitrogen packet martensite with layers of residual austenite, providing for increased operational reliability and durability of products of cryogenic equipment.

4 cl, 1 dwg, 2 tbl

RU 2 516 187 C 1

RU 2 516 187 C 1

Изобретение относится к области металлургии и является высокопрочной мартенситной сталью с 8,5-10,5% никеля и со сверхравновесным содержанием азота для изготовления высоконагруженных изделий криогенной техники.

Известна мартенситная сталь 07Н9 [О.А.Банних, Ю.К.Ковнеристый. Стали для работы при низких температурах. Москва, Металлургия, 1969, с. 25.], включающая следующие компоненты, мас. %:

углерод	0,07
никель	9,1
марганец	0,2
кремний	0,2
железо	остальное

Основным недостатком этой стали является низкая прочность при 20°C ($\sigma_B=726$ МПа, $\sigma_{0,2}=562$ МПа) после применяемой при изготовлении изделий нормализации при 900°C и отпуска при 570°C в течение 1 часа. Таким же недостатком обладает 9% никелевая сталь после двойной нормализации при 900 и 790°C и отпуска при 550-585°C ($\sigma_B=660-690$ МПа, $\sigma_{0,2}=420-450$ МПа), применяющаяся в США при изготовлении изделий для хранения жидкого кислорода [Gill E.T., Swales G.L. Nickel-containing steels for low temperature applications in petroleum industry. Brit. Petrol. Equipment News. 1959, 7, №2, p. 60-64].

Наиболее близкой к заявляемой стали по химическому составу является известная сталь 0Н9 [Ю.П.Солнцев, Б.С.Ермаков, О.И.Слепцов. Энциклопедический справочник. Материалы для низких температур. Санкт-Петербург. Химиздат. 2000, с. 202-204], включающая следующие компоненты по техническим условиям ТУ 14-1-2236-77 (мас. %):

углерод	не более 0,1
никель	8,5-10,0
марганец	0,3-0,6
кремний	0,15-0,35
железо	остальное

Существенным недостатком данной стали является низкая прочность при 20°C ($\sigma_B=720$ МПа и $\sigma_{0,2}=580$ МПа), недостаточная для высоконагруженных изделий.

Задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в разработке низкоуглеродистой с 8,5-10,5% никеля высокоазотистой мартенситной стали для изготовления высоконагруженных изделий криогенной техники. Техническим результатом изобретения является повышение прочности низкоуглеродистой стали с 8,5-10,5% никеля.

Технический результат достигается тем, что никелевая сталь, содержащая углерод, марганец, кремний и железо, согласно изобретению, дополнительно содержит азот и хром при следующем соотношении компонентов (мас. %):

углерод	0,02-0,06
хром	1,5-2,0
никель	8,5-10,5
азот	0,08-0,22
марганец	0,3-0,6
кремний	0,1-0,3
железо	остальное

Сущность изобретения заключается во введении в сталь, содержащую 8,5-10,5% никеля, 0,08-0,22% азота для повышения прочности стали и 1,5-2,0% хрома

(повышающего растворимость азота) для получения такой стали без пор. В стали с указанным содержанием никеля, азота и хрома в процессе термической обработки формируется структура с большим количеством азотистого мартенсита, необходимого для высокопрочного состояния стали.

5 Предлагаемая сталь включает компоненты в указанных пределах ввиду того, что содержание азота менее 0,08% и углерода менее 0,02% не обеспечивают достаточной прочности для изготовления высоконагруженных изделий. При концентрациях азота более 0,22% и углерода более 0,06% не удается получить беспористые слитки стали с содержанием 8,5-10,5% никеля. Добавки хрома и марганца, повышающие растворимость азота в расплаве железа, в количествах 1,5-2,0% и 0,3-0,6% соответственно достаточны
10 для кристаллизации жидкого металла стали с 8,5-10,5% никеля без образования в структуре δ-феррита (у которого низкая растворимость азота) и, как следствие, получение слитков без пор. При концентрациях никеля менее 8,5% или более 10,5% формируется структура с большим количеством феррита или аустенита соответственно,
15 снижающих упрочнение стали.

Сталь может характеризоваться тем, что для содержания углерода и азота выполняется следующее условие:

$$C+N=0,14\div 0,24$$

При суммарном содержании углерода и азота менее 0,14% требуемый уровень
20 прочности стали не достигается из-за присутствия в структуре стали феррита. При значениях этой суммы более 0,24% в структуре нарушается оптимальное соотношение между аустенитной и мартенситной составляющей и уровень прочности будет ниже заданного. В сталях с заданным содержанием углерода и азота (0,14÷0,24) преобладающей структурной составляющей является азотистый мартенсит,
25 обеспечивающий прочностные свойства стали.

Добавки 0,1-0,3% кремния достаточны для раскисления стали. Сталь может содержать кальций в количестве 0,005-0,05%. Кальций является сильным раскислителем. При введении кальция снижается уровень кислорода в металле [Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия. 1966. 1275 с.], уменьшается количество неметаллических
30 включений и они приобретают округлую форму. При введении кальция в сталь менее 0,005% значительного снижения уровня неметаллических включений не наблюдается. При введении кальция в сталь в количестве более 0,05% неметаллические включения значительно укрупняются и, являясь концентраторами напряжений, снижают пластические свойства стали.

35 Сталь может содержать церий в количестве 0,005-0,03%. Церий, как и кальций, является активным раскислителем, его введение приводит к уменьшению количества неметаллических включений в металле, а также измельчению кристаллической структуры [Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия. 1966. 1275 с.]. При увеличении содержания церия более 0,03% возможно образование нитридов церия уже в жидкой
40 фазе, которые, укрупняясь и всплывая, будут ассимилированы шлаком, выводя тем самым азот из металла.

Сталь выплавляли в Институте металловедения им. академика А.Балевского Болгарской академии наук в установке для литья под давлением 30-40 атм азота.

В таблице 1 представлен химический состав стали, содержание азота в которой 0,08-
45 0,22%, т.е. в 3-5 раз выше равновесной (при выплавке при атмосферном давлении). Такое пересыщение азота в твердом растворе приводит к значительному упрочнению стали. 10 кг слитки ковали в интервале температур 1100-850°C на прутки сечением 14×14 мм. Термическую обработку стали производили по режиму, состоящему из закалки от

850°C (1 час) с охлаждением в воде и последующего отпуска при 500-650°C (1 час) с охлаждением на воздухе.

Методами оптической микроскопии (на микроскопе Olympus) и тонких фольг «на просвет» (на электронном микроскопе ЭМВ-100Л) исследована структура стали после закали от 850°C и закали от 850°C с последующим нагревом при 500-650°C в течение 1 часа.

Механические испытания на растяжение проводили на машине Инстрон-1185 со скоростью растяжения 1 мм/мин на стандартных цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 5 мм. Для испытаний на ударную вязкость использовали стандартные образцы Менаже с U-образным надрезом при температурах +20 и -196°C на копре Zwick/Roell RKP 450 с записью диаграммы деформирования.

Предлагаемая сталь после закали от 850°C и отпуска при 500-650°C в течение 1 часа значительно превосходит по уровню прочности применяющуюся в криогенной технике сталь 0Н9. В таблице 2 представлены механические свойства известной и предлагаемой стали. После закали от 850°C и отпуска при 500°C в течение 1 час заявляемая сталь имеет максимальные значения прочности ($\sigma_B=1021$ и 1147 МПа, $\sigma_{0,2}=950$ и 1069 МПа) при повышенной пластичности и ударной вязкости (таблица 2). Такое сочетание прочности и пластичности у этой стали достигается в результате формирования после указанных режимов термической обработки мелкозернистой (~20 мкм) структуры азотистого пакетного мартенсита с прослойками между рейками мартенсита остаточного аустенита, приведенной на рис.1 (сталь плавки 3 после закали от 850°C - 1 час - вода и отпуска 600°C - 1 час - воздух: а - вид структуры $\times 10000$; б - темнопольное изображение в рефл.022 γ).

Сталь, таким образом, может быть использована в качестве высокопрочного конструкционного материала. Указанные в таблице 2 механические свойства предлагаемой стали подтверждают ее перспективность для замены применяющейся в криогенной технике стали 0Н9.

Таблица 1

Сталь	№пл.	C	N	Ni	Mn	Cr	Si	Ca	Ce
Известная 0Н9	1	<0,15	-	9,5	0,50	-	0,25	-	-
Предлагаемая	2	0,02	0,08	8,5	0,30	1,5	0,18	0,005	0,005
	3	0,06	0,22	10,5	0,59	2,0	0,27	0,050	0,030
	4	0,01	0,07	7,9	0,20	0,9	0,19	0,004	0,022
	5	0,08	0,25	11,2	0,50	2,5	0,41	0,060	0,040

*- стали пл. 4 и 5, химический состав которых выходит за пределы состава предлагаемой стали, сталь пл. 5 с порами.

Таблица 2

Сталь	№пл.	Термическая обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU*, МДж/м ²
Известная 0Н9	1	Нормализация от 900 и 790°C+500°C - 2,5 час	720	580	30,0	76	3,0/1,3
		Закалка 790°C+580°C	590	430	26,0	71	2,9/0,4
Предлагаемая	2	Закалка 850°C+500°C - 1 час	1021	950	27,1	63	1,45/0,85
		Закалка 850°C+500°C - 1 час	1147	1069	13,5	55	1,30/0,80
	3	Закалка 850°C+550°C - 1 час	911	873	15,0	63	1,50/1,00
		Закалка 850°C+600°C - 1 час	871	672	19,0	68	1,60/1,14
		Закалка 850°C+650°C - 1 час	1058	912	11,0	63	1,04/0,72
4	Закалка 850°C+500°C - 1 час	852	673	25,0	66	2,70/2,10	

KCU*-в числителе при 20°C, в знаменателе при - 196°C

Формула изобретения

1. Высокоазотистая мартенситная никелевая сталь, содержащая углерод, никель, марганец, кремний и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит азот и хром при следующем соотношении компонентов, мас. %:

5	углерод	0,02-0,06
	хром	1,5-2,0
	никель	8,5-10,5
	азот	0,08-0,22
	марганец	0,3-0,6
	кремний	0,1-0,3
10	железо	остальное

2. Сталь по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит кальций в количестве 0,005-0,05%.

3. Сталь по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит церий в количестве 0,005-0,03%.

15 4. Сталь по п.1, отличающаяся тем, что для содержания углерода и азота выполняется следующее условие: $C+N=0,14\div 0,24$.

20

25

30

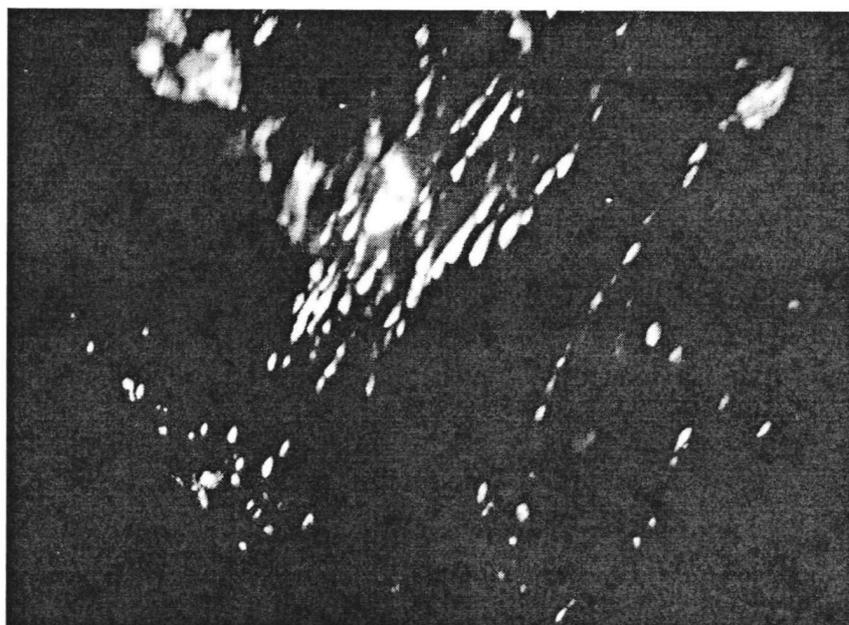
35

40

45



а



б

Рис.1