



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВО(19) **UA** (11) **26452** (13) **C1**  
(51) **C 22 C 38/50, C 22 C 38/52**ОПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІД

(54) ДИСПЕРСНО-ТВЕРДІЮЧА МАРТЕНСИТНА НЕРЖАВІЮЧА СТАЛЬ

1

(21) 94005013  
(22) 02.10.92  
(24) 30.08.99  
(31) 9102889-4  
(32) 07.10.91  
(33) SE  
(46) 30.08.99. Бюл. № 5  
(56) Патент США № 3408178,  
кл. C 22 C 38/50; 75-125, 1968.  
(72) Холтін-Стігенберг Анна (SE)  
(73) СЕНДВІК АБ (SE)  
(57) 1. Дисперсно-твердеющая мартенсит-  
ная нержавеющей сталь, содержащая  
хром, никель, медь, алюминий, титан, уг-  
лерод, азот, железо, отличающаяся  
тем, что она дополнительно содержит  
молибден, кобальт, любой элемент  
периодической системы при следующем  
соотношении компонентов, мас. %:

Хром	10-14
Никель	7-11
Молибден	0,5-6

2

Кобальт	До 9
Медь	0,5-4
Алюминий	0,05-0,6
Титан	0,4-1,4
Углерод и азот	Не более 0,05
Любой элемент периодической системы	Не более 0,5
Железо	Остальное

2. Сталь по п. 1, отличающаяся  
тем, что она содержит кобальт в  
количестве до 6 мас. %

3. Сталь по любому из пп. 1 и 2, от-  
личающаяся тем, что она содержит  
медь в количества 0,5-3,0 мас. %.

4. Сталь по любому из пп. 1 и 3, от-  
личающаяся тем, что она содержит  
молибден в количестве 0,5-4,5 мас. %.

5. Сталь по любому из пп. 1-4, отли-  
чающаяся тем, что она содержит  
медь в количестве 0,5-2,5 мас. %.

Изобретение относится к области чер-  
ной металлургии, в частности к получе-  
нию легированных сталей дисперсионно-  
твердеющего класса с мартенситной струк-  
турой и может быть использовано для по-  
лучения промежуточного продукта, кото-  
рый легко перерабатывается прокаткой,  
волочением в ленту, проволоку, может под-  
вергаться многочисленным операциям ме-  
ханической обработки, штамповки, вытя-  
гиванию в нить, намотки, кручению, изги-  
банию с целью получения пружин, кре-

пежных высокопрочных изделий, например  
медицинских инструментов, обладающих  
повышенной коррозионной стойкостью.

Наиболее близким к заявляемому тех-  
ническому решению является дисперсион-  
но-твердеющая мартенситная нержавею-  
щая сталь, описанная в патенте США №  
3408178. В ее состав введены, как леги-  
рующие элементы, хром, никель, медь,  
алюминий, титан, ниобий, тантал в коли-  
чествах, определяющих достижение же-  
лаемого результата. Содержание приме-

(19) **UA** (11) **26452** (13) **C1**

сей углерода и азота – до 0,05 мас.%. Сталь получают путем выплавки в электрических печах в две стадии с вакуумным переплавом на второй стадии. Введение в состав стали меди и титана обеспечивает прочность около 2000 Н/мм<sup>2</sup> при приемлемой пластичности. Легирование хромом, большим количеством ниобия, тантала и алюминия позволяет повысить коррозионную стойкость, однако несколько уменьшает пластичность и формуемость стали.

Введение в состав этой стали алюминия, титана, ниобия, тантала в количествах более 1,5 мас.% каждого существенно усложняет процесс шихтовки и плавки, вследствие более высокой стоимости этих легирующих элементов удорожает получаемый сорт стали и соответственно – изделия из него, снижает абсолютные значения сочетания прочностных и пластических характеристик, сужает область применения заявленной марки стали, затрудняет, или вообще делает недоступным специальные операции технологического передела стали в изделия, для которых требуется высокая пластичность, ударная вязкость, прочность и коррозионная стойкость в различных биологически-агрессивных средах.

В основу изобретения поставлена задача получения дисперсионно-твердеющей мартенситной нержавеющей стали путем оптимизирования качественного и количественного состава шихты, в результате чего достигается высокое коррозионное сопротивление выплавляемой стали, сочетание высокой прочности конечного (после технологических переделов) изделия с высокой пластичностью как во время обработки, так и в конечном изделии, обеспечение высокой формуемости при изготовлении из стали проволоки, труб, прутков, ленты и удешевление стоимости.

Поставленная задача решается тем, что дисперсно-твердеющая мартенситная нержавеющая сталь, содержащая хром, никель, медь, алюминий, титан, углерод, азот, железо, дополнительно содержит молибден, кобальт и любой элемент периодической системы при следующем соотношении компонентов, мас.% :

Хром	10–14
Никель	7–11
Молибден	0,5–6
Кобальт	До 9
Медь	0,5–4
Алюминий	0,05–0,6
Титан	0,4–1,4
Углерод и азот	Не более 0,05

Любой элемент периодической системы Не более 0,5  
Железо Остальное

5 При чем содержание кобальта в стали составляет преимущественно до 6 мас.%, содержание меди выбирается в интервале 0,5–3,0 мас.%, предпочтительно в количестве 0,5–2,5 мас.%, а молибдена – в интервале 0,5–4,5 мас.%.  
10

Требования наличия в получаемой стали хорошего коррозионного сопротивления удовлетворяются при помощи легирования приблизительно 12 мас.% хрома и 9 мас.% никеля (в дальнейшем все количественные значения содержания легирующих элементов вводимых в мас.% будут даваться в цифрах процентов без указания на мас.%). Как при испытаниях на общую коррозию, так и при испытаниях на критическую температуру точечной коррозии, было определено, что коррозионное сопротивление изобретенной марки стали равно или лучше, чем у существующих марок стали, используемых для вышеупомянутого применения.  
20  
25

С содержанием меди и, особенно, молибдена более 0,5%, необходимый минимум в 10% или обычно по меньшей мере 11% хрома будет обеспечивать хорошее коррозионное сопротивление. Чтобы получить желаемую мартенситную структуру стали необходимо сформировать оригинальную аустенитную структуру, получаемую при малых, ниже 1100°C, температурах отжига, которая обеспечивается максимальным содержанием хрома – 14% или обычно не более 13%. Кроме того, было найдено, что для хороших характеристик отпуска желательны большие количества молибдена, кобальта, что дает в результате более устойчивую ферритную структуру и следовательно на этом, сравнительно малом, уровне содержание хрома следует максимально увеличить.  
30  
35  
40

Никель требуется для обеспечения аустенитной структуры стали при температурах отжига и, по отношению к содержанию феррит-стабилизирующих элементов, минимальным является уровень в 7%, или обычно по меньшей мере – 8%. Некоторое количество никеля также образует частицы отверждения вместе с элементами отверждения – алюминием и титаном. Никель является сильным аустенитным стабилизатором, и поэтому его содержание должно быть максимально увеличено для обеспечения трансформации структуры в мартенсит при закалке или холодной обработке. Достаточным является максимальный уровень никеля в 11% или обыч-  
45  
50  
55

но не более 10%. Введения молибдена в состав стали способствует устранению склонности к ее трещинообразованию при механической обработке. Таким образом, достаточным для устранения трещинообразования в стали является введение молибдена в количестве не менее 0,5%, предпочтительно – 1,0%, особенно содержание молибдена не должно превышать 1,5%. Молибден также существенно улучшает характеристики отпуски и окончательную прочность, не уменьшая пластичности, при этом с ростом количества вводимого молибдена выше 2% уменьшается способность образования мартенситной структуры в стали при ее закалке. Введение до 6%, чаще – до 5% и предпочтительнее до 4,5% молибдена в состав стали формирует мартенситную структуру при холодной обработке стали и способствует получению хороших свойств при отпуске изделий из нее.

Введение в состав стали около 2% меди способствует получению в дисперсно-твердеющих сталях мартенситного класса существенного уровня пластичности при имеющемся уровне прочности по сравнению со сталями, в которых медь не вводится. Установлено, что для достижения требуемого сочетания пластических и прочностных свойств необходимо вводить не ниже 0,5%, предпочтительнее не ниже 1,5%, меди в состав. Однако с ростом количества вводимой меди уменьшается способность стали фиксировать мартенситную структуру при закалке. Определено, что введение меди ниже 4%, предпочтительнее ниже 2,5%, позволяет получать мартенситную структуру в стали при закалке или холодной обработке.

Легирование стали совместно с кобальтом и молибденом повышает свойства изделий из стали, получаемые при их отпуске. Аналогично действует сочетание кобальта и никеля при введении их в общем количестве до 10%. Введение в состав стали кобальта в количестве 9%, преимущественно около 7%, способствует оптимальному уровню прочностных свойств стали при незначительном снижении ее пластичности. Вводимый процент кобальта должен быть минимально достаточным в связи с его большой стоимостью и нежелательностью при использовании в нержавеющих сталях и составлять в заявляемой стали не более 5%, предпочтительно – не более 2%, особенно предпочтительно около 1%.

Благодаря легированию стали молибденом, медью и кобальтом, которые улуч-

шают характеристики отпуски, нет необходимости в ведении в больших количествах тантала, ниобия, ванадия, вольфрама или их комбинаций, являющихся инициаторами отверждения. Их суммарное количество в стали не должно превышать 0,2%, предпочтительнее не более 0,1%. Для образования при низкотемпературном отпуске стали (от 525 до 425°C) фаз внедрения, стабилизирующих требуемую структуру, вводятся алюминий (от 0,05 до 0,6%) и титан (от 0,4 до 1,4%).

Типы фаз внедрения, получаемые при этом:  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti и  $\beta$ -NiAl. Эти фазы в виде интерметаллидных соединений, преимущественно формулы  $\eta$  – Ni<sub>3</sub>(Ti, Al, Mo), образуют включение в структуре стали. Введение титана в количестве не более 1,4%, предпочтительно – до 1,1% повышает прочностные свойства стали, однако повышение его содержания до 1,5% существенно снижает пластичность. Поэтому оптимально минимальным, обеспечивающим сочетание высоких прочностных и пластических свойств в стали, и, особенно в изделиях из нее, получаемых после низкотемпературного отпуски, содержанием титана в стали является количество выше 0,4%, предпочтительно – 0,5%, особенно предпочтительно – до 0,6%. Максимальное количество алюминия, не снижающее уровень пластичности и прочности, которое вводится в состав стали, составляет до 0,6%, предпочтительно до 0,5%, а минимальное количество – не ниже 0,05%, предпочтительно – до 0,1%. Если же требуются хорошие характеристики отверждения, то необходимо введение алюминия не ниже 0,15%, предпочтительно – не менее 0,2%.

Содержание всех остальных элементов, обязательно присутствующих в составе при металлургическом производстве стали – марганца, кремния должно составлять не менее 0,5%. Однако желательно уменьшить их количество, поскольку оно способствует образованию в структуре стали сульфидов и оксидов и поэтому снижает пластичность. В связи с тем, что уровень механической обрабатываемости стали важен при производстве из нее высокоточных изделий, вводимые в сталь кремний и марганец путем связывания их со специально введенным кальцием, церием и другими редкоземельными элементами в суммарном количестве до 0,5%, позволяют видоизменить форму образуемых марганцем и кремнием включений в структуре, способствуя, таким образом, отностительному повышению механических

свойств. При выплавке сплавов на основе железа по технологии невозможно избежать присутствия в них серы и фосфора, причем содержание в их количестве более 0,8% придает существенную хрупкость плавленому продукту. Следовательно, в составе количество сплава серы и фосфора не должно превышать 0,05%, предпочтительно 0,03%. Повышению характеристик стали при горячей ее обработке способствует введение бора в интервале 0,0001–0,1%.

Резюмируя влияние различных вышеперечисленных элементов на механические, коррозионные свойства и их уровень при холодной, низкотемпературной и горячей обработке, можно указать оптимальные количества легирующих элементов в сплаве, которые обеспечивают получение этих характеристик. Это сплав на основе железа, в котором содержание хрома изменяется от примерно 10 до 14% по массе, содержание никеля должно составлять от 7 до 11%, молибдена – от 0,5 до 6%, меди – от 0,5 до 4%, кобальта – от 9%, алюминия – от 0,05 до 0,6%, титана – от 0,4 до 1,4%, суммарное содержание углерода и азота не должно превышать 0,05%, обычно – 0,04% и предпочтительно – 0,03%, все остальные элементы периодической системы в общей сложности не должны превышать 0,5%, обычно – 0,4%, предпочтительно максимум – 0,3% а остальное – железо.

Было обнаружено, что сплав, согласно настоящему изобретению, имеет равное или даже лучшее коррозионное сопротивление по сравнению с существующими марками сталей, используемыми, например, для хирургических игл. Он также без трудностей поддается обработке и имеет прочность примерно 2500–3000 Н/мм<sup>2</sup> или более, что примерно на 500–1000 Н/мм<sup>2</sup> выше, чем у существующих марок, используемых для производства хирургических игл, таких как AISI 420 и 420F, а также марки стали по патенту США № 3408178. Пластичность сплава также равна или превышает пластичность существующих марок сталей. Пластичность при изгибе, по сравнению с аналогичной для стали AISI 420 примерно на 200% выше, а по сравнению с AISI 420F выше на 500%. Скручиваемость также равна или лучше, чем у существующих марок, используемых, например, для производства зубных боров.

Согласно заявляемому изобретению, было проведено 18 плавов, которые выполнялись в индукционной печи с воздуш-

ной средой. Составы плавов варьировались так, чтобы охватить не только заявляемые интервалы легирующих элементов, но и получить образцы с предельными значениями компонентов, причем содержание всех неприведенных элементов периодической таблицы не превышало 0,5%, а остальное составляло железо. Химические составы сплавов, полученных в этих 18 плавках, приведены в табл. 1 (химический состав сплавов 1, 9, 10 и 18 не приведен в связи с получением некачественных образцов). Полученные из этих плавов слитки ковались при температуре 1160–1180°C с продолжительностью выдержки 45 мин до диаметра 87 мм в четыре этапа: 200x200–150x150–100x100–87x87 мм. Послековки слитки были закалены в воде. На следующем этапе технологического передела заявляемого сплава осуществлялось выдавливание при температуре 1150–1225°C до размеров 14,3; 19,0 и 24,0 мм, после которого выдавленные образцы-прутки охлаждались на воздухе.

Размеры прутков были различными вследствие того, что для выдавливания каждого состава требовалось несколько различное давление. После выдавливания прутки были отшевингованы до размеров 12,3; 17,0 и 22,0 мм соответственно. Прутки большого размера были проволочены до 13,1 мм и затем отожжены в интервале 1050–1150°C в зависимости от содержания молибдена и кобальта в сплаве, т.е. чем больше содержания молибдена и кобальта, тем выше температура отжига, чтобы зафиксировать структуру аустенита, которая при охлаждении преобразуется в мартенситную.

Анализируя технологические переделы, которым подвергались сплавы с составами по заявляемому изобретению, необходимо отметить, что сплав с составом 16 в процессековки давал сильные трещины и не позволил провести последующую обработку. Способность сплава с составом 16 плавки к сильному трещинообразованию обусловлена высоким (близким к предельному) содержанием легирующих элементов, а по содержанию титана – за предельным значением, поэтому указанный состав не соответствует целям настоящего изобретения.

Для проведения испытаний на коррозионное сопротивление пробы из сплавов были разделены на шесть групп в зависимости от содержания молибдена, меди и кобальта. Из проб готовились образцы размерами 10x10x30 мм, шесть из кото-

рых подвергались отжигу, или отпуску при 475°C с выдержкой в течение 4 ч. Критическая температура точечной коррозии (КТТ) на образцах испытывалась при помощи потенциометрического измерения в их растворе NaCl, содержащим 0,1% Cl<sup>-</sup>, при напряжении 300 мВ. Каждый образец испытывался по 6 раз с получением 6 измерений, данные которых вносились в табл. 2. Также проводились испытания на общую коррозию – в 10% раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах 20°C или 30°C и 50°C помещались образцы и определялась величина коррозии

Испытанные образцы проб из сплавов 2 и 12 имели дефекты и трещины на поверхности и поэтому результаты по ним в этой таблице не приведены. Результаты по общей коррозии при 20 и 30°C показывают более высокий уровень свойств по сравнению с сталями марок AISI 420 AISI 304, которые имеют скорость коррозии > 1 мм/год при этих температурах. Результаты по КТТ превосходят или равны аналогичным для сталей марок AISI 304 и AISI 316. Следовательно, сталь по заявляемому изобретению удовлетворяет требованиям коррозионного сопротивления.

Отожженные прутки размера 13,1 мм вместе с выдавленными размера 12,3 мм были затем проволочены до испытательного размера 0,992 мм с двумя этапами отжига при диаметрах 8,1 мм и 4,0 мм. Отжиг проводили при 1050 с последующим охлаждением на воздухе. Волочение прутков в проволоку легко осуществлялось для всех плавок кроме № 12 и 13, которые из-за повышенной хрупкости растрескивались. Кроме того, они имели высокую чувствительность к травлению после волочения. Для улучшения структуры стали – удаления оксидов, выделяющихся на границах зерен, образцы погружались в горячую соляную ванну, однако среда оказалась очень агрессивной к образцам плавок № 12 и 13. Образцы № 12 из-за растрескивания не удалось проволочить до конечного размера, а № 13 можно довести до конечного размера проволоки, только исключив горячие соляные ванны, что ухудшит качество поверхности проволоки из нее. Очевидно, что отсутствие в этих марках молибдена и высокое содержание титана в приграничных к трещинам областях структуры способствовало повышению чувствительности к технологическим переделам, сильно затрудняя их или почти полностью исключая. Состав плавок 12 и 13 соответствует составу, заяв-

ленному в прототипе (Патент США № 3408178).

Для испытания материала после двух видов обработки наборы проволоки были разделены на две части, одна из которых подвергалась отжигу при 1050°C, а вторая оставлена после холодной обработки неотожженной. Отожженные проволоки охлаждались в воде.

Конечным результатом заявляемого изобретения является сочетание высокой прочности стали с хорошей пластичностью. Для достижения такого сочетания характеристик используются следующие операции: холодная обработка стали, повышающая плотность дислокаций в структуре, получение, в зависимости от состава, при холодной обработке мартенситной структуры в стали, низкотемпературный отпуск для дисперсионно-твердеющих марок стали, в процессе которого образуются дисперсные частицы малого размера равномерно распределенные по структуре.

Образцы различных составов исследовались на способность к образованию мартенситной структуры (мартенсит – ферромагнитная фаза) с помощью измерения магнитного насыщения  $\delta_s$  на оборудовании с использованием магнитных весов. Процент мартенситной фазы (% M) рассчитывался по следующей формуле:

$$\% M = \delta_s \times 100 / \delta_m$$

в которой  $\delta_m$  определялась как  $\delta_m = 217,75 - 12,0 C - 2,40 Si - 1,90 Mn - 3,0 P - 7,0 S - 3,0 Cr - 1,2 Mo - 6,0 N - 2,6 Al$ .

По структуре образцов было определено, что феррита в них не содержится, следовательно % M равен проценту мартенсита в заявляемой стали (данные испытаний были представлены в табл. 3).

Как видно из табл.3 некоторые сплавы не образуют мартенситной структуры при охлаждении после отжига, однако все дают превращение в мартенсит после холодной обработки.

Для оптимизации прочности и пластичности после низкотемпературного отпуска исследовались характеристики дисперсионного твердения образцов, прошедших ряд циклов отпуска при четырех различных температурах и двух различных временах выдержки в интервале 375 и 525°C и 1–4 ч, после которых образцы охлаждались на воздухе. Испытания на растяжение проводились на установках фирмы "Роелл и Кортхаус" при максимальных пределах нагрузки 20 кН и 100

кН. Данные испытаний усреднялись по двум нагрузкам. Пластичность измерялась при изгибе и кручении образцов. Изгиб измерялся при помощи изгибания короткого образца проволоки длиной 70 мм под углом 60° с радиусом на изгибе образца в 0,25 мм и изгибом обратно. Испытания на изгиб велись до поломки образца. Регистрировалось количество полных сгибов без поломки и для оценки бралось среднее значение из трех испытаний на изгиб. Скручиваемость измерялась на оборудовании фирмы "Мор и Федерхафф А. Г.", которое специально сконструировано для испытаний проволоки для зубных буров. Длина зажима была равна 100 мм. Данные испытаний прочности на растяжение (ПР) приведены в табл. 4 и 5.

В этих таблицах приведено максимальное значение прочности, полученное при выдержке после отпуска, оптимальные прочность после отпуска, уровень прочности при температуре и выдержке после отпуска.

На образцах стали после проведения отпуска и выдержки была получена корреляция увеличения уровня прочности для максимального и оптимизированного значений.

Результаты испытаний по пластичности как после отжига, так и после волочения приведены в табл. 6 и 7. Приведены также измеренные значения скручиваемости и изгибаемости для соответствующих максимального и оптимизированного значений прочности.

Влияние состава на свойства дисперсионно-твердеющей мартенситной нержавеющей стали по данному изобретению проиллюстрировано в табл. 1-7. Влияние 12% хрома и 9% никеля повышает коррозионное сопротивление и способность стали образовывать мартенситную структуру после закалки или холодной механической обработки. Для оптимизации состава и нахождения реальных пределов вводилось в качестве легирующих элементов 0,4-1,6% титана, 0,1-0,4% алюминия, 0,1-4,1% молибдена, 0,1-8,9% кобальта и 0,1-2,0% меди.

Введение титана и алюминия способствовало образованию интерметаллидов типа  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti и  $\beta$ -NiAl с гексагональной кристаллической структурой в сплаве, что существенно повысило уровень прочности в сочетании с хорошей пластичностью, причем  $\beta$ -NiAl фаза с параметром решетки в два раза большим, чем у мартенсита и характеризующаяся высоким к нему сродством, очень равномерно распре-

лена по структуре сплава. Необходимо отметить, что сплавы (№№ 12 и 16) с наивысшим содержанием титана (1,59 и 1,53%) не удалось превратить в проволоку при ковке и волочении и, следовательно, предпочтительно содержание титана менее 1,5%. Сплавы № 2, 3 и 4, отличающиеся только содержанием титана (0,88, 0,39 и 1,43%), при закалке имели большое количество мартенсита в структуре, однако % М (количество мартенсита) в них уменьшилось с увеличением количества титана, что, в свою очередь, уменьшает уровень прочности после отжига (табл. 4). Чем выше содержание титана, тем выше скорость твердения при волочении. Следовательно максимальная прочность 2650 Н/мм<sup>2</sup> достигается при введении 1,4% титана, что является оптимумом. Все три сплава (№ 2, 3 и 4) имеют приемлемую пластичность после отжига, однако при высоком содержании титана (1,4%) уменьшается изгибаемость и увеличивается скручиваемость при волочении и выдержке (табл. 6 и 7).

Взаимное влияние введения в состав стали алюминия и титана видно при анализе свойств сплавов № 7 (< 0,003% алюминия, 0,75% титана), № 2 (0,1% алюминия, 0,88% титана) и № 8 (0,39 % алюминия, 1,04 % титана), у которых остальные легирующие элементы находятся в приблизительно равном количестве. Чем выше содержание алюминия в стали, тем лучше механические свойства после низкотемпературного отпуска, отжига и волочения (прочность после оптимизированного отпуска достигает 2466 Н/мм<sup>2</sup>) при незначительном снижении изгибаемости. В проволочном и отпущенном материале изгибаемость и скручиваемость варьируются без четкой тенденции при высокой прочности и приемлемой пластичности. Это же подтверждается при сравнении влияния содержания алюминия на прочность в сплавах № 11 (0,005% алюминия) и № 5 (0,13% алюминия). При высоком содержании молибдена и кобальта в указанных сплавах с ростом содержания алюминия наблюдается наибольший рост прочности - до 2760 Н/мм<sup>2</sup> с приблизительно одинаковой после волочения и выдержки пластичностью и приемлемый уровень прочности (950 Н/мм<sup>2</sup>) после отпуска.

Сравнивая свойства сплавов № 2, 5 и 6, видно, что только малое содержание молибдена (2,0%) и кобальта (2,96%), присутствующее в сплаве № 2, дает рост прочности при отпуске после отжига, что обусловлено более высоким количеством мартенси-

та в нем и наоборот – при волочении – высокое содержание этих добавок дает прочность вплоть до максимума (3060 Н/мм<sup>2</sup>) и оптимума (2920 Н/мм<sup>2</sup>) после выдержки при оптимальной пластичности на сплаве № 6.

Влияние введения в состав меди хорошо иллюстрируется свойствами сплавов № 2 (0,014% меди) и № 15 (0,14% меди). При волочении с ростом количества меди улучшаются характеристики отпуски и при оптимальном отпуске окончательная прочность равна 2520 Н/мм<sup>2</sup>, а скручиваемость и изгибаемость находятся на высоком уровне (табл. 5, 7). Влияние количества меди на характеристики пластичности, являющиеся функцией изгибаемости и скручиваемости, показательно прослеживаются на свойствах сплавов № 8 (0,014% меди), № 13 (2,02% меди) и № 14 (2,02% меди) при одинаковом количестве молибдена и кобальта. Эти результаты объясняются тем, что введение молибдена, кобальта и, особенно меди, активизирует осаждение в структуре стали частиц Ti и Al при отпуске, если сформирована мартенситная структура. Сплав № 13 с наибольшим количеством меди был хрупок и имел невысокую пластичность и изгибаемость после нескольких циклов отпуски, более того, он также имеет наименьшую скорость твердения. При волочении этот сплав после оптимизированного отпуски имел малую окончательную прочность – 2050 Н/мм<sup>2</sup>, а пластичность наилучшую. Сплавы с высоким содержанием меди и молибдена, но не кобальта, не образуют мартенсит при закалке и следовательно их характеристики отпуски малы, однако после волочения при отпуске оптимизированная прочность равна 2699 Н/мм<sup>2</sup>. Сплав № 8, не содержащий меди, однако имеющий высокий процент молибдена и кобальта, имеет хорошие свойства после отжига и малую изгибаемость. Оптимизированная прочность его равна 2466 Н/мм<sup>2</sup>, а пластичность мала по сравнению с двумя другими сплавами.

Таким образом можно сделать вывод, что титан и алюминий благотворно влияют на свойства стали. Введение до 1,4% титана увеличивает прочность без существенной подверженности растрескиванию и не затрудняет механическую обработку (ковку, волочение) заготовок из заявленной стали. Добавка алюминия в размере 0,1% (исследовались добавки до 0,4%) достаточна для увеличения характеристик отпуски дополнительно на 100–150 Н/мм<sup>2</sup> и поэтому уровень 0,1% алюминия яв-

ляется минимальным в стали. С ростом содержания алюминия увеличивается прочность стали без снижения пластичности и содержание в 0,6% алюминия при 1,4% титана может являться оптимальным для сохранения этого уровня. Медь существенно улучшает характеристику отпуски без снижения пластичности в интервале от 0,01% до 2,02% и не снижает уровень прочностных свойств. Введение алюминия и меди в заявленном количестве несколько затрудняет превращение структуры стали в мартенситную при закалке. При введении меди выше 2% (до 4%) необходимо проводить холодную обработку перед отпуском. Введение молибдена (исследовался интервал <0,01%–4,1%) в большом количестве уменьшает способность стали к образованию мартенситной структуры при закалке. Пределом легирования стали молибденом можно считать 6%, при котором структура не превращается в мартенситную. Кобальт вместе с молибденом улучшает характеристику отпуски, однако при содержании около 9% несколько уменьшает пластичность.

**Пример 1.** Дисперсионно-твердеющую мартенситную нержавеющую сталь получали плавлением в индукционной печи с воздушной средой из шихты состава: 11,8 мас.% хрома, 9,14 мас.% никеля, 4,04 мас.% молибдена, 8,79 мас.% кобальта, 0,011 мас.% меди, 0,12 мас.% алюминия, 0,95 мас.% титана, до 0,045 мас.% углерода и азота, до 0,03 мас.% скандия и самария, остальное составляло железо (сплав с этим составом указан в табл. 1 под № 6). Выплавленные из этого состава сплава слитки подвергались ковке при 1160 ± 5°C в течение 45 мин до диаметра 87 мм с переходами 200x200–150x150–100x100–87x87 мм. Послековки заготовки закаливались в воде. Затем заготовки сплава подвергались выдавливанию при температуре 1170°C до размера 14,3 мм с охлаждением на воздухе и потом они были отшвингованы до размера 12,3 мм. Из полученных заготовок с помощью механических обработок (резки и точения) готовились образцы размером 10x10x30 мм, шесть штук из которых подвергались отжигу или отпуску при 475°C с выдержкой в течение 4 ч. Полученные группы образцов подвергались испытаниям на коррозионное сопротивление (общую коррозию и точечную коррозию при температурах 20, 30 и 50°C) в растворе поваренной соли, содержащем 0,1% ионов хлора, с помощью потенциометрических измерений при напряжении 300 мВ. Для



усреднения значений коррозионных испытаний каждый образец испытывался 6 раз, определялось среднее значение свойств (табл. 2).

Другая группа образцов с диаметром 13,1 мм, изготовленная из сплава № 6, после отжига совместно с группой образцов того же сплава, выдавленных до диаметра 12,3 мм, волочились до диаметра 0,992 мм с двумя этапами отжига при достижении диаметров 8,0 мм и 4,0 мм. Отжиги проводились в интервале 1050–1150°C (первый отжиг при 1050°C, второй – при 1150°C из-за повышающегося на образцах, при более высоких степенях обжатия, уровня внутренних напряжений), причем охлаждение после передела и отжигов проводились в воздушной среде.

Испытания величины прочности проводились на проволочных образцах сплава в отожженном состоянии и после волочения. Для этого проволочные образцы сплава после двух видов обработки были разделены на два набора проволок, один из которых подвергался отжигу при 1050°C, а второй был оставлен после холодной обработки неотожженным. Отожженные проволоки охлаждались в воде (табл. 5 и 4 соответственно).

Для оптимизации уровня прочности и пластичности после отпуска определялись характеристики дисперсионного твердения с помощью испытаний на растяжение на установках фирмы "Роелл и Кортхаус" при максимальных пределах нагрузок 20 кН 100 кН. Данные испытаний усреднялись по двум нагрузкам (табл. 3). Пластичность измерялась при изгибе и кручении образцов. Изгиб измерялся при помощи изгиба короткого образца проволоки длиной 70 мм под углом 60° с радиусом на изгибе образца в 0,25 мм и изгибом обратно. Испытания на изгиб велись до поломки образца. Регистрировалось количество полных сгибов без поломки и для

оценки бралось среднее значение из трех испытаний на изгиб. Скручиваемость измерялась на оборудовании фирмы "Мор и Федерхафф А.Г.". Длина зажима была равна 100 мм (табл. 6 и 7).

Другие примеры составов дисперсионно-твердеющей мартенситной нержавеющей стали по заявляемому изобретению шихтовались, выплавлялись, ковались, отжигались и отпускались с последующим волочением в проволоку до диаметра 0,992 мм по описанной в примере 1 схеме и указанных выше режимах. Составы, процент мартенситной структуры в них, величины прочности, изгибаемости и скручиваемости после различных технологических переделов представлены в табл. 1–7 настоящего описания. Причем в таблицах приведены данные по составам как в заявляемом изобретении, так и с запрещенными количествами легирующих элементов.

Заявленный по настоящему изобретению состав дисперсионно-твердеющей мартенситной нержавеющей стали высокого коррозионного сопротивления (уровень общей коррозии до 13,5 мм/год при температуре испытаний 50°C и критическую температуру точечной коррозии до 94 + 4°C), высокую прочность (до 3060 Н/мм²) и пластичность после отжига (изгибаемость проволочных образцов до 25 раз без излома и скручиваемость после отжига до 139 витков на диаметре 0,992 мм) и позволяет использовать ее для производства медицинских и стоматологических изделий, пружин и других изделий с указанными выше характеристиками. Из стали получают следующие полуфабрикаты: прутки диаметром не менее 70 мм, проволоки диаметром не менее 15 мм, полосы толщиной менее 10 мм и трубы с внешним диаметром менее 450 мм и толщиной менее 100 мм.

Т а б л и ц а 1

Сплав, №	№ пробы, полученной из сплава	Содержание хрома, мас. %	Содержание никеля, мас. %	Содержание молибдена, мас. %	Содержание кобальта, мас. %	Содержание меди, мас. %	Содержание алюминия, мас. %	Содержание титана, мас. %
1	654519	–	–	–	–	–	–	–
2	654529	11,94	8,97	2,00	2,96	0,014	0,10	0,88
3	654530	11,8	9,09	2,04	3,01	0,013	0,12	0,39
4	654531	11,9	9,09	2,04	3,02	0,013	0,13	1,43



Продолжение табл. 1

Сплав, №	№ пробы, полу- ченной из сплава	Содер- жание хрома, мас. %	Содер- жание никеля, мас. %	Содер- жание молиб- дена, мас. %	Содер- жание кобаль- та, мас. %	Содер- жание меди, мас. %	Содер- жание алюми- ния, мас. %	Содер- жание титана, мас. %
5	654532	11,8	9,10	4,01	5,85	0,012	0,13	0,86
6	654533	11,8	9,14	4,04	8,79	0,011	0,12	0,95
7	654534	11,9	9,12	2,08	3,14	0,013	<0,003	0,75
8	654535	11,9	9,13	2,03	3,04	0,014	0,39	1,04
9	654536	-	-	-	-	-	-	-
10	654537	-	-	-	-	-	-	-
11	654543	11,9	9,14	4,09	5,97	0,014	0,005	0,96
12	654546	11,8	9,08	<0,01	<0,01	2,03	0,006	1,59
13	654547	11,9	9,13	0,01	<0,01	2,02	0,35	1,04
14	654548	11,7	9,08	4,08	<0,01	2,02	0,35	1,05
15	654549	11,9	9,09	2,10	3,05	2,02	0,14	0,93
16	654550	11,6	9,10	4,06	8,87	2,02	0,31	1,53
17	654557	11,83	9,12	2,04	3,01	0,012	0,24	0,88
18	654558							

Т а б л и ц а 2

Сплав	КТТ, °C	Отжиг			КТТ, °C	Отпуск с выдержкой		
		Общая коррозия, мм/год, °C				Общая коррозия, мм/год, при °C		
		20	30	50		20	30	50
2	71+15	-	-	-	68+2	-	-	-
6	90+4	0,2	-	3,9	32+7	0,2	-	7,1
11	94+2	0,5	-	13,5	24+3	0,8	-	17,8
12	43+13	0,6	-	6,2	-	-	-	-
14	82+7	-	0,7	4,1	57+5	-	0,1	2,0
15	42+18	0,6	-	7,5	27+5	0,3	-	6,0

Т а б л и ц а 3

Сплав	При отжиге, % М	При холодной обработке, % М
2	80	90
3	86	90
4	67	86
5	0,01	87
6	0,01	85
7	80	90
8	79	88
11	1,4	88
12	-	-
13	79	81
14	1,6	83
15	0,1	86
16	-	-
17	77	89

Т а б л и ц а 4

Сплав	ПР после отжига, Н/мм <sup>2</sup>	Макс. ПР после выдержки, Н/мм <sup>2</sup>	Оптим. ПР после выдерж- ки, Н/мм <sup>2</sup>	Макс. рост ПР, Н/мм <sup>2</sup>	Оптим. рост ПР, Н/мм <sup>2</sup>	Выдерж- ка максим., °С/ч	Выдерж- ка оптим., °С/ч
2	1040	1717	1665	677	625	475/1	525/1
3	1032	1558	1558	526	526	475/4	475/4
4	1063	1573	1573	510	510	525/1	325/1
5	747	779	779	32	32	475/4	475/4
6	805	872	872	67	67	475/4	475/4
7	988	1648	1527	660	539	475/4	525/1
8	1101	1819	1793	718	692	475/4	475/1
11	671	708	708	37	37	525/4	525/4
12	—	—	—	—	—	—	—
13	1056	1910	1771	854	715	475/4	525/1
14	821	867	867	46	46	525/4	425/4
15	732	1379	1379	647	647	425/4	425/4
16	—	—	—	—	—	—	—
17	1000	1699	1699	699	669	475/4	475/4

Т а б л и ц а 5

Сплав	ПР после волоче- ния, Н/мм <sup>2</sup>	Макс. ПР после выдержки, Н/мм <sup>2</sup>	Оптим. ПР после выдерж- ки, Н/мм <sup>2</sup>	Макс. рост ПР, Н/мм <sup>2</sup>	Оптим. рост ПР, Н/мм <sup>2</sup>	Максим. выдерж- ка, °С/ч	Оптим., выдерж- ка, °С/ч
2	2012	2392	2345	380	333	425/1	475/4
3	1710	2080	2040	370	330	425/1	475/1
4	2280	2650	2650	370	370	475/1	475/1
5	1930	2880	2760	950	830	475/4	425/4
6	2000	3060	2720	1060	920	475/4	425/4
7	2282	2392	2334	110	53	475/4	425/1
8	2065	2532	2466	467	401	475/4	475/4
11	1829	2635	2646	806	717	525/4	425/4
12	—	—	—	—	—	—	—
13	1370	2190	2050	820	680	425/4	475/4
14	1910	2699	2699	789	789	475/4	425/4
15	1780	2610	2520	830	740	425/4	475/1
16	—	—	—	—	—	—	—
17	1829	2401	2401	572	572	475/4	475/4

Т а б л и ц а 6

Слав	Изгибае- мость после отжига	Изгибае- мость после выдержки, макс. ПР	Изгибае- мость после выдержки, оптим. ПР	Скручивае- мость после отжига	Скручивае- мость после выдержки, макс. ПР	Скручивае- мость после выдержки, оптим. ПР
2	5,3	2,7	3,3	>189	19	65
3	4,3	5,0	5,0	85,3	14,5	14,5
4	4,0	3,3	3,3	81,7	37	37
5	11,3	19,3	19,3	109,5	134,5	134,5
6	16,0	25,0	25,0	139,5	134	134
7	5,3	3,0	4,0	99	15	45
8	4,7	2,3	2,7	87	18	19
11	9,7	13,7	13,7	>123	>110	>110
12	-	-	-	-	-	-
13	3,3	1,0	2,3	38,5	26	33,5
14	7,0	8,7	8,7	107	38	88
15	9,0	3,3	3,3	92	25,5	25,5
16	-	-	-	-	-	-
17	5,3	3,3	3,3	142	15	15

Т а б л и ц а 7

Слав	Изгибае- мость после волоче- ния	Изгибае- мость после выдержки, макс. ПР	Изгибае- мость после выдержки, оптим. ПР	Скручивае- мость после волочен.	Скручивае- мость после выдержки, макс. ПР	Скручивае- мость после выдержки, оптим. ПР
2	3,3	1,0	2,0	9	8	7
3	3,0	3,0	3,7	17,7	11,5	9
4	1,0	1,0	1,0	5,5	26	26
5	3,0	2,0	3,0	35,5	3	26
6	3,7	0,1	2,3	27,3	0,1	20
7	1,7	2,0	2,7	12	19	24
8	1,3	0,3	2,0	10	2	28
11	3,3	2,0	3,0	29	5	24
12	-	-	-	-	-	-
13	3,0	2,7	3,7	11,5	1,5	31
14	2,0	3,0	3,0	12	26	26
15	4,0	2,3	4,0	16	23	24
16	-	-	-	-	-	-
17	2,7	3,0	3,0	8	29	29

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор О.Обручар

Замовлення 508

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—