



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **47554** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C22C 38/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ВОДНЕВОСТІЙКА СТАЛЬ

1

2

(21) u200908857

(22) 25.08.2009

(24) 10.02.2010

(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.

(72) БАЛИЦЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, ДУ-
ШАР ІГОР ЯРОСЛАВОВИЧ, КОЛЕСНИКОВ ВАЛЕ-
РІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, МЕЛЬНИКОВ СЕРГІЙ
ДМИТРОВИЧ(73) ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В.
КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ(57) Водневостійка сталь, що містить вуглець,
кремній, марганець, хром, нікель, кальцій, яка від-
різняється тим, що в сталь для підвищення її во-

дневої стійкості вводять молібден, ванадій і азот в
наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

вуглець	0,01-0,25
кремній	0,01-0,85
марганець	14-20
хром	14-18
нікель	0,1-1,0
молібден	1,0-2,5
ванадій	0,1-0,35
азот	0,01-1,0
кальцій	0,01-0,06
залізо	решта.

Корисна модель відноситься до металургії та
електромашинобудування, зокрема до розробки
конструкційних сталей, які мають підвищену зно-
состійкість та водневу стійкість для виготовлення
деталей, що працюють в газоподібному водні в
парах, де в процесі експлуатації можливі процеси
тертя ковзання та кочення (зокрема контактуючі
пари роторно-бандажних вузлів).

Відома сталь [1], що містить наступні компо-
ненти, мас. %:

Вуглець	0,01-0,2
Кремній	0,05-1,5
Хром	10-20,0
Марганець	16-27,0
Азот	0,1-0,5
Мідь	0,1-4,0
Алюміній	0,003-0,2
Нікель	0,1-4,0
Молібден	0,1-4,0
Залізо	решта

Недоліком цієї сталі є те, що за хімічним скла-
дом сталь відноситься до сталей аустенітного кла-
су, лише за умови обмеженого вмісту кремнію,
марганцю та хрому. Так, наприклад, при вмісті
хрому вище 14 % і вмісті азоту 0,1 % при будь-
якій концентрації марганцю структура сталі двофазна,
аустенітно-феритна, що призводить до різкого
зниження технологічних властивостей.

Найбільш близький аналог по всій суті до про-
понованого технічного рішення є сталь описана в

[2]. Відома сталь містить хімічні елементи в насту-
пному співвідношенні (в мас. %):

Вуглець	0,04-0,090
Кремній	0,10-0,60
Марганець	5,0-12,0
Хром	19-21
Нікель	4,5-9,0
Молібден	0,5-1,5
Ванадій	0,10-0,55
Кальцій	0,005-0,010
Ніобій	0,03-0,30
Азот	0,40-0,70
Залізо	решта.

Відношення вмісту вуглецю до вмісту азоту
обмежується діапазоном 0,05-0,15 і необхідно до-
тримання співвідношення:

$$\frac{[\text{Ni}] + 0,1[\text{Mn}] - 0,01[\text{Mn}]^2 + 18[\text{N}] + [\text{C}]}{[\text{Cr}] + 1,5[\text{Mo}] + 0,48[\text{Si}] + 2,3[\text{V}] + 1,75[\text{Nb}]} = 0,70 \dots 0,90$$

Де [N], [C], [Si], [Mn], [Ni], [Cr], [Mo], [V], [Nb] -
концентрація в сталі азоту, вуглецю, кремнію, мар-
ганцю, нікелю, хрому, молібдену, ванадію та ніобію
(мас. %).

Недоліком цієї сталі є підвищений вміст доро-
говартісних елементів нікелю та ніобію, а також
низькі фізико-механічні властивості, наприклад,
межа міцності.

В основу корисної моделі поставлено завдан-
ня - створення водневостійкої та зносостійкої сталі
з підвищеними фізико-механічними властивостями
в газоподібному водні для тривалої експлуатації з

(19) **UA** (11) **47554** (13) **U**

періодичними процесами тертя ковзання та кочення.

Поставлена технічна задача вирішується за рахунок того, в сталь, що містить вуглець, кремній, марганець, хром, нікель, кальцій для підвищення її водневої стійкості згідно корисної моделі вводять молибден, ванадій і азот в наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

Вуглець	0,01-0,25
Кремній	0,01-0,85
Марганець	14-20
Хром	14-18
Нікель	0,1-1,0
Молибден	1,0-2,5
Ванадій	0,1-0,35
Азот	0,01-1,0
Кальцій	0,01-0,06
Залізо	решта.

Суть корисної моделі полягає в тому, що в сталь, що містить вуглець, кремній, марганець, хром, нікель, кальцій (мас. %: вуглець 0,01-0,25; кремній 0,01-0,85; марганець 14-20; хром 14-18; нікель 0,1-1,0; кальцій 0,01-0,06; залізо - решта) вводять молибден, ванадій і азот в наступних пропорціях: молибден 1,0-2,5; ванадій 0,1-0,35; азот 0,01-1,0.

Ґрунтуючись на відомостях, що приводяться в даному описі та на результатах експериментів встановлено вміст елементів, приведений в формулі. Вибір саме цього вмісту обумовлений наступними чинниками.

Елементи вуглець, азот і ванадій, утворюють в сталі дисперсні частки нітридів і карбонітридів і ванадію, стримують ріст зерна в сталі при нагріванні під ґартування, тобто сприяють формуванню дрібнозернистої структури сталі, необхідної для здобуття високої міцності. При надлишковому вмісті ванадію, сталь має низькі значення характеристик пластичності через високий вміст карбонітридів ванадію.

Вуглець підсилює і стабілізує аустеніт і покращує ефект пам'яті форми. Вміст нижче 0,001 % не впливає на властивості, а якщо його вміст перевищує 0,25 %, то значно зменшується пластичність. Це може бути пов'язано з утворенням карбідної неоднорідності в результаті зв'язування хрому та марганцю у складнолеговані карбіди. Ці карбіди виділяються та розташовуються по границях зерен, що призводить до зниження фізико-механічних властивостей та тріщиностійкості у водні досліджуваних сталей.

Кремній знижує енергію дефектів упаковки аустеніту, збільшує міцність. Збільшення вмісту кремнію понад 0,85 % розширює межі феритної області та сприяє утворенню σ -фази при більш низькому вмісті хрому, а σ -фаза призводить до зниження пластичності.

Марганець стабілізує аустеніт і збільшує розчинність азоту, який також стабілізує аустеніт. Марганець впливає і на мартенситне перетворення та сприяє формуванню високої технологічності матеріалу. Вміст марганцю менше 17 % не забезпечує аустенітної структури, що призводить до появи фериту і зменшує опір зношуванню наведеного матеріалу.

Оскільки [3] співвідношення

$$\frac{(\%Cr + \%Mo)}{\%Mn} = 0,8 - 1,3$$

регулює вміст основних легуючих елементів в сплаві з точки зору отримання аустенітної структури та досягнення необхідної водневої стійкості, то при

$$\frac{(\%Cr + \%Mo)}{\%Mn} \leq 0,8$$

, воднева стійкість матеріалу із за не достатку хрому може виявитись недостатньою.

$$\frac{(\%Cr + \%Mo)}{\%Mn} \geq 1,3$$

Якщо $\frac{(\%Cr + \%Mo)}{\%Mn} \geq 1,3$, то в сталі з являється феритна складова, що також призводить до втрати опірності водневому окисненню. При вмісті хрому менше 14 % в сталі вона страчає корозійну та водневу стійкість. При вмісті хрому понад 18 % збільшується ймовірність появи феритної складової. Додатки хрому знижують енергію дефектів упаковки, а також покращують водневу, корозійну стійкість та стійкість до окислення при високій температурі. Хром також збільшує розчинність азоту.

Нікель також є стабілізуючим елементом. Введення нікелю сприяє зміцненню при операціях холодної деформації хромомарганцевому аустеніту. Але враховуючи його вартість вміст нікелю, у порівнянні з прототипом вирішили обмежити.

Молибден зменшує енергію дефектів упаковки і підсилює стійкість до окислення при високих температурах. При вмісті молибдену понад 2,5 % у сплаві може утворитись феромагнітна фаза (δ -ферит). Молибден збільшує міцність та водневу стійкість.

Введення у сталь ванадію у кількості 0,1-0,35 % забезпечує дрібнодисперсну структуру та підвищення міцності внаслідок утворення дрібнодисперсних нітридів ванадію. При меншій кількості ванадію ефект від його введення не значний. При вмісті його в кількості більше 0,35 % - призводить до зниження міцності через збіднення твердого розчину азотом унаслідок утворення термічно стійких нітридів ванадію, що розчиняються в аустеніті при температурі вищій, ніж 1150 °C.

Азот - повноправний компонент сплаву, оскільки він зміцнює аустеніт більше, ніж будь-який інший елемент, а також стабілізує аустеніт і покращує водневу стійкість. При вмісті азоту менше 0,01 % ефекти, описані вище - дуже незначні. Якщо ж його вміст перевищить 1,2 %, сталь стає крихкою та різко знижується тріщиностійкість у водні. Відомо, що в чистому залізі при 1600 °C та тиску 1 атм. розчинність азоту складає лише 0,0438±0,0007 мас. %. Але нітридоутворюючі та карбідоутворюючі елементи (Cr, Mn, V, Nb) підвищують розчинність азоту у розплавах на основі заліза. Наприклад, Cr у кількості 20 % підвищує розчинність азоту приблизно у 10 разів у порівнянні з чистим залізом та відрізняється меншою схильністю до утворення нітридів у твердому стані у порівнянні з Ti, V, Nb [4, 5]. На розчинність азоту в сплаві суттєво впливають легуючий елемент Cr.

Додавання кальцію покращує морфологію неметалевих включень, підвищує пластичність сплаву та його технологічність, особливо оброблюва-

ність різанням, що представляє проблему у випадку високоазотних сталей.

Сплави отримували в індукційній печі з наступним електрошлаковим переплавом. Далі зливки

піддавали термічній обробці. Спочатку гартували, а потім відпалювали. Плавлення та кристалізацію сплавів з вмістом азоту (мас. %) 0,6-1,0 здійснювали при підвищеному тиску азоту над розплавом.

Таблиця 1

Хімічний склад сталей

№ п/п	Сталь (плавка)	Масова частка елементів, %									
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	N	Ca	Nb
1.	Найближчий аналог	0,04	0,26	11,7	19,9	5,6	1,5	0,37	0,51	0,06	0,27
2.	Запропонований	0,06	0,51	19,2	17,3	0,13	2,10	0,14	0,95	0,01	-
3.	Запропонований	0,1	0,32	15,3	16,2	0,05	1,5	0,22	0,5	0,01	-
4.	Запропонований (мінім., вміст лег.ел.)	0,01	0,01	14	14	0,01	1,0	0,35	0,01	0,01	-
5.	Запропонований (максим., вміст лег.ел.)	0,25	0,85	20	18	1,0	2,5	0,35	1,0	0,06	-
6.	Запропонований	0,31	0,92	22	19	1,4	2,7	0,41	1,0	0,06	-

Таблиця 2

Механічні властивості сталі

№ п/п	Сталь (плавка)	Температура гартування, °C	σ_B , МПа	σ_B , МПа (у водні)	σ_T , МПа	σ_T , МПа (у водні)	δ , %	δ , % (у водні)	ψ , %	ψ , % (у водні)	K_{IC} , МПа $\sqrt{м}$	K_{IC} , МПа $\sqrt{м}$ (у водні)
1.	Найближчий аналог	1100	995	800	590	450	53	22	70	23	185	140
		1150	992	690	589	480	54	25	72	32	170	135
		1120	994	680	591	435	54	26	71	31	165	120
2.	Запропонований	1130	1047	990	659	605	62	35	66	38	298	254
3.	Запропонований	1130	923	860	595	510	48	29	55	33	255	220
4.	Запропонований (мінім., вміст лег.ел.)	1130	787	712	473	421	44	25	50	30	222	190
5.	Запропонований (максим., вміст лег.ел.)	1130	862	795	541	490	47	30	58	40	319	260
6.	Запропонований	1130	838	783	533	475	41	20	52	31	199	150

Порівняльні випробування на водневу стійкість показали, що запропонована сталь перевищує показники прототипу. Запропоновані сплави (зокрема сплав № 2 після попереднього наводнення) також досліджувались в умовах тертя ковзання на лабораторній установці СМЦ 2 за схемою ролик - колодка за умов граничного і сухого тертя. Як і у випадку подібної сталі DDT 68 [6] як контртіло застосовували ролик із загартованої сталі 45Г2 твердістю 55 HRC. Швидкість ковзання 0,628 м/сек. Колодки вирізали з чавунних зразків, відлитої в пісчано-глинисті форми Ø 30 мм. Базовий хімічний контр тіла: (мас. %) 3,7 C; 12,0 Mn; 3,0 Si; 1,0 Ni; 2,5 Cu; 0,4 Al; 1,0 Cr; 0,5 V; 0,5 Ti. В умовах "оливого голодування" графітні пори можуть адсорбувати в себе деяку частину мастила і потім ще протягом деякого періоду "підживляти" поверхню тертя і запобігати тим самим виникненню схоплювання і настанню катастрофічного зношування. При проведенні випробувань в умовах оливоного

голодування по схемі, коли з піпетки на поверхню ролика наносили 3 краплі мастила було встановлено, що при $P=2,5$ МПа та $V=0,628$ м/с шар (з графітної та оливоної плівки), що адсорбувався (мастило И-20А) утримується на поверхні ролика (сталей: 40, 45, 45Г2, 20ХН) до 1,5 години. Після цього починається процес руйнування плівки з утворенням вогнищ схоплювання. В тих же умовах шар з адсорбованих включень графіту та оливи затримувався на поверхні впродовж значно більшого часу експлуатації (3...4 години).

Джерела інформації

1. Заява Японії № 59-104455, C22C 38/38, 1984.

2. Пат. RU, 2205889 C1, C22C 38/58, Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь. [Текст] / Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В., Лякишев Н.П., Ригина Л.Г., Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Ямпольский В.Д., Буцкий Е.В., Римкевич

В.С., Сидорина Т.Н. заявитель Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Федеральное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей". - 2002105901/02 заявл. 06.03.2002; опубл. 10.06.2003.

3. Пат. 2116374 RU, Коррозионно-стойкая немагнитная износостойкая сталь [Текст] / Ефименко С.П. (RU); Пановко В.М. (RU); Лещинская Е.М. (RU); Сокол И.Я. (RU); Ригина Л.Г. (RU); Мишина Е.Г. (RU); Гаврилюк Валентин Геннадиевич (UA); Марков Б.П. (RU); заявитель Закрытое научное

общество "Наука-М".- 96124534/02 заявл. 25.12.1996; опубл. 27.07.1998.

4. Лякишев Н.П., Банных О.А. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота // Перспективные материалы. -1995, № 1, С. 73-82.

5. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // Materials Science and Engineering. Ser. A. - 1996, Vol. 207, P. 159 - 169.

6. Balytskyi, O.I. Tribotechnical properties of austenitic manganese steels and cast-irons under sliding friction conditions [Text] / O.I. Balytskyi, V.O. Kolesnikov, P. Kaviak // Materials Science. - vol.41.- № 5.-2005. - p. 624 -630.