



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 79916

(13) C2

(51) МПК (2006)

C22C 38/02

C22C 38/04

C22C 38/06

C22C 38/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СТАЛЬ

(21) а200608695

(22) 03.08.2006

(24) 25.07.2007

(46) 25.07.2007, Бюл. №11, 2007р.

(72) Кірчу Іван Федорович, Шипицин Сергій Якович, Степанова Тетяна Василівна, Кліманчук Владислав Владиславович, Кирильченко Петро Миколайович, Ларіонов Олександр Олексійович, Фомицький Євген Іванович

(73) Кірчу Іван Федорович, Шипицин Сергій Якович, Степанова Тетяна Василівна, Кліманчук Владислав Владиславович, Кирильченко Петро Миколайович, Ларіонов Олександр Олексійович, Фомицький Євген Іванович, ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМ. ІЛЛІЧА"

(56) UA 50979 A, 15.11.2002

SU 771180 A1, 15.10.1980

SU 905314 A1, 15.02.1982

SU 969778 A1, 30.10.1982

SU 1723185 A1, 30.03.1992

US 4927601 A, 22.05.1990

(57) Сталь, що містить вуглець, кремній, марганець, хром, ванадій, сірку, фосфор, яка **відрізняється** тим, що додатково містить азот, алюміній, кальцій при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

вуглець	0,22 - 0,29
кремній	0,17 - 0,37
марганець	1,10 - 1,30
хром	1,60 - 2,20
сірка	≤ 0,03
фосфор	≤ 0,03
азот	0,014 - 0,018
ванадій	0,09 - 0,15
алюміній	0,015 - 0,025
кальцій	0,017 - 0,020
залізо	решта.

Винахід, що заявляється, відноситься до металургійного виробництва, зокрема до теплостійких дисперсійнозміцнених сталей, які призначені для деталей металургійного обладнання - валків роликової проводки машин безперервного лиття заготовок, технологічної оснастки - дорн-штанг, для пільгер-стану, що працюють в умовах навантаження, при температурі поверхні до 600°C, протягом тривалого часу, як в окислювальній атмосфері, так і в контакті з залізною окалиною з температурою від 750°C до 1150°C.

Відома сталь перліто-феритного класу, яка застосовується для виготовлення теплостійких виробів, що експлуатуються при великих навантаженнях в окислювальній атмосфері при температурі до 550°C, марки 21 CrVMoW12, DIN 17007, ФРГ, яка містить, мас. частку, %:

вуглець	0,21
кремній	0,20
марганець	0,40
сірка	0,035
фосфор	0,035

хром	2,90
молібден	0,40
ванадій	0,80
вольфрам	0,40
залізо	решта.

Недоліком цієї сталі є недостатня її жаростійкість в середовищі залізної окалини та термостійкість в умовах динамічного та термоциклічного навантаження при температурі 500-550°C через збіднення твердого розчину на хром внаслідок утворення карбідних фаз, які леговані хромом, та їх коагуляції, а також утворення на поверхні валка дифузійно-прониклими для кисню оксидних плівок внаслідок їх розчинення легкоплавкими оксидами - Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Крім того, недоліком даної марки сталі є необхідність легування дефіцитними молібденом, ванадієм, вольфрамом.

Відома сталь мартенситного класу, яка застосовується для виготовлення біметалевих валків роликової проводки МБЛЗ підвищеної жаростійкості, марки типу 20X13 ДСТ5632-72 додатково ле-

(13) C2

(11) 79916

(19) UA

гована молібденом і ванадієм, яка містить, мас.частка, %:

вуглець	0,12-0,23
кремній	≤0,50
марганець	≤0,70
хром	10-12,5
сірка	0,025
фосфор	0,03
молібден	0,50-0,80
ванадій	0,25-0,40
залізо	решта.

Недоліком цієї сталі є її висока вартість та недостатня теплостійкість і термостійкість в інтервалі температур 500-550°C при експлуатації на протязі більше 100 годин внаслідок коагуляції карбідних фаз та їх зернограничного виділення, а також відносно низька жаростійкість в середовищі оксидів заліза з температурою від 750°C до 1150°C внаслідок утворення легкоплавких оксидів  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  та  $\text{V}_2\text{O}_5$ , які сприяють розчиненню захисного шару з оксидних плівок -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , на поверхні ролика.

Відома сталь перлітного класу, яка застосовується для виготовлення теплостійких деталей, що експлуатуються при температурах до 550°C в умовах тривалого статичного навантаження, марки 34CrNiMo6, DIN 17007, ФРГ, яка містить, мас.частка, %:

вуглець	0,34
кремній	0,30
марганець	0,50
сірка	≤0,035
фосфор	≤0,035
хром	1,60
нікель	1,60
молібден	0,25
залізо	решта.

Недоліком цієї сталі є недостатня її теплостійкість, і жаростійкість в середовищі оксидів заліза з температурою від 750°C до 1150°C внаслідок коагуляції карбідних фаз і збіднення твердого розчину на хром, а також необхідність легування дефіцитним нікелем і молібденом.

Найбільш близькою до запропонованої - прототип - є сталь марки 25X1M1Ф, ДСТ20072-74, що містить мас. частка, %:

вуглець	0,22-0,29
кремній	0,17-0,37
марганець	0,25-0,80
хром	1,50-1,80
сірку	≤0,03
фосфор	≤0,03
молібден	0,90-1,10
ванадій	0,15-0,30
залізо	решта.

Недоліком цієї сталі є незадовільна теплостійкість, втомлювана довговічність і жаростійкість валків МБЛЗ і технологічної оснастки при експлуатації в середовищі оксидів заліза з температурою від 750°C до 1150°C та термоциклічному режимі нагрівання поверхні металовиробів в умовах тривалого статичного навантаження, що зумовлено як коагуляцією карбідних фаз та їх переважно зернограничним виділенням, так і збідненням твердого розчину на хром, а також утворенням на поверхні металовиробів (валка), дифузійно-прониклевої для

атмосферного кисню оксидної плівки внаслідок їх розчинення легкоплавкими оксидами -  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  та  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

В основу винаходу закладено задачу - створення теплостійкої при температурах експлуатації до 550-600°C сталі з підвищеною втомлюваною довговічністю та жаростійкістю в середовищі оксидів заліза з температурою від 750°C до 1150°C, що не містить дефіцитних легуючих елементів - нікелю, молібдену, вольфраму та інших і за своїми експлуатаційними властивостями не поступається, або перевершує теплостійкі сталі типу 25X(1,5-12)NiMo(0,4-1,1)V(0,25-0,8), що масово застосовуються. Така сталь дозволить задовольнити потреби підприємств в валках МБЛЗ, технологічної оснастки (дорн-штанга) для пільгер-стану.

Поставлена технічна задача вирішується за рахунок того, що в сталь яка містить вуглець, кремній, марганець, хром, молібден, ванадій, згідно винаходу, додатково вводять азот, кальцій при наступному співвідношенні компонентів, мас.частка, %:

вуглець	0,22-0,29
кремній	0,17-0,37
марганець	1,10-1,30
хром	1,60-2,20
сірка	≤0,025
фосфор	≤0,030
ванадій	0,09-0,15
азот	0,014-0,018
алюміній	0,015-0,025
кальцій	0,017-0,020
залізо	решта.

Такий склад та співвідношення компонентів забезпечує комплексне підвищення теплостійкості, втомлюваної довговічності та жаростійкості сталі в інтервалі температур від 550°C до 600°C при експлуатації виробів в окислювальній атмосфері та в контакт з оксидами заліза з температурою від 750°C до 1150°C в умовах термоциклічного режиму нагрівання та статичного навантаження за рахунок підвищення мас. частки хрому, марганцю, усунення легування молібденом, оптимізації вмісту ванадію, а також додаткового легування азотом, алюмінієм та кальцієм. Все це в комплексі сприяє зниженню хімічної та структурної неоднорідності в сталі, яка при її кристалізації внаслідок зниження розчинення азотом швидкості зростання стовпчастих дендритів та їх подрібнення, так і при подальшому металургійному переділі сталі, термічній обробці металовиробів внаслідок підвищення стійкості до переохолодження аустеніту твердорозчинним азотом і реалізації механізму дисперсійного зміцнення сталі нітрид-ванадієвою фазою, що створює бар'єр росту зерна та гальмує процес коагуляції та зернограничного виділення карбідних фаз. Це дозволяє усунути додаткове легування сталі молібденом, нікелем, вольфрамом, знизити вміст ванадію.

Межі вмісту азоту та ванадію вибрані таким чином, щоб комплексно забезпечити ефективне диспергування дендритної структури, аустенітного зерна при аустенізації та дисперсійне зміцнення сталі при відпуску.

При масових частках азоту та ванадію менше ніж 0,014% та 0,09% відповідно знижується ефективність впливу розчиненого азоту на подрібненість дендритної структури та нітридванадієвої фази, яка виділяється з твердого розчину при відпуску термічнозміцненої сталі, на дисперсійне зміцнення та на швидкість коагуляції карбідних фаз. Це веде до неоднорідності механічних і пластичних властивостей сталі в різних перерізах деталі, зниження втомлюваної довговічності та жаростійкості. Підвищення масової частки азоту та ванадію більше ніж 0,018% та 0,15% відповідно веде до формування грубої нітридної неоднорідності по границям аустенітного зерна, що викликано підвищенням рівноважної температури розчинення (утворення) нітридів ванадію в область підвищених температур - 1100°C. Це веде до зниження теплостійкості, втомлюваної довговічності і жаростійкості сталі.

Марганець, як і азот підвищує стійкість аустеніту до переохолодження при термічній обробці (гартуванні та нормалізації) сприяє підвищенню характеристик міцності та пластичних властивостей сталі. При масовій частці марганцю менше 1,10% відмічається зниження міцності сталі, втомлюваної довговічності і жаростійкості в середовищі оксидів заліза, що пов'язано зі збідненням твердого розчину на хром внаслідок утворення карбідів хрому. При масовій частці марганцю більше 1,30% відмічається зниження ударної в'язкості пластичних властивостей, втомлюваної довговічності сталі.

Хром є основним легуючим елементом, що забезпечує жаростійкість сталі. При масовій частці хрому менше 1,6% відбувається зниження жаростійкості сталі в середовищі оксидів заліза. Підвищення масової частки хрому більше 2,2% веде до зниження в'язкості ударної, пластичних властивостей сталі та термостійкості.

Алюміній є елементом, який водночас виконує функцію розкислювача сталі та нітридоутворюючого елемента. Межі вмісту алюмінію вибрані таким чином, щоб забезпечити гарантоване розкислення сталі при випуску плавки в ковш, а також стабілізацію  $\gamma$ -зерна нітридами алюмінію при температурі нагрівання під гартування (нормалізації). При масовій частці алюмінію менше 0,015% відбувається зменшення кількості нітридів алюмінію, що веде до зростання  $\gamma$ -зерна при нагріванні сталі до температури гартування (нормалізації). Це веде до зниження в'язкості ударної, втомлюваної міцності та довговічності сталі. При масовій частці алюмінію більше 0,025% внаслідок зростання коефіцієнту активності алюмінію до азоту в твердому розчині в першу чергу замість нітридів ванадію утворюються нітриди алюмінію, що веде до зниження ефективності методу дисперсійного зміцнення сталі нітридами ванадію та утворення нітридами алюмінію нітридної неоднорідності. Це веде до зниження міцності, в'язкості ударної, термостійкості та втомлюваної довговічності сталі.

Кальцій, як і алюміній, є активним розкислювачем і водночас модифікатором неметалевих включень, що сприяє зниженню забрудненості сталі неметалевими включеннями за рахунок впливу на їх морфологію, розмір, форму, кількість та розта-

шування в об'ємі металевої матриці. При масовій частці кальцію менше 0,017% і регламентованій ДСТ 20072-74 для теплостійкої сталі 25X1M1Ф масовій частці сірки не більше 0,03% в складі неметалевих включень, разом з хімічно складними оксидами, що мають гострокутову форму, будуть присутні пластинчасті сульфід марганцю, які виділяються переважно по границях зерна. Це веде до зниження ударної в'язкості, межі подовження, подовженої міцності і термостійкості сталі. При масовій частці кальцію більше 0,02% незважаючи на те, що неметалеві включення, в тому числі сульфідні, виділяються в кулястій формі і підвищується робота руйнування при ударному вигині, та при цьому підвищується вірогідність затягування каналу розливного стакану при розливі сталі.

Хімічний склад досліджених марок сталей (2-6) і відомої (1) приведений в таблиці 1. Сталі 2 і 3 містять легуючі елементи за межами заявлених формулою винаходу, сталі 4 і 5 містять елементи згідно складу формули винаходу, сталь 6 із середнім значенням вмісту елементів, який визначений формулою винаходу.

Згідно наведених в табл. 2 результатів випробувань видно, що сталь запропонованого складу має більш високі показники за рахунок підвищення вмісту хрому, марганцю, додаткового легування азотом, алюмінієм, кальцієм, а також оптимізації вмісту ванадію.

Приведені сталі виплавляли в лабораторній індукційній печі. З одержаних виливків виготовляли зразки для дослідження мікроструктури та фізико-механічних властивостей сталі. Сталь оптимального хімічного складу виплавляли на ВАТ «ММК ім. Ілліча» з наступним виготовленням валків роликової проводки МБЛЗ, що випробовувались в промислових умовах на металургійному комбінаті. Результати випробувань розробленої марки сталі показали, що по жаростійкості в середовищі оксидів заліза в 1,5-1,8 рази, теплостійкості при 600°C в 3 рази вона перевищує сталь марки 25X1M1Ф, яку використовують ММК «ім. Ілліча» та інші металургійні комбінати України, близького та далекого зарубіжжя в теперішній час для виготовлення валків роликової проводки МБЛЗ, технологічної оснастки пільгер-станів.

Таким чином, за рахунок легування азотом, алюмінієм, кальцієм, усунення легування молібденом, а також оптимізації вмісту хрому, марганцю ванадію підвищується жаростійкість, теплостійкість, втомлювана міцність сталі при температурах від 550°C до 600°C порівняно зі сталлю марки 25X1M1Ф, яку використовує в теперішній час ММК «ім. Ілліча».

В результаті, за рахунок легування сталі азотом, алюмінієм, кальцієм, усунення легування молібденом, оптимізації вмісту хрому, марганцю ванадію підвищується жаростійкість, теплостійкість, втомлювана міцність при температурах від 550°C до 600°C, що дозволяє подовжити термін служби валків роликової проводки МБЛЗ, технологічної оснастки пільгер-станів, а зниження вмісту ванадію, усунення легування молібденом приводить до зниження собівартості виробів.

Таблиця 1

## Хімічний склад сталей

№ пп	Сталь (плав-ка)	Масова частка елементів, %									
		C	Si	Mn	Cr	V	Mo	N	Al	Ca	Fe
1	Прототип	0,22 0,29	0,17 0,37	0,25 0,80	1,50 1,80	0,15 0,30	0,90 1,10	-	-	-	решта
2	Запропоно-вана	0,16	0,10	0,80	1,20	0,06	-	0,007	0,010	0,007	решта
3		0,34	0,47	1,50	2,80	0,30	-	0,025	0,04	0,025	Решта
4		0,22	0,17	1,10	1,60	0,09	-	0,014	0,015	0,017	решта
5		0,29	0,37	1,30	2,20	0,15	-	0,018	0,025	0,020	решта
6		0,26	0,27	1,20	1,90	0,12	-	0,016	0,020	0,019	решта

Таблиця 2

## Жаростійкість, теплостійкість і механічні властивості сталей

Назва і температура, °C	Сталь (плавка)						Примітка
	1	2	3	4	5	6	
Жаростійкість, (г/м <sup>2</sup> . год) при: 550 650	1,57 3,93	1,87 4,04	0,91 2,08	1,08 2,25	0,98 2,11	1,03 2,18	По втраті ваги зразка при витримці в оксидах заліза на протязі 187 годин
Теплостійкість, (годин) при: 450 550 620	310 85 50	680 - 180	>700 - 350	>700 298 270	>700 350 310	>700 324 290	Час до зниження твердості зразка на 2 HRC при заданій температурі
Границя міцності на розтяг, Мпа Границя плинності, Мпа Ударна в'язкість, Дж/см <sup>2</sup>	800 680 60	880 750 110	1130 1055 60	900 800 80	1060 980 70	970 855 75	Механічні властивості сталей після гартування з відпуском