

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) 2 430 187 (13) **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(51) МПК
[C22C 38/52 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.08.2015)

(21)(22) Заявка: [2010134120/02](#), 13.08.2010(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.08.2010

(45) Опубликовано: [27.09.2011](#) Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2252977 C1, 27.05.2005. RU 72697 U1, 27.04.2008. SU 1148892 A, 07.04.1985. JP 10-140296 A, 26.05.1998. JP 2004-250783 A, 09.09.2004. US 2008304996 A1, 11.12.2008. EP 1223230 A1, 17.07.2002.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Т.В. Марк

(72) Автор(ы):

Мальцева Людмила Алексеевна (RU),
Шарапова Валентина Анатольевна (RU),
Мальцева Татьяна Викторовна (RU),
Озерец Наталья Николаевна (RU),
Левина Анна Владимировна (RU),
Цапина Елена Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) КОРРОЗИОННО-СТОЙКАЯ АУСТЕНИТНАЯ СТАЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к получению коррозионно-стойкой высокопрочной теплостойкой аустенитной стали для изготовления проволоки тонких и наитончайших диаметров упругих элементов, пружин и медицинского инструмента. Сталь содержит углерод, хром, никель, титан, молибден, алюминий, кобальт, лантан или кальций, и железо при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод 0,01-0,03, хром 8-15, никель 10-12, молибден 1,5-2,5, титан до 0,3, кобальт 0,5-1,0, алюминий 0,5-1,0, лантан или кальций 0,005-0,15, железо остальное. Повышается прочность на разрыв холоднодеформированной проволоки до 2000 МПа, при сохранении высокой прочности и технологичности.

Изобретение относится к области металлургии, то есть к изысканию сплавов, применяемых в машиностроении для получения высокопрочной теплостойкой проволоки тонких и наитончайших диаметров для упругих элементов, пружин, медицинского инструмента и других областей применения.

Разработка высокопрочных и теплостойких сталей для упругих элементов, обладающих высокой технологичностью и способных надежно противостоять воздействию агрессивных сред, является важнейшей задачей. С учетом специфики

функциональных свойств в качестве материала для упругих элементов, пружин, игл медицинского назначения применяются стали отличающиеся повышенным сопротивлением коррозии, хорошей износостойкостью, а также высокими показателями стандартных механических свойств (пластичностью, прочностью, упругими характеристиками). Имеющийся опыт создания и использования подобных материалов свидетельствует, что надлежащий уровень свойств в таких сплавах достигается подбором соответствующего химического состава, а также соответствующей технологической обработкой, включающей операции термомеханической обработки: пластического деформирования (волочения) и термической обработки (закалки и старения) [Грачев С.В., Бараз В.Р. Теплостойкие и коррозионно-стойкие пружинные стали. - М.: Металлургия, 1989, с.75-101; Мальцева Л.А., В.А.Завалишин, С.Б.Михайлов, Н.Н.Озерец, Т.В.Мальцева, В.А.Шарапова. Свойства метастабильной стали 03X14N11K5M2ЮТ после термопластической обработки. - МиТОМ, 2009, №11 (653). С.45-50]. Из числа высокопрочных коррозионно-стойких сталей для упругих элементов нашли применение сплавы Fe-Cr-Ni композиции на основе ГЦК и ОЦК решеток.

В настоящее время для изготовления высокопрочной коррозионно-стойкой проволоки используются стали мартенситного и аустенитного классов. Основным преимуществом коррозионно-стойких сталей аустенитного класса являются их высокие служебные свойства. В отличие от известных сталей типа 30X13 и 12X18N10T, обычно применяемых для этих изделий, мартенситно-стареющие и аустенитные стали выгодно отличаются лучшей коррозионной стойкостью и более высокими прочностными свойствами.

Известны аналоги изобретения [Патент №2001114759. Россия. Публикация 2003 г., кл. С22С 38/50. Коррозионно-стойкая аустенитная трип-сталь для холодной пластической деформации и изделие, выполненное из нее; Патент №2015195. Россия. Публикация. 1994 г., кл. С22С 38/58. Аустенитная сталь; Патент №2099437. Швеция. Публикация 1994 г., кл. С22С 38/52. Дисперсионно-твердеющая мартенситная нержавеющая сталь; патент №2252977. Россия. Публикация 27.05.2005. Бюл. №15, кл. С22С 38/52], позволяющие получить высокопрочную коррозионно-стойкую сталь для изготовления проволоки, пружин и т.д. Наиболее близкими по составу аналогами изобретения являются мартенситно-стареющая сталь 03X12N8K5M2ТЮ (по ТУ 14-136-198-75), а также аустенитная 03X14N11K5M2ЮТ (патент №2252977), которая также как и исследованная, при изменении соотношения хрома, никеля и алюминия переходит в аустенитный класс.

В настоящее время из числа нестабильных аустенитных сталей наиболее широкое распространение в качестве коррозионно-стойких пружинных материалов получили хромоникелевые стали типа 18-8. Типичными представителями этой группы являются стали 12X18N9T, 12X18N9, 12X18N10T и другие, близкие им по составу. Прототипом изобретения выбрана сталь марки 12X18N10T (ГОСТ 5632-72). К основным достоинствам указанных сталей следует отнести коррозионную стойкость, повышенную пластичность в закаленном состоянии и склонность к заметному упрочнению в процессе пластической деформации. Они отличаются также хорошей релаксационной стойкостью при температурах до 250-300°C.

Но стали 18-8 типа имеют ряд недостатков. В некоторых особо жестких условиях нагружения недостаточными оказываются показатели прочностных свойств. При нагартовке (деформирование волочением) имеют недостаточную технологичность, что особенно важно при получении проволоки тонких и тончайших сечений. В ряде случаев возникает необходимость в усилении их коррозионной стойкости.

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в создании высокопрочной коррозионно-стойкой стали, обладающей высоким комплексом физико-механических свойств (высокой прочностью, упругостью, высокой пластичностью, коррозионной стойкостью) и повышенной технологичностью, что позволит использовать большие суммарные степени обжата при переработке проволоки на тонкие и тончайшие сечения и как результат этого уменьшение числа промежуточных смягчающих отжигов.

Поставленные задачи достигаются тем, что разработанная коррозионно-стойкая аустенитная сталь, содержащая углерод, хром, никель, титан и железо, дополнительно содержит кобальт, молибден, алюминий и лантан (или кальций) при следующем соотношении компонентов: углерод 0,01-0,03%, хром 8-15%, никель 10-12%, молибден 1,5-2,5%, алюминий 0,5-1,0%, кобальт 0,5-1,0% и титан до 0,3%, лантан (или кальций) 0,005-0,15, остальное - железо. В структуре аустенитной стали после закалки количество δ -феррита не должно превышать 10%.

Пониженное содержание в стали 0,01-0,03 мас.% углерода является одной из предпосылок высокой пластичности исследуемой стали.

При содержании хрома менее 8% не обеспечиваются коррозионные свойства нержавеющей стали. При высоком содержании хрома в структуре (более 20%) стали появляется δ -феррит, который приводит к снижению механических свойств стали [Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971, с.7], поэтому содержание хрома ограничивается 8-15%.

Содержание никеля в количестве 10-12 мас.% обеспечивает необходимую устойчивость аустенита и пластичность стали в упрочненном состоянии. Никель также повышает коррозионную стойкость в слабоокисляющихся или неокисляющихся растворах химических веществ. Использование никеля как основы позволяет получить сплавы с высокой коррозионной стойкостью в сильных агрессивных кислотах [Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971, с.7]. Увеличение содержания никеля (по сравнению со сталями на базе 18-8 и со сталью 03X12H8K5M2TiO) приводит к переводу стали в аустенитный класс и снижению температурного интервала мартенситного превращения. Температура начала мартенситного превращения составляет -100°C . Для определения температуры M_d использовано уравнение (Т.Гладмен, Дж.Хаммонд, Ф.Марш) и по расчету составляет 40°C . Это соотношение используют при оценке стали в технологическом отношении, т.к. оно дает возможность определить способность стали к упрочнению при пластической деформации. Если у стали M_d выше комнатной, то в процессе деформации при температуре ниже M_d в структуре стали образуется мартенсит.

Введение молибдена повышает прочность, релаксационную стойкость, способствует повышению коррозионной стойкости [Грачев С.В., Бараз В.Р. Теплостойкие и коррозионно-стойкие пружинные стали. М.: Металлургия, 1989, с.75-107. Рахштадт А.Г. Пружинные сплавы. М.: Металлургия, 1965, с.218-225] и устраняет тепловую хрупкость. Молибден по отношению к железу является поверхностно-активным. Он снижает подвижность атомов вдоль границ и тем самым снижает вероятность образования сегрегации вдоль зерен, следовательно, молибден является необходимым элементом для коррозионно-стойкой, высокопрочной и теплостойкой стали.

Положительно влияет на свойства сталей комплексное легирование молибденом и кобальтом. Влияние кобальта обусловлено тем, что он уменьшает растворимость молибдена в α -железе и тем самым увеличивает объемную долю фаз, содержащих молибден, в результате повышаются прочностные свойства [Грачев С.В., Бараз В.Р. Теплостойкие коррозионно-стойкие пружинные стали. М.: Металлургия, 1989, с.75-107]. Кобальт также повышает предел текучести [Патент №2035524. Россия. Публикация 1995 г., кл. C22C 38/58. Коррозионно-стойкая сталь]. Наряду с такими полезными свойствами кобальт еще является единственным элементом, не снижающим критических точек M_n и M_k стали. Это позволяет вводить в дисперсионно-твердеющие стали дополнительные упрочняющие добавки. Кобальт подобно никелю уменьшает сопротивление решетки движению дислокации, снижает энергию взаимодействия дислокации с атомами внедрения. Все эти данные свидетельствуют о пользе легирования кобальтом, что и предполагалось осуществить при разработке новой коррозионно-стойкой стали. Однако ввиду того, что кобальт является дорогостоящим и остродефицитным элементом количество его было ограничено до 0,5-1,0%.

Дополнительное упрочнение получается в результате дисперсионного твердения. Для этого в сталь вводят алюминий. В исследуемой стали из ОЦК-фазы выделяется интерметаллид, типа (Fe, Ni) Al (показано результатами ранее проведенного исследования). Титан же в состав исследуемой стали вводится в количестве до 0,3%, чтобы связать весь оставшийся углерод, а также и присутствующие примеси азота в карбонитрид.

Лантан или кальций вводятся в сталь с целью измельчения зерна.

Определенное соотношение содержания в стали хрома и никеля, а также ферритообразующих (Mo, Al, Ti) и аустенитообразующих (C, Co) легирующих элементов обеспечивает достижение оптимальной устойчивости аустенита. При отклонении от этого соотношения аустенит стали оказывается либо слишком неустойчивым, и тогда сталь после закалки содержит мартенсит, что приводит к снижению пластичности, либо слишком устойчивым, и тогда при холодной деформации возникает мало мартенсита деформации и не достигается высокая прочность [Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: МИСИС, 1999, с.408].

Предлагаемая коррозионно-стойкая аустенитная сталь является термически-стабильной в широком интервале температур от комнатной до минусовых, но

деформационно-метастабильной при холодной пластической деформации. Наличие деформационно-метастабильного аустенита, который при пластической деформации волочением частично или почти полностью переходит в мартенсит деформации, а также протекание связанного с мартенситными превращениями трип-эффекта позволяет использовать высокие суммарные степени деформации с чрезвычайно высокими степенями обжатия и получать в структуре нанокристаллическое состояние, обеспечивающее получение особо высокой прочности. Использование столь высокотехнологичной стали позволяет существенно сократить число промежуточных смягчающих отжигов при производстве проволоки тонких и наитончайших сечений.

Кроме этого следует отметить возможность дополнительного повышения прочности изделий, изготовленных из предлагаемой коррозионно-стойкой аустенитной стали, так проведение старения при температурах 480-500°C приводит к выделению интерметаллидной фазы (Fe, Ni) Al из ОЦК-твердого раствора (мартенсита деформации) и дополнительному повышению прочностных свойств на готовом изделии.

Пример. После выплавки в открытой индукционной печи были получены слитки массой 60 кг, которые подвергались гомогенизационному отжигу при 1150°C в течение 8 часов, затем проковывались в поковки сечением 83×83 мм и прокатывались в катанку диаметром 8,0 мм. Катанку подвергали шлифовке с целью удаления поверхностных дефектов, закалке от 1000-1050°C с последующим охлаждением в воде и подготовке поверхности к волочению. Волочение проводили с диаметра 7,8 мм до диам. 1,0 мм при этом по маршруту волочения отбирались образцы для определения механических свойств и изучения эволюции структуры стали. Следует отметить высокую пластичность и технологичность предлагаемой стали, которая была подвергнута столь высокой интенсивной холодной пластической деформации волочением без потери пластичности. Характеристики относительного удлинения δ и относительного сужения ψ оставались на достаточно высоком уровне ($\psi=35-40\%$, $\delta=3,5\%$). Увеличение степени холодной пластической деформации до $e=2,32$ и более позволило получить высокие значения прочности. При $e=2,32$, $\sigma_B=1630$ МПа, $\sigma_{0,2}=1510$ МПа, на диаметре 2,5 мм; при $e=3,9$, на диаметре 1,0 мм, $\sigma_B=2100$ МПа.

Как показали данные рентгеноструктурного анализа, аустенит при холодной пластической деформации претерпевает мартенситное превращение и при деформации $e>2,0$ количество мартенсита составляет 90%, то есть столь значительное упрочнение связано как с наклепом, так и $\gamma\rightarrow\alpha$ превращением с образованием мартенсита деформации.

Исследовалось влияние температуры старения (в интервале температур от 300°C до 700°C, с выдержкой при каждой температуре в течение часа) на механические свойства и фазовый состав исследуемой стали. Процессы старения изучали как на закаленных образцах стали, так и после холодной пластической деформации $e=94,4\%$. Наибольшее упрочнение происходит на деформированных образцах, причем максимальное упрочнение наблюдается при температурах 480-520°C.

Изучение микроструктуры исследуемой стали после старения показало, что до температур старения 500°C изменения микроструктуры не происходит. И только при старении свыше 600°C наблюдается появление неоднородности структуры мартенсита деформированных образцов, что может быть следствием распада пересыщенного твердого раствора. Эти предположения согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, которые указывают на то, что при нагреве выше 500°C вслед за выделением из ОЦК фазы интерметаллида, по-видимому (Fe, Ni) Al (по ранее проведенным исследованиям), происходит $\alpha\rightarrow\gamma$ превращение, приводящее к увеличению количества аустенита и уменьшению количества мартенсита деформации.

Таким образом, наиболее высокий уровень прочностных и пластических свойств отвечает следующему режиму обработки: закалка + деформация ($e=2,32$) + старение 500°C. Сопротивление при разрыве σ_B в этом случае достигает 2100-2200 МПа, что примерно на 300 МПа больше, чем у стали 12X18H10T. Как показали ранее проведенные исследования, данная сталь является глубоко стабильной и даже после обработки холодом до температуры - 196°C не удалось получить в структуре мартенсит.

Таким образом, высокий уровень прочностных, релаксационных и коррозионных свойств создает возможность использования стали 03X14H11KM2ТЮ в качестве материала для изготовления высокопрочной проволоки, пружин, упругих элементов для приборостроения, медицинской промышленности и т.д. Использование практически безуглеродистой коррозионно-стойкой стали на Fe-Cr-Ni основе,

дополнительно легированной кобальтом, позволило при получении проволоки тонких сечений существенно понизить число промежуточных смягчающих термических обработок.

Формула изобретения

Коррозионно-стойкая аустенитная сталь, содержащая углерод, хром, никель, титан и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит молибден, алюминий, кобальт, лантан или кальций при следующем соотношении компонентов, мас. %:

углерод	0,01-0,03
хром	8-15
никель	10-12
молибден	1,5-2,5
титан	до 0,3
кобальт	0,5-1,0
алюминий	0,5-1,0
лантан или кальций	0,005-0,15
железо	остальное

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **14.08.2012**

Дата публикации: [10.06.2013](#)