



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015121315/02, 04.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.06.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.06.2015

(45) Опубликовано: 20.05.2016 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2392348 C2, 20.06.2010. RU 2545856
C2, 10.04.2015. RU 2200920 C2, 20.03.2003. RU
2450080 C2, 10.05.2012. EP 1645649 A1,
12.04.2006. US 3940266 A1, 24.02.1976.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, МИСиС, Отдел защиты интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Филонов Михаил Рудольфович (RU),
Баженов Вячеслав Евгеньевич (RU),
Глебов Александр Георгиевич (RU),
Капуткина Людмила Михайловна (RU),
Капуткин Дмитрий Ефимович (RU),
Киндоп Владимир Эдельбертович (RU),
Свяжин Анатолий Григорьевич (RU),
Смарыгина Инга Владимировна (RU),
Блинов Евгений Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)

(54) КОНСТРУКЦИОННАЯ КРИОГЕННАЯ АУСТЕНИТНАЯ ВЫСОКОПРОЧНАЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКАЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ В БИОАКТИВНЫХ СРЕДАХ, СВАРИВАЕМАЯ СТАЛЬ И СПОСОБ ЕЕ ОБРАБОТКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии конструкционных сталей и предназначено для изготовления криогенных высокопрочных сварных конструкций, используемых при транспортировке сжиженных газов. Сталь содержит, в мас. %: С - 0,05-0,07, Cr - 18,0-20,0, Ni - 5,0-7,0, Mn - 9,0-11,0, Mo - 1,4-1,8, Si - 0,25-0,35, Cu - 2,0-2,2, N - 0,28-0,32, Al - 0,015-0,035, S ≤ 0,0025, P ≤ 0,010, Sn ≤ 0,005, Pb ≤ 0,005, Bi ≤ 0,005, As ≤ 0,005, Fe - остальное. Содержания азота и меди связаны соотношением: N×Cu=0,610-0,650. Сталь получают путем нагрева слитка, деформации слитка в заготовку с суммарной степенью деформации 40-90% в температурном диапазоне

1250-1100°C, охлаждения заготовки на воздухе, зачистки, прокатки полученной заготовки при температурах 1200-1080°C с суммарной степенью обжатия 45-70%, окончательной прокатки за 2-3 прохода с суммарной степенью обжатия 30-80% при температурах 1150-1080°C с получением проката и последующего его ускоренного охлаждения со скоростью 20-100°C/с. Сталь обладает высокими механическими характеристиками при комнатной температуре, требуемой вязкостью в области криогенных температур и хорошей свариваемостью. 2 н.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 38/58 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015121315/02, 04.06.2015**(24) Effective date for property rights:
04.06.2015

Priority:

(22) Date of filing: **04.06.2015**(45) Date of publication: **20.05.2016** Bull. № 14

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, V-49, Leninskij pr-kt, 4,
MISiS, Otdel zashchity intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Filonov Mikhail Rudolfovich (RU),
Bazhenov Vjacheslav Evgenevich (RU),
Glebov Aleksandr Georgievich (RU),
Kaputkina Ljudmila Mikhajlovna (RU),
Kaputkin Dmitrij Efimovich (RU),
Kindop Vladimir Edelbertovich (RU),
Svjazhin Anatolij Grigorevich (RU),
Smarygina Inga Vladimirovna (RU),
Blinov Evgenij Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
tehnologicheskij universitet "MISiS" (RU)**

(54) **STRUCTURAL CRYOGENIC AUSTENITE HIGH-STRENGTH CORROSION-RESISTANT, INCLUDING BIOACTIVE MEDIA, WELDED STEEL AND METHOD OF PROCESSING**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention is intended for making cryogenic high-strength welded structures used in transportation of liquefied gases. Steel contains, in wt. %: C - 0.05-0.07, Cr - 18.0-20.0, Ni - 5.0-7.0, Mn - 9.0-11.0, Mo - 1.4-1.8, Si - 0.25-0.35, Cu - 2.0-2.2, N - 0.28-0.32, Al - 0.015-0.035, S ≤ 0.0025, P ≤ 0.010, Sn ≤ 0.005, Pb ≤ 0.005, Bi ≤ 0.005, As ≤ 0.005, Fe is rest. Nitrogen and copper content are connected by ratio: N×Cu=0.610-0.650. Steel is obtained by heating ingot, deformation of ingot into billet with total deformation

degree of 40-90 % in temperature range of 1,250-1,100 °C, cooling workpiece at air, cleaning, rolling obtained workpiece at temperature of 1,200-1,080 °C with total reduction ratio of 45-70 %, final rolling for 2-3 passes with total reduction ratio of 30-80 % at temperature of 1,150-1,080 °C to produce rolled metal and its further accelerated cooling at rate of 20-100 °C/s.

EFFECT: steel has high mechanical properties at room temperature, required viscosity in field of cryogenic temperatures and good weldability.

2 cl, 1 tbl

Изобретение относится к металлургии конструкционных сталей, содержащих в качестве основы железо с заданным соотношением легирующих и примесных элементов, и предназначено для различных отраслей промышленности, в том числе для изготовления криогенных высокопрочных сварных конструкций, используемых при транспортировке сжиженных газов.

Известна нержавеющая аустенитная сталь (RU 2102522 C1, опубл. 20.01.1998). Известная сталь содержит углерод, хром, никель, марганец, азот, кремний, ванадий, медь, молибден, церий, селен, железо при следующем соотношении, мас. %: углерод 0,01-0,06, хром 18-22, никель 15-18, марганец 2-10, азот 0,2-0,5, кремний 0,01-0,45, ванадий 0,1-0,5, медь 0,1-1,5, молибден 0,1-2,5, церий 0,005-0,25, селен 0,05-0,25, железо - остальное, причем при содержании марганца менее 5 содержание азота около 0,3, при содержании марганца более 5 содержание азота 0,4-0,5.

Аустенитная сталь по патенту RU 2102522 обладает повышенным комплексом технологических, механических свойств, а также стабильностью аустенитной структуры и может быть использована для изготовления высоконагруженных деталей машин и аппаратов криогенной техники.

Недостатки этой стали заключаются в следующем.

Сталь неэкономична, так как имеет высокие содержания дорогостоящих элементов никеля (до 18%) и молибдена (до 2,5%). Так содержание никеля выше, чем в классической аустенитной нержавеющей стали 18-10. В настоящее время для стабилизации аустенитной структуры применяются марганец и азот. Ряд составов стали в заявленных пределах содержания элементов не могут быть реализуемы. Например, в данной стали при содержании марганца более 5% допускается содержание азота 0,4-0,5%. Фактически при содержаниях меди выше 1,0% и марганца менее 10% содержание азота должно быть меньше заявленного, так как при затвердевании слитков при содержаниях азота 0,4-0,5% будут образовываться пузыри.

Прототипом первого и второго объектов предложенного изобретения является коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ ее получения и обработки (RU 2392348 C2, опубл. 20.06.2010).

Сталь имеет следующий состав: углерод - 0,02-0,06, кремний - 0,10-0,60, марганец - 9,5-12,5, хром - 19,0-21,0, никель - 4,5-7,5, молибден - 1,2-2,0, ванадий - 0,08-0,22, кальций - 0,005-0,010, натрий - 0,005-0,010, ниобий - 0,05-0,15, магний - 0,0005-0,001, азот - 0,40-0,60, алюминий - 0,005-0,01, железо и примеси - остальное, при этом в качестве примесей она содержит серу 0,003-0,012 мас. %, фосфор 0,004-0,025 мас. %, свинец 0,0002-0,005 мас. %, висмут 0,0002-0,005 мас. %, олово 0,0002-0,005 мас. %, мышьяк 0,0002-0,005 мас. % и медь 0,05-0,2 мас. %.

Известную сталь выплавляют в печах по стандартной технологии. Для придания стали повышенного уровня прочности, более стабильных характеристик механических свойств, пониженной склонности к межкристаллитной коррозии, повышенной износостойчивости в ледовых условиях, улучшенной свариваемости, низкой магнитной проницаемости и повышенной горячей технологической пластичности сталь подвергают термомодеформационной обработке по специальному режиму.

Способ термомодеформационной обработки коррозионно-стойкой высокопрочной немагнитной стали, включающий нагрев слитка, деформацию слитка в пластину в температурном диапазоне 1240-1000°C с суммарной степенью деформации 40-94%, охлаждение пластины на воздухе для контроля качества поверхности и ее зачистки, деформирование полученной пластины в диапазоне температур 1240-1000°C с фиксацией суммарной степени деформации 45-65% по 10-14% за проход в лист, толщина которого

в 2,5-3,5 раза меньше толщины пластины, подстуживают полученный лист на воздухе до 1000-950°C, контролируют температуру по его поверхности и окончательно деформируют за 2-3 прохода по 8-12% за проход с последующим ускоренным охлаждением со скоростью 10-50°C/с до температуры 100-150°C по поверхности листа и дальнейшим охлаждением на воздухе.

Недостатки этой стали и способа ее получения заключаются в следующем.

Данная сталь кристаллизуется с образованием γ - и δ -фаз. При значительном числе комбинаций основных элементов Cr, Ni, Mn, V, Nb, Mo химического состава, определяемого данным изобретением, не могут быть получены по стандартной технологии заявленные содержания азота, так как предлагаемое 0,40-0,60% содержание азота в стали при данных комбинациях химического состава превышает его стандартную растворимость в металле при температурах выплавки, а количество азота, которое возможно ввести в жидкий металл при температуре выплавки, превышает растворимость его в выделяющихся при затвердевании γ - и δ -фазах, поэтому избыточный азот будет выделяться в газовую фазу и образовывать пузыри и пористость в слитке. Кроме того, одновременное получение в стали V, Nb, Al, Ca, Mg, Na в заявленных соотношениях технически сложно и при промышленном производстве нереализуемо, неизбежны непопадания в анализ по этим элементам и выпадения свойств готового металла, если они действительно зависят от содержаний этих элементов и их соотношения.

Недостатками технологии термомодеформационной обработки по патенту RU 2392348 C2, опубл. 20.06.2010 являются излишняя детализация операций, затрудняющая реализацию и контроль технологии, кроме того, при рекомендуемом режиме нагрева перед деформацией при некоторых соотношениях элементов структура стали при нагреве $\geq 1200^\circ\text{C}$ состоит из нескольких фаз, включая δ -феррит. Например, при наибольших по патенту содержаниях Cr, Mn, Nb и наименьших C и Ni, при содержании азота 0,40-0,5% и при 1200-1320°C сталь имеет структуру $\alpha + \gamma + (\text{Nb}, \text{Cr})\text{N}$. Следовательно, при заявленной температуре нагрева по патенту 1240°C невозможно перед прокаткой получить однородную γ -структуру и аустенитную готовую сталь.

В предлагаемом изобретении достигается технический результат, заключающийся в получении конструкционной криогенной аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой, в том числе в биоактивных средах, свариваемой стали и способа ее получения и обработки, пригодной для различных отраслей промышленности, в том числе для изготовления криогенных высокопрочных сварных конструкций, используемых при транспортировке сжиженных газов, при следующих ее характеристиках:

- прочности при комнатной температуре, $\sigma_b \geq 800$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 600$ МПа;
- вязкости в области криогенных температур, $KCU^{(-163)^\circ\text{C}} \geq 34$ Дж/см²;
- хорошей свариваемости;
- экономичности, так как имеет небольшое содержание никеля;
- стабильной аустенитной структуре в высокотемпературной области, исключающей образование δ -феррита;
- коррозионной устойчивости в кислой среде и морской воде;
- высокой антиадгезивной устойчивости по отношению к коррозионно-активным микроорганизмам (сульфатовосстанавливающим бактериям);
- технологичности в связи с тем, что при сравнительно небольшом содержании марганца требуемое содержание азота может быть получено при выплавке при нормальном давлении в существующих агрегатах.

Указанный технический результат в первом объекте изобретения достигается следующим образом.

Конструкционная криогенная аустенитная высокопрочная коррозионно-стойкая, в том числе в биоактивных средах, свариваемая сталь, содержащая углерод, хром, никель, марганец, молибден, кремний, азот, алюминий, железо, и примеси, в качестве которых она содержит серу, фосфор, олово, свинец, висмут и мышьяк, отличающаяся тем, что

5 она дополнительно содержит медь при следующем соотношении компонентов, мас. %:

C - 0,05-0,07,
 Cr - 18,0-20,0,
 Ni - 5,0-7,0,
 Mn - 9,0-11,0,
 10 Mo - 1,4-1,8,
 Si - 0,25-0,35,
 Cu - 2,0-2,2,
 N - 0,28-0,32,
 Al - 0,015-0,035,
 15 S ≤ 0,0025,
 P ≤ 0,010,
 Sn ≤ 0,005,
 Pb ≤ 0,005,
 Bi ≤ 0,005,
 20 As ≤ 0,005,
 Fe - остальное.

При этом содержание азота и меди связано соотношением $N \times Cu = 0,610-0,650$.

Указанный технический результат во втором объекте изобретения достигается следующим образом.

25 Способ термдеформационной обработки конструкционной криогенной аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой, в том числе в биоактивных средах, стали включает нагрев слитка, деформацию слитка в заготовку с суммарной степенью деформации 40-90% в температурном диапазоне 1250-1100°C, охлаждение заготовки на воздухе и зачистку, прокатку полученной заготовки при температурах 1200-1080°C

30 с суммарной степенью обжатия 45-70% и окончательную прокатку за 2-3 прохода с суммарной степенью обжатия 30-80% при температурах 1150-1080°C с получением проката, который затем подвергают охлаждению со скоростью 20-100°C/с.

Преимуществами предложенной в изобретении стали и способа ее обработки является то, что при заявленном содержании основных элементов C, Cr, Ni, Mn, Mo, Cu и соотношении содержаний меди и азота из условия $N \times Cu = 0,610-0,650$ равновесная

35 структура стали ниже температуры солидуса и до 1080°C состоит из γ -фазы, что гарантированно обеспечивает получение в реальных технологических условиях чисто аустенитной структуры и требуемого комплекса свойств.

Предлагаемая сталь отличается также высокой экономичностью, так как имеет

40 небольшое содержание никеля, и высокой технологичностью, так как требуемое содержание азота может быть получено при выплавке при нормальном давлении в существующих агрегатах.

Содержание углерода в пределах 0,05-0,07% способствует получению в стали аустенитной структуры обеспечивает совместно с азотом необходимое упрочнение

45 стали в процессе термической и термдеформационной обработки и достаточную коррозионную стойкость и свариваемость. При большем содержании углерода в стали уменьшается коррозионная стойкость, повышается склонность к МКК, увеличивается склонность к хрупкому разрушению и ухудшается свариваемость.

Хром, никель, марганец и молибден в заданных пределах при содержании меди 2,0-2,2 мас.% и азота 0,28-0,32 мас.% при всех возможных комбинациях содержаний этих элементов в области составов, определяемой изобретением, обеспечивают в готовой стали стабильную чисто аустенитную структуру, требуемые механические свойства, коррозионную стойкость в кислой среде и морской воде, высокую антиадгезивную устойчивость по отношению к коррозионно-активным микроорганизмам (сульфат восстанавливающим бактериям) и пригодность для изготовления хладостойких высокопрочных сварных конструкций, используемых при транспортировке сжиженных газов и нефтепродуктов.

При содержании легирующих элементов (Cr, Ni, Mn, Mo) ниже заявляемого предела невозможно добиться чисто аустенитной структуры и заданных свойств, а также требуемых по изобретению содержаний азота. При больших содержаниях этих элементов хотя и получается аустенитная структура, но образующийся γ -твердый раствор обладает повышенным уровнем прочности при горячей пластической деформации. Повышенное содержание Cr и Mo затрудняет растворение избыточных фаз. Повышенное содержание марганца затрудняет процесс выплавки стали, при повышенном содержании никеля сталь неэкономична.

При заявленном содержании Cr, Ni, Mn, Mo обеспечивают высокую растворимость азота в жидкой фазе и в аустените, в результате чего при всех возможных комбинациях содержаний элементов в области составов, определяемой изобретением, и содержании азота 0,28-0,32 мас.% сталь кристаллизуется без образования пузырей и пор в слитке или непрерывно-литой заготовке. При меньшем содержании азота не достигаются требуемые механические свойства, при большем содержании азота возможно образование пузырей и пор в слитке.

Медь придает стали данного состава повышенную стойкость в биоактивных средах. При содержании меди 2,0-2,2 мас.% и соотношении содержаний меди и азота $N \times Cu = 0,610-0,650$ равновесная структура стали ниже температуры солидуса и до 1080°C состоит из γ -фазы, что гарантированно обеспечивает получение в промышленных условиях чисто аустенитной структуры и требуемого комплекса свойств. При меньшем содержании меди в структуре стали ниже температуры солидуса появляется δ -фаза и уменьшаются коррозионная устойчивость в биоактивных средах. Большое содержание меди нежелательно, так как возможна неоднородность расплава и соответственно готовой стали по химсоставу и свойствам.

Алюминий в указанных пределах 0,015-0,035 мас.% обеспечивает необходимую степень раскисления стали и содержание кислорода. При меньшем содержании алюминия не обеспечивается требуемая степень раскисления стали и возможно образование оксидов хрома, большее содержание алюминия приводит к образованию высокотемпературных нитридов алюминия и затрудняет получение чисто аустенитной структуры.

Кремний в указанных пределах способствует эффективному раскислению стали и удалению неметаллических включений, а также обеспечивает допустимую величину эквивалентной концентрации хрома Cr_3 . При большем содержании кремния увеличивается Cr_3 и в структуре стали возможно появление феррита. При меньшем содержании кремния затрудняется процесс раскисления стали.

Присутствие примесей усложняет получение заданной структуры и свойств и уменьшает эффект введения азота в сталь. Поэтому, как правило, стали, легированные азотом, выплавляются по технологии чистой стали. Требуемый по изобретению предел содержаний вредных примесей $P \leq 0,010$, $S \leq 0,0025$, $Sn \leq 0,005$, $Pb \leq 0,005$, $As \leq 0,005$, $Bi \leq 0,005$

в стали обеспечивает наибольший при заданном составе уровень свойств. При большем содержании примесей проявляется их отрицательное влияние на структуру и свойства стали и процессы структурообразования. Существенно меньшее содержание примесей в настоящее время технологически трудно реализуемо.

5 При способе термомеханической обработки по изобретению сталь обладает чисто аустенитной структурой и требуемым комплексом механических и физических характеристик. При несоблюдении температур нагрева перед деформацией, начала и окончания операций термомеханической обработки, степени обжатия и скорости охлаждения по операциям получение чисто аустенитной стали и достижение заявленных
10 по изобретению ее характеристик невозможно.

Пример реализации технологии выплавки и обработки стали

В опытным порядке сталь заявленного состава была выплавлена в вакуумной индукционной печи вместимостью 50 кг по жидкому металлу с использованием описанных выше особенностей технологии выплавки азотсодержащих коррозионно-
15 стойких сталей. Использовали чистые шихтовые материалы: железо Армко, электролитический никель, металлические хром и марганец, азотированный феррохром.

Полученный слиток после зачистки нагревали до температуры 1250°C и ковали в температурном интервале 1250-1100°C со степенью деформации 75%, затем поковки охлаждали на воздухе и зачищали.

20 Далее поковки прокатывали с суммарной степенью деформации 70% (до толщины 10,5 мм) в диапазоне температур 1200-1080°C за 9 проходов (частные обжатия 20-30%) с промежуточными подогревами. После прокатки полученные заготовки охлаждали на воздухе.

Заключительную прокатку проводили по схеме высокотемпературной
25 термомеханической обработки. Металл нагревали до 1150°C и деформировали за 3 прохода с суммарной степенью деформации 70% (до толщины 3,2 мм, частные обжатия 25-30%) в диапазоне 1150-1080°C с промежуточными подогревами. Окончательное охлаждение проката проводили со скоростью 100°C/с водой. Далее прокат зачищали и разрезали на требуемые размеры. Механические свойства полученного металла
30 представлены в таблице.

Таблица. Механические свойства стали (пластины толщиной 3 мм)

Сталь	Тисп, °C	HV, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCU, Дж/см ²
06X19H6Г10АД2М	+20	270	910	650	50	236
	-163	-	1350	920	42	125

40 Коррозионная стойкость разработанного сплава в кислой среде (0,5М H₂SO₄, pH 0,44) и морской воде (3% NaCl) по разным показателям (МКК, общая, питтинговая и щелевая коррозия) не ниже или выше, чем у коррозионно-стойких нержавеющей сталей типа (05-12)X18H(8-10) и 06X18АН(8-10).

Полученная сталь в микробиологических средах, обогащенных сероводородом и
45 благоприятных для размножения сульфатвосстанавливающих бактерий, имеет антиадгезивную способность на уровне сталей 05X14H7Д2АМБТ и 05X14H9Д2АМБТ и значительно выше, чем у стали 07X14H5Д2МБТ без азота. Количество адгезированных микроорганизмов (клеток/см²) на образцах полученной стали в сравнимых условиях

испытаний в 20 раз меньше, чем для стали 07X14H5Д2МБТ.

Формула изобретения

1. Конструкционная криогенная аустенитная высокопрочная коррозионно-стойкая, в том числе в биоактивных средах, свариваемая сталь, содержащая углерод, хром, никель, марганец, молибден, кремний, азот, алюминий, железо и примеси, в качестве которых она содержит серу, фосфор, олово, свинец, висмут и мышьяк, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит медь при следующем соотношении компонентов, мас. %:

C - 0,05-0,07

Cr - 18,0-20,0

Ni - 5,0-7,0

Mn - 9,0-11,0

Mo - 1,4-1,8

Si - 0,25-0,35

Cu - 2,0-2,2

N - 0,28-0,32

Al - 0,015-0,035

S ≤ 0,0025

P ≤ 0,010

Sn ≤ 0,005

Pb ≤ 0,005

Bi ≤ 0,005

As ≤ 0,005

Fe - остальное,

при этом содержание азота и меди связано соотношением $N \times Cu = 0,610-0,650$.

2. Способ термдеформационной обработки конструкционной криогенной аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой, в том числе в биоактивных средах, свариваемой стали по п. 1, включающий нагрев слитка, деформацию слитка в заготовку с суммарной степенью деформации 40-90% в температурном диапазоне 1250-1100°C, охлаждение заготовки на воздухе и зачистку, прокатку полученной заготовки при температурах 1200-1080°C с суммарной степенью обжатия 45-70% и окончательную прокатку за 2-3 прохода с суммарной степенью обжатия 30-80% при температурах 1150-1080°C с получением проката, который затем подвергают охлаждению со скоростью 20-100°C/с.