



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22C 38/58 (2023.08); C22C 38/46 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023104878, 03.03.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.03.2023

Дата регистрации:  
02.11.2023

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 03.03.2023

(45) Опубликовано: 02.11.2023 Бюл. № 31

Адрес для переписки:  
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Блинов Виктор Михайлович (RU),  
Лукин Евгений Игоревич (RU),  
Блинов Евгений Викторович (RU),  
Баннх Игорь Олегович (RU),  
Черненко Дмитрий Владимирович (RU),  
Анцыферова Марина Валентиновна (RU),  
Самойлова Маргарита Анатольевна (RU),  
Лукина Ираида Николаевна (RU),  
Ашмарин Артём Александрович (RU),  
Севальнёв Герман Сергеевич (RU),  
Шокодько Александр Владимирович (RU),  
Мамыкин Никита Игоревич (RU),  
Неруцкая Ангелина Васильевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: JP 2003-089851 A, 28.03.2003. RU  
2270268 C1, 20.02.2006. RU 2693990 C1,  
08.07.2019. RU 2494166 C2, 27.09.2013. EP  
2562285 B1, 03.05.2017. US 3689325 A, 05.09.1972.

(54) Высокопрочная коррозионностойкая азотосодержащая мартенситно-аустенитно-ферритная сталь

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии стали, а именно к легированным коррозионностойким высокопрочным мартенситно-аустенитно-ферритным сталям, используемым для изготовления высоконагруженных деталей в машиностроении. Сталь содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: углерод 0,02-0,05, азот 0,11-0,20, хром 17,5-20,0, марганец 1,0-2,0, никель 2,0-3,0, ванадий 0,07-0,13, кремний 0,2-0,4, церий 0,005-0,03, лантан 0,005-0,03, барий

0,005-0,02, железо и примеси остальное. Содержание компонентов в стали удовлетворяет следующим условиям:  $Ni_{eqv} = \%Ni + 0,1\%Mn - 0,01\%Mn^2 + 30\%C + 18\%N = 4,67 \div 8,36$  и  $Cr_{eqv} = \%Cr + 0,48\%Si + 2,3\%V = 17,76 \div 20,49$ . Обеспечивается повышение пластичности, ударной вязкости при сохранении высокой прочности, что обеспечивает повышение эксплуатационной надежности и увеличение срока службы конструкций из этой стали при их эксплуатации. 3 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22C 38/58 (2023.08); C22C 38/46 (2023.08)*

(21)(22) Application: **2023104878, 03.03.2023**

(24) Effective date for property rights:  
**03.03.2023**

Registration date:  
**02.11.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **03.03.2023**

(45) Date of publication: **02.11.2023 Bull. № 31**

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Blinov Viktor Mikhajlovich (RU),  
Lukin Evgenij Igorevich (RU),  
Blinov Evgenij Viktorovich (RU),  
Bannykh Igor Olegovich (RU),  
Chernenok Dmitrij Vladimirovich (RU),  
Antsyferova Marina Valentinovna (RU),  
Samojlova Margarita Anatolevna (RU),  
Lukina Iraida Nikolaevna (RU),  
Ashmarin Artem Aleksandrovich (RU),  
Sevalnev German Sergeevich (RU),  
Shokodko Aleksandr Vladimirovich (RU),  
Mamykin Nikita Igorevich (RU),  
Nerutskaya Angelina Vasilevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **HIGH STRENGTH CORROSION RESISTANT NITROGEN CONTAINING MARTENSITIC-AUSTENITIC-FERRITIC STEEL**

(57) Abstract:

FIELD: steel metallurgy.

SUBSTANCE: alloyed corrosion-resistant high-strength martensitic-austenitic-ferritic steels used for the manufacture of highly loaded parts in mechanical engineering. Steel contains components in the following ratio, wt.%: carbon 0.02-0.05, nitrogen 0.11-0.20, chromium 17.5-20.0, manganese 1.0-2.0, nickel 2, 0-3.0, vanadium 0.07-0.13, silicon 0.2-0.4, cerium 0.005-0.03, lanthanum 0.005-0.03, barium 0.005-0.02, iron and other impurities. The content of components in steel

satisfies the following conditions:  $Ni_{eqV} = \%Ni + 0.1\%Mn - 0.01\%Mn^2 + 30\%C + 18\%N = 4.67 \div 8.36$  and  $Cr_{eqV} = \%Cr + 0.48\%Si + 2.3\%V = 17.76 \div 20.49$ .

EFFECT: increase in ductility and impact strength is ensured while maintaining high strength, which ensures increased operational reliability and an increase in the service life of structures made from this steel during their operation.

4 cl, 2 tbl

Изобретение относится к области металлургии стали, в частности к высокопрочным коррозионностойким сталям мартенситно-аустенитно-ферритного класса, упрочняемым азотом, обладающими наряду с высокой прочностью повышенными значениями пластичности, ударной вязкости, в том числе при пониженных (до - 70°C) температурах.

5 Сталь предназначена для изготовления высоконагруженных деталей машин - лопаток, дисков, валов, компрессоров нефте- и газодобывающего оборудования, работающих при пониженных (до - 70°C) температурах.

Известна высокопрочная коррозионностойкая с низким содержанием никеля мартенситно-ферритная сталь 14X17H2 (ЭИ 268, ГОСТ 5632 - 72), следующего химического состава, мас. %:

	углерод	0,11-0,17
	хром	16,0-18,0
	никель	1,5-2,5
	марганец	≤0,8
15	кремний	≤0,8
	железо и примеси	остальное

Основными недостатками этой стали являются низкая пластичность ( $\delta = 10\%$ ) и склонность к отпускной хрупкости. Эта сталь после закалки и отпуска при 550°C имеет низкую ударную вязкость ( $KCU = 0,1 - 0,3 \text{ МДж/м}^2$ ) [Liu Ning, Deng Zhonggand, Huang Menggen. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of martensitic-ferritic stainless steel containing 17% Cr and 2% Ni. Materials Science and Technology. November. V.7. p.1057. 1991]. Такими же недостатками обладает сталь AISI 431, аналогичная стали 14X17H2 по химическому составу и назначению. Сталь AISI 431, содержащая 0,17% С, 16% Cr, 1% Mn и 2% Ni, после закалки и отпуска при 670°C + 600°C имеет низкую пластичность ( $\delta = 6,8 - 13,5\%$ ) [A. Rajasekhar, G. Madhusudhan Reddy, T. Mohandas, V.S.R. Murti. Materials and Design. 2009. V.30. p.1612 - 1624]. Низкая пластичность этой стали с повышенным содержанием (0,17%) углерода связана с наличием в ее структуре после указанной термической обработки крупных частиц карбида типа  $Cr_{23}C_6$ , которые отрицательно влияют на пластичность, ударную вязкость, коррозионную стойкость и свариваемость коррозионностойких сталей.

Наиболее близкой к заявленному по химическому составу является сталь (патент № JP 2003089851, Япония), содержащая, мас. %:

35	углерод	0,04-0,15
	азот	≤0,1
	хром	10,0-20,0
	марганец	≤2
	никель	0,5-4,0
	ванадий	0-0,3
	кремний	≤2
40	медь	≤2
	молибден	0-2,0
	ниобий	0-0,5
	алюминий	0-0,05
	титан	0-0,5
	кальций	0-0,1
45	иттрий	0-0,2
	бор	0-0,015

Эта сталь имеет мартенситно-ферритную, не содержащую аустенита, структуру. Существенным недостатком этой стали является повышенное содержание углерода

(0,04-0,15%) и пониженное содержание азота ( $\leq 0,1\%$ ), при которых в процессе термической обработки будут образовываться карбиды типа  $Cr_{23}C_6$ , снижающие пластичность, ударную вязкость стали и коррозионную стойкость. Другим существенным недостатком данной стали является ее низкая структурная стабильность, не обеспечивающая стабильности механических и коррозионных свойств (большой разброс значений), обусловленных слишком широкими пределами легирования, что делает невозможным ее применение для производства высоконагруженных деталей и конструкций. Также недостатком данной стали является наличие в ее составе дорогостоящих легирующих элементов, таких как Mo, Y, Cu, Ti, N, приводящих к удорожанию конечного полуфабриката или изделия.

Техническим результатом предполагаемого изобретения является создание экономнолегированной, не содержащей дорогостоящих легирующих элементов (Mo, Y, Cu, Ti, Nb), стали со стабильной мартенситно-аустенитно-ферритной мелкозернистой структурой без карбидов типа  $Cr_{23}C_6$ , обеспечивающей повышение пластичности, ударной вязкости и коррозионной стойкости при сохранении высокой прочности.

Технический результат достигается за счет дополнительного введения в высокопрочную коррозионностойкую азотосодержащую мартенситно-аустенитно-ферритную сталь, содержащую углерод, азот, хром, никель, марганец, кремний, ванадий, железо и неизбежные примеси церия, лантана и бария при следующем соотношении компонентов, мас. %:

углерод	0,02-0,05
азот	0,11-0,20
хром	17,5-20,0
марганец	1,0-2,0
никель	2,0-3,0
ванадий	0,07-0,13
кремний	0,2-0,4
церий	0,005-0,03
лантан	0,005-0,03
барий	0,005-0,02
железо и примеси	остальное

При этом отношение содержания азота к углероду высокопрочной коррозионностойкой азотосодержащей мартенситно-аустенитно-ферритной стали составляет 0,18-0,25, а соотношение аустенито- и ферритообразующих элементов, определяющих фазовый состав в стали, должно определяться следующими равенствами:

$$Ni_{\text{equiv}} = \%Ni + 0,1\%Mn - 0,01\%Mn^2 + 30\%C + 18\%N \quad (1)$$

$$Ni_{\text{equiv}} = 4,67 \div 8,36$$

$$Cr_{\text{equiv}} = \%Cr + 0,48\%Si + 2,3\%V \quad (2)$$

$$Cr_{\text{equiv}} = 17,76 \div 20,49,$$

при этом высокопрочная коррозионностойкая азотосодержащая мартенситно-ферритно - аустенитная сталь после закалки от температуры 800-850°C обладает стабильной мартенситно - аустенитно - ферритной мелкозернистой (с размером зерна феррита 4 мкм) структурой с заданным содержанием мартенсита 74%, феррита 18% и аустенита 8%, не содержащей карбидов типа  $Cr_{23}C_6$ .

Элементы ванадий, углерод и азот образуют в стали дисперсные частицы нитридов (карбонитридов) ванадия типа V(C, N), при отношении содержания азота к углероду 0,18-0,25, которые сдерживают рост зерна в стали при нагреве под закалку, т.е.

способствуют формированию мелкозернистой структуры стали, необходимой для получения высокой прочности.

Уравнения (1-2) регулируют количество мартенсита, феррита и аустенита в стали за счет учета феррито- и аустенитообразующей способности входящих в состав стали элементов (с использованием коэффициентов из уравнений для оценки эквивалентов феррито- и аустенитообразования). Соотношение компонентов в рамках уравнения 1 и 2 позволяет получать оптимальную структуру с заданным количеством мартенсита (74%), феррита (18%) и аустенита (8%).

Граничные условия по концентрациям отдельных элементов, входящих в состав стали, обусловлены следующими факторами. У стали с содержанием хрома менее 17,5% и никеля менее 2% (пл.5, табл.1, 2) не достигается достаточной для практического использования пластичности ( $\delta > 10\%$ ), вследствие формирования структуры, содержащей малое количество аустенита (<3%).

При концентрации хрома более 20%, никеля более 3% и азота более 0,20% (пл. 6, табл.1, 2) невозможно получить качественные без пор крупные слитки из-за низкой растворимости азота в жидкой стали при таком содержании хрома и никеля. Содержание азота менее 0,11% (пл.5, табл.1, 2) не обеспечивает достаточной прочности, а более 0,20% (плавка 6, табл.1,2) - пластичности стали. Введение в заявленную сталь более 0,05% углерода (плавка 6, табл.1, 2) приводит к понижению пластичности в результате преимущественного выделения по границам зерен крупных частиц карбида хрома типа  $Cr_{23}C_6$ .

Для получения стали с содержанием углерода менее 0,02% необходима специальная технология выплавки. Добавки ванадия в количестве 0,07-0,13% обеспечивают получение мелкозернистой структуры. Добавки ванадия в меньшем количестве, чем 0,07% неэффективны, а при их концентрации свыше 0,13% возможны низкие значения характеристик пластичности стали из-за высокого содержания карбонитридов ванадия.

Дополнительное легирование барием в количестве 0,005-0,02% позволяет изменить форму сульфидов на глобулярную и тем самым улучшает деформируемость слитков и повышает пластичность. При введении бария в количестве менее 0,005% значительного изменения формы сульфидов не наблюдается. Введение бария в количестве более 0,02% приводит к укрупнению сульфидов и снижению ударной вязкости.

Наличие церия и лантана в количестве 0,005-0,030%, являющихся активными раскислителями, приводит к уменьшению количества неметаллических включений в металле, делая их округлыми, а также способствует измельчению структурных составляющих, что также повышает пластичность и ударную вязкость. При введении церия и лантана в количестве менее 0,005% значительного снижения количества неметаллических включений не наблюдается. При введении церия и лантана в количестве более 0,03% приводит к укрупнению неметаллических включений, которые, являясь концентраторами напряжений, приводят к снижению пластичности и ударной вязкости стали.

Химический состав и механические свойства исследованных плавок предложенной и известной сталей приведены в табл.1 и 2.

Сталь выплавляли в открытой индукционной печи. Термическую обработку проводили по режимам, состоящим из закалки от 800 - 850°C с охлаждением в воде.

Предлагаемая сталь (пл. 2, 3, 4) после закалки от 800 и 850°C превосходит по уровню пластичности и ударной вязкости сталь-прототип (14X17H2). В табл.2 приведены механические свойства стали-прототипа 14X17H2 и предлагаемой стали. После закалки от 800-850°C и охлаждения в воде, заявляемая сталь имеет повышенные значения

пластичности ( $\delta = 16-18\%$ ,  $\psi = 43-46\%$ ) и ударной вязкости ( $KCU^{+20^\circ C} = 1,28-1,67 \text{ МДж/м}^2$ ,  $KCU^{-70^\circ C} = 0,67-0,75 \text{ МДж/м}^2$ ) при примерно одинаковых как у стали 14X17H2 предела прочности ( $\sigma_B = 1065-1068 \text{ МПа}$ ) и предела текучести ( $\sigma_{0,2} = 851-872 \text{ МПа}$ ). Такое сочетание

5 механических свойств у предлагаемой стали достигается в результате формирования мелкозернистой структуры с размером зерна 4 мкм, с заданным содержанием мартенсита 74%, феррита 18% и аустенита 8%, без карбидов  $Cr_{23}C_6$ , снижающих пластичность и коррозионную стойкость.

Предлагаемая сталь, таким образом, может быть использована для изготовления

10 высоконагруженных деталей машин - лопаток, дисков, валов, компрессоров нефте- и газодобывающего оборудования, работающих при пониженных (до  $-70^\circ C$ ) температурах.

Таблица 1

Сталь	№ плавки	Содержание компонентов, масс.%												
		C	N	Cr	Ni	Mn	V	Si	Ce	La	Ba	S	P	Fe
Известная 14X17H2	1	0,11	-	16,0	1,5	≤	-	≤	-	-	-	≤	≤	Ост.
		-	-	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	0,025	0,030	
Предлагаемая	2	0,02	0,11	17,5	2,0	1,00	0,7	0,2	0,005	0,005	0,002	0,028	0,015	Ост.
	3	0,04	0,15	18,9	2,4	1,6	0,09	0,3	0,01	0,019	0,008	0,025	0,021	Ост.
	4	0,05	0,20	20,0	3,0	2,0	0,13	0,4	0,03	0,03	0,02	0,028	0,016	Ост.
X <sup>1</sup>	5	0,015	0,07	17,1	1,6	0,6	0,04	0,1	0,002	0,002	0,001	0,027	0,020	Ост.
	6	0,070	0,22	20,5	3,5	2,4	0,16	0,5	0,042	0,041	0,023	0,022	0,025	Ост.

Таблица 2

Сталь	№ плавки	Обработка	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$KCU^{+20^\circ C}$ МДж/м <sup>2</sup>	$KCU^{-70^\circ C}$ МДж/м <sup>2</sup>
Известная 14X17H2	1	Закалка 975-1040 °C масло + отпуск 275- 350 °C, воздух	1080	835	10	30	0,49	0,35
Предлагаемая	2	Закалка 800 - 850 °C, вода	1065	851	18	46	1,58	0,75
	3		1068	860	16	44	1,67	0,69
	4		1068	872	16	43	1,28	0,67
X <sup>1</sup>	5		808	690	9	29	1,0	0,37
	6		1060	930	10	22	0,45	0,27

X<sup>1</sup> - Стали пл. 5 и 6, химический состав которых выходит за пределы состава предлагаемой стали пл. 2, 3, 4.

## (57) Формула изобретения

1. Высокопрочная коррозионностойкая азотосодержащая мартенситно-аустенитно-ферритная сталь, содержащая углерод, азот, хром, никель, марганец, кремний, ванадий, железо и неизбежные примеси, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит церий, лантан и барий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

	углерод	0,02-0,05
	азот	0,11-0,20
	хром	17,5-20,0
10	марганец	1,0-2,0
	никель	2,0-3,0
	ванадий	0,07-0,13
	кремний	0,2-0,4
	церий	0,005-0,03
	лантан	0,005-0,03
15	барий	0,005-0,02
	железо и примеси	остальное

2. Сталь по п. 1, отличающаяся тем, что отношение содержания азота к углероду составляет 0,18-0,25.

3. Сталь по п. 1, отличающаяся тем, что соотношение аустенито- и ферритообразующих элементов, определяющих фазовый состав в стали, определяется следующими равенствами:

$$Ni_{\text{equiv}} = \%Ni + 0,1\%Mn - 0,01\%Mn^2 + 30\%C + 18\%N \quad (1)$$

$$Ni_{\text{equiv}} = 4,67 \div 8,36$$

$$Cr_{\text{equiv}} = \%Cr + 0,48\%Si + 2,3\%V \quad (2)$$

$$Cr_{\text{equiv}} = 17,76 \div 20,49.$$

4. Сталь по п. 1, отличающаяся тем, что после закалки от температуры 800-850°C она обладает стабильной мартенситно-ферритно-аустенитной мелкозернистой структурой с содержанием мартенсита 74%, феррита 18% и аустенита 8% без карбидов типа Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, при этом размер зерна феррита составляет 4 мкм.

35

40

45