



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 184 792** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) МПК<sup>7</sup> **C 22 C 38/32**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000117173/02, 27.06.2000

(24) Дата начала действия патента: 27.06.2000

(46) Дата публикации: 10.07.2002

(56) Ссылки: RU 2137859 C1, 20.09.1999. SU 1622418 A1, 23.01.1991. SU 1680796 A1, 30.09.1991. SU 1592383 A1, 15.09.1990. SU 1054442 A, 15.11.1983. SU 821527 A, 17.04.1981. SU 106372, 21.01.1957. GB 2187202 A, 03.09.1987. US 4537644, 27.08.1985. US 5284529 A, 08.02.1994.

(98) Адрес для переписки:  
455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38,  
МГТУ, патентный отдел

(71) Заявитель:

Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова

(72) Изобретатель: Колокольцев В.М.,  
Вдовин К.Н., Тахаутдинов Р.С., Бодяев  
Ю.А., Терентьев В.Л., Носов А.Д., Женин  
Е.В., Кандаков А.И., Долгополова Л.Б.

(73) Патентообладатель:

Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова

(54) СТАЛЬ

(57)

Изобретение относится к металлургии, в частности к составу литейной теплоустойчивой стали, используемой, например, для изготовления роликов машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Предложенная сталь содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %: углерод 0,15-0,35; кремний 0,17-0,40; марганец 0,25-0,60; хром 1,20-2,00; молибден 0,25-0,45; ванадий 0,90-1,40; титан 0,09-0,18; бор 0,002-0,008; кальций

0,006-0,012; азот 0,01-0,04; железо -  
остальное. При этом должны соблюдаться  
следующие соотношения:

$(\%V+\%Ti)/\%C=4,5-6,6;$

$(\%V+\%Ti)/\%N=39,5-99,0;$

$(\%V+\%Ti)/(\%C+\%N)=4,05-6,2.$

Техническим результатом изобретения является получение стали, обладающей одновременно теплоустойкостью и износостойкостью, что позволяет использовать ее для изготовления роликов МНЛЗ. 2 табл.

RU 2 184 792 C 2

RU 2 184 792 C 2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 184 792** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 22 C 38/32**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000117173/02, 27.06.2000

(24) Effective date for property rights: 27.06.2000

(46) Date of publication: 10.07.2002

(98) Mail address:  
455000, g. Magnitogorsk, pr. Lenina, 38,  
MGU, patentnyj otdel

(71) Applicant:  
Magnitogorskij gosudarstvennyj tekhnicheskij  
universitet im. G.I. Nosova

(72) Inventor: Kolokol'tsev V.M.,  
Vdovin K.N., Takhautdinov R.S., Bodjaev  
Ju.A., Terent'ev V.L., Nosov A.D., Zhenin  
E.V., Kandakov A.I., Dolgopolova L.B.

(73) Proprietor:  
Magnitogorskij gosudarstvennyj tekhnicheskij  
universitet im. G.I. Nosova

(54) STEEL

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy. SUBSTANCE: invention relates to a composition of foundry heat-resisting steel used, for example, for making rollers of blank continuous foundry machines. Proposed steel comprises components taken in the following ratio, wt.-%: carbon, 0.15-0.35; silicon, 0.17-0.40; manganese, 0.25-0.60; chromium, 1.20-2.00; molybdenum, 0.25-0.45; vanadium, 0.90-1.40; titanium, 0.09-0.18; boron,

0.002-0.008; calcium, 0.006-0.012; nitrogen, 0.01-0.04; iron, the balance. The following ratios must be maintained:  $(\% V + \% Ti) / \% C = 4.5-6.6$ ;  $(\% V + \% Ti) / \% N = 39.5-99.0$ ;  $(\% V + \% Ti) / (\% C + \% N) = 4.05-6.2$ . Proposed steel shows simultaneous properties of heat-resistance and wear-resistance that ensures to use this steel for making rollers for blank continuous foundry machines. EFFECT: improved properties of steel. 2 tbl

RU 2 184 792 C2

RU 2 184 792 C2

Изобретение относится к металлургии, а именно к литейным теплоустойчивым сталям, используемым для изготовления отливок, работающих в условиях высоких температур и абразивного изнашивания, например для получения роликов машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Известна сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, ванадий, алюминий, титан, бор, кальций, P3M и железо при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- Углерод - 0,26-0,34
- Кремний - 0,15-0,35
- Марганец - 0,30-0,60
- Хром - 2,00-2,50
- Никель - 1,20-1,50
- Молибден - 0,40-0,60
- Ванадий - 0,25-0,40
- Алюминий - 0,01-0,05
- Титан - 0,01-0,10
- Бор - 0,0001-0,002
- Кальций - 0,005-0,050
- P3M - 0,005-0,080
- Железо - Остальное

(См. авт. св. СССР 821527, С 22 С 38/51).

Недостатком известной стали является низкая теплостойкость и износостойкость из-за присутствия алюминия и редкоземельных металлов. Редкоземельные металлы загрязняют сталь неметаллическими включениями с высокой плотностью, которые почти не удаляются из расплава и снижают указанные свойства стали. Кроме того, сталь содержит дорогой и дефицитный металл никель и дорогостоящие лигатуры с редкоземельными металлами.

Известна также сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, молибден, ванадий, никель, титан, медь, алюминий, кальций, бор, P3M и железо при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- Углерод - 0,35-0,45
- Кремний - 0,30-0,40
- Марганец - 0,40-0,70
- Хром - 1,00-1,80
- Ванадий - 0,50-1,20
- Молибден - 1,25-1,50
- Никель - 0,50-1,00
- Титан - 0,05-0,15
- Медь - 0,50-0,90
- Алюминий - 0,50-0,90
- Кальций - 0,01-0,12
- Бор - 0,003-0,005
- P3M - 0,05-0,10
- Железо - Остальное.

Кроме того, должны соблюдаться следующие соотношения:

$$1) \frac{\text{сумма аустенитообразующих элементов}}{\text{сумма ферритообразующих элементов}} =$$

$$= 0,29-0,41;$$

2) разность вышеуказанных сумм=15-32;

$$3) \frac{\%V+\%Ti}{\%C} = 1,6-3,2$$

(См. а.с. СССР 1622418, С 22 С 38/54).

Недостатком известной стали является низкая износостойкость и теплостойкость за счет высокого содержания в ней алюминия 0,5-0,9%, что приводит к загрязнению стали неметаллическими включениями корунда и шпинели неблагоприятной формы, а также к дополнительному загрязнению стали включениями в результате вторичного окисления. Кроме того, наличие в составе

стали других высокоактивных элементов кальция и P3M также увеличивает загрязненность стали продуктами их взаимодействия в жидком расплаве и снижает вышеуказанные свойства.

5 Наиболее близким аналогом к заявляемому объекту является износостойкая сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, молибден, ванадий, титан, бор, кальций, железо при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- Углерод - 0,20-0,30
- Кремний - 0,17-0,37
- Марганец - 0,25-0,60
- Хром - 1,40-1,80
- Молибден - 0,25-0,40
- 15 Ванадий - 0,40-1,10
- Титан - 0,06-0,12
- Бор - 0,003-0,005
- Кальций - 0,005-0,01
- Железо - Остальное,

при этом должно соблюдаться

$$20 \text{ соотношение } \frac{\%V+\%Ti}{\%C} = 3,5-4,5$$

(См. патент РФ 2137859, С 22 С 38/32).

Недостатком данной стали также является низкая твердость и износостойкость при удовлетворительной теплостойкости. Это связано с тем, что в стали образуется недостаточное количество упрочняющей фазы с высокой твердостью, в частности карбидов и карбонитридов ванадия и титана из-за низкого их содержания. Кроме того, 30 низкое содержание указанных элементов приводит к тому, что большая часть хрома и молибдена расходуется на образование карбидов, что обедняет твердый раствор и не позволяет получать у стали высокую теплостойкость.

35 В основу изобретения поставлена задача разработать состав стали, обладающей одновременно комплексом высоких технических свойств: теплостойкостью и износостойкостью, позволяющих использовать ее для изготовления роликов МНЛЗ.

Поставленная задача решается тем, что известная сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, молибден, ванадий, титан, бор, кальций и железо, согласно изобретению дополнительно содержит азот при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- Углерод - 0,15-0,35
- Кремний - 0,17-0,40
- Марганец - 0,25-0,60
- Хром - 1,20-2,00
- Молибден - 0,25-0,45
- Ванадий - 0,90-1,40
- Титан - 0,09-0,18
- Бор - 0,002-0,008
- Кальций - 0,006-0,012
- 45 Азот - 0,01-0,04
- Железо - Остальное,

при этом должны соблюдаться следующие соотношения:

$$60 1) \frac{\%V+\%Ti}{\%C} = 4,5-6,6;$$

$$2) \frac{\%V+\%Ti}{\%N} = 39,5-99,0;$$

$$3) \frac{\%V+\%Ti}{\%C+\%N} = 4,05-6,2,$$

Известно применение азота в сталях в качестве микролегирующего элемента для улучшения их свойств (см. Азот в металлах/В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В. И. Федорченко и др. - М.: Металлургия, 1976. - 224 с.; Бабаскин Ю.З. Структура и свойства литой стали. - Киев: Наукова думка, 1980. - 240 с.; Научные и технологические основы микролегирувания стали /В.Л. Пилюшенко, В.А. Вихлевцук, М.А. Поживанов и др. - М.: Металлургия, 1994. - 384 с.).

В заявляемой стали азот также предназначен для микролегирувания ее. Однако наравне с этим азот при совместном взаимодействии с ванадием и титаном в заявляемой стали проявляет новое техническое свойство, заключающееся в создании эффекта модифицирования стали при одновременном усилении эффекта микролегирувания.

Это происходит следующим образом. Микролегирувание и модифицирование стали азотом совместно с ванадием и титаном, при соблюдении заявляемых соотношений и условий, обеспечивает достижение исключительной мелкодисперсности первичной литой структуры путем создания дисперсности и равномерности выделения упрочняющих фаз и повышения их стойкости к коагуляции. Такая мелкозернистость сохраняется и при последующих нагревах стали в рабочих условиях за счет обеспечения торможения роста зерна дисперсными частицами образованных нитридных и карбонитридных фаз. Таким образом, достигаемое при микролегирувании и модифицировании азотом, титаном и ванадием диспергирование структуры перлитной стали, непосредственное упрочнение ее нитридной и карбонитридной фазами приводит к повышению износостойкости и теплостойкости стали при высоких температурах, что позволяет использовать ее для изготовления роликов МНЛЗ, работающих в условиях высоких температур и абразивного изнашивания. При этом достигается сочетание повышения прочности с повышением устойчивости упрочняющих фаз к коагуляции. В основе этого явления лежит снижение диффузионной подвижности углерода вследствие присутствия в растворе ванадия и титана, уменьшения равновесной растворимости углерода и повышения азотом энергии активации коагуляции карбидной фазы.

Помимо заявляемых соотношений компонентов, указанные в формуле изобретения соотношения суммы концентраций ванадия и титана к концентрациям углерода и азота (условие 1 и 2), а также к сумме концентраций углерода и азота (условие 3) способствуют активизации протекания выше описанных процессов. При этом весь молибден сохраняется в твердом растворе без участия в процессах карбидообразования, способствуя тем самым значительному повышению теплостойкости стали.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что состав заявляемой стали не следует явным образом из известного уровня техники, а следовательно, соответствует условию патентоспособности "Изобретательский уровень".

Углерод (С), взятый в заявляемом

количестве, является одним из главных упрочнителей стали, резко повышающим твердость и износостойкость стали за счет образования карбидов, нитридов и карбонитридов легирующих элементов и легирувания твердого раствора.

При содержании углерода менее 0,15 мас.% уменьшается износостойкость стали из-за снижения в ней упрочняющей фазы. При содержании углерода более 0,35 мас.%, происходит охрупчивание структуры - снижается пластичность, падает сопротивление износу.

Кремний (Si) - является технологической добавкой обеспечивающей при выплавке стали необходимые пластические свойства металла. Кремний является раскислителем, и взятый в заявляемом количестве, способствует более полному усвоению хрома, ванадия и титана, увеличивает прокаливаемость и способствует смягчению матрицы.

Содержание кремния более 0,40 мас.% нецелесообразно, так как это приводит к снижению прокаливаемости и износостойкости, вследствие специфического воздействия кремния на другие компоненты стали. Содержание кремния в стали меньше 0,17 мас.% не обеспечит предварительное раскисление стали.

Марганец (Mn) также является технологической добавкой, позволяющей получить структуру необходимой стабильности, раскисляет сталь.

Для заявляемой стали, содержание хрома (Cr) находится в пределах 1,2-2,0 мас.%. Это обеспечивает получение необходимой теплостойкости, образование в стали карбидов дополнительно увеличивает износостойкость и твердость.

В присутствии молибдена (Mo) в заявляемом количестве (0,25-0,45%) улучшается протекание процессов нитридообразования при фазовой перекристаллизации стали, происходит более равномерное распределение нитридных, карбидных и карбонитридных частиц по объему литой стали, устраняются их скопления. Молибден, гомогенизируя структуру стали, способствует при изготовлении роликов МНЛЗ достижению большей однородности свойств по сечению отливки при высоких температурах, когда в отливке возможно образование горячих трещин. Это улучшает теплостойкость, износостойкость и трещиностойкость стали.

При содержании молибдена менее 0,25 мас.% и более 0,45 мас.% положительное влияние его на свойства стали значительно снижается.

Совместное присутствие титана (Ti), бора (B) и кальция (Ca) позволяет в процессе отливки роликов из заявляемой стали эффективно управлять процессами первичной и вторичной кристаллизации. Титан, взятый в заявляемом количестве, микролегирует и модифицирует сталь. Нитриды титана, образующиеся в жидкой стали, являются дополнительными центрами кристаллизации. Совместное присутствие титана и бора ведет к равномерному распределению карбидов. Кроме того, титан является рафинизатором стали, очищая расплав от неметаллических включений.

Бор (В) - сильный карбюризатор и модификатор, способствует измельчению структуры. Присутствие бора в количестве (0,002-0,008 мас.%) устраняет появление карбидной сетки по границам зерен, что улучшает теплостойкие и износостойкие свойства стали.

Кальций (Са) (0,006-0,012 мас.%), является активным раскислителем, модификатором и глобуляризатором включений и способствует равномерному их распределению по объему отливки и получению однородной структуры.

При введении в состав стали кальция в количестве менее 0,006 мас.% его положительное влияние на структуру стали незначительно, а содержание кальция более 0,012 мас.% приводит к вторичному окислению и загрязнению расплава неметаллическими включениями, что снижает свойства стали.

Азот (N), введенный в сталь в заявляемом количестве (0,01-0,04 мас.%), взаимодействуя с легирующими элементами, титаном и ванадием, образует нитриды и карбонитриды, которые, являясь упрочняющей фазой, значительно усиливают свойства стали, такие как твердость, теплостойкость и износостойкость. Это происходит за счет того, что указанные частицы являются фазовыми составляющими стали, взаимодействующими с твердым раствором ( $\alpha$ - и  $\gamma$ - железа) при термической обработке. Присутствие в стали нитридов и карбонитридов, при переходе через критическую точку  $A_{с3}$ , приводит к образованию более мелкого зерна аустенита. Также нитриды и карбонитриды тормозят рост зерна аустенита при дальнейшем его нагреве, вплоть до растворения этих фаз. Кроме того, азот, увеличивает прокаливаемость стали. Все это приводит к повышению теплостойкости и износостойкости стали.

Введение в заявляемую сталь азота в количестве менее 0,01 мас.% и более 0,02 мас. % нецелесообразно, так как в первом случае азота недостаточно для образования нужного количества упрочняющей фазы, а во втором - получается переизбыток нитридов и карбонитридов и загрязнение границ зерен, что приводит к значительному ухудшению теплостойких и износостойких свойств стали.

Присутствие в заявляемой стали повышенных добавок ванадия (V) и титана (Ti) позволяет в большей степени сохранить в твердом растворе хром и молибден, что улучшает теплостойкость стали, а образование высокотвердых нитридов, карбидов и карбонитридов ванадия и титана с микротвердостью  $H_{50} > 30000$  МПа обеспечивает высокие значения твердости и износостойкости.

Отношения суммы ванадия и титана к углероду, азоту (условия 1 и 2), а также к сумме углерода и азота (условие 3) в заявляемых соотношениях способствуют активизации протекания процессов карбонитридообразования в стали, а также одновременно препятствует участию молибдена в указанных процессах. Это приводит к повышению теплостойкости, твердости и износостойкости стали.

Использование соотношений компонентов при условиях 1-3 в пределах, превышающих заявляемые значения, нецелесообразно, так

как это приводит к резкому увеличению количества карбидов, нитридов и карбонитридов. При этом увеличиваются их размеры и неоднородность распределения в металлической матрице, создается перенапряжение последней, в результате чего, происходит снижение износостойких и теплостойких свойств стали.

Использование соотношений компонентов при условиях 1-3 ниже заявляемых значений также нецелесообразно, так как при этом в стали образуется недостаточное количество карбидных, нитридных и карбонитридных фаз, что не обеспечивает требуемых свойств заявляемой стали. Кроме того, в процессах карбонитридообразования начинает участвовать молибден, в результате чего, происходит снижение легированности твердого расплава молибденом и снижение теплостойкости стали.

Пример. В индукционной тигельной печи емкостью 60 кг с основной футеровкой выплавляли опытные составы заявляемой стали (составы 1-5, табл.1) и стали, взятой за прототип (составы 6, 7, табл. 1), по общепринятой технологии. Титан, бор, кальций и азот вводили в сталь в виде ферротитана ФТи 35, ферробора ФБи 20, силикокальция СК 45 и феррованадия азотированного ФВНА 47. Из опытных составов отливали треновидные пробы согласно ГОСТ 977-88, которые подвергали термической обработке по режиму: отжиг при 950°C, закалка от 1000°C в масло, отпуск при 650°C, охлаждение на воздухе.

Для определения теплостойкости стали, проводили четырехчасовой нагрев образцов после вышеуказанного режима термической обработки при температурах 650, 680, 710°C в соляной ванне, после чего производили замер твердости.

Износостойкость определяли согласно ГОСТ 23.208-79. Износостойкость исследуемых образцов оценивали путем сравнения их износа с износом эталонного образца. В качестве эталона использовалась сталь 45.

В табл. 2 приведены результаты образцов, изготовленных из заявляемой стали и стали - прототипа.

Полученные результаты, позволяют сделать вывод, что заявляемая сталь по сравнению с прототипом имеет более высокую износостойкость (на 8-17%) и более высокую теплостойкость (на 2,5-6,5%) при высоких температурах, что позволяет использовать заявляемую сталь для изготовления роликов МНЛЗ.

Использовать составы стали с содержанием компонентов, выходящих за заявляемые минимальные (состав 1) и максимальные (состав 5) значения, нецелесообразно, так как в этих случаях у сталей наблюдается уменьшение износостойкости и теплостойкости.

#### Формула изобретения:

Сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, молибден, ванадий, титан, бор, кальций, и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит азот при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Углерод - 0,15-0,35  
Кремний - 0,17-0,40

Марганец - 0,25-0,60  
Хром - 1,20-2,00  
Молибден - 0,25-0,45  
Ванадий - 0,90-1,40  
Титан - 0,09-0,18  
Бор - 0,002-0,008  
Кальций - 0,006-0,012  
Азот - 0,01-0,04  
Железо - Остальное

при этом должны соблюдаться следующие соотношения:

$$1) \frac{\%V+\%Ti}{\%C} = 4,5-6,6,$$

$$2) \frac{\%V+\%Ti}{\%N} = 39,5-99,0,$$

$$3) \frac{\%V+\%Ti}{\%C+\%N} = 4,05-6,2.$$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-6-

RU 2184792 C2

RU ?184792 C2

Таблица 1

Состав	Содержание элементов, мас. %											$\frac{V+Ti}{C+N}$ , %	$\frac{V+Ti}{N}$ , %	$\frac{V+Ti}{C}$ , %	$\frac{V+Ti}{N}$ , %	$\frac{V+Ti}{C+N}$ , %
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ti	B	Ca	N	Fe					
1	0,12	0,10	0,20	1,18	0,20	0,87	0,07	0,001	0,004	0,005	97,32	7,83	188	7,52		
2	0,15	0,17	0,25	1,20	0,25	0,90	0,09	0,002	0,006	0,01	97,22	6,60	99	6,20		
3	0,24	0,30	0,44	1,85	0,32	1,15	0,14	0,005	0,010	0,03	95,52	5,38	43	4,78		
4	0,35	0,40	0,60	2,00	0,45	1,40	0,18	0,008	0,012	0,04	94,56	4,50	39,5	4,05		
5	0,38	0,45	0,67	2,10	0,50	1,50	0,20	0,010	0,015	0,05	94,13	4,47	34	3,95		
6	0,21	0,18	0,26	1,44	0,26	0,71	0,064	0,003	0,005	-	96,87	3,69	-	-		
7	0,25	0,28	0,46	1,57	0,30	0,99	0,10	0,003	0,007	-	96,04	4,36	-	-		

Таблица 2

Состав		Теплостойкость HRC <sub>9</sub> при температуре, °C			Относи- тельная износо- стой- кость
		650	680	710	
Заявляемый	1	44	39	32	1,95
	2	47	43	41	2,35
	3	49	45	41	2,16
	4	48	44	42	2,24
	5	45	39	33	2,05
Про- тотип	6	46	42	40	1,97
	7	45	42	38	2,00

RU 2184792 C2

RU 2184792 C2