



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 215 815** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 22 C 38/48**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002130864/02, 18.11.2002

(24) Дата начала действия патента: 18.11.2002

(46) Дата публикации: 10.11.2003

(56) Ссылки: RU 2073740 C1, 20.02.1997. RU 2122600 C1, 27.11.1998. RU 2052532 C1, 20.01.1996. SU 620509, 12.07.1978. SU 1002398, 07.03.1983. EP 1234894 A1, 28.08.2002. US 5302214 A, 12.04.1994.

(98) Адрес для переписки:
426008, Удмуртская Республика, г.Ижевск, ул.
Пушкинская, 268, Группа Компаний "Экспертиза
собственности" ТПП РФ, ООО "ЭКСО-Ижевск",
вед. эксперту по пат. и изобр. работе С.И.
Оккельману

(71) Заявитель:

Закрытое акционерное общество "Ижевский
опытно-механический завод"

(72) Изобретатель: Кузнецов Ю.В.,
Штейников С.П.

(73) Патентообладатель:

Закрытое акционерное общество "Ижевский
опытно-механический завод"

(54) КОРРОЗИОННО-СТОЙКАЯ СТАЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к получению нержавеющей стали мартенситно-ферритного класса, которая предназначена для изготовления высоконагруженных деталей, работающих на кручение и изгиб под динамической нагрузкой в агрессивных кислых средах, в частности для изготовления валов для нефтяных погружных насосов. Предложена коррозионно-стойкая сталь, содержащая компоненты в следующем соотношении, мас. %: углерод 0,01-0,07; кремний 0,4-0,8; марганец 0,4-0,8; хром

15,0-17,0; никель 2,5-4,5; медь 1,6-3,0; ниобий 0,15-0,35; железо - остальное. При выполнении соотношения

$$\frac{\text{Cr}+1,5\text{Si}+0,5\text{Nb}}{30\text{C}+\text{Ni}+\text{Cu}+0,5\text{Mn}} = 1,7 \div 3,6$$

техническим результатом изобретения является повышение прочности при сохранении высокой стойкости к коррозионному растрескиванию в кислых средах с высоким содержанием солей щелочных и щелочноземельных металлов, солей азотной и серной кислоты, ионов хлора и сероводорода. 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 215 815** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 22 C 38/48**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002130864/02, 18.11.2002

(24) Effective date for property rights: 18.11.2002

(46) Date of publication: 10.11.2003

(98) Mail address:
426008, Udmurtskaja Respublika, g. Izhevsk,
ul. Pushkinskaja, 268, Gruppa Kompanij
"Ehkspertiza sobstvennosti" TPP RF, OOO
"EhKSO-Izhevsk", ved. ehkspertu po pat. i
izobr. rabote S.I. Okkel'manu

(71) Applicant:

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Izhevskij
opytno-mekhanicheskij zavod"**

(72) Inventor: **Kuznetsov Ju.V.,
Shtejnikov S.P.**

(73) Proprietor:
**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Izhevskij
opytno-mekhanicheskij zavod"**

(54) **CORROSION-RESISTANT STEEL**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy. SUBSTANCE: invention relates to preparing stainless steel of martensite-ferrite class. Invention proposes corrosion-resistant steel containing components taken in the following ratio, wt.-%: carbon, 0.01-0.07; silicon, 0.4-0.8; manganese, 0.4-0.8; chrome, 15.0-17.0; nickel, 2.5-4.5; copper, 1.6-3.0; niobium, 0.15-0.35; iron, the balance, being in accomplishment of the ratio: $Cr + 1.5Si + 0.5Nb/30C + Ni + Cu + 0.5Mn = 1.7-3.6$.

Proposed steel is designated for making highly loaded articles working for twisting and bending under dynamic loading in corrosive acid media, in part, for making shafts for petroleum immersion pumps. Invention provides the enhancement of strength in retention of high resistance to corrosion cracking in acid media with high content of alkaline and alkaline-earth metal salts, nitrates, sulfates, chlorine ions and hydrogen sulfide. EFFECT: improved and valuable properties of steel. 2 tbl, 1 ex

Изобретение относится к черной металлургии, в частности к нержавеющей стали мартенситно-ферритного класса, которая предназначена для изготовления высоконагруженных деталей, работающих на кручение и изгиб под динамической нагрузкой и в агрессивных кислых средах с высоким содержанием солей щелочных и щелочноземельных металлов, солей азотной и серной кислот, ионов хлора, сероводорода. Известна коррозионно-стойкая сталь 07X16H4Б следующего состава, мас. %: углерод 0,05-0,10, хром 15,0-16,5, никель 3,5-4,5, ниобий 0,20-0,40 (ГОСТ 5632-72).

Недостаток стали состоит в низкой стойкости против коррозионного растрескивания под напряжением. Однородная мартенситная структура стали позволяет получить высокую прочность стали, но не сдерживает рост трещин, возникающих от коррозии поверхности.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату является сталь, содержащая компоненты при следующем соотношении в мас. %: углерод 0,11-0,17, кремний 0,6-0,8, хром 16,0-18,0, никель 1,5-2,5, ванадий 0,05-0,15, азот 0,01-0,04, кальций 0,001-0,01, барий 0,001-0,01, медь 0,2-0,5, железо - остальное (патент 2073740, М.кп. С 22 С 38/46, 24.11.93 - прототип).

Сталь относится к мартенситно-ферритному классу. Прослойки пластичной фазы феррита являются тормозом для распространения трещин, сталь обладает хорошей стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением и предназначена для валов погружных насосов и других тяжело нагруженных деталей, работающих в агрессивных средах, в условиях бурения скважин.

Недостатком стали является пониженная прочность, то есть пониженные характеристики временному сопротивлению разрыву, пределу текучести.

Задачей, решаемой изобретением, является создание стали, обладающей повышенной прочностью при сохранении высокой стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением при работе в кислых агрессивных средах с высоким содержанием солей щелочных и щелочноземельных металлов, солей азотной и серной кислот, ионов хлора, сероводорода.

Указанная задача решается тем, что коррозионно-стойкая сталь, включающая углерод, кремний, марганец, хром, никель, медь, железо, дополнительно содержит ниобий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Углерод - 0,01-0,07

Кремний - 0,4-0,8

Марганец - 0,4-0,8

Хром - 15,0-17,0

Никель - 2,5-4,5

Медь - 1,6-3,0

Ниобий - 0,15-0,35

Железо - Остальное

При выполнении соотношения

$$\frac{\text{Cr}+1,5\text{Si}+0,5\text{Nb}}{30\text{C}+\text{Ni}+\text{Cu}+0,5\text{Mn}} = 1,7 \div 3,6$$

по сравнению с прототипом указанная сталь отличается введением ниобия при новом количественном и качественном

соотношении компонентов и условием соотношения ферритообразующих и аустенитообразующих элементов в стали равном 1,7-3,6.

Введение ниобия обеспечивает получение мелкозернистой стали за счет связывания углерода в мелкодисперсные карбиды ниобия, расположенные по объему зерна, что способствует повышению прочностных свойств стали. При содержании ниобия менее 0,15 мас. % его количество может быть недостаточным для полного связывания углерода. В этом случае возможно образование карбидов хрома, которые ухудшат прочностные свойства стали за счет диффузии их к границам зерен, а также ухудшат пластические свойства стали и ее ударную вязкость. Содержание ниобия более 0,35% является избыточным, дальнейшее повышение прочностных свойств стали не будет достигнуто. В то же время возрастет стоимость стали из-за избыточного дорогостоящего ниобия. Соотношение ниобия к углероду должно быть Nb/C=5:10, что позволяет оптимально вводить в сталь ниобий, обеспечивая полное связывание углерода в карбиды ниобия в зависимости от достаточного содержания углерода.

Содержание углерода более 0,07 мас. % приводит к необходимости увеличения дорогостоящего ниобия для связывания углерода, что приведет к удорожанию стали. Содержание углерода менее 0,01 мас. % не приводит к улучшению качественных характеристик, но в то же время удорожает технологический процесс выплавки стали. Содержание кремния и марганца 0,4-0,8 мас. % обеспечивает раскисление стали при различных способах ее выплавки.

При содержании кремния и марганца менее 0,4 мас. % сталь недостаточно раскислена, появятся газовые пузыри, ухудшится макроструктура, что повлияет на прочностные характеристики стали. При содержании кремния и марганца более 0,8 мас. % ухудшатся пластические характеристики стали.

При содержании хрома менее 15 мас. % снижается коррозионная стойкость стали, а содержание хрома более 17 мас. % приведет к появлению в стали остаточного аустенита. В условиях работы высоконагруженных деталей, например валов погружных электронасосов, при больших нагрузках остаточный аустенит будет претерпевать превращение в мартенсит. Наличие участков неотпущенного мартенсита ухудшит пластические свойства стали, будет способствовать зарождению трения и последующему разрушению изделий.

Содержание никеля 2,5-4,5 мас. % при заданном содержании хрома 15-17 мас. % является одним из необходимых условий для получения мартенситной структуры с определенным содержанием феррита. Исследования показали, что оптимальное содержание феррита и мартенсита в стали, которое позволяет получить высокие прочностные свойства и сохранить высокую стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением в агрессивных средах, составляет 3-10% феррита. Содержание никеля менее 2,5 мас. % приведет к возрастанию содержания феррита более 10% и, как следствие, снижению прочностных

свойств. При содержании никеля более 4,5 мас.% в стали, будет появляться остаточный аустенит, который при эксплуатации может привести к разрушению изделия.

Введение меди в сталь дополнительно повышает ее прочностные свойства за счет выделения интерметаллидных фаз, повышается и коррозионная стойкость. Содержание меди менее 1,6 мас.% не обеспечивает достаточный прирост прочности стали в процессе твердения из-за малого объема выделившихся интерметаллидных частиц. Содержание более 3,0 мас.% приведет к снижению пластических свойств стали.

На оптимальное содержание фазовых составляющих феррита и мартенсита в стали оказывают влияние все компоненты стали и в зависимости от соотношения ферритообразующих и аустенитообразующих элементов для заявленного содержания компонентов в стали составляет 1,7-3,6, которое получено опытным путем.

Так, например, при содержании ферритообразующих элементов на верхних пределах содержания в стали, а аустенитообразующих элементов на нижних пределах, при их соотношении более 3,6 - содержание феррита в стали может быть более 10%. При этом уменьшаются прочностные свойства стали из-за избыточного содержания феррита, который обладает меньшей прочностью по сравнению с мартенситом. При содержании ферритообразующих элементов на нижних пределах содержания в стали, а аустенитообразующих элементов на верхних пределах при их соотношении менее 1,7 содержание феррита менее 3%, то есть сталь будет практически однородной, однофазной мартенситного класса. В этом случае ухудшается стойкость стали против коррозионного растрескивания под напряжением, так как будет недостаточно пластичных прожилков феррита в стали, которые тормозят развитие трещин.

При выполнении указанного соотношения ферритообразующих и аустенитообразующих элементов, равного 1,7-3,6, в пределах заявленных компонентов обеспечиваются свойства стали: повышенная прочность при сохранении высокой стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением при работе в агрессивных средах за счет обеспечения в стали оптимального содержания фазовых составляющих феррита и мартенсита, что является техническим результатом изобретения.

Пример.

Сталь выплавляли в основной дуговой электропечи. Разливка стали осуществлялась в слитки 1,15 т. Слитки прокатывались на блюминге на заготовки квадрат 100 мм. Заготовки прокатывались на мелкосортном стане 250 на прутки диаметром 20 мм и длиной 5400 мм. Термообработка прутков заключалась в двойном отпуске по следующему режимам:

- нагрев и выдержка прутков при температуре 620°C в течение 4 часов с последующим охлаждением на воздухе;
- повторный нагрев и выдержка прутков при температуре 620°C в течение 4 часов с последующим охлаждением на воздухе.

На готовых прутках определялись механические свойства, а также стойкость стали к коррозионному растрескиванию под напряжением в сероводородной среде.

Испытания механических свойств проводили по ГОСТ 1497-43, ударной вязкости по ГОСТ 9454-78.

Стойкость стали к коррозионному растрескиванию под напряжением в сероводородной среде проводили по методике стандарта NACE TM 0177-96 (США). Образец помещался в среду водного раствора сероводорода и к нему прикладывалось растягивающее усилие, которое создавало напряжение в металле равное 70% от предела текучести стали. Стойкость стали к коррозионному растрескиванию под напряжением в сероводородной среде определялось как время, прошедшее с начала испытаний до полного разрушения образца. Химический состав стали, выплавленной с различным содержанием компонентов, и стали-прототипа, результаты испытаний механических свойств и коррозионных испытаний приведены в таблицах 1, 2.

Оптимальными вариантами состава стали являются 1, 2, 3, 8, 9. Вариант 4 - соотношение ферритообразующих и аустенитообразующих элементов менее 1,9, сталь обладает низкой стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением. Вариант 5 - соотношение ферритообразующих и аустенитообразующих элементов более 3,4, сталь обладает пониженными прочностными свойствами. Вариант 6 - состав стали не соответствует заявленным верхним пределам содержания компонентов, соотношение ферритообразующих и аустенитообразующих элементов более 3,6; сталь обладает пониженными прочностными свойствами. Вариант 7- состав стали не соответствует заявленным верхним пределам содержания компонентов, соотношение ферритообразующих и аустенитообразующих элементов менее 1,7, сталь обладает низкой стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Предлагаемый состав стали позволяет повысить по сравнению с прототипом прочностные свойства на 20-30% при сохранении высокого уровня стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением, что обеспечит ее применение для получения высоконагруженных изделий, работающих в условиях агрессивных сред, в частности для валов в нефтяных погружных насосах.

Формула изобретения:

Коррозионно-стойкая сталь, включающая углерод, кремний, марганец, хром, никель, медь, железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит ниобий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- Углерод - 0,01-0,07
 - Кремний - 0,4-0,8
 - Марганец - 0,4-0,8
 - Хром - 15,0-17,0
 - Никель - 2,5-4,5
 - Медь - 1,6-3,0
 - Ниобий - 0,15-0,35
 - Железо - Остальное
- при выполнении соотношения

$$\frac{\text{Cr}+1,5\text{Si}+0,5\text{Nb}}{30\text{C}+\text{Ni}+\text{Cu}+0,5\text{Mn}} = 1,7\div 3,6.$$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2215815 C1

RU 2215815 C1

Таблица 1

Химический состав коррозионно-стойкой стали

Вариант	Химический состав												
	Углерод	Кремний	Марганец	Никель	Хром	Медь	Ниобий	Ванадий	Азот	Барий	Кальций	Железо	Cr+1,5Si+Nb Ni+Cu+30C+0,5Mn
№1	0,07	0,8	0,8	4,5	17,0	3,0	0,35	-	-	-	-	Ост.	1,8
№2	0,01	0,4	0,4	2,5	15,0	1,6	0,15	-	-	-	-	Ост.	3,4
№3	0,03	0,6	0,6	3,5	16,0	2,3	0,25	-	-	-	-	Ост.	2,4
№4	0,07	0,4	0,8	4,5	15,0	3,0	0,15	-	-	-	-	Ост.	1,6
№5	0,01	0,8	0,4	2,5	17,0	1,6	0,35	-	-	-	-	Ост.	4,0
№6	0,005	0,3	0,3	2,0	14,0	1,4	0,05	-	-	-	-	Ост.	3,9
№7	0,1	1,0	1,0	5,0	18,0	3,5	0,5	-	-	-	-	Ост.	1,6
№8	0,07	0,4	0,8	3,72	15,0	3,0	0,15	-	-	-	-	Ост.	1,7
№9	0,01	0,4	0,4	2,5	15,8	1,6	0,32					Ост.	3,6
Прототип	0,14	0,7	0,7	2,0	17,0	0,2	-	0,10	0,025	0,0015	0,02	Ост.	-

Таблица 2

Механические и коррозионные свойства стали

Вариант	Механические свойства					Коррозионная стойкость стали под напряжением, час
	Предел текучести, кг/мм ²	Временное сопротивление разрыву, кг/мм ²	Относительно удлинение, %	Относительно сужение, %	Ударная вязкость, Дж/см ²	
№1	108	123	16	51	85	650
№2	101	117	16	51	85	720
№3	105	120	18	52	90	700
№4	110	130	17	53	85	200
№5	87	96	16	49	50	720
№6	82	93	15	50	80	720
№7	98	12	12	45	60	300
№8	109	124	16	51	85	650
№9	102	116	15	52	83	720
Прототип	86	95	18	52	90	720