

На правах рукописи

Анисимов Алексей Алексеевич

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ  
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ  
ДЛЯ РАБОТЫ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 20К**

Специальность 05.02.01 – Материаловедение (машиностроение)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий»

**Научный руководитель :**

Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор технических наук,  
профессор **Солнцев Юрий Порфирьевич**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук,  
профессор **Шахназаров Юрий Варданович**

Кандидат технических наук,  
**Смирнов Владимир Геннадьевич**

**Ведущая организация:**

Военная инженерно - космическая Академия им. А.Ф. Можайского

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г. в \_\_\_ ч. на заседании диссертационного совета Д212.229.19 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

Востров В.Н.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы** Сфера применения криогенной техники непрерывно растет. Криогенная техника широко применяется как в традиционных отраслях промышленности (металлургия, химия), так и в сравнительно новых (ракетостроение, энергетика, управление термоядерными процессами, освоение космоса, физика высоких энергий) В последние десятилетия появились такие специальные отрасли знания, как криобиология, криомедицина, криоэнергетика и др.

Дальнейшее развитие криогенной техники обусловлено созданием материалов, пригодных для работы при низких температурах. Стали для криогенной техники должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к концентраторам напряжений и низкой склонностью к хрупкому разрушению, обладать хорошей свариваемостью. Важной характеристикой сталей является их высокая коррозионная стойкость. Широкое распространение в технике низких температур получили хромоникелевые аустенитные стали, содержащие 17-25% хрома и 8-25% никеля.

В последние годы в криогенной технике используются аустенитные стали, в которых никель полностью или частично заменен марганцем. К недостаткам этой группы сталей относится низкая прочность при комнатной температуре, особенно по пределу текучести (250-400 МПа). К наиболее прочным сталям, применяемым в криогенной технике, относится стареющая сталь 08X15H5Д2Т и сталь переходного класса 08X16H6.

Одним из путей решения поставленной задачи является создание новых высокопрочных коррозионностойких сталей. Потребность в таких материалах вызвана необходимостью снижения массы изделий, повышения их эксплуатационной надежности.

Перспективным материалом для этих целей являются коррозионностойкие мартенситностареющие стали, легированные кобальтом.

В настоящее время в РКК «Энергия» применяют стали 05X14K13H4M3ТВ (ЭП 767), 03X15K13H5M5BT (ЭП 895) и 03X9K14H6M3Д (ЭП 921). Из стали ЭП 767 с пределом текучести  $\sigma_{0,2} \geq 1100$  МПа изготавливают детали арматуры, работающей при 77 К. Работоспособность этой стали при 77 К обеспечивается

при содержании в микроструктуре 20-25% остаточного аустенита. Однако сталь не позволяет реализовать высокую прочность при температуре кипения жидкого водорода. Кроме того, при всех достоинствах разработанных сталей, в своем составе они содержат 13-15% кобальта, что делает стали очень дорогими.

Настоящая работа является продолжением исследований, выполняемых на кафедре технологии металлов и металловедения СПб Университета низкотемпературных и пищевых технологий. Работа направлена на разработку состава и технологии производства стали с пониженным содержанием дорогостоящего кобальта.

**Цель работы.** Настоящая работа посвящена изучению Cr-Ni-Co-Mo коррозионностойких мартенситностареющих сталей с пониженным содержанием кобальта. Целью работы является создание работоспособной коррозионностойкой мартенситностареющей стали с пределом текучести  $\sigma_{0,2} \geq 1200$  МПа, временным сопротивлением  $\sigma_b \geq 1300$  МПа при 293 К и  $KCV > 25$  Дж/см<sup>2</sup> при 20 К. Одновременно поставлена задача расширение температурного интервала использования разработанной стали до 20 К.

**Задачи исследования.** Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Математико-статистическая обработка методом главных компонент взаимного влияния легирующих элементов на механические свойства Cr-Ni-Co-Mo сталей.

2. Исследование взаимосвязи между изменением фазового состава и механическими свойствами, установление соотношения структурных составляющих для обеспечения стабильности ударной вязкости при криогенных температурах до 20 К.

3. Исследование методов термической стабилизации аустенита, обеспечивающих повышение вязкости стали.

4. Разработка режимов термической обработки, обеспечивающих заданный уровень свойств для ковального и листового металла.

### **Научная новизна.**

1. Методом главных компонент проведена математико-статистическая обработка взаимного влияния легирующих элементов на изменение механических свойств коррозионностойких мартенситносталяющих сталей системы Cr-Ni-Co-Mo. С помощью расчетных уравнений регрессии произведен поиск оптимальных областей химического состава, обеспечивающий заданный комплекс свойств стали с пониженным содержанием кобальта.
2. Установлены закономерности фазовых и структурных превращений, происходящие в исследуемой системе легирования при нагреве, охлаждении и упрочнении, на базе которых разработаны оптимальные режимы термической обработки.
3. Исследованы способы стабилизации аустенита при  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  превращении, позволяющие в зависимости от температурно-временных параметров сохранять различное содержание остаточного аустенита. Установлена взаимосвязь фазового состава, микроструктуры и механических свойств стали и определено необходимое количество остаточного аустенита (30-35%) для обеспечения оптимального комплекса свойств.
4. Разработан состав стали с пониженным содержанием кобальта 05X12H7K6M4Б, обеспечивающий после оптимальных режимов упрочняющей термической обработки, при содержании 30-35% остаточного аустенита, следующий уровень механических свойств при комнатной температуре:  $\sigma_{0,2} \geq 1200$  МПа,  $\sigma_B \geq 1300$  МПа,  $\delta \geq 13\%$ ,  $\psi \geq 50\%$ , и при температуре 20 К  $\sigma_{0,2} \geq 1700$  МПа,  $KCV_{20} \geq 25$  Дж/см<sup>2</sup>.

**Практическая значимость работы.** Разработан состав деформируемой коррозионностойкой мартенситносталяющей стали 05X12H7K6M4Б с пониженным содержанием кобальта, подана заявка на патент № 2003110202 от 25.03.2003. Определены режимы термической обработки для ковального и листового материала, обеспечивающие необходимое количество аустенита в структуре и заданный комплекс свойств. Предложен режим термической обработки, повышающий ударную вязкость стали при температуре 20 К, в случае формирования структуры с пониженным содержанием аустенита.

Исследован технологический процесс получения из стали сортового металла и горячекатанного листа толщиной до 10 мм. Исследованы свариваемость и коррозионная стойкость. Из стали изготовлены методом объемной штамповки полусферы для емкостей, работающих до 20К.

Разработанная сталь 05X12H7K6M4Б с прочностью  $\sigma_v \geq 1300$  МПа при 293 К и ударной вязкостью  $KCV > 25$  Дж/см<sup>2</sup> при 20 К, содержащая в своем составе 6,0-7,0% кобальта, рекомендуется взамен применяемой в настоящее время стали 05X14K13H4M3ТВ (ЭП 767), содержащей 13-14% кобальта. Новую сталь предлагается использовать в кованом и листовом вариантах в узлах сварных конструкций, работающих в условиях криогенных температур до 20 К. Применение стали 05X12H7K6M4Б позволит снизить себестоимость тонны стали, массу узлов на 15-20% и повысить их надежность.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на научном семинаре Дома Ученых РАН «Актуальные проблемы механики, прочности и теплопроводности материалов и конструкций при низких температурах» г. Санкт-Петербург, 1997, и 1998 г.; на Уральском семинаре металлургов УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург, 1999 г.; на научно-технической конференции «Прочность материалов и конструкций при низких температурах» г. Санкт-Петербург, 2000 г., на VII научно-техническом семинаре, организованном Домом ученых РАН, РУСНОРД Институтом, GARDAR (Norway), журналом «Балтийские материалы», «Прочность материалов и конструкций при низких температурах», г. Санкт-Петербург, 2001 и 2002 г, на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы механики, прочности и теплопроводности при низких температурах», г. Санкт-Петербург, 2001 г.

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в семи работах и в авторской заявке на Патент РФ на новую марку стали.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованной литературы, изложена на 130 страницах, содержит 39 рисунков, 37 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** показана актуальность разработки высокопрочной мартенситностареющей стали с пониженным содержанием кобальта, обеспечивающей высокий комплекс свойств при комнатной и криогенной температурах; изложены цели, новизна и ее практическая ценность.

**В первой главе** дан обзор имеющихся в литературе данных, посвященных анализу состава, структуры и свойств коррозионностойких сталей для криогенной техники. Показано, что перспективным материалом для изделий, работающих в условиях криогенных температурах до 20 К, можно рассматривать высокопрочные коррозионностойкие мартенситностареющие стали на основе системы Cr-Ni-Co-Mo. Дополнительное легирование МСС кобальтом и достижение заданной структуры позволяет получить такое сочетание свойств, которое не достигается на сталях других классов.

Однако сведения о комплексном влиянии легирующих элементов на формирование фазового состава и механические свойства недостаточно изучены, что затрудняет выбор состава стали, разработку режимов термической обработки, обеспечивающих стабильность прочностных и вязких свойств.

Установлено, что для управления свойствами мартенситностареющих сталей имеет важное значение изучение условий стабилизации аустенита. Оптимальное соотношение фаз для различных марок сталей существенно отличается. Нет единого мнения о стабилизации аустенита и эффективности разных схем термической обработки. Способы, дающие положительные результаты для одних сталей, оказываются не эффективными для других.

С учетом изложенных представлений о составе и свойствах коррозионностойких мартенситностареющих сталей, в настоящей работе конкретизированы задачи исследования.

**Во второй главе «Материалы и методика исследований»** приведены составы и свойства исследуемых Cr-Ni-Co-Mo сталей, содержащих углерода менее 0,05%, 11-13% хрома, 3-10% никеля, 5-10% кобальта, 3,5-4,5% молибдена и менее 0,5% ниобия, дополнительно легированные церием, кальцием и барием.

Выплавка сталей осуществлялась в открытых печах емкостью 60 кг. Ковку слитков проводили при температуре 1150 °С. Прокатка на лист

осуществлялась при температуре 1050 и 750 °С. Для изучения комплексного влияния легирующих элементов на механические свойства была использована математико-статистическая обработка на компьютере с помощью метода главных компонент. Основными методами исследования являлись металлографический, рентгеноструктурный.

Механические испытания на статическое растяжение осуществлялись на разрывной машине Р20, на ударный изгиб на копре МК30 на образцах с V-образным надрезом. Для испытания образцов на растяжение при криогенных температурах использовался криостат, представляющий водородную камеру, помещенную в азотную рубашку. Для испытания на ударный изгиб были использованы специальные бумажные контейнеры.

Испытания на коррозионную стойкость проводили при напряжении  $\sigma_{\text{раст}} = 0,9\sigma_{0,2}$  основного материала с помощью четырехопорных приспособлений - скобах, обеспечивающих заданный уровень растягивающих напряжений за счет создания постоянной деформации. Оценка склонности стали к КР проводилась по времени до появления трещин.

**В третьей главе «Исследование влияния легирующих элементов на фазовый состав, структуру и механические свойства стали»** исследовано влияние изменения компонентов легирующего комплекса на уровень механических свойств Cr-Ni-Co-Mo сталей с помощью статистического метода главных компонент. Для этих целей использовали опытные плавки, химический состав которых находился в пределах по легированию: C=0,02-0,05%, Cr=11,0-13,0%, Ni=3,6-10%, Co=5-11%, Mo=3,5-4,5%, Nb=0,1-0,5% и механические свойства:  $\sigma_{0,2}$ =308-1540 МПа,  $\sigma_b$ =615-1600 МПа,  $\delta$ =11-60%,  $\psi$ =34-75%, KCV<sub>293</sub>=9-200 Дж/см<sup>2</sup>, KCV<sub>77</sub>=2-154 Дж/см<sup>2</sup>, KCV<sub>20</sub>=2-150 Дж/см<sup>2</sup>.

Для решения задачи с помощью метода главных компонент были выделены основные элементы химического состава C, Cr, Ni, Co, Mo, Nb, влияющие на механические свойства  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\delta$ , KCV<sub>293</sub>, KCV<sub>77</sub>, KCV<sub>20</sub>. Каждый элемент химического состава и характеристики механических свойств в дальнейшем приняты за компоненту, где компонента механических свойств зависит от взаимного соотношения компонент химического состава.

Как известно, статистический метод главных компонент позволяет выявить и количественно оценить степень коррелированности совместно



изменяющего набора параметров. Главные компоненты находятся как линейные функции от компонент химического состава и механических свойств.

Для количественной оценки влияния изменения химического состава на уровень механических свойств были построены уравнения регрессии. При расчете использованы методы пошаговой регрессии, когда в уравнение регрессии последовательно добавляется по одной компоненте химического состава, ранжированных по вкладу в изменение уровня механических свойств. Анализ значимости последовательного добавления позволяет включить в уравнение только те компоненты химического состава, которые оказывают значимое влияние на изменение механических свойств. Расчеты показали, что максимальное влияние на изменение предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , временного сопротивления  $\sigma_b$  и ударной вязкости значимым является влияние только двух компонент кобальта и никеля, при содержании других элементов на заданном уровне.

С помощью расчетных уравнений регрессии произведен поиск оптимальных областей химического состава, позволяющих получить требуемый комплекс свойств стали: временное сопротивление  $\sigma_b \geq 1300$  МПа, ударную вязкость  $KCV_{20K} \geq 25$  Дж/см<sup>2</sup>. С этой целью по уравнениям регрессии построены графики линий равного уровня для временного сопротивления  $\sigma_b$  (рис.1) и ударной вязкости  $KCV_{20K}$  в координатах Ni-Co (Рис.2).

Анализируя линии равного уровня временного сопротивления по регрессионной зависимости (рис.1) и ударной вязкости при 20К (рис.2), видно, что значению временного сопротивления  $\sigma_b = 1300-1400$  МПа соответствуют области содержания никеля 7-8% и кобальта 6-7%, а наиболее высокому уровню ударной вязкости  $KCV_{20K} = 25$  Дж/см<sup>2</sup> соответствует содержание никеля 7-8% и кобальта 5,5 – 7,0%.

Таким образом, на основании статистической обработки и металлографических исследований по влиянию легирующих элементов на механические свойства разработан состав стали:  $C \leq 0,05\%$ , 11,5-12,5% Сг, 7-8% Ni, 6-7% Со, 3,7-4,5% Мо, Nb < 0,5%, дополнительно модифицированной церием, кальцием и барием.

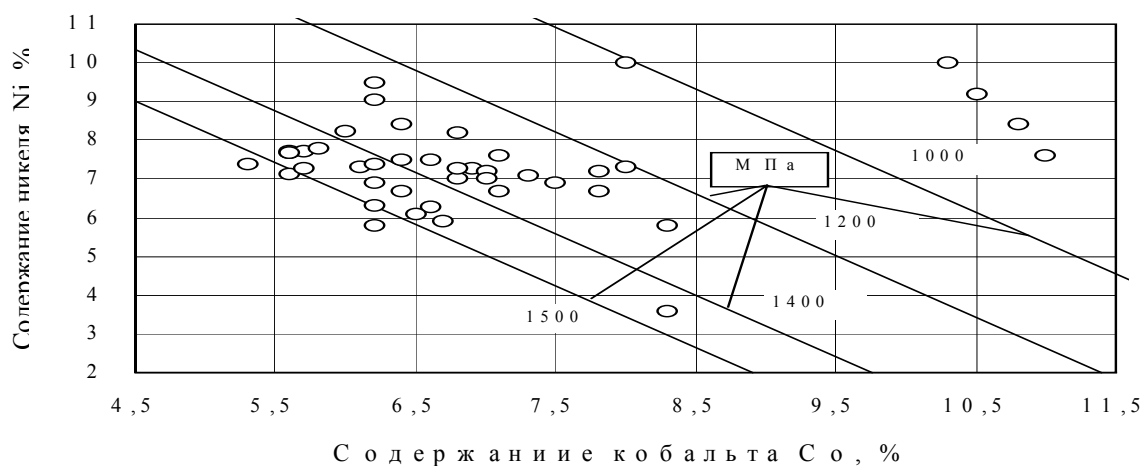


Рис.1 Линии равного уровня временного сопротивления по регрессионной зависимости  $\sigma_{в} = 2711 - 119 [C o] - 75 [N i]$ , МПа в зависимости от содержания никеля и кобальта  
○ -составы экспериментальных плавков

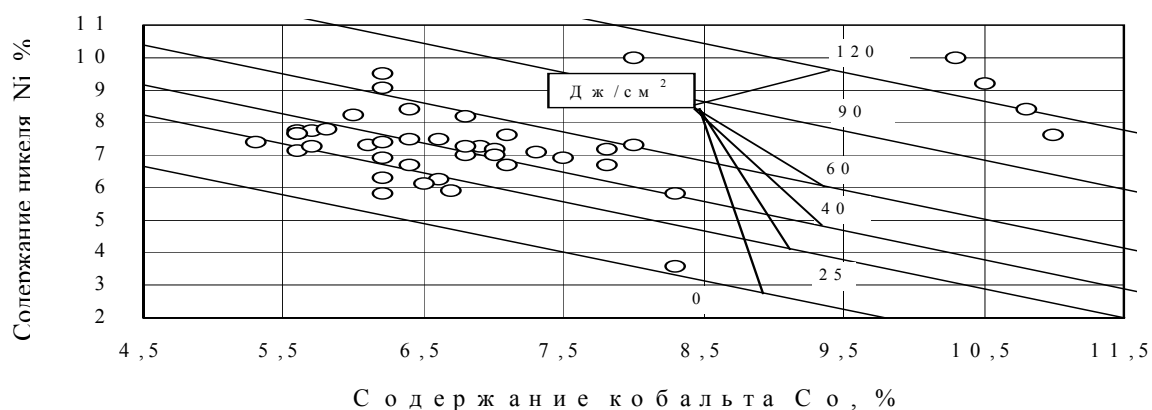


Рис.2 Линии равного уровня ударной вязкости при 20К по регрессионной зависимости  $KCV_{20} = 14,547 [C o] + 16,328 [N i] - 174,886$ , Дж/см<sup>2</sup> в зависимости от содержания никеля и кобальта  
○ -составы экспериментальных плавков

**В четвертой главе «Исследование влияния режимов термической обработки на фазовый состав, структуру и механические свойства стали 05X12H7K6M4Б»** рассмотрены результаты исследований закалки, обработки холодом и старения.

Для определения оптимальной температуры нагрева под закалку изучали изменение прочности, пластичности и ударной вязкости при температурах закалки 750, 800, 850, 900, 950, 1000 и 1050<sup>0</sup>С, охлаждение на воздухе. Для

более полного превращения аустенита в мартенсит, после закалки была проведена дополнительная обработка холодом при  $-70^{\circ}\text{C}$  в течение 8ч.

Анализ результатов механических испытаний свойств и фазового состава стали показал, что наиболее оптимальной температурой закалки является  $1000^{\circ}\text{C}$  с последующей обработкой холодом при  $-70^{\circ}\text{C}$  и закалка  $750^{\circ}\text{C}$  без обработки холодом.

Исследование процессов старения изучали в интервале температур  $390-650^{\circ}\text{C}$  на образцах, прошедших закалку от  $1000^{\circ}\text{C}$  и обработку холодом при  $-70^{\circ}\text{C}$ . Изучение кинетики изменения твердости в зависимости от температуры и времени старения показало, что на начальном этапе старения наблюдается резкое увеличение твердости при всех температурах старения. Чем выше температура старения, тем интенсивнее рост твердости.

Увеличение продолжительности старения при температурах от 390 до  $560^{\circ}\text{C}$  приводит к дальнейшему повышению твердости, но с меньшей скоростью. Максимальная твердость HRC 46 достигается при температуре старения  $520^{\circ}\text{C}$ , 5 ч. Повышение температуры старения до  $560^{\circ}\text{C}$  обеспечивает максимум твердости HRC 43 за 3 ч, а увеличение продолжительности выдержки приводит к снижению твердости, что свидетельствует о начале разупрочнения стали.

Снижение скорости упрочнения на второй стадии, вероятно, связано с изменением механизма упрочнения, с растворением мелких сегрегаций, ростом более крупных сегрегаций и образованием из них упрочняющих фаз, когерентно связанных с матрицей. После завершения процесса выделения частиц упрочняющей фазы из твердого раствора начинается процесс их коагуляции, что сопровождается разупрочнением и снижением твердости, т.е. наблюдается состояние перестаревания. Увеличение продолжительности выдержки и повышение температуры старения приводит к коагуляции выделяющихся фаз и к дополнительному появлению в структуре стали остаточного аустенита, образующегося при обратном  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращении.

Согласно полученным данным, разработаны режимы термической обработки:

1. Закалка от  $750^{\circ}\text{C}$ , охлаждение на воздухе, старение при  $520^{\circ}\text{C}$ , 5ч

2. Закалка от  $1000^{\circ}\text{C}$ , обработка холодом при  $-70^{\circ}\text{C}$ , старение при  $520^{\circ}\text{C}$ , 5ч.

Указанные режимы, при сохранении в структуре аустенита 30-35%, обеспечивают механические свойства:

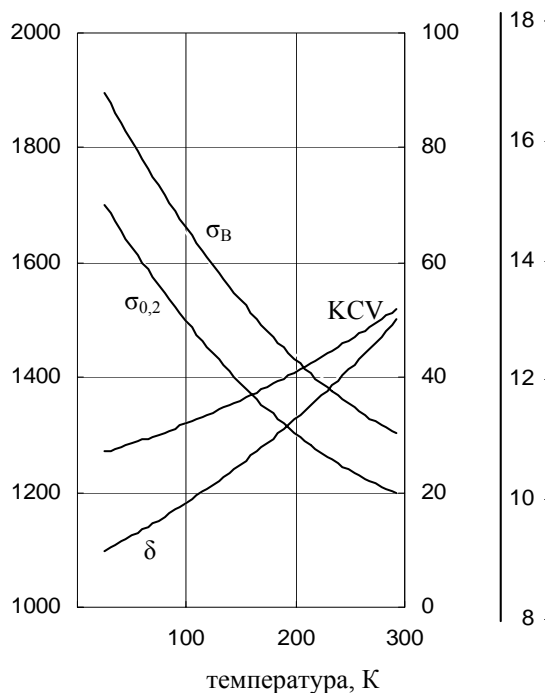


Рис.3 Изменение механических свойств стали в зависимости от температуры испытания

при температуре 293 К  $\sigma_{0,2} \geq 1200$  МПа,  $\sigma_B \geq 1300$  МПа,  $\delta \geq 13\%$ ,  $KCV \geq 50$  Дж/см<sup>2</sup>

при температуре 20 К  $\sigma_{0,2} \geq 1700$  МПа,  $\sigma_B \geq 1900$  МПа,  $\delta \geq 9\%$ ,  $KCV \geq 25$  Дж/см<sup>2</sup> (рис.3)

Рентгеноструктурным анализом анодного осадка на образцах после старения при  $520^{\circ}\text{C}$ , 5 ч установлено наличие R- фазы. Исследование строения поверхности разрушения методом электронной фрактографии на микроскопе РЭМ показали, что поверхность разрушения состоит из крупных и мелких равноосных ямок, что свидетельствует о вязком характере разрушения.

**Пятая глава «Исследование процессов стабилизации аустенита в стали 05X12H7K6M4Б»** посвящена изучению стабилизации аустенита. В гл.4 установлено, что комплекс свойств стали достигается при содержании 30-35% остаточного аустенита, полученного прямым  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращением.

Отсутствие остаточного аустенита приводит к резкому снижению ударной вязкости, практически не влияя на пластичность. С целью повышения вязкости была изучена стабилизация аустенита в области температур обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения в интервале межкритических температур  $A_H - A_K$ .

Исследование проводили на плавке изучаемой стали 05X12H7K6M4Б, которая в исходном состоянии содержала 10-12% остаточного аустенита.

Предварительно для данной плавки диламетрическим методом были определены точки обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения,  $A_H = 540$  и  $A_K = 750^{\circ}\text{C}$ , что обусловило выбор температур исследования. В связи с этим кинетику

обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  изучали при температурах 580, 620, 650 и 700<sup>0</sup>С с выдержкой от 20 мин до 6 ч, охлаждение на воздухе. Установлено, что за 20 мин изотермической выдержки при 580<sup>0</sup>С количество аустенита после охлаждения составило 25%, при 620<sup>0</sup>С – 55%; при 650<sup>0</sup>С – 60%, при 700<sup>0</sup>С – 50%.

Длительные выдержки при исследованных температурах способствуют стабилизации аустенита с различной интенсивностью.

При температуре 620<sup>0</sup> С скорость  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения повышается. Аустенит обратного перехода весьма стабилен. Длительные выдержки до 6 ч способствуют некоторому увеличению количества аустенита и большей его стабилизации. Одновременное увеличение количества аустенита и его стабильности при охлаждении можно объяснить фазовым наклепом в отсутствие релаксации. При температуре 650<sup>0</sup>С в течение 6ч изотермической выдержки наблюдается изменение стабильности аустенита. Аустенит обратного перехода отличается высокой стабильностью до выдержки 2ч. При дальнейшем увеличении времени отмечается частичная, но все более возрастающая дестабилизация аустенита.

Увеличение температуры нагрева до 700<sup>0</sup>С приводит к увеличению количества аустенита (хотя и в меньшей степени, по сравнению с температурами нагрева при 620 и 650<sup>0</sup>С). Однако стабилизация аустенита при температуре 700<sup>0</sup>С сохраняется только при коротких выдержках. Так при выдержке более часа наблюдается начало дестабилизации аустенита. Отсюда следует, что применение температуры 700<sup>0</sup>С для стабилизации аустенита может быть эффективным только при небольших выдержках до одного часа.

Максимум стабилизации при 620<sup>0</sup>С достигается при выдержке 6ч, при 650<sup>0</sup>С при выдержке 2ч, а при 700<sup>0</sup>С - один час. Более длительные выдержки способствуют постепенной дестабилизации аустенита. Таким образом, установлено, что на стали, имеющей после закалки преимущественно мартенситную структуру, с помощью нагрева в области  $\alpha \rightarrow \gamma$  можно стабилизировать до 50% аустенита и более. Следовательно, стабилизация аустенита может быть использована с целью предварительной термической обработки перед закалкой или в качестве промежуточной закалки перед старением, обеспечивающей необходимое количество остаточного аустенита, термически стабильного до криогенных температур.

С целью выяснения сохранения количества аустенита, полученного в  $\alpha \rightarrow \gamma$  области, образцы после выдержки при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов подвергались закалке при температурах  $720$ ,  $750$ , и  $780^{\circ}\text{C}$  с выдержкой  $0,5$ ;  $1$ ;  $2$  и  $4$  ч. После всех температур закалки обнаружено снижение количества остаточного аустенита, по сравнению с исходным, полученным после нагрева при  $650^{\circ}\text{C}$ . Дестабилизация аустенита протекает тем интенсивнее, чем выше температура закалки. Анализ полученных данных по содержанию аустенита после закалки  $720$ ,  $750$ , и  $780^{\circ}\text{C}$  показал, что поставленным требованиям удовлетворяет фазовый состав стали, полученный после закалки  $720$  и  $750^{\circ}\text{C}$  ( $30$ - $35\%$  аустенита). Режим термической обработки, включающий нагрев при  $650^{\circ}\text{C}$ , закалку при  $720$ - $750$ , обработку холодом при  $-70^{\circ}\text{C}$  и старение при  $520^{\circ}\text{C}$ ,  $5$  ч позволил получить твердость  $\text{HRC } 42$ - $43$  и  $\text{KCV} > 30$  Дж/см<sup>2</sup> при сохранении в структуре  $30$ - $35\%$  остаточного аустенита.

**Шестая глава «Разработка технологий производства стали»** В результате исследований разработана высокопрочная коррозионностойкая мартенситностареющая сталь с пониженным содержанием кобальта  $05\text{X}12\text{H}7\text{K}6\text{M}4\text{B}$ , характеризующаяся высоким комплексом прочностных, пластических и вязких свойств, удовлетворительными технологическими свойствами на всех этапах металлургического передела. Сталь выплавляется в открытых печах с последующим переплавом в вакуумно-дуговых печах. Для повышения металлургического качества стали дополнительно вводится церий, кальций и барий.

На основании исследований пластических свойств установлено, что при получении листа оптимальным режимом прокатки является нагрев до температуры  $1050^{\circ}\text{C}$ , при этом  $\delta \geq 80\%$ , а сопротивление деформации уменьшается до  $170$ - $220$  МПа. Пластическую деформацию можно проводить без промежуточного отжига с большими степенями обжатия.

Разработаны режимы термической обработки для кованной заготовки и листового материала, обеспечивающие заданный уровень свойств ( $\sigma_{\text{в}} > 1300$  МПа,  $\text{KCV}_{20} > 30$  Дж/см<sup>2</sup>). По свариваемости исследуемую сталь можно отнести к хорошо свариваемым материалам. Сталь обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью.

Из разработанной стали 05X12H7K6M4Б методом объемной штамповки были изготовлены полусферы для сварных емкостей, работающих при криогенных температурах до 20К.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В криогенной технике широко используются аустенитные Cr-Ni и Cr-Ni-Mn стали с пределом текучести  $\sigma_{0,2}=250-400$  МПа. Развитие новых отраслей техники требует создания более высокопрочных сталей. Потребность в таких материалах вызвана необходимостью снижения массы изделий и повышения их эксплуатационной надежности. В последние годы в криогенной технике нашли применение мартенситностареющие стали. Используемая сталь 04X14K13H4M3ТВ в изделиях ракетно-космического корпорации «Энергия» применяется для изделий арматуры, работающей до 77 К. Эта сталь является дорогостоящей из-за присутствия в своем составе 13-14% кобальта. В связи с этим поставлена цель разработки высокопрочной мартенситностареющей стали с прочностью при комнатной температуре  $\sigma_{0,2}\geq 1200$  МПа,  $\sigma_B\geq 1300$  МПа, расширение ее использования до 20 К и снижение содержания кобальта.

2. Исследованы коррозионностойкие мартенситностареющие стали системы Cr-Ni-Co-Mo, содержащие менее 0,05% С, 11-13% Cr, 3-10% Ni, 5-11% Co, 3,5-4,5% Mo, менее 0,5% Nb. С помощью метода главных компонент проведена математико-статистическая обработка взаимного влияния легирующих элементов на механические свойства стали. Для количественной оценки влияния химического состава на уровень механических свойств построены расчетные уравнения регрессии и произведен поиск оптимальных областей химического состава, позволяющий получить требуемый комплекс свойств стали с пониженным содержанием кобальта. Использование методики позволило разработать сталь 05X12H7K6M4Б с пониженным содержанием кобальта, имеющей следующий оптимальный состава:  $C\leq 0,05\%$ , 11-12,5% Cr, 7-8% Ni, 6,0-7,0% Co, 3,7-4,5% Mo,  $Nb\leq 0,5\%$ . Сталь дополнительно модифицирована церием, кальцием и барием.

3. Исследованы микроструктура и механические свойства стали в зависимости от температуры закалки 750-1050<sup>0</sup>С, изучена кинетика старения в

интервале температур 390-650<sup>0</sup>С и времени выдержки от 15 мин до 8 ч, установлена взаимосвязь фазового состава и механических свойств.

Установлено охрупчивание стали при температуре 850-950<sup>0</sup>С, связанное с дестабилизацией аустенита, образованием охрупчивающих фаз и карбидов ниобия. С повышением температуры закалки наблюдается растворение охрупчивающих фаз, количество аустенита увеличивается.

При старении наблюдается интенсивное упрочнение на начальных стадиях при всех исследованных температурах. Наиболее высокая твердость достигается при старении 520<sup>0</sup>С, 5 ч. Рентгеноструктурным анализом анодного осадка после старения 520<sup>0</sup>С установлено наличие R-фазы.

Исследована взаимосвязь ударной вязкости и фазового состава, установлено оптимальное содержание аустенита 30-35%, обеспечивающее заданный уровень свойств.

4. На основании микроструктурных исследований, взаимосвязи фазового состава и механических свойств, разработаны режимы термической обработки:

- а) Закалка от 750<sup>0</sup>С, 1 ч, охлаждение на воздухе, старение при 520<sup>0</sup>С, 5 ч.
- б) Закалка от 1000<sup>0</sup>С, обработка холодом при – 70<sup>0</sup>С, старение при 520<sup>0</sup>С, 5 ч.

Разработанные режимы термической обработки обеспечивают механические свойства при сохранении в структуре стали 30-35% остаточного аустенита, полученного при прямом мартенситном превращении:

при комнатной температуре:  $\sigma_{0,2} \geq 1200$  МПа,  $\sigma_B \geq 1300$  МПа,  $\delta \geq 13\%$ ,  $KCU \geq 75$  Дж/см<sup>2</sup>,  $KCV \geq 50$  Дж/см<sup>2</sup>.

при температуре 20 К:  $\sigma_{0,2} \geq 1700$  МПа,  $\sigma_B \geq 1900$  МПа,  $\delta \geq 9\%$ ,  $KCV \geq 25$  Дж/см<sup>2</sup>.

Для изделий сечением до 30 мм, работающих до 20 К, наиболее предпочтителен режим «а»; для сварных конструкций предпочтителен режим «б».

5.С целью повышения ударной вязкости стали изучена кинетика обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения в зависимости от температурно-временных параметров при 580, 620, 650 и 700<sup>0</sup>С с выдержкой от 20 мин до 6 ч. Максимальное количество аустенита после охлаждения на воздухе составило при 580<sup>0</sup>С – 25% при выдержке 6 ч, при 620<sup>0</sup>С – 55% при выдержке 6 ч, при 650<sup>0</sup>С – 60% при выдержке 2 ч, при 700<sup>0</sup>С – 50% при выдержке 1 ч. Более



длительные выдержки при изучаемых температурах, способствуют постепенной дестабилизации аустенита и образованию свежего мартенсита. Установлено, что для обеспечения высокой стабилизации аустенита необходимо определенное сочетание температуры и времени изотермической выдержки.

Предложен режим термической обработки, повышающий ударную вязкость при 20 К: изотермическая выдержка при 650<sup>0</sup>С, 2 ч, закалка от 750<sup>0</sup>С, 1 ч, обработки холодом при – 70<sup>0</sup>С и старение при 520<sup>0</sup>С, 5 ч. Данный режим целесообразно использовать для плавок, имеющих в структуре после охлаждения от температуры закалки 10-25% аустенита.

6. Разработанная сталь 05X12H7K6M4Б обладает удовлетворительным комплексом технологических свойств: штампуемостью, прокатываемостью, обрабатываемостью резанием, свариваемостью. Сварные соединения стали, подвергнутые термической обработке, имеют механические свойства при комнатной температуре:  $\sigma_{0,2}=1205$  МПа;  $\sigma_B=1340$  МПа;  $\sigma_B^H=1205$  МПа;  $KCV_{20}=30$  Дж/см<sup>2</sup> при 20 К. Сталь обладает высокой коррозионной стойкостью в камере солевого тумана, во влажной тропической камере и морской воде.

7. В промышленных условиях выплавлены плавки в открытой индукционной печи емкостью 1 т., с последующим вакуумно-дуговым переплавом. Из стали получены заготовки диаметром 180, 140, 70 мм и заготовки 80x140x1600 мм для производства листа. На Ашинском металлургическом заводе получен горячекатаный лист  $\delta=4$  мм.

8. Из разработанной стали 05X12H7K6M4Б методом объемной штамповки изготовлены полусферы диаметром 300 мм для емкостей, работающих при температуре 20 К. Применение стали, содержащей 6-7% кобальта, взамен 05X14K13H4M3ТВ, содержащей 13-14% кобальта, позволит снизить себестоимость стали, массу узлов конструкций, повысить их надежность.

Сталь 05X12H7K6M4Б рекомендуется для применения в кованом и листовом вариантах в узлах сварных конструкций и арматуре, изготавливаемых в РКК «Энергия» и других отраслях техники, работающих в условиях криогенных температур до 20К.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Солнцев Ю.П., Анисимов А.А. Требования к мартенситностареющим сталям криогенной техники. – В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 1998.-с.15-18.

2. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Технологические свойства коррозионностойкой мартенситностареющей стали 05X13N7K6M4B.– В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 1998.-с.18-20.

3. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Влияние состава и термической обработки на механические свойства мартенситностареющих сталей для криогенной техники. – В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 1999.-с.73-76.

4. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Высокопрочная мартенситностареющая сталь для криогенной техники. – «Вестник УГТУ-УПИ».- Екатеринбург, 1999.- с.47-48.

5. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Влияние стабилизации аустенита при  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращении на повышение ударной вязкости мартенситностареющей Cr-Ni-Co-Mo стали. – В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 2000.-с.93-97.

6. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Определение оптимального состава мартенситностареющей стали для криогенных температур методом главных компонент. – В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 2002.-с.104-106.

7. Анисимов А.А., Солнцев Ю.П. Термическая обработка мартенситностареющей коррозионностойкой стали 05X12N7K6M4B. – В сб. трудов научно-технического семинара «Прочность материалов и конструкций при низких температурах».- С.- Пб.: СПбГАХиПТ, 2002.-с.85-90.

8. Авторская заявка № 2003110202 от 25.03.2003 на патент РФ на марку стали «Коррозионностойкая высокопрочная сталь для криогенной техники».