ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Освоение промышленного производства, исследование качества и стойкости поковок из супердуплексной стали UNS S32750 к питтинговой коррозии

IX Научно-техническая конференция «КОРРОЗИЯ И УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

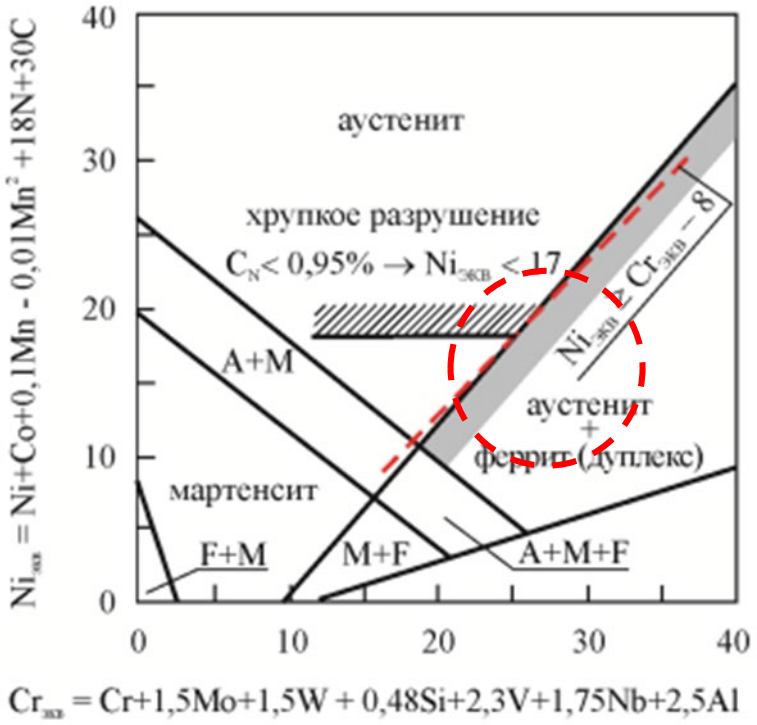
Левков Л.Я., Терехин Д.К., Уткина К.Н. (АО «НПО «ЦНИИТМАШ»)
Калмыков А.А., Сапунов А.Л. (АО «Русполимет»)

02-04.09.2025

Направление исследования

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Дуплексные стали - подкласс аустенитно-ферритных сталей (АФС) с соотношением аустенита и феррита ~ 1:1



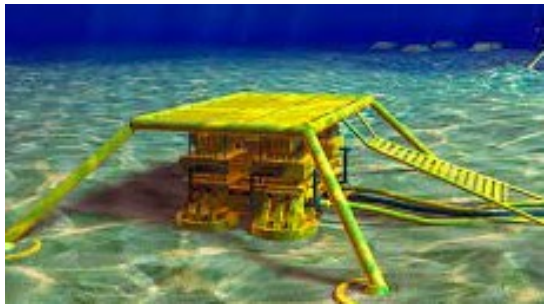
PREN = Cr+3,3·(Mo+0,5·W) +16·N

PREN ≤ 40 – дуплексные (ДС)

PREN = 40-45 – супердуплексные (СДС)

PREN > 45 – гипердуплексные (ГД)

CPT = 2,5·Cr+7,6·Mo+31,9 N - 41









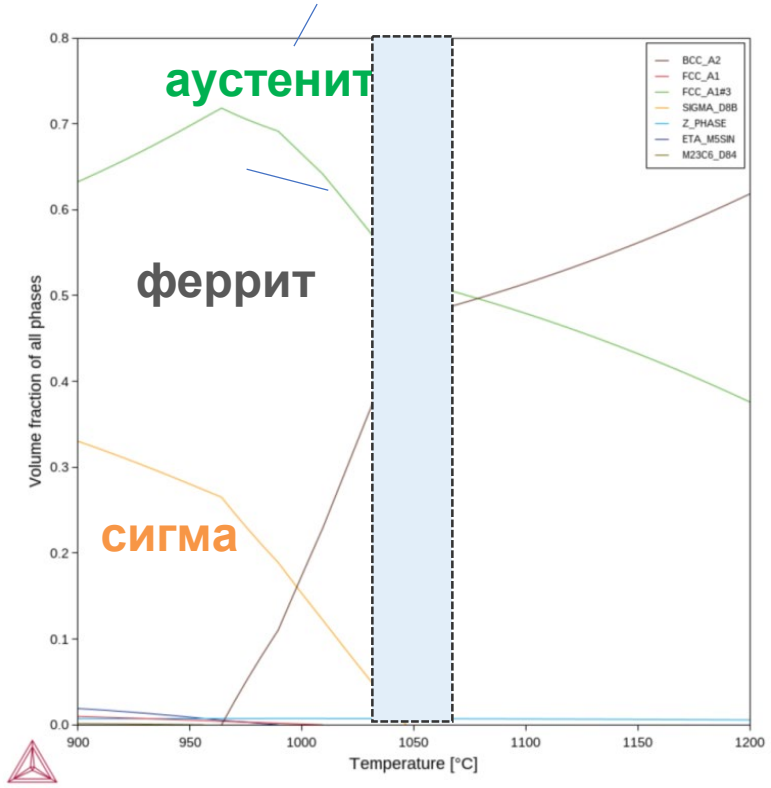


Российские заводы начинают осваивать технологии производства поковок, труб, сортового проката, литья, сварочных материалов из СДС

Основные проблемы технологии производства СДС

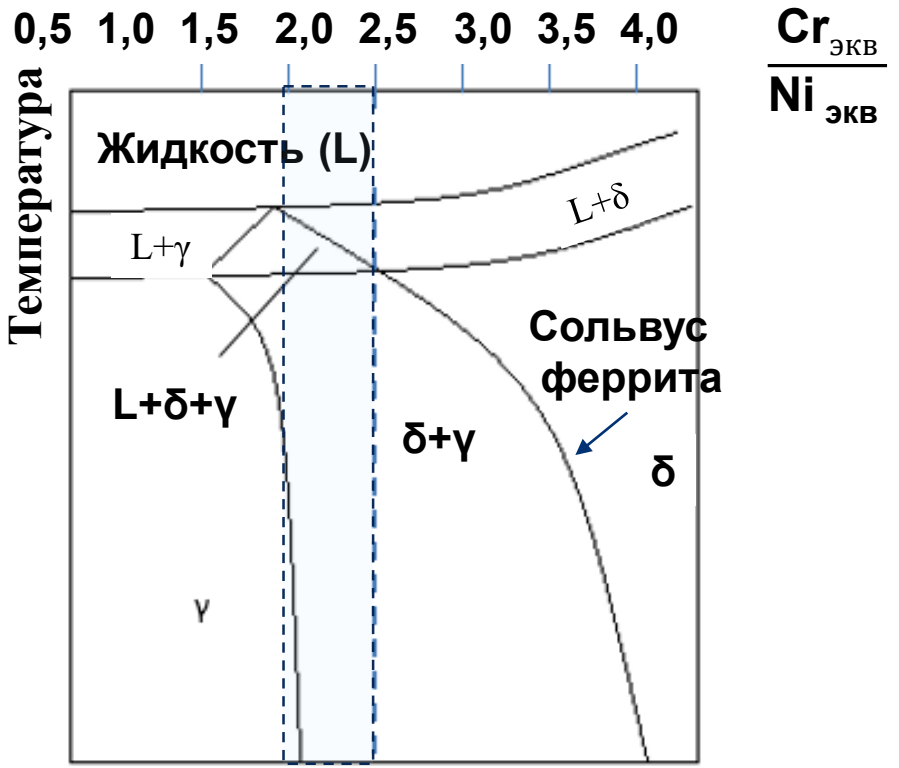
ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

- Неоптимальная технологии выплавки и разливки
- Обеспечение стабильности фазового состава



- Особенности кристаллизации слитка СДС с учетом низкой растворимости азота в δ-феррите

$$L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \delta+\gamma$$



Область наиболее благоприятных условий изменения фазового состава

Подходы к повышению качества СДС

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ



Оптимизация целевого химического состава на этапе выплавки

Управление условиями формирования слитка за счет применения ЭШП и принудительного охлаждения поверхности слитка

- Физическая и химическая однородность;
- Фазовая стабильность: феррит и аустенит в соотношении 1:1, содержание вторичных фаз ≤ 0,5 % об.
- Высокие механические характеристики (прочностные и вязкопластические);
- Коррозионная стойкость в морской воде, H_2S, под напряжением, низкая скорость общей коррозии, CPT, PREN и др. ;

Определены задачи исследований, реализация которых затрагивает стали UNS S32750 и 03Х24Н6АМ3 усовершенствованного состава

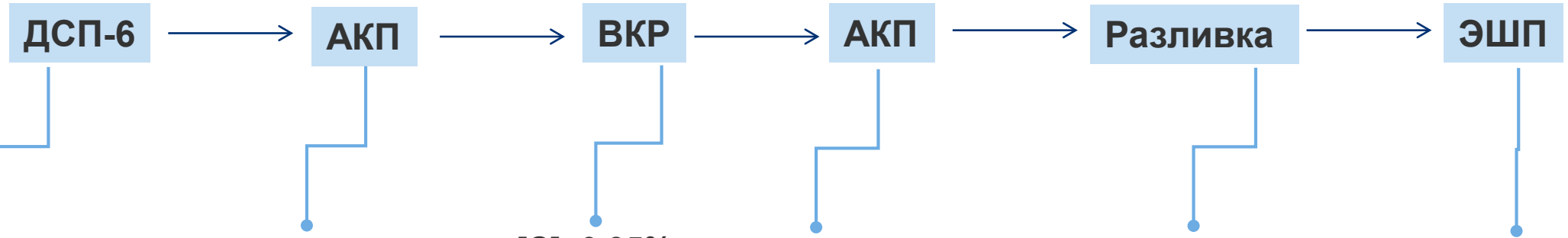
Реализация композиционного подхода
Критерии качества СДС на примере стали UNS S32750

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

№	Критерий	Зависимость критерия от химического состава	Величина
1	Фаз. стабильность	$X_f/X_a=5,52+10,24\cdot C-3,3\cdot Si+0,15\cdot Mn-0,77\cdot Cr+1,14\cdot Ni-0,6\cdot Mo+10,21\cdot N+182,4\cdot C^2+0,54\cdot Si^2-0,03\cdot Mn^2+0,04\cdot Cr^2+0,12\cdot Ni^2+0,05\cdot Mo^2-2,72\cdot N^2-4,25\cdot C\cdot Si-2,55\cdot C\cdot Mn-2\cdot C\cdot Cr+3,58\cdot C\cdot Ni-2,57\cdot C\cdot Mo+54,53\cdot C\cdot N-0,17\cdot Si\cdot Mn+0,25\cdot Si\cdot Cr-0,4\cdot Si\cdot Ni+0,27\cdot Si\cdot Mo-3,69\cdot Si\cdot N+0,01\cdot Mn\cdot Cr+0,03\cdot Mn\cdot Ni-0,05\cdot Mn\cdot Mo-0,23\cdot Mn\cdot N-0,13\cdot Cr\cdot Ni+0,08\cdot Cr\cdot Mo-Cr\cdot N-0,15\cdot Ni\cdot Mo+2,15\cdot Ni\cdot Mo-1,47\cdot Mo\cdot N \pm 0,14$	$X_f/X_a=1$
2		$T_{Cr2N} \le 954,5-128,84\cdot Si-25,1\cdot Mn+0,44\cdot Cr^2+2,63Ni^2-44,3\cdot C\cdot Cr+107,8\cdot C\cdot Ni-10,07\cdot Si\cdot Cr-3,39\cdot Si\cdot Ni+5,02\cdot Si\cdot Mo+2,29\cdot Mn\cdot Ni-2,54\cdot Cr\cdot Ni+1,45\cdot Cr\cdot Mo-2,47\cdot Ni\cdot Mo+54,41\cdot Ni\cdot N \pm 5,14$	$T_{Cr2N} \le 1075$ °C
3	Корроз. стойкость	$PREN = Cr+3,3\cdot(Mo+0,5\cdot W)+16\cdot N$	$PREN \ge 41$
4		$CPT = 2,5\cdot Cr+7,6\cdot Mo+31,9\,N-41$	$CPT \ge 55$ °C
5	Хим.однородность	$-0,001\cdot\sigma^2-0,02\cdot\sigma+27,4 < 4,9\cdot C+0,16\cdot(Si+Mn)+0,96\cdot Cr+0,57\cdot Ni-0,44\cdot Mo+1,1\cdot N+0,65\cdot Cu-0,14\cdot Nb$	% об. σ-фаза ≤ 0,5
6	Физ. однородность	$\lg N_\delta=\frac{82,21}{T}-\left(\frac{78,3}{T}+0,12\right)\cdot C-\left(\frac{274}{T}+0,011\right)\cdot Si-\left(-\frac{59,8}{T}+0,0097\right)\cdot Mn-\left(-\frac{145,8}{T}-0,056+0,0171\cdot\lg T\right)\cdot Cr-\left(\frac{32,4}{T}-0,0056\right)\cdot Ni-\left(\frac{7,3}{T}-0,086\right)\cdot Mo-\left(\frac{386}{T}-0,158\right)\cdot N-\left(-\frac{1540}{T}+0,79\right)\cdot 0,044-\left(-\frac{131}{T}+0,075\right)\cdot 0,01-0,179-\left(\frac{0,8}{T}+0,0013\right)\cdot Cr^2-\left(\frac{0,318}{T}-0,0002\right)\cdot Mn^2-\left(\frac{2,16}{T}-0,005\right)\cdot Cr\cdot Mn-2,09$	$N_\delta < N_{ку} < 0,31\%$ масс.
7		$Cr_{экв}/Ni_{экв}=\frac{Cr+1,5\cdot Mo+0,48\cdot Si+0,18}{Ni+0,5\cdot Mn+25\cdot N+30\cdot C+0,04}$	$Cr_{экв}/Ni_{экв} < 2,0$

Реализация технологических рекомендаций

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ



- Лом, отходы собственного производства,
- Продувка кислородом;
- Феррохром,
- Скачивание шлака,
- Выпуск металла

при Т≈1660 °С

Наведение шлака и нагрев металла до температуры 1620 ºС,
Корректировка хим.состава по Cr, Mo, C
- нагрев металла до Т=1668 ºС и скачивание шлака

[C]=0,35%
↓
[C]=0,017-0,024%

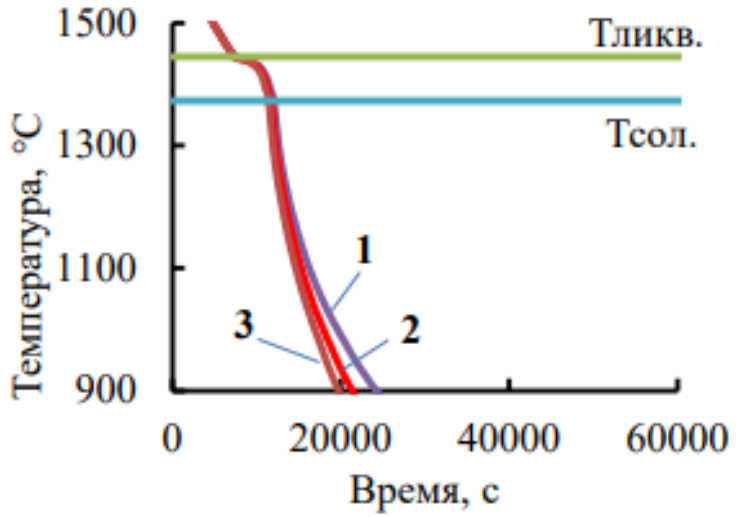
Раскисление до $a_0 \leq 3,5$ ppm и ввод ФХН10 при Т≤1550 ℃

Т≤1535 ℃

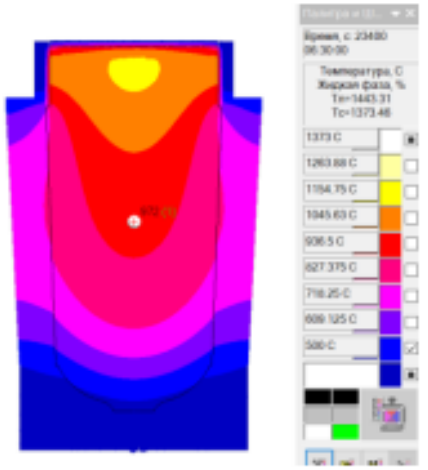
Организация принудительного охлаждения слитков ЭШП

Корректировка состава флюса для обеспечения температуры плавления 1225-1270 ℃; Скорость плавления 460±20 кг/ч

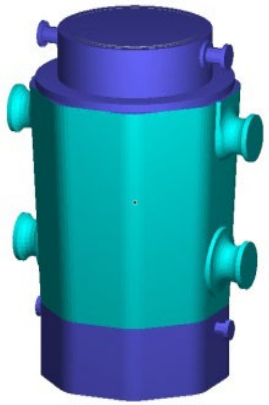
Обоснование предложенного технического решения

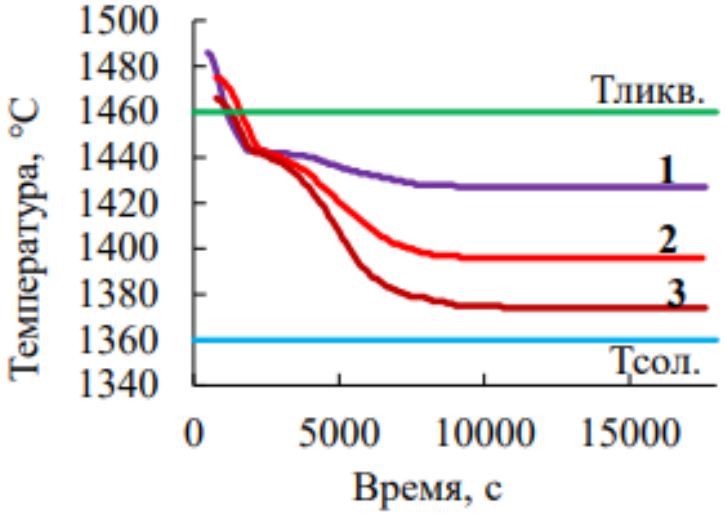


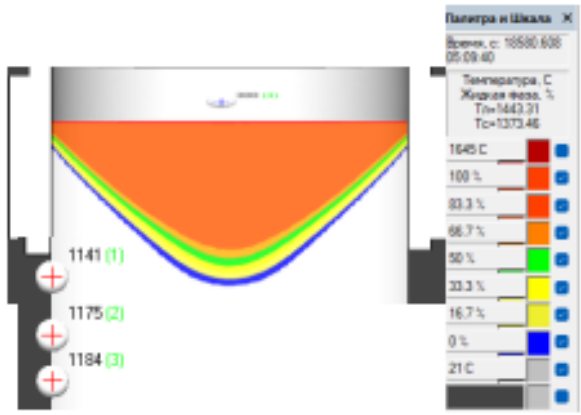
а



Кузнечный слиток







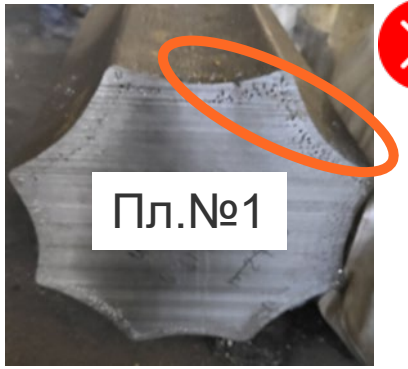
Слиток ЭШП

1 - в условиях без принудительного охлаждения,
2, 3 - с принудительным воздушным охлаждением

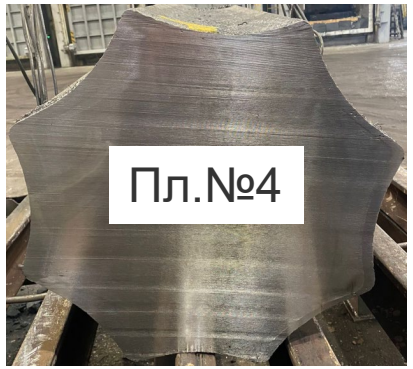
Химические составы кузнечных слитков и расходуемых электродов стали UNS S32750, % масс.

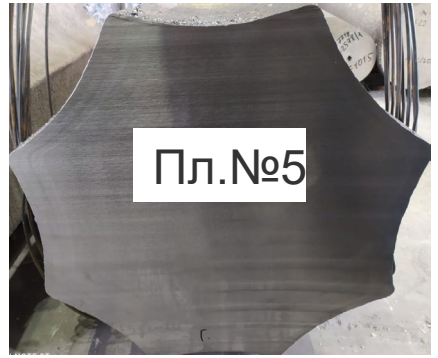
ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Описание слитка	Содержание элементов, % масс.									Поры
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	
Пл. № 1 кузн. слиток 3 т	0,028	0,23	0,018	0,001	0,46	25,0	6,37	4,13	0,31	есть
Пл. № 2 расх. эл-д. Ø 277 мм	0,033	1,04	0,02	0,001	0,47	25,7	6,38	4,46	0,35	есть
Пл. № 3 кузн. слиток 3 т	0,021	1,03	0,018	0,001	0,26	25,4	6,53	4,29	0,28	есть
Целевой состав	0,018	0,80	0,018	0,001	0,30	25,5	6,53	3,9	0,26	-
Пл. № 4 кузн. слиток 3 т	0,018	0,81	0,020	0,001	0,42	24,5	7,33	3,76	0,26	нет
Пл. № 5 кузн. слиток 3 т	0,024	0,74	0,026	0,001	0,37	24,7	6,9	3,9	0,25	нет
Требования P015-D07-T-016 рев. B	≤0,03	≤1,2	≤0,035	≤0,02	≤0,8	24,0 26,0	6,0 8,0	3,0 5,0	0,24 0,32	-
Допустимые отклонения +/-	0,005	0,04	0,005	0,005	0,05	0,25	0,1	0,1	0,03	-

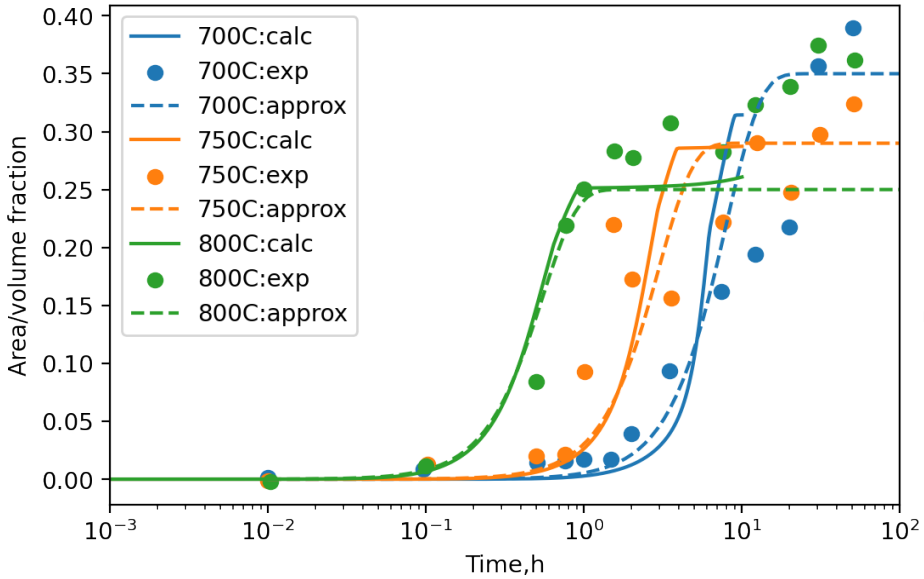








Создание модели, описывающей выделение σ-фазы при изотермической выдержке

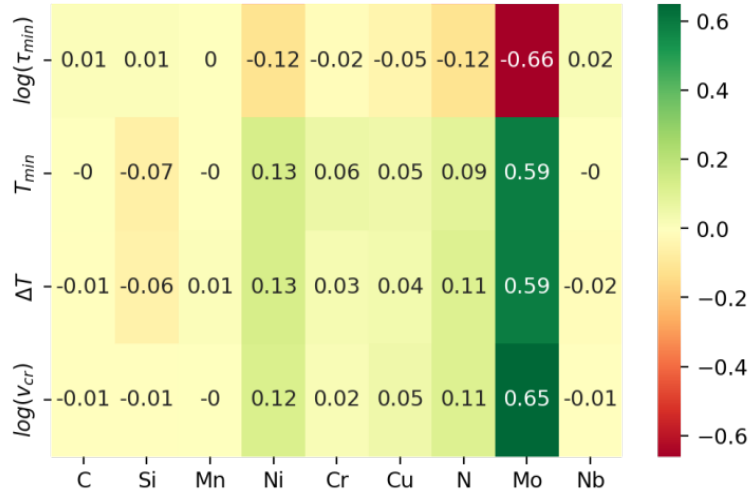


$$\gamma(T) = 4 \cdot 10^{-7}(T - 750°C)^2 - 3 \cdot 10^{-4}(T - 750°C) + 0{,}067 \quad (12)$$

Для описания кинетики образования σ-фазы предложена зависимость:

$$V^{\sigma}(t) = V^{\sigma}_{max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau(T)}\right)^2\right)\right] \quad (13)$$

$V^{\sigma}(t)$ и $V^{\sigma}max$ – текущее и максимальное значения объемной доли σ- фазы
t и τ(T) – текущее время и определяемый параметр



$$\log\tau(T) = \log\tau_{min} + \left(\frac{T - T_{min}}{\Delta T}\right)^2 \quad (14)$$

τ_{min} – минимальное время образования σ-фазы при изотермическом превращении;
T_{min} – температура, при которой образование σ-фазы происходит за это время,
ΔT – характерный температурный диапазон образования σ-фазы

Fonseca G. et al. Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path // Mater. Res. 2017. Vol. 20.

Анализ зависимости механических свойств от химического состава и критической скорости охлаждения

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

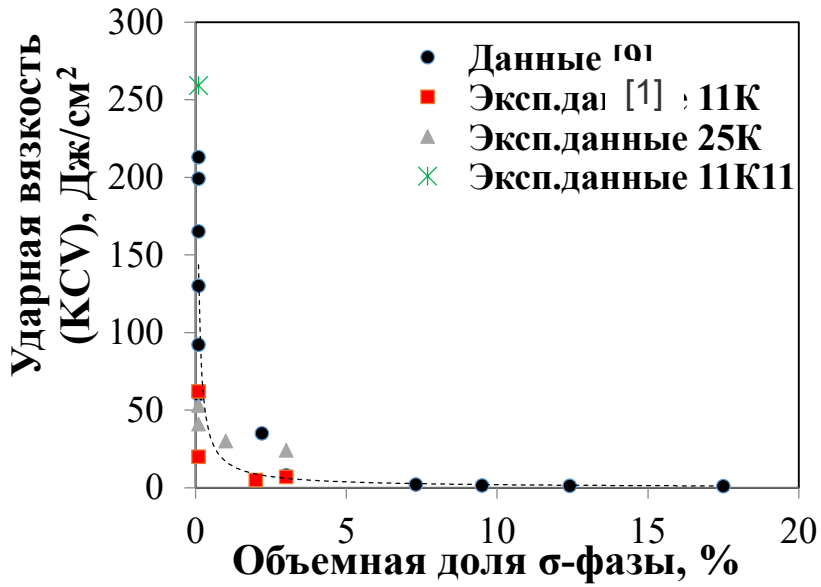
Оценка ударной вязкости на основе химического состава и скорости охлаждения заготовки

- **Расчет доли σ-фазы в зависимости от химического состава и скорости охлаждения**
- **Расчет ударной вязкости в зависимости от доли σ-фазы**

$$\mathbf{lgV_{кр} = -1,23 \cdot C - 0,55 \cdot Si - 0,10 \cdot Mn + 1,82 \cdot Ni + 0,17 \cdot Cr + 1,17 \cdot Cu + 19,40 \cdot N + 3,75 \cdot Mo - 1,12 \cdot Nb - 36,3} \quad (6)$$

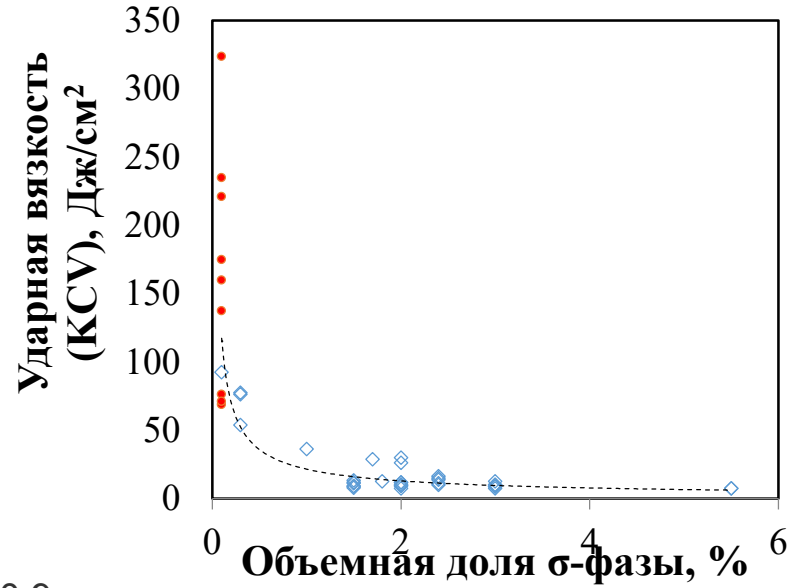
$$\frac{1}{KCV} = -0,01 \cdot \sigma^2 + 0,15 \cdot \sigma + 0,005 \quad (7)$$

Данные Fonseca G и лабораторных плавок



R^2=0,9

Результаты испытаний образцов промышленных плавок

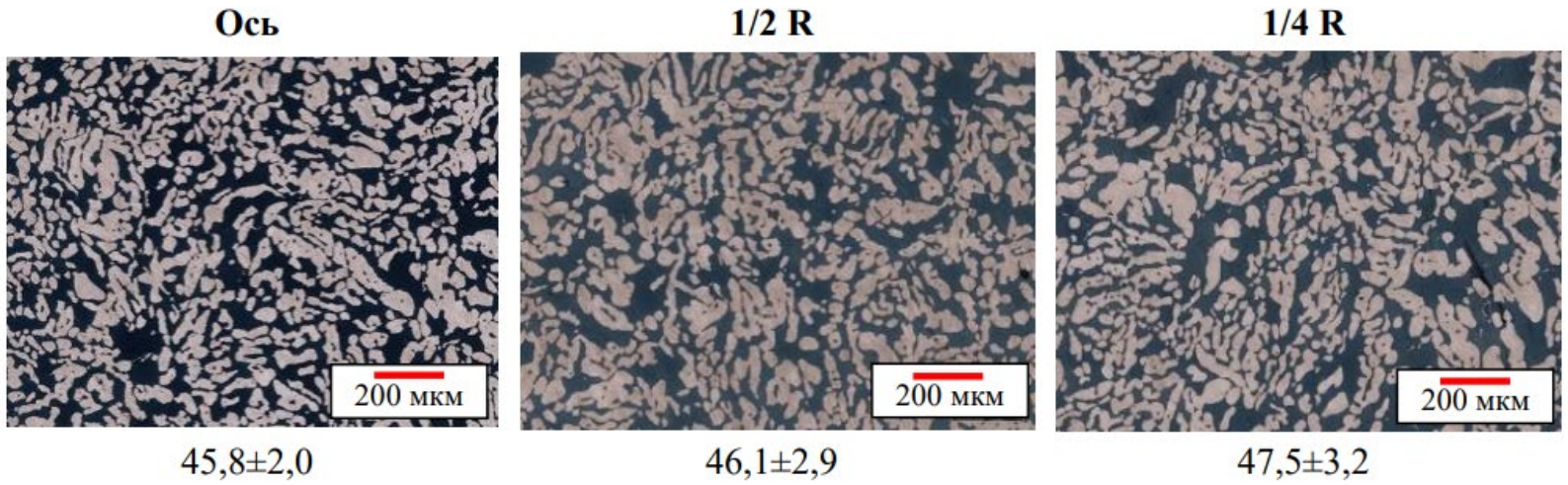


Работа выполнена совместно с ФГУП ВНИИА им. Духова Н.Л.

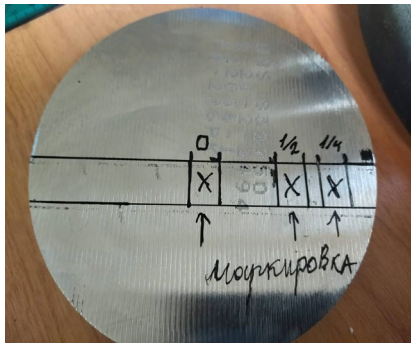
[1] Fonseca G. et al. Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path // Mater. Res. 2017. Vol. 20.

Исследование качества заготовок СДС оптимизированного состава S32750

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ



Пруток РКМ Ø127 мм



Режим термической обработки: закалка с Т=1100 ^{0}С в циркулирующей воде

Наименование	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ, %	Ψ, %	KCV, Дж/см^2	δ-феррит, % об.	σ-фаза, % об.
Образцы пл.№4 (ДСП-ВО-РКМ)	811	641	38	78	186	49,5	-
Образцы пл.№4 (ДСП-ВО-РКМ)	816	628	35	70	190	45,8	-
Образцы пл.№5 (ДСП-ВО-РКМ)	807	625	36	72	203	46,5	-
Образцы (ДСП-ВО-ЭШП-РКМ)	834	636	37	75	н\д	47,0	-
Требования (Р015-D07-Т-016)	мин. 730	мин. 515	мин. 25	мин. 40	мин. 100	35-55	< 0,5

Испытания на точечную коррозию по ASTM G48 метод А

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

До испытания

X 20

После испытания

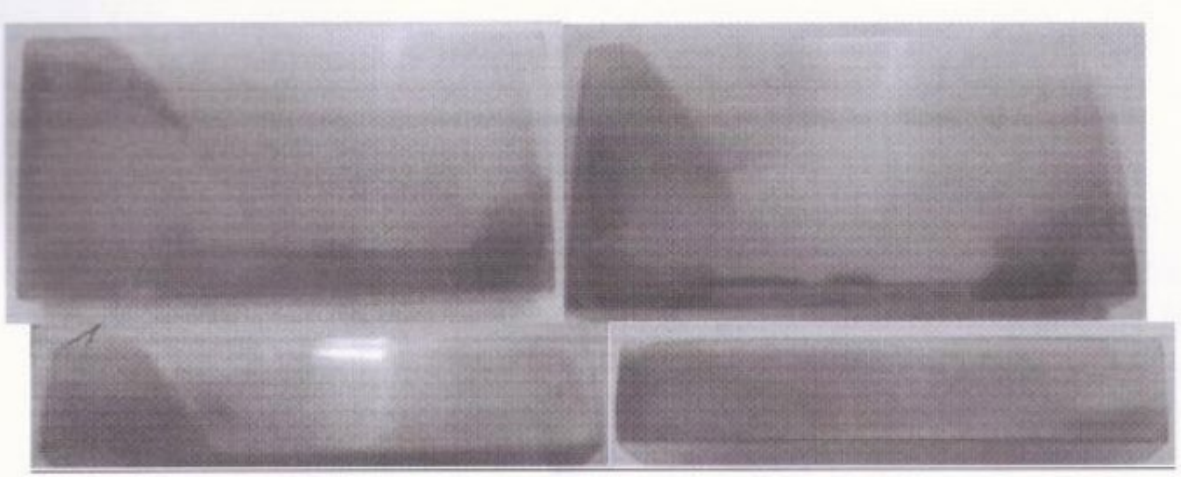
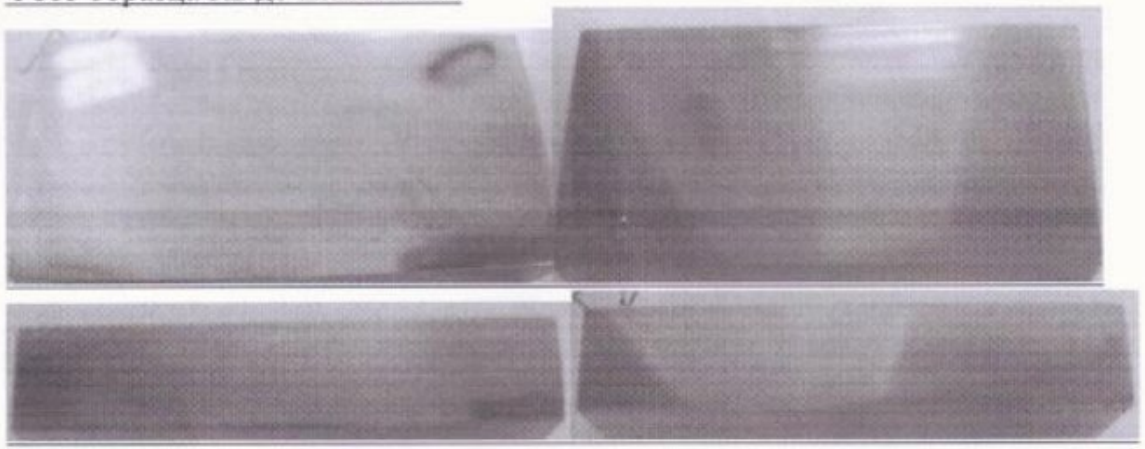


Фото образца К2 до испытания:



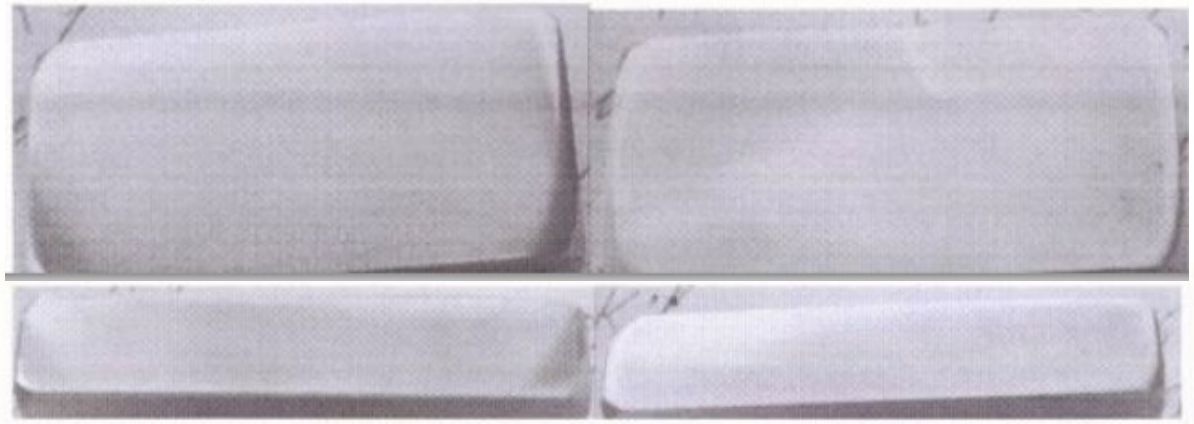
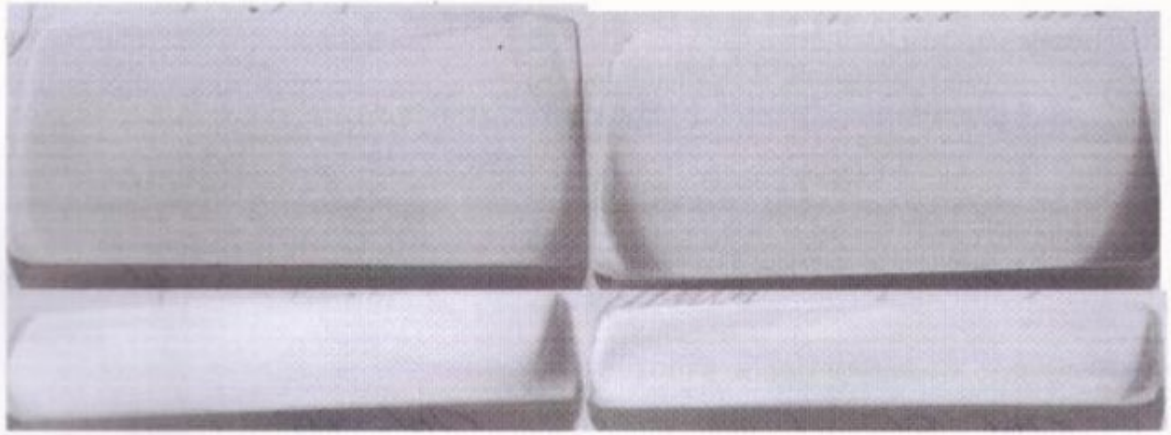


Фото образца К2 после испытаний:



Потеря массы менее 1 мг, отсутствие питтингов, видимых при 20 кратном увеличении
Образцы соответствуют требованиям Norsok № P015-D07-T-016-rev. B

Выводы

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

1.Компьютерное моделирование фазового равновесия в пакете прикладных программ Thermo-Calc версий 2017a, 2019a, 2022a позволило разработать систему критериев качества СДС, включающую:

1.1 регрессионные уравнения($R^2 \geq 0{,}90$), связывающие эти критерии с химическим составом:

- соотношение долей δ-феррита и аустенита (X_f / X_a =1 при T = 1175 °C):

$$5{,}52+10{,}24\cdot C-3{,}3\cdot Si+0{,}15\cdot Mn-0{,}77\cdot Cr+1{,}14\cdot Ni-0{,}6\cdot Mo+10{,}21\cdot N+182{,}4\cdot C^2+0{,}54\cdot Si^2-0{,}03\cdot Mn^2+0{,}04\cdot Cr^2+0{,}12\cdot Ni^2+0{,}05\cdot Mo^2-2{,}72\cdot N^2-4{,}25\cdot C\cdot Si-$$
$$2{,}55\cdot C\cdot Mn-2\cdot C\cdot Cr+3{,}58\cdot C\cdot Ni-2{,}57\cdot C\cdot Mo+54{,}53\cdot C\cdot N-0{,}17\cdot Si\cdot Mn+0{,}25\cdot Si\cdot Cr-0{,}4\cdot Si\cdot Ni+0{,}27\cdot Si\cdot Mo-3{,}69\cdot Si\cdot N+0{,}01\cdot Mn\cdot Cr+0{,}03\cdot Mn\cdot Ni-0{,}05\cdot Mn\cdot Mo-$$
$$0{,}23\cdot Mn\cdot N-0{,}13\cdot Cr\cdot Ni+0{,}08\cdot Cr\cdot Mo-Cr\cdot N-0{,}15\cdot Ni\cdot Mo+2{,}15\cdot Ni\cdot Mo-1{,}47\cdot Mo\cdot N=1{,}0\pm 0{,}14$$

- связь температуры выделения гексагональной плотноупакованной фазы Cr_2N с составом стали:

$$954{,}5-128{,}84\cdot Si-25{,}1\cdot Mn+0{,}44\cdot Cr^2+2{,}63Ni^2-44{,}3\cdot C\cdot Cr+107{,}8\cdot C\cdot Ni-\ 10{,}07\cdot Si\cdot Cr\ -\ 3{,}39\cdot Si\cdot Ni+5{,}02\cdot Si\cdot Mo+2{,}29\cdot Mn\cdot Ni-$$
$$2{,}54\cdot Cr\cdot Ni+1{,}45\cdot Cr\cdot Mo-2{,}47\cdot Ni\cdot Mo+54{,}41\cdot Ni\cdot N+2{,}07 \leq 1075$$

- Содержание хрома в формирующемся при кристаллизации δ-феррите в зависимости от химического состава стали перед разливкой:

$$Cr_\delta = 4{,}9C+0{,}16Si+0{,}16Mn+0{,}57Ni+0{,}96Cr+0{,}65Cu+1{,}1N-0{,}44Mo-0{,}14Nb\pm 0{,}2$$

1.2 дополнительные критерии качества для оптимизации химического состава, определить их численные значения. Для стали UNS S32750: индекс стойкости к питтинговой коррозии PREN≥ 41; критическая температура питтингообразования CPT ≥ 55°C; объемная доля σ-фазы < 0,5 %;

1.3 целевой химический состав стали UNS S32750, рассчитанный с использованием предложенной методики, обеспечивающий получение физически однородного слитка стабильного фазового состава. Применение разработанной системы критериев качества СДС для оптимизации состава UNS S32750 позволило реализовать технологию изготовления 3т кузнечных слитков в промышленных условиях, устранив формирование азотных пор в них.

1.4 регрессионную зависимость, позволяющую определить минимальную скорость охлаждения металлургических заготовок $v_{кр}$ в зависимости от химического состава: $\lg V_{кр}=1{,}82Ni+0{,}17Cr+1{,}17Cu+9{,}40N+3{,}75Mo-1{,}23C-0{,}55Si-0{,}10Mn-1{,}12Nb-36{,}30$

Внедрение результатов работы позволило АО «Русполимет» освоить сквозную технологию производства поковок и заготовок из супердуплексной стали UNS S32750 по заказам Завода 70-летия Победы

Спасибо за внимание