**Уткина Ксения Николаевна. Разработка технологических и композиционных способов управления качеством супердуплексных сталей;[Место защиты: АО «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»], 2023**

**Государственный научный центр Российской Федерации**

**Акционерное общество «Научно-производственное объединение**

**«Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»**

**АО «НПО «ЦНИИТМАШ»**

**На правах рукописи**

**Уткина Ксения Николаевна**

**Разработка технологических и композиционных способов управления качеством**

**супердуплексных сталей**

**Специальность: 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов»**

**(технические науки)**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Научный руководитель: доктор технических наук, Л.Я. Левков**

**Москва, 2024 г.**

**Оглавление**

**Перечень сокращений 5**

**Введение 6**

**1 Проблемы современной технологии производства аустенитно-ферритных сталей 14**

**1.1 .Металлургические предпосылки формирования структуры и свойств аустенитно-ферритных**

**сталей 14**

**1.2 Технологические процессы производства слитков и заготовок из аустенитно-ферритных сталей. Перспективы производства дуплексных и супердуплексных сталей в России и в мире 19**

**1.3. Методы повышения качества СДС 24**

**1.3.1 Совершенствование композиции стали 24**

**1.3.2 Технологические методы повышения качества слитков. Электрошлаковый переплав и**

**возможности управления структурой формирующегося слитка из**

**СДС 29**

**Выводы и постановка задачи 32**

**2 Методика проведения работы и обработки экспериментальных данных 34**

**2.1 Компьютерное моделирование термодинамики фазообразования в супердуплексных**

**сталях 34**

**2.2 Определения композиционно-устойчивого содержания азота 35**

**2.3 Материалы исследования. Методика изготовления исследуемых объектов СДС 37**

**2.3.1 Изготовление заготовок СДС в условиях АО «НПО «ЦНИИТМАШ» 37**

**2.3.2 Изготовление заготовок СДС в промышленных условиях 39**

**2.4 Оценка качества металлургических заготовок СДС и изделий из них 39**

**2.4.1 Методики оценки качества в лабораторных условиях 39**

**2.4.2 Методика проведения опытно-промысловых испытаний образцов-свидетелей ВКУ 42**

**2.5 Обработка экспериментальных данных 42**

**2.6 Методики моделирования условий кристаллизации кузнечного слитка, слитка ЭШП и исследования динамики затвердевания слитка ЭШП в зависимости от глубины металлической**

**ванны 44**

**Выводы по главе 2 45**

**3 Совершенствование композиции дуплексной стали. Разработка системы критериев качества СДС для определения целевого состава на основе численных значений выбранных критериев 46**

**3.1 Предпосылки совершенствования композиции стали 04Х24Н6АМ3 (ЗИ130) 46**

**3.2 Термодинамическое моделирование образования и роста фаз, связывающих углерод и**

**азота 48**

**3.3 Термодинамическое моделирование фазового состава стали 03Х23Н6М4Д3АБ 53**

**3.4 Моделирование поведения азота при кристаллизации стали UNS S32750 55**

**3.5 Разработка системы критериев качества СДС для определения целевого состава на основе**

**численных значений выбранных критериев 61**

**3.6 Экспериментальное определение композиционно-устойчивого содержания азота в СДС.... 68**

**Выводы по главе 3 72**

**4 Разработка технологии изготовления слитков, отливаемых в изложницы, и слитков последовательного наплавления из супердуплексных сталей 74**

**4.1 Совершенствование технологии изготовления кузнечных слитков, расходуемых электродов**

**и слитков ЭШП из супердуплексной стали UNS S32750 74**

**4.1.1 Анализ действующей технологии 74**

**4.1.2 Обоснование технологических способов управления качеством СДС 77**

**4.1.3 Разработка технологических рекомендаций по выплавке, разливке и охлаждению**

**слитков 80**

**4.1.4 Разработка и опробование технологии ЭШП стали UNS S32750 84**

**4.2 Разработка технологии выплавки стали типа 03Х23Н6М4Д3АБ для деталей запорно¬регулирующей арматуры в условиях АО «НПО «ЦНИИТМАШ» 89**

**4.3 Разработка технологии электрошлакового переплава стали 03Х23Н6М4Д3АБ 91**

**4.4 Математическое моделирование процесса формирования слитка ЭШП. Возникновение**

**физической неоднородности слитка СДС 93**

**4.5 Результаты опытных плавок ЭШП стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш 97**

**Выводы по главе 4 100**

**5 Исследование качества и свойств супердуплексных сталей 101**

**5.1 Анализ химического состава и микроструктуры супердуплексных сталей 102**

**5.1.1 Исследование образцов стали типа 03Х23Н6М4Д3АБ 102**

**5.1.2 Исследование образцов стали UNS S32750 оптимизированного состава 106**

**5.1.3 Анализ зависимости механических свойств от химического состава и критической скорости охлаждения 108**

**5.1.4 Анализ коррозионных свойств стали типа 03Х23Н6М4Д3АБ**

**5.2 Результаты опытно-промысловых испытаний образцов - свидетелей из стали типа**

**03Х23Н6М4Д3АБ 112**

**Выводы по главе 5 112**

**ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 114**

**Список используемых источников 117**

**ПРИЛОЖЕНИЕ А 132**

**План компьютерного эксперимента 132**

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б 138**

**Внедрение результатов диссертационной работы 138**

**ПРИЛОЖЕНИЕ В 140**

**Заключение ООО «Г азпром ВНИИГАЗ» о возможности применения**

**стали 03Х23Н6М4Д3АБ 140**

**ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1. Компьютерное моделирование фазового равновесия в пакете прикладных программ Thermo-Calc версий 2017а, 2019а, 2022a позволило разработать систему критериев качества супердуплексных сталей, включающую:
   1. регрессионные уравнения (R2>0,90), связывающие эти критерии с химическим составом (% масс.):

* соотношение долей 5-феррита и аустенита (Xf /Ха =1 при Т = 1175 °С):

5,52+10,24 C-3,3Si+0,15Mn-0,77Cr+1,14Ni-0,6Mo+10,21N+182,4C2+0,54Si2-

1. 03Mn2+0,04Cr2+0,12Ni2+0,05Mo2-2,72N2-4,25CSi-2,55CMn-2CCr+3,58CNi-  
   2,57- C-Mo+54,53- C - N-0,17- Si -Mn+0,25- Si • Cr-0,4- Si -Ni+0,27- Si Mo-  
   3,69SiN+0,01MnCr+0,03MnNi-0,05MnMo-0,23MnN-0,13CrNi+0,08CrMo-CrN-

0,15NiMo+2,15NiMo-1,47MoN = 1,0 ±0,14

* связь температуры выделения гексагональной плотноупакованной фазы Cr2N с составом стали:

954,5-128,84 Si-25,1Mn+0,44Cr2+2,63Ni2-44,3CCr+107,8CNi-10,07SiCr-3,39SiNi+  
5,02SiMo+2,29MnNi-2,54CrNi+1,45CrMo-2,47NiMo+54,41NiN+2,07 < 1075,

где 1075 - температура начала образования Cr2N, оС

* содержание хрома в формирующемся при кристаллизации 5-феррите в зависимости от химического состава стали перед разливкой:

Cr5 = 4,9C+0,16Si+0,16Mn+0,57Ni+0,96Cr+0,65Cu+1,1N-0,44Mo-0,14Nb ±0,2

* 1. дополнительные критерии качества для оптимизации химического состава и определить их численные значения. Для стали UNS S32750: индекс стойкости к питтинговой коррозии PREN> 41; критическая температура питтингообразования CPT > 55°С; объемная доля о-фазы < 0,5 %;
  2. 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 слитков в промышленных условиях, устранив формирование азотных пузырей в них.

* 1. регрессионную зависимость, позволяющая определить минимальную скорость охлаждения металлургических заготовок V^, в зависимости от химического состава:

lgV^= -1,23-C-0,55-Si-0,10-Mn+1,82-Ni+0,17-Cr+1,17-Cu+  
9,40№3,75Mo-1,12N - 36,3

Установленная зависимость может служить основой для разработки практического инструмента технолога при выборе режима охлаждения заготовки для обеспечения доли о-фазы < 0,5 об. %.

1. Впервые экспериментально определены композиционно-устойчивые содержания азота в сталях 03Х23Н6М4Д3АБ -0,33±0,005 и UNS S32750 - 0,31±0,005 % масс, превышение которых перед разливкой приводит к формированию азотных пор и пузырей в слитках. Установленный коэффициент композиционной устойчивости азота 0,5±0,1 может распространяться на весь класс СДС.
2. Усовершенствована композиция аустенитно-ферритной стали 03Х24Н6АМ3 за счет легирования медью и ниобием (патент РФ №2693718), формирующими в процессе кристаллизации мелкодисперсные упрочняющие фазы, что позволило:
   1. повысить коррозионные и механические свойства стали: PREN - от 35,5 до 42,8 - 46,8, предел прочности на 20%, предел текучести на 60%, ударную вязкость на 28 %, превысив требования нормативной документации;
   2. рекомендовать усовершенствованную марку стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш для применения в условиях сред с содержанием сероводорода и углекислого газа до 25 % об. (Заключение ООО «Газпром-ВНИИГАЗ» №31323949-165-2017 о возможности применения стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш в качестве конструкционного материала ВКУ арматуры в сероводородостойком исполнении, предназначенных для эксплуатации в условиях Оренбургского и Астраханского газоконденсатных месторождений).
3. Опытная технология производства металлургических заготовок для внутрикорпусных устройств из стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш, разработанная и опробованная при участии автора, включает:
4. технологический режим ЭШП, в т. ч. состав используемого шлака, электрические параметры переплава;
5. способ раскисления шлака смесью феррокальция ФК 40, алюминиевого порошка АПЖ и ферросилиция ФС 65 в соотношении 5:1:1 (патент РФ №2630100), позволяющий повысить химическую однородности слитка.
6. Оценка условий охлаждения слитков ЭШП 0450 мм из стали UNS S32750 с помощью компьютерного моделирования подтвердила эффективность принудительного охлаждения потоком воздуха поверхности слитка ЭШП, как способа воздействия на ход фазовых превращений за счет сокращения времени пребывания стали в температурном интервале существования твердо-жидкой области.
7. Рекомендации по выплавке, разливке в кузнечные слитки и слитки ЭШП позволили

уточнить технологические инструкции, действующие в условиях АО «Русполимет», в том числе:

* 1. Организация входного контроля используемого азотированного ферросплава с использованием стандартных образцов, используемых при определении содержания азота более 5 % масс., во избежание непопадания в марочный состав по азоту.
  2. Передачу ковша на разливку после отдачи порошковой проволоки ФХН-10, перемешивания и взятия пробы без подогрева металла.
  3. Раскисление поверхности гомогенного шлака в период отдачи азотированного феррохрома.
  4. Ограничение верхнего предела температуры присадки азотированного феррохрома - 1550 °С, температуры разливки металла - 1535 °С В противном случае допускается произвести краткий подогрев в указанном интервале температур без раскрытия зеркала металла.
  5. Принудительное охлаждение поверхности слитка ЭШП промышленными вентиляторами в процессе вытягивания, начиная от момента появления его из нижнего фланца кристаллизатора.
  6. Корректировка состава флюса ЭШП для обеспечения его температуры плавления 1225-1270 °С;
  7. Скорость плавления ограничить уровнем 460±20 кг/ч;
  8. Шаг перемещения электрода уменьшить до 2 мм;

Внедрение результатов подтверждено актом (Приложение Б).