



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22C 38/48 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2017121048, 16.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2017

Дата регистрации:
04.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2017

(43) Дата публикации заявки: 18.12.2018 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 04.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская,
4, АО "НПО "ЦНИИТМАШ", отд. 40,
Кульмизеву А.Е.

(72) Автор(ы):

Левков Леонид Яковлевич (RU),
Уткина Ксения Николаевна (RU),
Шурыгин Дмитрий Александрович (RU),
Баликоев Алан Георгиевич (RU),
Ефимов Виктор Михайлович (RU),
Калугин Дмитрий Александрович (RU),
Марков Сергей Иванович (RU),
Орлов Сергей Витальевич (RU),
Толстых Дмитрий Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество
"Научно-производственное объединение
"Центральный научно-исследовательский
институт технологии машиностроения" АО
"НПО "ЦНИИТМАШ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 5849111 A, 15.12.1998. RU
2184793 C2, 10.07.2002. EP 1715073 B1,
22.10.2014. EP 2003216 A1, 17.12.2008. JP 54-
127823 A, 04.10.1979. US 9637813 B2,
02.05.2017. EP 2684973 A1, 15.01.2014. EP
1495150 B1, 09.05.2007. US 4141762 A,
27.02.1979. EP 1650320 B1, 16.03.2011.

(54) ДУПЛЕКСНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗАПОРНОЙ И
РЕГУЛИРУЮЩЕЙ АРМАТУРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к дуплексной нержавеющей стали, используемой для производства запорной и регулирующей арматуры коррозионно-активных газовых сред с высоким содержанием сероводорода. Сталь содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: углерод 0,01-0,04, кремний 0,3-0,5, марганец 0,9-1,2, хром 22,5-24,0, никель 5,8-7,0, молибден 3,5-4,8, азот 0,16-0,25, медь 3,0-3,3, ниобий 0,27-0,37, церий и/или лантан 0,001-0,004, сера ≤0,004, фосфор ≤0,004, алюминий 0,01-

0,02, кальций 0,001-0,004, иттрий ≤0,005, железо – остальное. После электрошлакового переплава она имеет структуру, содержащую 50-60 об. % феррита, внутри ферритных зерен которого расположены нитриды и карбонитриды ниобия размером ≤300 нм. Обеспечивается повышение вязко-пластических характеристик стали в сочетании с повышенной коррозионной стойкостью и стойкостью к коррозионному растрескиванию в агрессивных газовых средах сероводорода. 2 табл., 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22C 38/48 (2019.02)

(21)(22) Application: **2017121048, 16.06.2017**

(24) Effective date for property rights:
16.06.2017

Registration date:
04.07.2019

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2017**

(43) Application published: **18.12.2018 Bull. № 35**

(45) Date of publication: **04.07.2019 Bull. № 19**

Mail address:

**115088, Moskva, ul. Sharikopodshipnikovskaya, 4,
AO "NPO "TSNIITMASH", otd. 40, Kulmizevu
A.E.**

(72) Inventor(s):

**Levko Leonid Yakovlevich (RU),
Utkina Kseniya Nikolaevna (RU),
Shurygin Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Balikoev Alan Georgievich (RU),
Efimov Viktor Mikhajlovich (RU),
Kalugin Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Markov Sergej Ivanovich (RU),
Orlov Sergej Vitalevich (RU),
Tolstykh Dmitrij Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aksionernoe obshchestvo
"Nauchno-proizvodstvennoe obedinenie
"Tsentralnyj nauchno-issledovatel'skij institut
tehnologii mashinostroeniya" AO "NPO
"TSNIITMASH" (RU)**

(54) **DUPLEX STAINLESS STEEL FOR PRODUCTION OF SHUTOFF AND CONTROL VALVES**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to duplex stainless steel used for production of shutoff and control valves of corrosion-active gas media with high content of hydrogen sulphide. Steel contains components at the following ratio, wt. %: carbon 0.01–0.04, silicon 0.3–0.5, manganese 0.9–1.2, chromium 22.5–24.0, nickel 5.8–7.0, molybdenum 3.5–4.8, nitrogen 0.16–0.25, copper 3.0–3.3, niobium 0.27–0.37, cerium and/or lanthanum 0.001–0.004, sulfur ≤ 0.004 , phosphorus ≤ 0.004 , aluminum 0.01–0.02, calcium

0.001–0.004, yttrium ≤ 0.005 , iron is the rest. After electroslag remelting, it has structure containing 50–60 vol. % of ferrite, inside which ferritic grains of which there are nitrides and nitrite carbonitrides of size ≤ 300 nm.

EFFECT: higher visco-plastic characteristics of steel in combination with high corrosion resistance and resistance to corrosion cracking in aggressive gas mediums of hydrogen sulphide.

1 cl, 2 tbl, 2 dwg

Изобретение относится к области металлургии и касается дуплексной нержавеющей стали для производства запорной и регулирующей арматуры коррозионно-активных газовых сред с высоким содержанием сероводорода.

Известна дуплексная нержавеющая сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, азот, бор, серу, кобальт, вольфрам, медь, рутений, алюминий, кальций, железо и неизбежные примеси при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод $\leq 0,03$, кремний $\leq 0,5$, марганец $\leq 3,0$, хром 24-30, никель 4,9-10, молибден 3,0-5,0, азот 0,28-0,5, бор $\leq 0,003$, сера $\leq 0,01$, кобальт $\leq 3,5$, вольфрам $\leq 3,0$, медь $\leq 2,0$, рутений $\leq 0,3$, алюминий $\leq 0,03$, кальций $\leq 0,01$, железо и неизбежные примеси остальное. (ЕА 009108, С22С 38/44; С22С 38/52; С22С 38/54, опубликовано 26.10.2007)

Известна дуплексная нержавеющая сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, азот, бор, серу, кобальт, вольфрам, медь, алюминий, кальций, фосфор, титан, церий и/или лантан, ванадий, ниобий, магний, олово и железо при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод $\leq 0,03$; кремний 0,005-1,0; марганец 0,1-7,0, хром 18,0-25,0; никель 0,5-5,0; молибден $\leq 1,5$; азот 0,1-0,3; бор $\leq 0,005$; сера $\leq 0,0001-0,001$; кобальт $\leq 2,0$; вольфрам $\leq 1,0$; медь $\leq 2,0$; алюминий $\leq 0,05$; кальций 0,001-0,004; фосфор $\leq 0,05$; титан 0,003-0,05; церий и/или лантан 0,005-0,05; ванадий 0,05-0,5; ниобий 0,01-0,15; магний $\leq 0,003$; олово 0,01-0,2; железо остальное. (ЕР 2770076, С22С 38/00, С22С 38/58, опубликовано 27.08.2014)

Известные дуплексные стали обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью в жидких хлоридсодержащих средах в комбинации с повышенными механическими свойствами и технологичностью. Однако, в газовых средах, содержащих сероводород до - 25 об. %, известные стали склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением, что ограничивает их применение для изготовления запорной и регулирующей арматуры.

Наиболее близкой по технической сущности является дуплексная нержавеющая сталь, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, вольфрам, азот, кобальт, медь, ниобий, церий и/или лантан и железо, при следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод $\leq 0,12$; кремний $\leq 1,0$; марганец $\leq 2,0$; хром 20,0-35,0; никель 3,0-12,0; молибден 0,5-10,0; вольфрам 2,0-8,0; азот 0,05-0,5; кобальт 0,01-2,0; медь 0,1-5,0; ниобий $\leq 0,2$; церий/или лантан $\leq 0,2\%$; железо остальное. (JPH 09209087, С22С 38/00; С22С 38/58, опубликовано 12.08.1997)

Известная сталь обладает высокой прочностью и коррозионной стойкостью в водных хлоридсодержащих средах в присутствии сероводорода. Однако, в газовых средах, содержащих сероводород до 25 об. %, известная сталь также склонна к коррозионному растрескиванию, что делает невозможным ее использование для производства запорной и регулирующей арматуры.

Задачей и техническим результатом изобретения является повышение вязко-пластических характеристик дуплексной стали в сочетании с повышенной коррозионной стойкостью и стойкостью к коррозионному растрескиванию в агрессивных газовых средах сероводорода и углекислого газа.

Технический результат достигается тем, что дуплексная нержавеющая сталь для производства запорной и регулирующей арматуры содержит углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, азот, медь, ниобий, церий и/или лантан, серу, фосфор, алюминий, кальций, иттрий и железо при следующем соотношении, мас. %: углерод 0,01-0,04, кремний 0,3-0,5, марганец 0,9-1,2, хром 22,5-24,0, никель 5,8-7,0, молибден 3,5-4,8, азот 0,16-0,25, медь 3,0-3,3, ниобий 0,27-0,37, церий и/или лантан 0,001-0,004, сера $\leq 0,004$, фосфор $\leq 0,004$, алюминий 0,01-0,02, кальций 0,001-0,004, иттрий $\leq 0,005\%$, железо

остальное, при этом она имеет структуру содержащую 50-60 об. % феррита, и после электрошлакового переплава внутри ферритных зерен расположены нитриды и карбонитриды ниобия размером ≤ 300 нм.

Кальций и иттрий оптимизируют химический состав неметаллических включений.
5 Аллюминаты кальция сложного состава, являясь достаточно стойкими в средах, содержащих газообразный сероводород, снижают склонность стали к локальным формам коррозии.

Иттрий при концентрациях менее 0,005 мас. % при электрошлаковом переплаве образует тугоплавкие кристаллические соединения, являющиеся вынужденными
10 центрами кристаллизации. Кроме того, иттрий в диапазоне концентраций $\leq 0,005$ мас. % измельчает дендритное зерно, что способствует повышению вязкопластических свойств дуплексной стали. Это положительно сказывается на результатах коррозионных испытаний под напряжением. При этом содержание фосфора должно быть ограничено 0,004 мас. %. Образующиеся в указанном диапазоне концентраций неметаллические
15 включения не являются коллекторами для коррозионно-активных компонентов газовой среды.

Содержание алюминия в стали 0,01-0,02 мас. % в сочетании с содержанием кальция 0,001-0,004 мас. % обеспечивает получение аллюминатов, обладающих сферической
20 формой и малыми размерами. При пониженной концентрации серы в металле $\leq 0,004$ мас. % не отмечено образования сульфидных оболочек на поверхности аллюминатов, которые повышают их температуру плавления.

Содержание углерода в стали 0,01-0,04 мас. % в сочетании с содержанием азота в пределах 0,16-0,22 мас. %, обеспечивает минимальные возможности формирования и
25 как результат низкое содержание крупных карбидов типа $Me_{23}C_6$, располагающихся, в основном, по границам зерен аустенита и феррита, вызывающих хрупкое разрушение при нагрузках.

Именно при заявленном соотношении углерода и азота действует нитридное упрочнение, обеспечивающее повышенный комплекс механических свойств стали.

Марганец в концентрациях 0,9-1,2 мас. % не способен вызвать образование σ -фазы,
30 которая активно ухудшает пластические свойства стали и снижает ее коррозионную стойкость.

Содержание кремния 0,3-0,5 мас. % обусловлено присутствием в стали по изобретению алюминия, кальция и редкоземельных металлов церия и/или лантана (0,001-0,004 мас. %).

35 Никель в концентрациях 5,8-7,0 мас. % стабилизирует γ -область, а также повышает коррозионную стойкость стали, в частности, снижает склонность к транскристаллитному коррозионному растрескиванию.

Содержание хрома 22,5-24,0 мас. % в сочетании с оптимальным содержанием азота 0,16-0,22 мас. % позволяет предотвратить образование нежелательных крупных нитридов
40 хрома типа Cr_2N по границам зерен.

Заявленное содержание азота обеспечивает преимущественное связывание ниобия в стойкие нитриды и карбонитриды и одновременно исключает возможность образования в слитке электрошлакового переплава газовой пористости.

Содержание молибдена 3,5-4,8 мас. % в сочетании с оптимальным содержания хрома способствует уменьшению количества сложных соединений избыточной фазы (интерметаллидов), обогащенных железом, хромом, никелем, молибденом и медью.

Содержание меди 3,0-3,3 мас. % позволяет достигнуть максимума коррозионной стойкости к растрескиванию стали под напряжением. Являясь поверхностно-активным

элементом, медь концентрируются на поверхности зерен, оказывает ингибирующее влияние на скорость реакций, протекающих на поверхности изделия, особенно, в зоне образования и развития трещины. Добавки меди ослабляют коррозионные процессы на поверхности стали, образуя поверхностный медьсодержащий слой, препятствуя

проникновению коррозионно-активных компонентов газовой среды в металл. Кроме того, положительное влияние меди связано с образованием мелкодисперсной избыточной Cu - фазы, концентрирующейся преимущественно в теле зерна и отвечающей за повышение прочности материала.

Изобретение можно проиллюстрировать следующим примером.

Дуплексная нержавеющая коррозионностойкая сталь для производства элементов запорной и регулирующей арматуры, устойчивая в среде сероводорода была получена по следующей технологической схеме:

- выплавка расходуемых электродов в открытой индукционной печи методом сплавления чистых шихтовых материалов с защитой металлической ванны от избыточного насыщения атмосферным азотом за счет подачи на ее поверхность аргона;

- электродшлаковый переплав электродов с диффузионным раскислением шлаковой ванны алюминием в смеси с силикокальцием, при восстановлении иттрия в металл из предварительно введенного в шлак оксида иттрия;

- ковка слитка ЭШП с оптимизированной степенью укова и получением полуфабриката заготовки для изготовления элементов запорной арматуры;

- термическая обработка полуфабриката, включающая нагрев полуфабриката заготовки, выдержку его в интервале температур 1050-1070°C и последующую закалку в воду;

- механическая обработка деталей и изготовление образцов для испытаний.

Из представленных в таблице 1 данных механических испытаний следует, что дуплексная сталь по изобретению обладает повышенными вязкопластическими характеристиками, по сравнению с известной сталью.

Исследования микроструктуры (фиг. 1 и 2) образцов дуплексной стали показали наличие в структуре частиц избыточной фазы (нитриды и карбонитриды ниобия), характеризующиеся размерами ≤ 300 нм и преимущественным расположением в теле ферритных зерен.

Фиг. 1. Микроструктура стали с содержанием феррита 57%.

Фиг.2. Нитриды и карбонитриды ниобия (светлые глобулы) в ферритных зернах дуплексной стали, содержащей 57% феррита (темная фаза) и 43% аустенита (светлая фаза)

Из представленных на фиг.1 и 2 результатов следует, что сталь по изобретению обладает высоким комплексом прочностных, пластических и коррозионных свойств именно за счет формирования и стабилизации дуплексной структуры (рисунок 1) и расположения мелких частиц избыточной фазы (нитридов и карбонитридов ниобия) внутри ферритных зерен (рисунок 2).

Испытания на коррозионное растрескивание под напряжением проводили в испытательном центре, в соответствии с требованиями стандарта NACE TM0177, по типу А: выдерживали образцы в растворе 5,0 масс. % NaCl и 0,5 масс. % CH_3COOH , насыщенным H_2S до 2530 ppm в течение 720 ч. с постоянно возрастающей нагрузкой на испытательной машине H50КТ.

В результате испытания, в течение 720 ч. образцы не имели трещин и разрушений. Оценка склонности дуплексной стали по изобретению к коррозионному растрескиванию

под напряжением показала ее устойчивость в газовой среде, содержащей до 25 об. % сероводорода (таблица 2).

Представленные данные показали, что дуплексная таль по изобретению обеспечивает достижение поставленного технического результата: повышение вязко-пластических характеристик дуплексной стали в сочетании с повышенной коррозионной стойкостью и стойкостью к коррозионному растрескиванию в агрессивных газовых средах сероводорода.

Таблица 1

Номер плавки	Дуплексная сталь	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %	Содержание α - феррита, %
203-1Ш	по изобретению	620	560	27	49	25-30
203-2Ш	в заявленных концентрациях компонентов	640	540	25	52	35-45
204-1Ш		610	530	15	30	70-80
204-2Ш		630	550	14,5	39	75-85
299-Ш		830	650	25	55	50-60
4*		Прототип*	600	502	15,8	32

* - состав известной стали наиболее близок по составу к составу стали по изобретению (по описанию JPH09209087)

Таблица 2

Режим термической обработки	Маркировка образца	Показатели пластичности при разрыве в средах:				Характеристики склонности к СКР		Оценка стойкости по шкале	
		воздух		коррозионная среда H ₂ S (рН 3,0; T=24°C)		$\frac{\psi_{H_2S}}{\psi_{воздух}}$	Наличие трещин	Числовое значение	Степень стойкости
		Ψ , %	δ , %	Ψ , %	δ , %				
Закалка 1050 °С, 2 часа, охлаждение в воде	Рп73-1	54,0	21,0	51,0	20,6	0,94	трещин нет	≥ 90	Высокая стойкость
	Рп73-2	56,0	24,5	52,0	23,2	0,93	трещин нет	≥ 90	
	Рп73-3	55,5	23,0	51,5	20,0	0,93	трещин нет	≥ 90	
	Рп73-4	52,5	21,0	50,5	20,5	0,96	трещин нет	≥ 90	
	Рп73-5	57,0	23,5	52,0	21,5	0,91	трещин нет	≥ 90	

(57) Формула изобретения

Дуплексная нержавеющая сталь для производства запорной и регулирующей арматуры, содержащая углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, азот, медь, ниобий, церий и/или лантан, серу, фосфор, алюминий, кальций, иттрий и железо, отличающаяся тем, что она содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %:

углерод 0,01-0,04, кремний 0,3-0,5, марганец 0,9-1,2, хром 22,5-24,0, никель 5,8-7,0, молибден 3,5-4,8, азот 0,16-0,25, медь 3,0-3,3, ниобий 0,27-0,37, церий и/или лантан 0,001-0,004, сера $\leq 0,004$, фосфор $\leq 0,004$, алюминий 0,01-0,02, кальций 0,001-0,004, иттрий $\leq 0,005$, железо - остальное, при этом после электрошлакового переплава она имеет структуру, содержащую 50-60 об. % феррита, внутри ферритных зерен которого расположены нитриды и карбонитриды ниобия размером ≤ 300 нм.

15

20

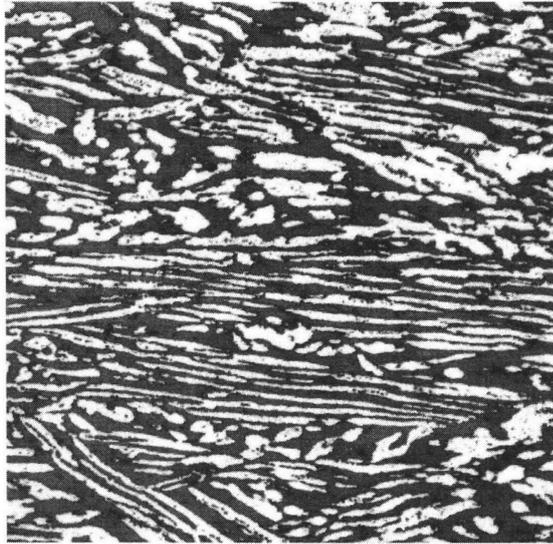
25

30

35

40

45



Фиг.1



Фиг.2