

Альтернатива дорогостоящим аустенитным сталям – высококачественные европейские стали «дуплекс»

С. Нестерова, коммерческий директор, И. Марьин, технический директор, ООО «ШМОЛЦ+БИКЕНБАХ»

История создания

Стали «дуплекс» были разработаны в начале 30-х годов 20 века в Швеции и Франции. Главной предпосылкой для создания сталей «дуплекс» были существенные недостатки, которыми в то время обладали аустенитные стали с содержанием углерода 0,08-0,1%, а именно, восприимчивость к межкристаллитной коррозии. Первоначально стали «дуплекс» использовались при производстве бумаги из сульфитной целлюлозы. Первая сталь «дуплекс» была получена в 1930 году в Швеции и в Финляндии, затем в 1936 году во Франции была запатентована сталь «дуплекс», которая стала базой, на которой позднее была создана широко известная сталь URANUS 50.

Способ производства

Первые стали «дуплекс» выплавлялись в высокочастотных индукционных печах с применением специальных методов легирования. С ростом производства сталей «дуплекс» расширялась и их область применения. Эти стали начали использовать в нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности.

В конце 60-х и начале 70-х на дальнейшее развитие сталей «дуплекс» повлияли два новых фактора, во-первых, дефицит никеля и, соответственно, рост цен на аустенитные стали, активное строительство нефтяных платформ, где требовались стали, обладающие коррозионной стойкостью в высоко агрессивных коррозионных средах. На *диаграммах 1, 2 и 3* показана современная динамика цен на стали «дуплекс» в зависимости от стоимости Ni и Mo.

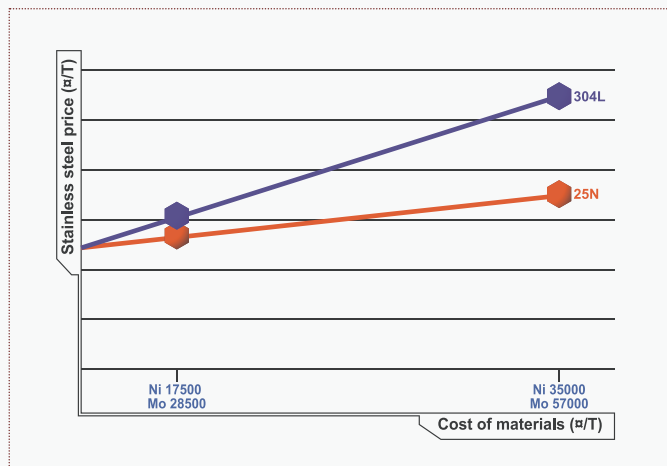


Диаграмма 1

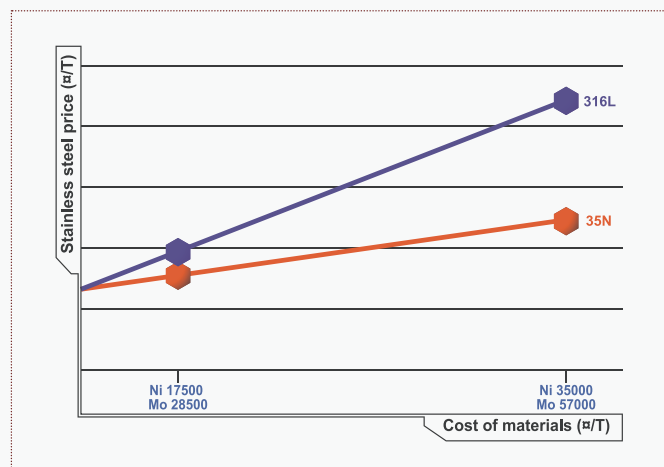


Диаграмма 2

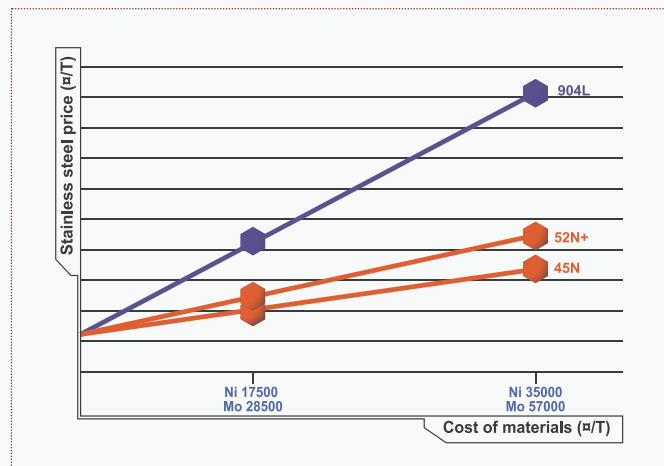


Диаграмма 3



Во-вторых, с появлением вакуумно-кислородной и аргоно-кислородной дегазации (VOD & AOD) значительно улучшилась технология получения стали. Новые установки дегазации позволяли производить стали с более высокой чистотой, с очень низким содержанием углерода, а также с контролируемым содержанием азота. В 70-х годах в производстве нержавеющей стали впервые была применена непрерывная разливка, повлиявшая на снижение производственных затрат и повышение качества стали. Эти технологические усовершенствования позволили повысить коррозионную стойкость сталей «дуплекс» и стабильность их двухфазной структуры при высоких температурах за счёт пониженного содержания углерода и легирования азотом.

Группы сталей «дуплекс»

В настоящее время существует множество различных сталей «дуплекс», которые могут быть разделены на четыре группы:

- Низколегированные стали «дуплекс», например, UGI 4062 и UGI 4362 с содержанием Mo до 0,6%.
- Стандартные стали «дуплекс», такие как UGI 4462 (80% от всех выпускаемых сталей «дуплекс»).
- Стали «дуплекс» с содержанием Cr 25%, например, UGI 4460.
- Стали «супердуплекс» с содержанием Cr 25-26%, и повышенным содержанием молибдена и азота, например, UGI 4507.

Коррозионная стойкость

Все стали «дуплекс» различаются по коррозионной стойкости. Для определения стойкости к оспенной коррозии в водном хлорсодержащем растворе обычно используется специальный индекс, который рассчитывается по следующей формуле:

$$PRE_n = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N.$$

Для некоторых марок сталей «дуплекс» с добавлением вольфрама, повышающего стойкость к оспенной коррозии, применяется другая формула:

$$PRE_w = \%Cr + 3,3\%Mo + 1,65\%W + 16\%N.$$

PRE_n или PRE_w – это общие индексы, которые помогают классифицировать стали по коррозионной стойкости.

Чем выше этот индекс, тем большую стойкость к коррозии имеет та или иная сталь. Низколегированные стали «дуплекс» имеют средний индекс 30, стали с индексом выше 30 относятся к стандартным сталям «дуплекс», а стали с индексом выше 40 классифицируются как «супердуплекс».

В *таблице 1* стали «дуплекс» распределены по группам, и для каждой марки сталей указан свой индекс PRE. Также для сравнения приведены аустенитные и супераустенитные стали.

Как видно из *таблицы 1*, различные стали «дуплекс» обладают различным уровнем коррозионной стойкости. Как известно, коррозионная стойкость сталей считается хорошей, если потери металла составляют менее 0,1 мм в год. Исходя из этого показателя, стали «дуплекс» обладают отличной коррозионной стойкостью.

Благодаря высокому содержанию хрома сталям «дуплекс» присуща высокая коррозионная стойкость в самых различных средах.

В большинстве случаев сталь типа UGI 4062 превосходит по коррозионной стойкости сталь UGI 4307 (03X18H11), а сталь типа UGI 4362 по своей стойкости сравнима со сталью UGI 4404 (03X17H13M2).

• Серная кислота

В серной кислоте с присутствием хлорид-ионов сталь UGI 4462 / 08X22H6T превосходит по своей стойкости сталь UGI 4404/03X17H13M2 и сравнима со сталью UGI 4539 / 06XH28МДТ.

• Соляная кислота

Применение аустенитных сталей, таких как UGI 4307/03X18H11 и UGI 4404/03X17H13M2, в соляной кислоте ограничено из-за риска наступления общей и местной коррозии. В то время как сталь типа UGI 4462 / 08X22H6T может использоваться в соляной кислоте с пониженной концентрацией, тем не менее следует избегать различных стыковых соединений, где может возникать щелевая коррозия.

• Азотная кислота

В сильно окисляющих кислотах, например, в азотной кислоте, стали, не содержащие молибден, более устойчивы к коррозии, нежели стали, легированные молибденом. Первоначально в среде азотной кислоты с кон-

Класс стали	Ugitech S.A.	C Max.	Mn	Ni	Cr	Mo	N	PRE _{n/w}	Rm, МПа	Rp0,2, МПа	A%	KV, Дж
Низколегированные стали «дуплекс»	UGI 4062 (25N)	0,03	1,2	2,6	23,0	-	0,2	26	700	450	45	-
	UGI 4362 (35N)	0,03	1,0	4,2	22,3	0,3	0,12	26	680	450	45	320
Стандартные стали «дуплекс»	UGI 4462 (45N)	0,03	1,0	5,3	22,3	2,7	0,15	34	750	550	40	320
«Супердуплекс»	UGI 4507 (52N+)	0,03	1,0	6,3	25,3	3,5	0,23	41	850	620	35	300
Аустенитные стали	UGI 4307 (AISI 304L)	0,03	1,0	9,0	18,5	0,2	0,04	19,5	640	350	58	225
	UGI 4404 (AISI 316L)	0,03	1,4	10,2	16,7	2,1	0,04	25	560	250	60	240
Супераустенитные стали	UGI 4539 (AISI 904L)	0,015	1,2	24,2	19,3	4,2	0,05	34	580	250	50	350

Таблица 1

центрацией < 90% использовались нержавеющие стали типа UGI 4307/03X18H11 и UGI 4404/03X17H13M2. При такой же концентрации кислоты сталь типа UGI 4362 обладает лучшей коррозионной стойкостью благодаря высокому содержанию хрома в сочетании с низким уровнем молибдена.

Оспенная и щелевая коррозия

Стойкость к оспенной и щелевой коррозии варьируется у различных марок сталей «дуплекс». Для определения стойкости сталей к оспенной и щелевой коррозии недостаточно учитывать общий индекс PRE, а следует использовать более достоверные показатели. Например, стойкость к оспенной коррозии можно определить электрохимическим методом (ASTM G 150), где стойкость стали будет выражаться температурой, при которой появляются первые признаки оспенной коррозии. Испытания по ASTM G 150 показали, что супераустенитная сталь UGI 4539/06XH28МДТ обладает отличной стойкостью, которая незначительно выше стойкости стали «дуплекс» типа UGI 4462 /08X22H6T. Хорошей стойкостью обладает сталь типа UGI 4362, которая значительно превышает стойкость стали UGI 4404/03X17H13M2.

Стойкость к щелевой коррозии также выражается температурой, при которой появляются первые признаки щелевой коррозии. Для этого нержавеющие стали испытываются в растворе 6%FeCl₃ + 1%HCl согласно ASTM G48 по методу F. В отличие от результатов, полученных при испытаниях на стойкость к оспенной коррозии, стойкость к щелевой коррозии у стали «дуплекс» типа UGI 4462/08X22H6T в два раза выше, чем у супераустенитной стали UGI 4539/06XH28МДТ. Стали типа UGI 4362 и UGI 4404/03X17H13M2, несмотря на средний индекс PRE, не показывают удовлетворительных испытаний на стойкость к щелевой коррозии при испытаниях согласно ASTM G48 по методу F.

В обоих случаях большую роль играет качество обработки поверхности стали. Материал со шлифованной и полированной поверхностью обладает более высокой коррозионной стойкостью.

При испытаниях на стойкость как к оспенной, так и щелевой коррозии, материал со средним индексом PRE может обладать большей стойкостью, нежели материал с высоким индексом PRE, что ещё раз доказывает приближенный оценочный характер индексов PRE.

Несмотря на хорошие результаты, полученные во время испытаний сталей «дуплекс» на стойкость к щелевой коррозии, в некоторых областях существуют ограничения по использованию супераустенитных и сталей «супердуплекс». Например, норвежский стандарт NORSOK ограничивает использование на морских нефтяных месторождениях некоторых сталей «дуплекс» и супераустенитных сталей для компонентов, образующих стык, или в резьбовых соединениях, при температурах свыше 15 °C и при содержании хлора, превышающем 1,5 ppm.

В качестве дополнительной защиты стыковых соединений от щелевой коррозии возможно наносить различные

коррозионностойкие покрытия из никелевых сплавов, например плакировать сплавом PHYWELD 625 (Ni 60%).

Коррозионное растрескивание под напряжением

Обыкновенные аустенитные стали могут подвергаться коррозионному растрескиванию под напряжением в средах, насыщенных хлоридами, и при повышенных температурах. Стали «дуплекс» менее подвержены этому негативному воздействию. Они значительно превосходят по своей стойкости такие распространённые аустенитные стали типа UGI4307/03X18H11 и UGI 4404/03X17H13M2. При пониженных температурах и в среде сероводорода, а также в средах, насыщенных хлоридами, риск коррозионного растрескивания под напряжением возрастает. Подобные условия часто встречаются в нефтяных и газовых скважинах. В этих условиях сталь «дуплекс» типа UGI 4462/08X22H6T показывает хорошую стойкость к этому виду коррозионного воздействия. Эта марка стали разрешена международным стандартом NACE MR0175 к использованию на высокосернистых нефтяных месторождениях.

Однако, в 1989 году на одном нефтяном месторождении в Северном море после первых поставок арматуры и фланцев из сталей «дуплекс» был отмечен случай коррозионного растрескивания оборудования, работающего в скважине и выполненного из холоднодеформированных сталей «супердуплекс» и «дуплекс». Факт коррозионного растрескивания был обнаружен при сервисном обслуживании оборудования. Лабораторные испытания показали, что растрескивание произошло в зонах с содержанием водорода свыше 15 ppm. В зонах с содержанием водорода менее 10 ppm растрескивания отмечено не было. Дальнейшие исследования доказали, что создание защитного катодного потенциала достаточно для предотвращения коррозионного растрескивания из-за диффузии атомов водорода в сталь.

Коррозионное охрупчивание

Высокие прочностные свойства и очень хорошая коррозионная стойкость сталей «дуплекс» обуславливает и высокую стойкость к коррозионному охрупчиванию. Например, стойкость к охрупчиванию стали UGI 4462/08X22H6T значительно выше, чем у стали UGI 4404/03X17H13M2.

Межкристаллитная коррозия

Благодаря двухфазной структуре и низкому содержанию углерода стали «дуплекс» отличаются очень хорошей стойкостью к межкристаллитной коррозии.

Эрозионная коррозия

Все нержавеющие стали устойчивы к эрозионной коррозии. Стали «дуплекс» особенно устойчивы благодаря сочетанию высокой поверхностной твёрдости и хорошей



общей коррозионной стойкости. Поэтому стали «дуплекс» идеально подходят для систем с водой с содержанием твёрдых частиц, таких как песок или кристаллы соли.

Гальваническая коррозия

Как известно, гальваническая коррозия возникает при соединении двух разнородных материалов. Коррозии всегда подвержен менее легированный металл. До тех пор, пока стали «дуплекс» пассивны и применяются в сочетании с менее легированными металлами, они не подвержены гальванической коррозии. Пассивное состояние представляет собой своеобразную защиту, которой не обладают углеродистые стали и поэтому быстрее корродируют. При соединении нержавеющей сталей между собой гальваническая коррозия исключена, пока оба металла находятся в пассивном состоянии.

Таким образом, стали «дуплекс» и «супердуплекс» обладают хорошей стойкостью по отношению к большинству видов коррозионного воздействия, сравнимую или в некоторых случаях даже превышающую стойкость аустенитных и супераустенитных сталей. А, учитывая низкое содержание Ni, они в меньшей степени зависят от резких колебаний стоимости никеля. По этой причине стали

«дуплекс» всё чаще используются в тех областях, где ранее применялись исключительно супераустенитные стали.

В настоящее время при добыче и переработке нефти и газа стали «дуплекс» используются в теплообменном и дистилляционном оборудовании. Многие технологические очистные модули (вкл. насосы и вентили) на судах нефтедобычи (FPSO) выполняются из сталей «дуплекс».

Многие проекты по созданию систем для обессоливания морской воды SWRO и многоступенчатые системы водоочистки MSF уже давно реализуются с использованием сталей «дуплекс». Установки по обессоливанию морской воды, выполненные частично или полностью из сталей «дуплекс», строятся с конца 90-х. Большая часть этих проектов локализована в южных регионах: Ливия, Тенерифе, О.А.Э., Катар, Бразилия, Филиппины, Сейшеллы, Кипр.

Целлюлозно-бумажная и химическая промышленности также остаются активными потребителями сталей «дуплекс», многие предприятия этих отраслей промышленности оснащены ёмкостным оборудованием из сталей «дуплекс».

Области применения сталей «дуплекс» будут постоянно расширяться благодаря их экономичности и отличной коррозионной стойкости, а благодаря постоянному улучшению их свойств будет расширяться и география их применения.