

УДК 669.04:544

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ДУПЛЕКСНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

*Казаков А.А.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Металлургическая экспертиза»*

*Житенев А.И.<sup>1</sup>, инженер (zhitenev@thixomet.ru)*

*Федоров А.С.<sup>1</sup>, инженер*

*Фомина О.В.<sup>2</sup>, к.т.н., начальник научно-производственного комплекса*

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

(195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

<sup>2</sup> ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

(191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49)

**Аннотация.** В настоящее время в нефтехимической промышленности широко используются дуплексные коррозионностойкие стали (Duplex Stainless Steel, DSS), в которых аустенит и феррит находятся в равных долях, что обеспечивает благоприятное сочетание механических свойств наряду с высокой коррозионной стойкостью этих сталей. Разработка новых составов DSS – это поиск компромисса. Повышение содержания хрома в стали обеспечивает ее более высокую коррозионную стойкость, однако для сохранения фазового баланса увеличивают концентрацию никеля, который вызывает образование нежелательной  $\sigma$ -фазы. Чтобы исключить появление данной фазы, никель заменяют азотом, который провоцирует образование неблагоприятных нитридов хрома. В настоящей работе рассмотрены термодинамические критерии для обоснованного выбора состава перспективных дуплексных коррозионностойких сталей: при температуре начала горячей пластической деформации аустенит и феррит должны быть в равных долях; температура начала образования  $\sigma$ -фазы должна быть ниже температуры конца горячей пластической деформации; температура начала образования нитридов хрома должна быть минимальной. Изучено поведение этих критериев под влиянием основных и дополнительных легирующих элементов сталей, а результаты этих исследований обобщены в виде уравнений множественной регрессии. Показано использование найденных уравнений для решения задач оптимизации химического состава известных коммерческих марок, а также для разработки новых сталей с заданными свойствами. Методами горячего физического эксперимента показано, что термодинамическое моделирование хорошо описывает содержание феррита, найденное экспериментально в опытных сталях разного состава при разных температурах закалки.

**Ключевые слова:** дуплексная коррозионностойкая сталь, термодинамические критерии, прогнозирование состава, оптимизация, сигма-фаза, нитрид хрома, горячая пластическая деформация.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нефтехимической промышленности широкое применение находят изделия из дуплексных коррозионностойких сталей (Duplex Stainless Steel, DSS). В этих сталях аустенит и феррит находятся в равных долях [1], что обеспечивает благоприятное сочетание механических свойств наряду с высокой коррозионной стойкостью [2 – 6].

Высокая коррозионная стойкость этих сталей достигается, в первую очередь, за счет увеличения содержания хрома. Для сохранения фазового баланса «феррит – аустенит» вместе с хромом повышают концентрацию никеля [1], который вызывает образование нежелательной  $\sigma$ -фазы [7, 8]. Чтобы исключить образование  $\sigma$ -фазы, никель заменяют азотом [9], который провоцирует образование неблагоприятных нитридов хрома [10] или карбонитридов других элементов [11]. Здесь налицо оптимизационная задача с поиском такого состава, который обеспечил бы при температуре горячей пластической деформации, например при прокатке,

равное соотношение «феррит – аустенит», но при этом температура начала образования  $\sigma$ -фазы и нитридов хрома была бы минимальной.

Поэтому целью настоящей работы было создание термодинамических критериев для оптимизации существующих и разработки новых составов дуплексных сталей с учетом требований к их коррозионным и технологическим свойствам.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчетная часть работы выполнена методами термодинамического моделирования с использованием пакета программ FactSage 7.3 с базами данных SGTE2017 [12]. Процессы фазообразования в жидкой и затвердевающей стали моделировали в условиях локального равновесия.

Экспериментальная часть работы выполнена на дуплексной коррозионностойкой стали, полученной в открытой индукционной печи. Литые образцы изучали после термической обработки, которую проводили

нагревом образцов до разных температур (1100, 1150 и 1200 °С), выдержкой при этих температурах в течение 90 мин и закалкой в воду. Металлографические исследования проводили с помощью моторизованного оптического микроскопа Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенного анализатором изображений Thixomet [13]. Для выявления микроструктуры использовали электрохимическое травление в 60 %-ном водном растворе азотной кислоты в течение 15 с на приборе Buehler PoliMat 2. Оценку объемной доли феррита проводили методом сеток.

В результате получено три образца сталей, химический состав которых, определенный с помощью спектрометра SPECTROMAX-F, приведен в табл. 1. Содержание серы и фосфора во всех изученных образцах не превысило по 0,01 % каждой примеси.

**РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ**

Исходя из определения DSS [1, 14], можно сформулировать требования к химическому составу этих сталей: температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях,  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ , должна быть в диапазоне горячей пластической деформации, а температуры начала образования  $\sigma$ -фазы,  $T_0^\sigma$  и нитридов хрома,  $T_0^{Cr_2N}$ , ниже этих температур, чтобы исключить присутствие этих фаз в готовой стали. Рассмотрим, как можно управлять этими критериями на примере горячей прокатки.

Как показал нижеприведенный анализ процессов фазообразования в двух модельных DSS разного состава (рис. 1), выполнение таких требований связано с поиском компромисса.

Если температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях,  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ , находится в температурном диапазоне горячей прокатки, то тогда температура начала образования  $\sigma$ -фазы,  $T_0^\sigma$ , оказывается слишком высокой (сталь 1 на рис. 1). Если подобрать состав так, чтобы  $\sigma$ -фаза начала образовываться при низких температурах, то тогда точка  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  выпадает из температурного диапазона горячей деформации (сталь 2 на рис. 1).

Рассмотрим влияние системообразующих элементов никеля и хрома на положение критериев  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  и  $T_0^\sigma$  относительно температурного диапазона горячей прокатки. С увеличением содержания хрома в составе

DSS при постоянном содержании никеля температура  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  значительно снижается (рис. 2, а), а  $T_0^\sigma$ , наоборот, растет (рис. 2, б).

Поместим на графики значения критериев  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (рис. 2, а) и  $T_0^\sigma$  (рис. 2, б), рассчитанные для известных коммерческих DSS при предельных в рамках марок этих сталей концентрациях легирующих элементов. Как следует из анализа результатов (рис. 2), далеко не все коммерческие стали удовлетворяют критериям  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  и  $T_0^\sigma$ .

Рассмотрим влияние остальных легирующих элементов в коммерческих марках DSS на положение критериев  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  и  $T_0^\sigma$  (рис. 3).

Сначала выберем за основу сталь состава 0,03 % С – x % Cr – 6 % Ni – 1 % Mn – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 Si

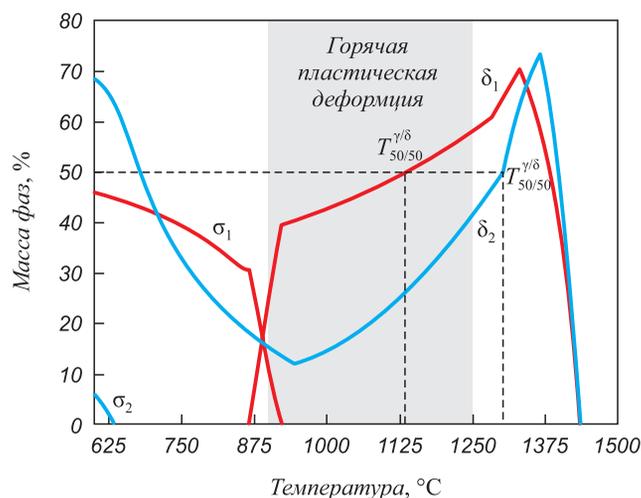


Рис. 1. Влияние химического состава стали на температуру сосуществования феррита и аустенита в равных долях ( $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ) и температуру начала образования  $\sigma$ -фазы ( $T_0^\sigma$ ) для двух модельных сталей:  
 1 – Fe – 0,03 % С – 9 % Cr – 1,5 % Mn – 8 % Ni – 3 % Mo – 0,15 % N – 0,1 % Si – 1 % Cu;  
 2 – Fe – 0,03 % С – 20 % Cr – 1,5 % Mn – 5 % Ni – 0,3 % Mo – 0,2 % N – 1 % Si – 0,3 % Cu

Fig. 1. Influence of steel chemical composition on the temperature of ferrite and austenite coexistence in equal fractions ( $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ) and temperature of  $\sigma$ -phase ( $T_0^\sigma$ ) formation beginning (for two different steels:

- 1 – Fe – 0.03 % C – 9 % Cr – 1.5 % Mn – 8 % Ni – 3 % Mo – 0.15 % N – 0.1 % Si – 1 % Cu;
- 2 – Fe – 0.03 % C – 20 % Cr – 1.5 % Mn – 5 % Ni – 0.3 % Mo – 0.2 % N – 1 % Si – 0.3 % Cu

Таблица 1

**Химические составы экспериментальных плавок, %**

Table 1. Chemical compositions of experimental steels, %

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Al	Cu	Ti	Nb	V
Cr21	0,015	0,64	1,58	21,1	6,1	0,48	0,1	0,02	0,18	0,007	0,04	0,017
Cr23	0,019	0,69	1,63	23,4	6,0	0,48	0,1	0,04	0,17	0,008	0,04	0,016
Cr26	0,021	0,61	1,49	26,2	5,9	0,50	0,1	0,02	0,16	0,008	0,05	0,017

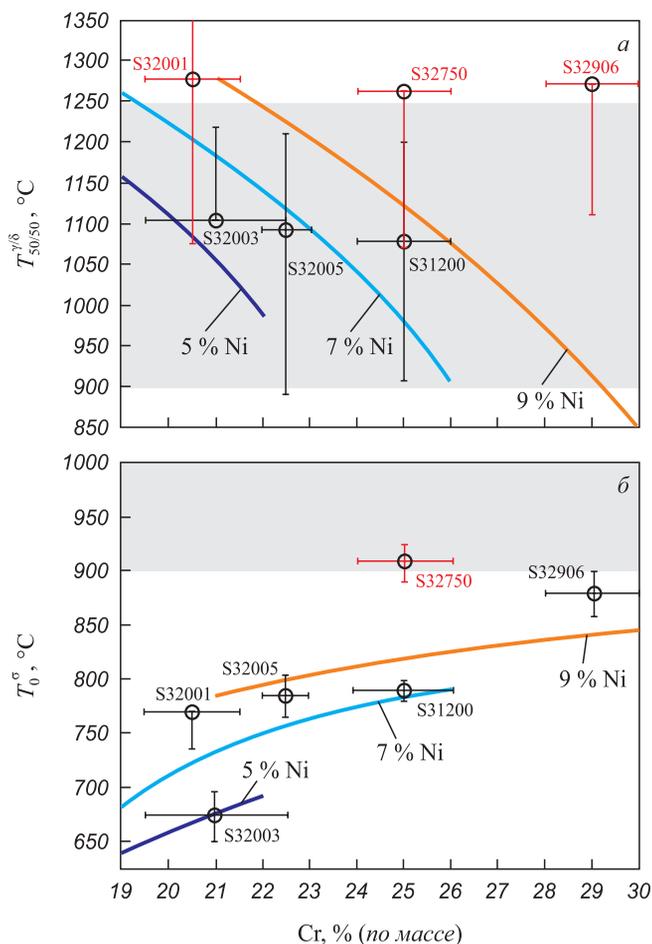


Рис. 2. Влияние системообразующих элементов (Cr и Ni) в коммерческих марках DSS на положение критериев  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (а) и  $T_0^\sigma$  (б)

Fig. 2. System-forming elements (Cr and Ni) in commercial DSS vs. position of criteria  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (a) and  $T_0^\sigma$  (b)

(линия 1 на рис. 3) и добавим в эту сталь 4 % Mn. В таких сталях температура  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  поднимается лишь на 32 – 57 °С, сохраняя прежнюю зависимость от содержания хрома (рис. 3, а), а  $T_0^\sigma$  повышается на 83 – 17 °С, при этом практически нивелируется влияние хрома (рис. 3, б). Если в исходный состав этой стали добавить не марганец, а 1,5 % Mo, то зависимости от содержания хрома сохраняются, но температура  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  снижается на 71 – 140 °С, а  $T_0^\sigma$  увеличивается на 40 – 50 °С.

Теперь выберем за основу сталь 0,03 % C – x % Cr – 6 % Ni – 1 % Mn – 1,5 % Mo – 0,1 % N – Si (линия 2 на рис. 3) и добавим к этому составу 0,5 % Cu. В таких сталях, в зависимости от содержания хрома, температуры  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (рис. 3, а) и  $T_0^\sigma$  (рис. 3, б) повысились практически эквидистантно с разницей 105 – 136 °С и 9 – 12 °С соответственно. Если в исходный состав стали добавить не медь, а 0,19 % N, то температура  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  поднимется еще больше (144 – 205 °С), а  $T_0^\sigma$  не увеличится, а снизится на 7 – 8 °С, при этом характер изменения этих температур от содержания хрома сохранится.

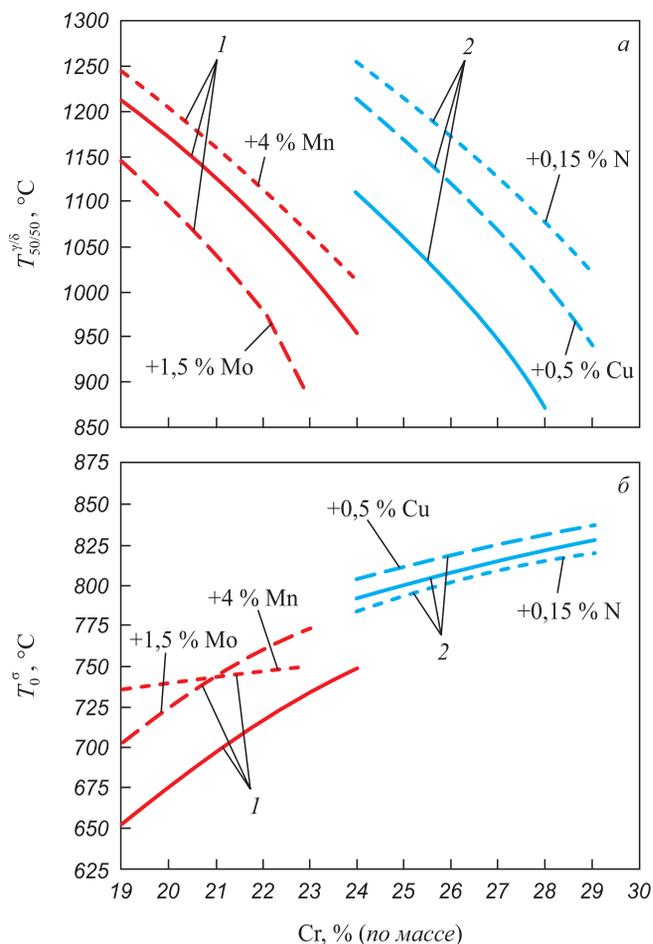


Рис. 3. Влияние легирующих элементов в коммерческих марках DSS на положение критериев  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (а) и  $T_0^\sigma$  (б) в DSS: 1 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 6 % Ni – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si; 2 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 8 % Ni – 0,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si

Fig. 3. Temperatures  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  (a) and  $T_0^\sigma$  (б) vs. secondary alloying elements concentrations in DSS: 1 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 6 % Ni – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si; 2 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 8 % Ni – 0,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si

Таким образом, варьируя содержание легирующих, можно целенаправленно изменять  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  и  $T_0^\sigma$ , обеспечивая их оптимальные значения. В сталях, легированных азотом, наряду с этими критериями следует учитывать температуру начала образования  $Cr_2N$  ( $T_0^{Cr_2N}$ ).

### РАСЧЕТЫ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ DSS

Обобщим влияние химического состава сталей на критерии  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ,  $T_0^\sigma$  и  $T_0^{Cr_2N}$  для всех возможных составов DSS, известных из литературы [1].

Методами термодинамического моделирования проведено более 400 расчетов различных вариантов составов DSS так, чтобы охватить все диапазоны изменения составов известных коммерческих сталей, % (по массе):

0,01 – 0,10 C; 18 – 31 Cr; 1 – 10 Mn; 1 – 10 Ni; 1 – 5 Mo; 0,01 – 0,60 N; 0,1 – 1,0 Si; 0 – 1,25 Cu; 0 – 0,7 Ti; 0 – 2 Nb; 0 – 1,5 V.

В результате проведенных расчетов получена база данных химических составов сталей и соответствующих им температур сосуществования феррита и аустенита в равных долях ( $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ), температур начала образования  $\sigma$ -фазы ( $T_0^\sigma$ ), а также температур начала образования  $Cr_2N$  ( $T_0^{Cr_2N}$ ).

Результаты расчетов  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ,  $T_0^\sigma$  и  $T_0^{Cr_2N}$  обобщили с помощью регрессионного анализа, проведенного в пакете программ STATISTICA. Получены уравнения множественной регрессии, адекватно описывающие влияние химического состава сталей на критерии  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ ,  $T_0^\sigma$  и  $T_0^{Cr_2N}$ :

$$T_{50/50}^{\gamma/\delta} = 1644 + 902 \% C - 46 \% Cr + 76 \% Ni - 45 \% Mo + 1024 \% N + 135 \% Si + 221 \% Cu - 163 \% Ti - 23 \% Nb - 209 \% V; \quad (1)$$

$$T_0^\sigma = 453 - 207 \% C + 7 \% Cr + 26 \% Ni - 3 \% Mn + 24 \% Mo - 8 \% V - 29 \% Si + 33 \% Cu - 39 \% Ti - 13 \% Nb; \quad (2)$$

$$T_0^{Cr_2N} = 370 + 27 \% Cr + 12 \% Ni - 22 \% Mo + 550 \% N + 31 \% Si - 126 \% Nb - 25 \% V. \quad (3)$$

Для экспериментальной проверки достоверности результатов термодинамического моделирования провели горячий физический эксперимент, включающий выплавку и разливку дуплексной нержавеющей стали с последующей изотермической выдержкой при температурах 1100, 1150 и 1200 °C и закалкой в воду. Различные температуры термической обработки обеспечили различные содержания феррита в образцах этих сталей (рис. 4, а). На рис. 4, б показано, что термодинамика хорошо описывает реальные содержания феррита при разных температурах.

Покажем, как полученные уравнения множественной регрессии (1) – (3) можно использовать для оптимизации состава известных DSS и поиска составов новых сталей.

Дополним предложенные выше критерии коэффициентом питтингообразования  $PREN$ , который характеризует стойкость стали к питтинговой коррозии и рассчитывается по ее химическому составу [15, 16]:

$$PREN = (Cr - 14,5 C) + 3,3 Mo + 2 W + 2 Cu + 16 N. \quad (4)$$

Оптимизацию проводили, используя функцию «поиск решения» табличного процессора MSExcel, с помощью которой из уравнений (1) – (4) рассчитывали состав стали с учетом  $PREN$  в качестве целевой функ-

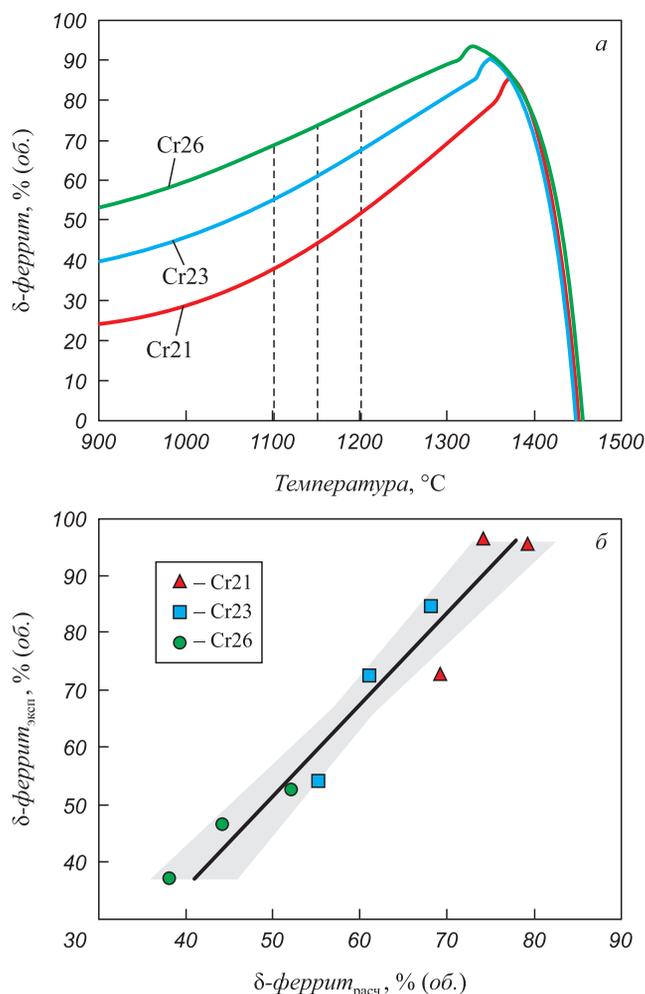


Рис. 4. Содержание  $\delta$ -феррита при температурах термообработки: расчет с базами данных SGTE2017 (а) и сравнение экспериментальных и расчетных результатов (б)

Fig. 4.  $\delta$ -ferrite wt. % in experimental steels (Table 1) at different heat treatment temperatures: calculation results with SGTE database (a) and comparison of experimental and calculation results (b)

ции и заданных ограничений по остальным критериям.

### ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ КОММЕРЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

Подберем оптимальные составы ранее рассмотренных коммерческих марок, введя для остальных критериев следующие ограничения:

$$1150 \text{ °C} < T_{50/50}^{\gamma/\delta} + \Delta T_1 < 1250 \text{ °C}; \quad (5)$$

$$T_0^\sigma < 900 \text{ °C}; \quad (6)$$

$$T_0^{Cr_2N} < T_{50/50}^{\gamma/\delta} - \Delta T_2. \quad (7)$$

Здесь в условии (5) 1150 и 1250 °C – это рекомендуемый интервал температур горячей черновой прокатки, а температуру  $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$  повысили на  $\Delta T_1$ , чтобы учесть

остывание листа при проведении этой операции. Если температура конца чистой прокатки будет 900 °С, то неравенством (6) заданы условия предотвращения образования σ-фазы в готовой стали. Известно, что выделение неблагоприятных Cr<sub>2</sub>N может произойти только при длительной изотермической выдержке при нагреве заготовки под прокатку [17 – 19]. Данный фактор учли, введя условие (7), согласно которому температура T<sub>0</sub><sup>Cr<sub>2</sub>N</sup> должна быть ниже на ΔT<sub>2</sub> температуры существования аустенита и феррита в равных долях, которая определяет температуру предпрокатного нагрева по условию (5).

Результаты оптимизации составов известных коммерческих DSS для целевого значения PREN приведены в табл. 2. Здесь и во всех далее рассмотренных сталях содержание углерода постоянно и равно 0,03 %.

В стали S32001 оптимизация прошла успешно, а оптимальные составы и соответствующие им критерии приведены в табл. 2. В стали S33207 удалось найти оптимальный состав, но температура T<sub>0</sub><sup>Cr<sub>2</sub>N</sup> = 1200 °С минимально отличается от температуры T<sub>50/50</sub><sup>γ/δ</sup> = 1230 °С, что приведет к значительному сужению «технологических ворот» при производстве. В стали S32950 оптимальных композиций не найдено. Для них невозможно подобрать состав, для которого температура T<sub>50/50</sub><sup>γ/δ</sup> находилась бы в интервале горячей прокатки.

Рассмотрим задачу разработки новых сталей с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

На основе анализа известных стандартов и публикаций [1, 20] выберем диапазоны возможных изменений легирующих элементов сталей (см. табл. 2). Будем

варьировать содержание хрома, марганца, никеля, молибдена, азота и меди, а концентрации таких микролегирующих элементов, как титан, ниобий и ванадий, зададим постоянными.

Для того, чтобы обеспечить достаточное расширение «технологических ворот», которые формально регулируются величиной ΔT<sub>2</sub>, примем следующие ее значения: 100, 150 и 200 °С. Для этих температур считали оптимальные составы (см. табл. 2, строки 5, 6 и 7 соответственно). Как следует из этих результатов, применение разработанных термодинамических критериев позволяет найти составы «технологичных» DSS с высоким PREN.

Таким образом, показана практическая ценность разработанных критериев для оптимизации существующих составов коммерческих DSS и разработки новых сталей с заданными свойствами.

### Выводы

Разработаны термодинамические критерии для обоснованного выбора химических составов перспективных дуплексных коррозионностойких сталей на основе следующих требований:

- температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях T<sub>50/50</sub><sup>γ/δ</sup>, должна быть в диапазоне горячей пластической деформации;
- температура начала образования σ-фазы T<sub>0</sub><sup>σ</sup> должна быть ниже температуры конца горячей пластической деформации, чтобы исключить ее появление в готовой стали;

Таблица 2

### Результаты оптимизации химических составов DSS

Table 2. Results of DSS chemical compositions optimization

Марка, UNS	PREN факт	Критерий, °С			Элемент, % (по массе)					
		T <sub>50/50</sub> <sup>γ/δ</sup>	T <sub>0</sub> <sup>σ</sup>	T <sub>0</sub> <sup>Cr<sub>2</sub>N</sup>	Cr	Mn	Ni	Mo	N	Cu
Поиск оптимальных составов известных DSS для достижения максимального PREN с ограничениями (5) – (6) при ΔT <sub>1</sub> = 20 °С, ΔT <sub>2</sub> = 30 °С										
Оптимизация выполнена успешно, значительный технологический запас										
S32001	27,4	1230	707	820	21,5	6	1	0,6	0,17	0,8
Оптимизация выполнена успешно, но повышены требования к соблюдению технологии										
S33207	57,3	1230	881	1200	30,5	1,5	6	5	0,57	1
Среди всех заданных составов сталей оптимальных композиций нет										
S32950	34,5	1070	736	978	26	2	3,5	1	0,35	
Поиск состава стали с заданными свойствами (19 – 29) Cr – (1 – 2) Mn – (3 – 8) Ni – (1 – 6) Mo – (0,1 – 0,4) N – (0 – 1) Cu – 0,01 Ti – 0,03 Nb – 0,03V										
PREN → max; ΔT <sub>1</sub> = 20 °С, ΔT <sub>2</sub> = 100 °С (строка 5), 150 °С (строка 6), 200 °С (строка 7)										
5	45,4	1154	734	1054	18,7	4	1	6	0,4	0,5
6	44,3	1195	725	1045	18			5,9		
7	42,2	1230	715	1030				5,2		

– температура начала образования нитридов хрома  $T_0^{Cr_2N}$  должна быть ниже температуры нагрева под прокатку.

Методами горячего физического эксперимента показано, что термодинамика хорошо описывает фазовый состав исследованных опытных сталей при разных температурах закалки.

Влияние химического состава DSS на разработанные критерии обобщено в виде уравнений множественной регрессии, которые могут быть полезны для оптимизации химического состава известных коммерческих DSS, а также для разработки новых марок сталей с заданными свойствами. Приведены примеры таких оптимизаций.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. – London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009. – 64 p.
2. Kang J.-Y., Kim H., Kim K.-I. etc. Effect of austenitic texture on tensile behavior of lean duplex stainless steel with transformation induced plasticity (TRIP) // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 681. P. 114 – 120.
3. Ran Q., Xu Y., Li J. etc. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel // *Materials & Design* (1980 – 2015). 2014. Vol. 56. P. 959 – 965.
4. Zhang W., Hu J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel // *Materials Characterization*. 2013. Vol. 79. P. 37 – 42.
5. Levkov L., Shurygin D., Dub V. etc. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. Article 04007.
6. Orlov V., Levkov L., Dub V. etc. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. Article 04010.
7. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels [Electronic resource]. Italy, 2006. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/2c2d/a8174227d617220ea33fdb96db56154b5979.pdf> (дата обращения 19.04.2020).
8. Sousa R.O., Lacerda P., Ferreira P.J., Ribeiro L.M.M. On the precipitation of sigma and chi phases in a cast super duplex stainless steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019. Vol. 50. No. 10. P. 4758 – 4778.
9. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungstechnischer Werkstoffe*. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 875 – 880.
10. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34. No. 8. P. 1575 – 1597.
11. Žuk M., Czupryński A., Czarnecki D., Poloczek T. The effect of niobium and titanium in base metal and filler metal on intergranular corrosion of stainless steels // *Welding Technology Review*. 2019. Vol. 91. No. 6. P. 30 – 38.
12. Bale C.W., Bêlisle E., Chartrand P. etc. *FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010 – 2016 // CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016. Vol. 54. P. 35 – 53.
13. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of thixomet // *Metallurgy, Microstructure, and Analysis*. 2016. Vol. 5. P. 294 – 30.
14. Byrne G., Fajimi A., Francis R., Warburton G. Meaningful tests for the quality of Superduplex Stainless Steels (SDSS) // *CORROSION* 2018, 15 – 19 April, Phoenix, Arizona, USA. NACE International, 2018.
15. Guo Y., Hu J., Li J. etc. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel // *Materials*. 2014. Vol. 7. No. 9. P. 6604 – 6619.
16. Mori G., Bauernfeind D. Pitting and crevice corrosion of super-austenitic stainless steels // *Materials and Corrosion*. 2004. Vol. 55. No. 3. P. 164 – 173.
17. Fargas G., Anglada M., Mateo A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel // *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209. No. 4. P. 1770 – 1782.
18. Keichel J., Foct J., Gottstein G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling // *ISIJ international*. 2003. Vol. 43. No. 11. P. 1781 – 1787.
19. De Lacerda J.C., Cândido L.C., Godefroid L.B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 648. P. 428 – 435.
20. Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys // *Recent Patentson Mechanical Engineering*. 2008. Vol. 1. No. 1. 2008. P. 51 – 57.

Поступила в редакцию 25 февраля 2020 г.  
После доработки 25 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 18 апреля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 254–260.

## FORECASTING THE PERSPECTIVE COMPOSITIONS OF DUPLEX STAINLESS STEELS

A.A. Kazakov<sup>1</sup>, A.I. Zhitenev<sup>1</sup>, A.S. Fedorov<sup>1</sup>, O.V. Fomina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Federal State Unitary Enterprise “Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials “Prometey” of National Research Center “Kurchatov Institute”, St. Petersburg, Russia

**Abstract.** Duplex Stainless Steels (DSS) are currently widely used in petrochemical industry, in which austenite and ferrite are in equal fractions, thus providing for a favorable combination of mechanical properties along with high corrosion resistance of these steels. The development of new DSS compositions is searching of a compromise. Increasing the chromium content in steel provides its higher corrosion resistance, but

in order to maintain phases balance, nickel concentration have to be raised, that causes the formation of undesirable  $\sigma$ -phase. To exclude its formation, nickel is replaced with nitrogen which induces the formation of unfavorable chromium nitrides. In the present work, thermodynamic criteria for the reasonable choice of chemical compositions of advanced DSS were developed: 1) austenite and ferrite should be in equal fractions at the beginning of hot plastic deformation; 2) temperature of the  $\sigma$ -phase formation beginning should be below the temperature of the end of hot plastic deformation; 3) onset temperature for the beginning of chromium nitrides formation should be minimal. The success of these criteria was studied under the influence of primary and secondary alloying elements for DSS, and the results of these studies have been generalized using multiple regression equations. It has been revealed that the chemical composition optimization of well-known

commercial DSS grades, as well as the development of new grades with specified properties can significantly benefit from the use of these equations. Hot physical experiments have shown that thermodynamic modeling well describes the ferrite content found in experimental steels of different compositions at different quenching temperatures.

**Keywords:** duplex stainless steels (DSS), thermodynamic criteria, composition forecast, optimization,  $\sigma$ -phase, chromium nitride, hot plastic deformation.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260

## REFERENCES

1. *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*. London, UK: International Molybdenum Association (IMOA), 2009, pp. 1–64.
2. Kang J.-Y., Kim H., Kim K.-I., Lee C.-H., Han H.N., Oh K.-H., Lee T.-H. Effect of austenitic texture on tensile behavior of lean duplex stainless steel with transformation induced plasticity (TRIP). *Materials Science and Engineering: A*. 2017, vol. 681, pp. 114–120.
3. Ran Q., Xu Y., Li J., Wan J., Xiao X., Yu H., Jiang L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel. *Materials & Design (1980–2015)*. 2014, vol. 56, pp. 959–965.
4. Zhang W., Hu J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2013, vol. 79, pp. 37–42.
5. Levkov L., Shurygin D., Dub V., Kosyrev K., Balikoev A. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04007.
6. Orlov V., Levkov L., Dub V., Balikoev A., Shurygin D. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04010.
7. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. *Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels*. Electronic resource. Italy, 2006. Available at URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/2c2d/a8174227d617220ea33fdb96db56154b5979.pdf> (Accessed 19.04.2020).
8. Sousa R.O., Lacerda P., Ferreira P.J., Ribeiro L.M.M. On the precipitation of sigma and chi phases in a cast Super Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778.
9. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*. 2006, vol. 37, no. 10, pp. 875–880.
10. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003, vol. 34, no. 8, pp. 1575–1597.
11. Żuk M., Czupryński A., Czarnecki D., Poloczek T. The effect of niobium and titanium in base metal and filler metal on intergranular corrosion of stainless steels. *Welding Technology Review*. 2019, vol. 91, no. 6, pp. 30–38.
12. Bale C.W., Béglise E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A. FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016. *CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016, vol. 54, pp. 35–53.
13. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016, vol. 5, pp. 294–30.
14. Byrne G., Fajimi A., Francis R., Warburton G. Meaningful tests for the quality of Superduplex Stainless Steels (SDSS). In: *CORROSION 2018, 15-19 April, Phoenix, Arizona, USA*. NACE International, 2018.
15. Guo Y., Hu J., Li J., Jiang L., Liu T., Wu Y. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel. *Materials*. 2014, vol. 7, no. 9, pp. 6604–6619.
16. Mori G., Bauernfeind D. Pitting and crevice corrosion of super-austenitic stainless steels. *Materials and Corrosion*. 2004, vol. 55, no. 3, pp. 164–173.
17. Fargas G., Anglada M., Mateo A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. *Journal of materials processing technology*. 2009, vol. 209, no. 4, pp. 1770–1782.
18. Keichel J., Foct J., Gottstein G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling. *ISIJ international*. 2003, vol. 43, no. 11, pp. 1781–1787.
19. De Lacerda J.C., Cândido L.C., Godefroid L.B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. *Materials Science and Engineering: A*. 2015, vol. 648, pp. 428–435.
20. Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*. 2008, vol. 1, no.1, pp. 51–57.

### Information about the authors:

**A.A. Kazakov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory “Metallurgical Expertise”  
**A.I. Zhitenev**, Engineer (zhitenev@thixomet.ru)  
**A.S. Fedorov**, Engineer  
**O.V. Fomina**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Scientific Production Complex

Received February 25, 2020

Revised February 25, 2020

Accepted April 18, 2020