



Оригинальная статья

УДК 669.04:544

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-323-332

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2306>

ЛИТАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДУПЛЕКСНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

А. И. Житенев, А. С. Федоров, П. В. Ковалев,
Д. А. Стрекаловская, А. А. Альхименко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

Аннотация. В настоящее время в машиностроении все большее применение находят дуплексные нержавеющие стали, в которых аустенит и феррит находятся в примерно равных долях. При получении литых изделий из этих сталей в отливках формируется химическая и структурная неоднородность, для устранения которой проводят термическую обработку. На практике в рамках одного класса или даже одной марки стали химический состав и, как следствие, соотношение фаз могут варьироваться в широком диапазоне, не достигая своих оптимальных значений. В работе исследовано влияние химического состава и условий кристаллизации на структуру и свойства литых дуплексных нержавеющих сталей и разработаны термодинамические критерии для выбора литейных сплавов, учитывающие температуру начала полиморфного превращения δ -феррита в аустенит и среднюю равновесную скорость этого превращения. Установлено, что в изученных сталях с 21 – 26 % хрома кристаллизация протекает с образованием дендритов δ -феррита, а аустенит образуется в твердом металле по местам бывших междендритных пространств. Показано, что при скоростях охлаждения, существующих при получении, например, корпусов центробежных насосов или других изделий близкого размера, превращение δ -феррита в аустенит практически подавляется при достижении температуры 1180 – 1200 °С. На основе этого можно разработать составы дуплексных нержавеющих сталей, позволяющие получить требуемое соотношение аустенита и феррита без дополнительной термической обработки. Изучена эволюция структуры при термической обработке при температурах 1050 – 1250 °С и показано, как выбирая оптимальную температуру отжига и закалки в зависимости от реального химического состава стали, можно добиться приемлемого уровня потенциала питтингообразования с меньшим легированием. И наоборот, неоптимальная термообработка высоколегированного сплава приводит к катастрофическому снижению коррозионной стойкости. В рассмотренных сталях оптимальные свойства достигаются уже при 70 % δ -феррита.

Ключевые слова: дуплексная нержавеющая сталь, термодинамическое моделирование, микроструктура, литая структура, критерии выбора сплавов, потенциал питтингообразования, твердость

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075–15–2020–934 от 17.11.2020).

Для цитирования: Житенев А.И., Федоров А.С., Ковалев П.В., Стрекаловская Д.А., Альхименко А.А. Литая структура и свойства дуплексных нержавеющих сталей // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 323–332.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-323-332>

Original article

CAST STRUCTURE AND PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEELS

A. I. Zhitenev, A. S. Fedorov, P. V. Kovalev,
D. A. Strekalovskaya, A. A. Al'khimenko

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (29 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation)

Abstract. Currently, duplex stainless steels are increasingly used in industry. Austenite and ferrite in these steels are in approximately equal proportions. During manufacture of cast products from these steels, a chemical and structural heterogeneity is formed in the castings, for the elimination of which heat treatment is carried out. In practice, within the framework of one class or even one steel grade, the chemical composition and, as a consequence, the phase ratio can vary over a wide range without reaching their optimal values. In this paper, the authors investigated the influence of chemical composition and solidification conditions on the structure and properties of cast duplex stainless steels and developed thermodynamic criteria for the selection of casting alloys, taking into account the temperature of beginning of the polymorphic transformation of δ -ferrite into austenite and the average equilibrium rate of this transformation. It was found that in the studied steels with 21 – 26 % of chromium, crystallization proceeds with the formation of δ -ferrite dendrites, and austenite is formed in the solid metal at the places of the former interdendrite spaces. It is shown that at cooling rates, which are realized in practice when obtaining, for example, casings of centrifugal pumps or other products of a similar size, the transformation of

δ -ferrite into austenite is practically suppressed when the temperature reaches 1180 – 1200 °C. On the basis of this, a criterion for the development of compositions with the required phase ratio without heat treatment was proposed. The evolution of the structure during heat treatment at temperatures of 1050 – 1250 °C was studied and it is shown how by choosing the optimal temperature of annealing and quenching, depending on the actual chemical composition of steel, it is possible to achieve an acceptable level of pitting potential in steel with a lower alloying, and vice versa, non-optimal heat treatment of a high-doped alloy leads to a catastrophic decrease in corrosion resistance. It is shown that in the steels under consideration optimal properties are achieved at 70 % of δ -ferrite.

Keywords: duplex stainless steel, thermodynamic modeling, microstructure, cast structure, alloy selection criteria, pitting potential, hardness

Funding: The work was supported by the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075–15–2020–934 dated 17.11. 2020).

For citation: Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Kovalev P.V., Strekalovskaya D.A., Al'khimenko A.A. Cast structure and properties of duplex stainless steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 323–332. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-323-332>

ВВЕДЕНИЕ

В различных отраслях промышленности в настоящее время широко используют литые дуплексные нержавеющие стали (ДНС) [1 – 4]. В них может содержаться от 40 до 60 % аустенита в ферритной матрице [1], что позволяет достичь высоких коррозионных и механических свойств. При получении из ДНС литых изделий в разных сечениях массивных отливок структура формируется в соответствии с локальными условиями охлаждения [5 – 7], что приводит к химической и структурной неоднородности, предопределяющей неоднородность свойств. Последующий изотермический отжиг с закалкой с температур 1000 – 1250 °C [1 – 3] позволяет частично устранить эту неоднородность, растворить избыточные фазы, сформировавшиеся при охлаждении отливки [8 – 11], и получить требуемое соотношение аустенита и феррита [1 – 4, 12 – 13]. Однако на практике в рамках одного класса или даже одной марки стали химический состав и, как следствие, соотношение фаз могут варьироваться в широком диапазоне, не достигая своих оптимальных значений [14 – 16]. Поэтому одинаково термообработывая разные ДНС или даже крупные отливки, можно как улучшить, так и ухудшить свойства.

Для выбора оптимальной температуры термической обработки используют термодинамическое моделирование. Ранее [15, 16] были предложены термодинамические критерии для выбора составов деформируемых ДНС, основанные на определении температуры, при которой аустенит и феррит находятся в равном количестве, а также температур начала образования неже-

лательных сигма-фазы и нитрида хрома. Для анализа поведения литого металла требуются дополнительные критерии, так или иначе учитывающие формирование литой структуры при затвердевании и последующем охлаждении отливки.

Поэтому целью настоящей работы являлось создание критериев выбора литых ДНС на основе термодинамического моделирования, а также исследование влияния химического состава и технологии выплавки и разлива на структуру и свойства литых ДНС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы образцы литых дуплексных нержавеющих сталей с содержанием хрома 21, 23 и 26 % при прочих равных условиях (табл. 1).

Выплавку опытных сталей проводили в открытой индукционной печи [15]. Исходными материалами служила высокочистая электротехническая сталь, металлические хром, никель и марганец, ферромолибден, феррокремний, феррониобий, феррованадий, ферротитан и алюминий. В тигле расплавляли шихтовые материалы, присаживали микролегирующие добавки и раскислители, после чего разливали сталь при температуре 1485 °C в медный кокиль сечением 40 мм и высотой 100 мм. Химический состав опытных плавок определяли с помощью оптико-эмиссионного искрового спектрометра. Из полученных слитков отбирали образцы, которые затем исследовали в литом состоянии и после различных термообработок.

Содержание фаз в опытных сталях определяли с помощью оптического микроскопа Reichert-Jung MeF3A,

Таблица 1

Химический состав опытных сталей, % (по массе)*

Table 1. Chemical composition of the investigated steels, mass. %*

Номер стали	C	Si	Mn	Ni	Mo	N	Cu	Ti + Nb + V	Cr
1	0,02	0,6	1,6	6	0,50	0,04	0,17	0,06	21
2									23
3									26

* Содержание серы и фосфора во всех плавках не превышало 0,01 %.

оснащенного анализатором изображений Thixomet Pro. Для этого образцы из слитков запрессовывали в фенольную смолу, шлифовали и полировали, а затем травили реактивом Бераха для выявления микроструктуры [17, 18]. При таком травлении феррит окрашивается практически в черный цвет, а аустенит остается светлым, и уровня контрастности в градациях серого достаточно для анализа изображения и определения объемной доли фаз по стандарту ASTM E1245.

Определение локального химического состава в отдельных фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra, оснащенного энергодисперсионным спектрометром. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования для интерпретации структуры осуществляли с помощью программного комплекса ThermoCalc, оснащенного базой данных TCFe [19].

Для литых и термообработанных опытных сталей определяли потенциал питтингообразования $E_{\text{пит}}$ в соответствии со стандартом ISO 17475:2005 по методике, описанной в работе [20]. Использовали открытую ячейку, управляемую с помощью потенциостата VersaSTAT Princeton Applied Research. Испытания проводили при комнатной температуре в 5 %-ном растворе NaCl, дополнительно подкисленном уксусной кислотой до значения водородного показателя 3. При исследовании образец выдерживали в ячейке 55 мин для достижения равновесного потенциала коррозии. Затем осуществляли поляризацию в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов от –250 до 700 мВ относительно потенциала коррозии со скоростью развертки 0,16 мВ/с и получали поляризационную кривую, по которой затем определяли потенциал питтингообразования.

Механические свойства опытных сталей оценивали по значениям макротвердости, измеренной с помощью твердомера Zwick/Roel ZHU 8187.5 по методу Виккерса с нагрузкой 10 кг и выдержкой 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Термодинамическое моделирование

Химический состав предопределяет термодинамическую возможность того или иного фазового превращения. Согласно результатам термодинамического моделирования, все изученные стали кристаллизуются с образованием дендритов δ -феррита (рис. 1), который затем претерпевает полиморфное превращение в аустенит в твердом состоянии. Рассмотрим критические температурные точки, выбранные ранее для процессов прокатки иковки [15, 16]:

- $T_{50/50}^{\delta/\gamma}$ – температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях;
- $T_{\text{Cr}_2\text{N}}^0$, T_{σ}^0 – температуры начала образования нитрида хрома и sigma-фазы соответственно. Эти фазы образуются в ДНС лишь при достаточных изотермических

выдержках, поэтому в настоящей работе их не рассматриваем.

Данные критерии могут быть применены и к литым ДНС, но кроме них следует учесть дополнительные [21]:

- $T_{\delta/\gamma}$ – температура, при которой начинается полиморфное превращение первичного δ -феррита в аустенит;
- $\Delta\delta/\Delta T$ – равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит, %/°C. Ее значение рассчитывается как отношение изменения количества δ -феррита в интервале $T_{\delta/\gamma} - T_{\text{крит}}$ к величине этого интервала. Здесь $T_{\text{крит}}$ – температура, определяемая эмпирически, ниже которой при реализуемых в реальных процессах скоростях охлаждения гарантировано не происходят фазовые превращения из-за подавления диффузии. Для аустенитных и дуплексных сталей $T_{\text{крит}}$ разными авторами принимается обычно 900 °C [15, 16, 21, 22].

Опытные стали отличаются только содержанием хрома, изменяющимся от 21 % в стали 1 до 26 % в стали 3 (см. табл. 1), поэтому закономерно меняется поведение δ -феррита при кристаллизации и последующем охлаждении: снижается температура $T_{\delta/\gamma}$ и замедляется равновесная средняя скорость его превращения в аустенит $\Delta\delta/\Delta T$.

В стали 1 с содержанием хрома 21 % (см. рис. 1) максимальное содержание δ -феррита (100 %) достигается при температуре солидус 1417 °C, которая в данной стали совпадает с температурой $T_{\delta/\gamma}$. После этого в твердом металле происходит полиморфное превращение с равновесной средней скоростью 0,17 %/°C, доля δ -феррита интенсивно снижается, и уже при температуре 1250 °C достигается равное количество аус-

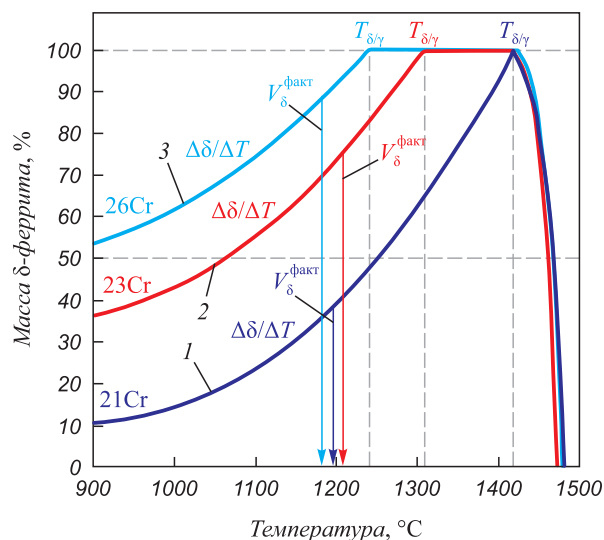


Рис. 1. Поведение δ -феррита в опытных сталях с разным содержанием хрома: 1 – сталь 1; 2 – сталь 2; 3 – сталь 3

Fig. 1. Behavior of δ -ferrite in the studied steels with different chromium content: 1 – steel 1; 2 – steel 2; 3 – steel 3

тениста и феррита. В стали 2 (см. рис. 1) существует фазовая область ниже температуры солидус, в которой δ -феррит стабилен, поэтому температура $T_{\delta/\gamma}$ ниже, чем в стали 1, и составляет 1310 °С. Равновесная средняя скорость превращения в этой стали ниже, чем в стали 1, и составляет 0,16 %/°С. Равное содержание аустенита и феррита достигается при температуре 1060 °С. В стали 3 с наибольшим содержанием хрома 26 % (см. рис. 1) самая низкая температура $T_{\delta/\gamma}$ (1240 °С) и самая низкая равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит, равная 0,14 %/°С. Из-за этого в стали 3 в рассматриваемом интервале 900 – 1250 °С, в котором технологически возможно провести термическую обработку, нет температуры $T_{50/\gamma}^{\delta/\gamma}$.

Микроструктура опытных ДНС

в литом состоянии

Термодинамическое моделирование позволяет спрогнозировать поведение фаз в стали при достижении в каждый момент времени равновесия. В реальных отливках наблюдаются отклонения от этого состояния, учесть которые можно, лишь анализируя объемную долю и морфологию фазовых составляющих в образцах, отобранных от опытных слитков (рис. 2).

С увеличением в сталях содержания хрома количество δ -феррита V_{δ} в литом состоянии увеличивается. В стали 1 (рис. 2, а) содержание хрома самое низкое и поэтому в литом состоянии самое низкое количество δ -феррита (38 %). Этот результат предопределен термодинамической кривой на рис. 1 и значениями термодинамических критериев – в этой стали самая высокая температура $T_{\delta/\gamma}$ и самая высокая равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит. В стали 2 с большим содержанием хрома (23 %) в литом состоянии найдено 75 % δ -феррита, так как в ней значительно ниже $T_{\delta/\gamma}$ и ниже скорость превращения δ -феррита

(рис. 2, б). В стали 3 с наибольшим содержанием хрома (26 %) $T_{\delta/\gamma}$ и скорость превращения самые низкие, поэтому в литом состоянии содержание δ -феррита самое высокое и составляет 89 % (рис. 2, в). Для всех трех сталей на рис. 1 отмечены температуры, при которых содержание в них δ -феррита ($V_{\delta}^{\text{факт}}$) такое же, что найдено в слитках. Температуры составляют 1199, 1203 и 1183 °С для сталей 1, 2 и 3 соответственно. Для заданных условий охлаждения, определенных формой и материалом используемых изложниц, этот температурный диапазон можно использовать для разработки химических составов новых ДНС с регламентированным соотношением фазовых составляющих, получаемых после охлаждения отливки без дополнительной термической обработки.

От стали к стали, кроме количества δ -феррита в твердом металле, изменяется и его морфология (см. рис. 2). В стали 1 часть феррита найдена в виде массивных остроугольных областей (рис. 2, а), не успевших превратиться в аустенит при быстром охлаждении отливки. Примыкающие к этим массивным участкам области заполнены мелкими зернами аустенита. По-видимому, полиморфное превращение протекает в первую очередь в междендритных пространствах, где повышено содержание элементов, стабилизирующих аустенит [6], а в остовах дендритов, бедных аустенит-стабилизаторами, сохраняются крупные зерна переохлажденного метастабильного δ -феррита. Это подтверждает и то, что химический состав δ -феррита разной морфологии отличается (табл. 2). Внутри грубых зерен δ -феррита, расположенных по осям дендритов, концентрация хрома составляет 22,3 %, молибдена – 0,6 %, никеля – 5,7 %. В зернах δ -феррита, внутри которых образован аустенит, содержание хрома и молибдена выше, 24,6 и 1,0 % соответственно, а никеля меньше – 4,6 %. В аустените хрома и молибдена меньше (21,2 и 0,7 %),

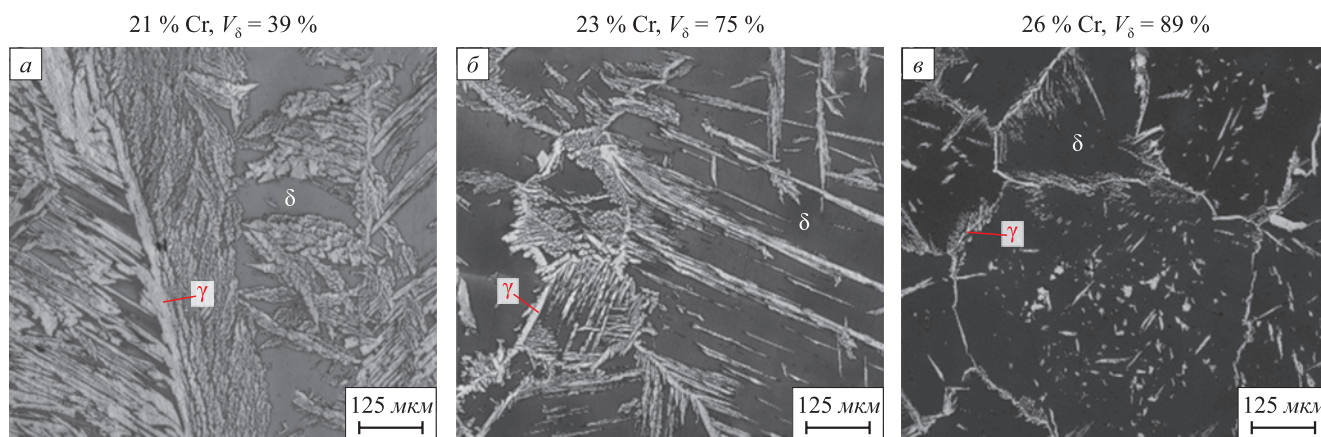


Рис. 2. Микроструктура опытных сталей в литом состоянии (темный – феррит, светлый – аустенит): а – сталь 1; б – сталь 2; в – сталь 3

Fig. 2. As-cast microstructure of the studied steels (dark ferrite and light austenite): а – steel 1; б – steel 2; в – steel 3

Таблица 2

**Химический состав фаз, расположенных
в осях дендритов и межосных промежутках****Table 2. Chemical composition of phases defined
in the arms of dendrites and between them**

Положение в литой структуре	Фаза	Концентрация элемента, % (по массе)		
		Cr _{фаз}	Ni _{фаз}	Mo _{фаз}
Сталь 1				
Ось дендрита	δ	22,3	5,7	0,60
Межосный промежуток	δ	24,6	4,6	1,00
	γ	21,2	6,5	0,70
Сталь 2				
Ось дендрита	δ	24,2	6,5	2,00
Межосный промежуток	δ	24,9	6,2	1,75
	γ	23,7	6,8	0,72
Сталь 3				
Н/д	δ	26,7	6,7	2,30
	γ	26,8	6,5	1,00

а никеля больше – 6,5 %. Химический состав крупных зерен δ-феррита соответствует более высокотемпературному δ-ферриту [23 – 25].

Из-за высоких скоростей охлаждения отливки в медном кокиле, где на краю слитка скорость охлаждения может достичь 100 – 500 °C/c, а в его центре 10 – 50 C°/c [21], превращение δ-феррита в аустенит подавлено и сохраняется много переохлажденного δ-феррита, который может превращаться в так называемый Видманштеттов аустенит [5, 6], также найденный в образце. Аналогичные условия кристаллизации в промышленности возможны при получении тонкостенных отливок, например, некоторых элементов корпусов центробежных насосов.

В стали 2, как и в стали 1 (рис. 2, б), есть как мелкие зерна аустенита, так и Видманштеттов аустенит, образующийся параллельно дендритным осям первого порядка вдоль направления преимущественного теплоотвода. В этой стали температура начала полиморфного превращения ниже, следовательно больше время существования δ-феррита при высокой температуре. Поэтому из-за диффузии разница концентраций элементов в δ-феррите, локализованном в разных участках литой структуры, менее выражена, чем в стали 1. Так, в δ-феррите, расположенном в осях дендритов, содержится 24,2 % Cr, 6,5 % Ni и 2 % Mo. В феррите, оставшемся в междендритных пространствах, хрома несколько больше (24,9 %), немного меньше никеля и молибдена (6,2 и 1,75 %). В аустените закономерно меньше хрома и молибдена (23,7 и 0,72 %) и больше никеля (6,8 %).

В стали 3 температура начала полиморфного превращения и его скорость еще ниже (см. рис. 1), поэтому успевают начаться процессы грануляции, сопровождаемые миграцией границ [26], увеличением размера зерен и выравниванием химического состава по сечению ферритных зерен [13]. Поэтому в этой стали практически невозможно сопоставить действительную структуру с дендритной. Содержание хрома и никеля в δ-феррите одинаково и составляет 26,7 – 26,8 и 6,7 – 6,5 % соответственно. Однако в феррите содержание молибдена значительно выше и достигает 2,3 % против 1 % в аустените. Аустенит расположен по границам литых зерен в виде Видманштеттова аустенита, образующегося на готовых границах раздела фаз. С другой стороны, в переохлажденном относительно температуры начала образования аустенита δ-феррите, пересыщенном аустенит-стабилизирующим элементами, возможно образование аустенита не только на границах зерен, но и внутри в виде отдельных островков [25].

**Эволюция микроструктуры
при термической обработке**

Проследим, как эволюционирует литая структура опытных ДНС при отжигах с закалкой в диапазоне температур 1050 – 1250 °C с шагом в 50 °C. Поскольку изменения в структуре этих сталей с повышением температуры происходят монотонно (см. рис. 1), рассмотрим детально три температуры: 1050, 1150 и 1250 °C (рис. 3). При последующем анализе влияния термической обработки на коррозионные и механические свойства изучаемых ДНС включим в обсуждение и промежуточные температуры.

При нагреве стали 1 до температуры 1050 °C переохлажденный δ-феррит, расположенный на местах дендритных осей, и найденный в литом металле в виде грубых остроугольных областей (рис. 2, а), быстро превращается в аустенит с образованием протяженных зерен (рис. 3, а). В соседних областях аустенит, образовавшийся при охлаждении отливки в междендритных пространствах, укрупняется и округляется по механизму Оствальдовского созревания [27], а Видманштеттов аустенит дробится на отдельные зерна, форма которых сглаживается. Из-за малой скорости диффузии при этой температуре [28] за время лабораторной изотермической выдержки (60 мин) прогнозируемого снижения доли δ-феррита не происходит, и его количество сохраняется на уровне 39 %. При повышении температуры нагрева стали 1 до 1150 °C (рис. 3, б) скорость диффузии возрастает, поэтому доля δ-феррита повышается в соответствии с термодинамической кривой (см. рис. 1) до 48 %. Размеры зерен аустенита продолжают увеличиваться, а их форма все более сглаживается. Дальнейшее увеличение температуры отжига для стали 1 до 1250 °C приводит к еще большему огрублению структуры и повышению доли δ-феррита до 57 % (рис. 3, в).

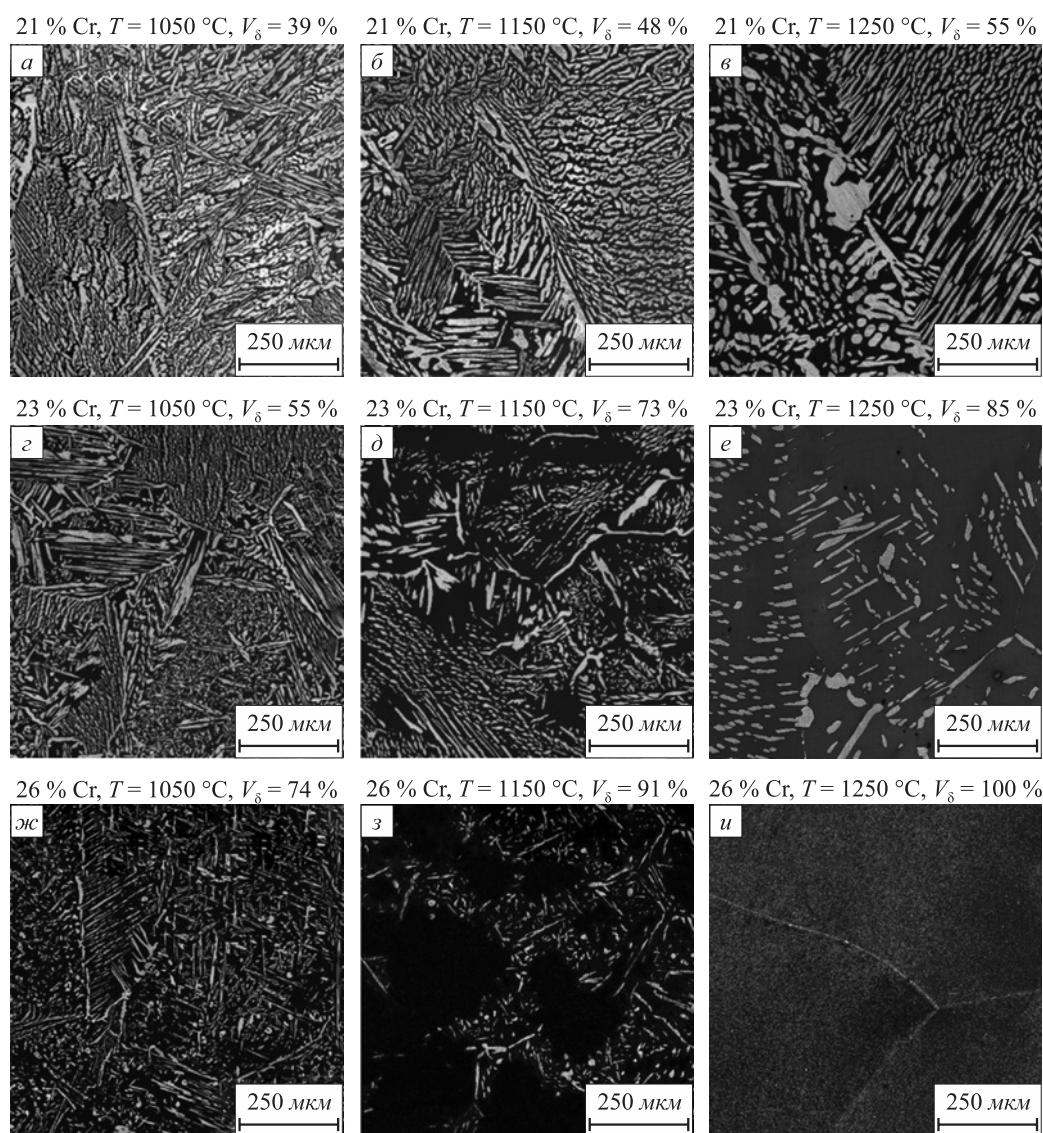


Рис. 3. Микроструктура опытных duplexных сталей после отжига с закалкой (темный – феррит, светлый – аустенит): а – сталь 1, температура нагрева 1050 °С; б – сталь 1, температура нагрева 1150 °С; в – сталь 1, температура нагрева 1250 °С; г – сталь 2, температура нагрева 1050 °С; д – сталь 2, температура нагрева 1150 °С; е – сталь 2, температура нагрева 1250 °С; ж – сталь 3, температура нагрева 1050 °С; з – сталь 3, температура нагрева 1150 °С; и – сталь 3, температура нагрева 1250 °С

Fig. 3. Microstructure of the studied duplex steels after annealing (dark ferrite and light austenite): а – steel 1, heating temperature 1050 °С; б – steel 1, heating temperature 1150 °С; в – steel 1, heating temperature 1250 °С; г – steel 2, heating temperature 1050 °С; д – steel 2, heating temperature 1150 °С; е – steel 2, heating temperature 1250 °С; ж – steel 3, heating temperature 1050 °С; з – steel 3, heating temperature 1150 °С; и – steel 3, heating temperature 1250 °С

Стали 2 и 3 при термических обработках ведут себя так же, как и сталь 1, но с учетом положения термодинамических кривых поведения δ -феррита на рис. 1. При повышении температуры отжига в стали 2 доля δ -феррита увеличивается с 55 до 85 % (рис. 3, г – е), а в стали 3 с 74 до 100 % (рис. 3, ж – и) при повышении температуры изотермической выдержки с 1050 до 1250 °С соответственно. В обеих сталях с повышением доли феррита укрупняется размер его зерен. Самые крупные зерна δ -феррита найдены в образце стали 3, нагретом до температуры 1250 °С (рис. 3, е). В структуре можно различить начавшие формироваться субграницы, так как при таком режиме термообработки за-

вершается процесс полигонизации зерен и начинается рекристаллизация [28].

Таким образом, эволюция фазового состава изученных сталей протекает в полном соответствии с прогнозом, полученным термодинамическим моделированием, причем чем выше температура отжига, тем закономерно полнее протекают фазовые превращения.

Вместе с фазовым составом происходит изменение механических свойств. Рассмотрим значения твердости всех изученных сталей в зависимости от содержания аустенита (рис. 4, а). В ферритной стали без аустенита самая высокая твердость (320 HV). По мере появления

в структуре пластичного аустенита [13] твердость снижается до 250 HV при 85 % феррита, после чего незначительно уменьшается до 220 – 230 HV при 39 %.

При электрохимических исследованиях установлено, что все опытные стали, независимо от температуры отжига и закалки, обладают высокой стойкостью к общей коррозии, скорость коррозии составляет менее 0,01 мм/год. Однако ключевое потребительское свойство изучаемых сталей, а именно стойкость к питтингообразованию, оцененная потенциалом питтингообразования $E_{\text{пит}}$, экстремально зависит от содержания

δ -феррита. При объемной доле δ -феррита 70 % $E_{\text{пит}}$ наибольший и составляет 500 мВ. Такое электрохимическое поведение изучаемых сталей связано с изменением количества и состава аустенита и феррита во время отжига при разных температурах и соответствующим изменением типа возникающих микрогальванических пар [23]. Следует также отметить, что высокие значения потенциала питтингообразования достигаются в сталях с разным содержанием хрома, что позволяет разрабатывать экономнолегированные марки ДНС.

Совместный анализ влияния объемной доли аустенита в ДНС на макротвердость и потенциал питтингообразования (рис. 4) позволяет заключить, что оптимальное количество аустенита в изучаемых сталях составляет примерно 30 %, так как при этом количестве достигается наилучшая коррозионная стойкость при удовлетворительной твердости.

Выводы

Исследовано влияние химического состава и условий кристаллизации на структуру и свойства литых дуплексных нержавеющей сталей, содержащих 21 – 26 % Cr.

Разработаны термодинамические критерии, позволяющие выбирать оптимальные химические составы литых ДНС, и учитывающие температуру начала и среднюю равновесную скорость полиморфного превращения δ -феррита в аустенит. Установлено, что количество остаточного δ -феррита в слитке определяется значениями этих критериев.

Показано, что при разливке ДНС в медные кокили превращение δ -феррита в аустенит практически подавляется при достижении температуры 1180 – 1200 °С. Существует возможность разработки составов ДНС, позволяющих получать требуемое соотношение аустенита и феррита без дополнительной термической обработки.

Выбирая оптимальную температуру отжига и закалки в зависимости от реального химического состава стали, можно добиться приемлемого уровня потенциала питтингообразования в стали с меньшим легированием, и наоборот, неоптимальная термообработка высоколегированного сплава приводит к катастрофическому снижению $E_{\text{пит}}$. Показано, что в рассмотренных сталях оптимальные свойства достигаются при 70 % δ -феррита.

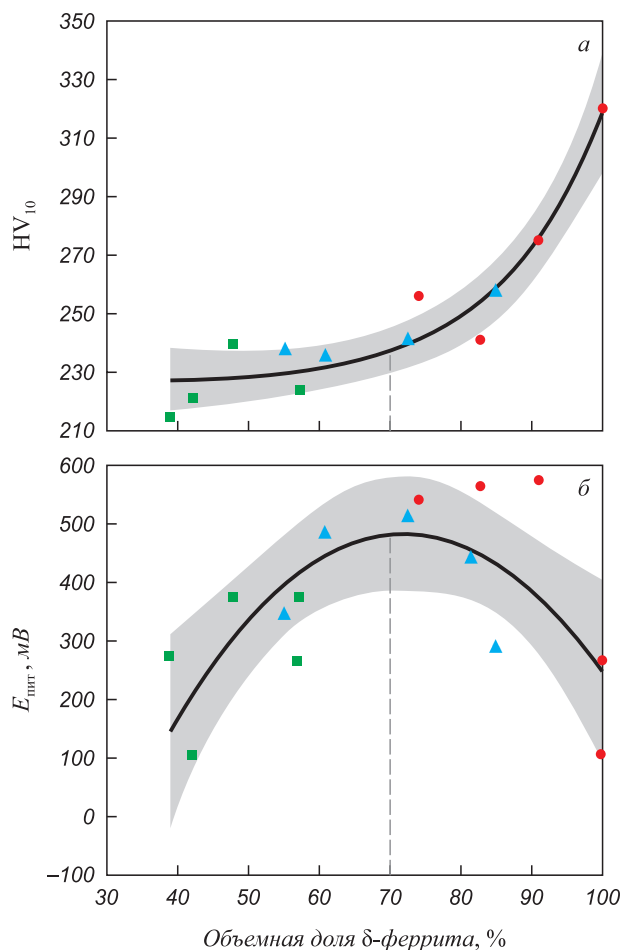


Рис. 4. Влияние доли аустенита в изучаемых ДНС на твердость (а) и потенциал питтингообразования (б):

■ – сталь 1; ▲ – сталь 2; ● – сталь 3

Fig. 4. Influence of austenite fraction in the studied DSSs on hardness (a) and pitting potential (b):

■ – steel 1; ▲ – steel 2; ● – steel 3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009.
2. 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. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104007>
1. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009.
2. 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. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104007>

3. Byun T.S., Yang Y., Overman N.R., Busby J.T. Thermal aging phenomena in cast duplex stainless steels // *JOM*. 2016. Vol. 68. No. 2. P. 507–516. <http://doi.org/10.1007/s11837-015-1709-9>
4. 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. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>
5. Iwasaki Y., Fukumoto S., Inoue H. Effect of cooling rate on microstructure formation of duplex stainless steel welds // *Preprints of the National Meeting of JWS*. 2011. P. 5.
6. Fukumoto S., Yoshioka Y., Iwasaki Y. Simulation of microstructure formation process in Fe-23Cr-6Ni-3Mo-0.1N alloy using multiphase field method // *Welding Letters*. 2019. Vol. 37. No. 4. P. 7WL-10WL. <http://doi.org/10.2207/qjws.37.7WL>
7. Голуд В.М. Теория и компьютерный анализ литейных процессов. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2018. 243 с.
8. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. Analysis of Secondary Phases Precipitation in Duplex Stainless Steels. Department of Innovation in Mechanics and Management (DIMEG) University of Padova, Padova, 2009.
9. Kim S.-C., Zhang Z., Furuya Y., Kang C.-Y., Sung J.-H., Ni Q.-Q., Watanabe Y., Kim I.-S. Effect of precipitation of σ -phase and N addition on the mechanical properties in 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel // *Materials Transactions*. 2005. Vol. 46. No. 7. P. 1656–1662. <http://doi.org/10.2320/matertrans.46.1656>
10. Knyazeva M., Pohl M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013. Vol. 2. No. 5. P. 343–351. <http://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>
11. 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*. 2003. Vol. 34A. No. 8. P. 1575–1597. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9>
12. 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. P. 6604–6619. <http://doi.org/10.3390/ma7096604>
13. 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. P. 959–965. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.019>
14. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion properties of cast duplex stainless steels // *E3S Web of Conferences*. 2021. Vol. 225. Article 01003. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501003>
15. Казаков А.А., Житенев А.И., Федоров А.С., Фомина О.В. Прогнозирование перспективных составов duplexных коррозионно-стойких сталей // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 254–260. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260>
16. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Development of duplex stainless steels compositions // *CIS Iron and Steel Review*. 2019. Vol. 18. No. 2. P. 20–26. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2019.02.04>
17. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D., Kur A. Quantitative description of the microstructure of duplex stainless steels using selective etching // *Materials Proceedings*. 2021. Vol. 3. No. 4. <http://doi.org/10.3390/IEC2M-09387>
18. Vander Voort G.F., Manilova E.P. Hints for imaging phases in steels // *Advanced Materials Processing*. 2005. Vol. 163. No. 2. P. 32–37.
19. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-calc and DICTRA, Computational tools for materials science // *Calphad*. 2002. Vol. 26. No. 2. P. 273–312. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
20. Kovalev M., Shakhmatov A., Alkhimenko A. Electrochemical studies of welded joints corrosion resistance made from stainless steels. *JOM*. 2016, vol. 68, no. 2, pp. 507–516. <http://doi.org/10.1007/s11837-015-1709-9>
4. 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. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>
5. Iwasaki Y., Fukumoto S., Inoue H. Effect of cooling rate on microstructure formation of duplex stainless steel welds. *Preprints of the National Meeting of JWS*. 2011, p. 5. (In Jap.).
6. Fukumoto S., Yoshioka Y., Iwasaki Y. Simulation of microstructure formation process in Fe-23Cr-6Ni-3Mo-0.1N alloy using multiphase field method. *Welding Letters*. 2019, vol. 37, no. 4, pp. 7WL-10WL. <http://doi.org/10.2207/qjws.37.7WL>
7. Golod V.M. *Theory and Computer Analysis of Foundry Processes*. St.-Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2018, 243 p. (In Russ.).
8. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. *Analysis of Secondary Phases Precipitation in Duplex Stainless Steels*. Department of Innovation in Mechanics and Management (DIMEG) University of Padova, Padova, 2009.
9. Kim S.-C., Zhang Z., Furuya Y., Kang C.-Y., Sung J.-H., Ni Q.-Q., Watanabe Y., Kim I.-S. Effect of precipitation of σ -phase and N addition on the mechanical properties in 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel. *Materials Transactions*. 2005, vol. 46, no. 7, pp. 1656–1662. <http://doi.org/10.2320/matertrans.46.1656>
10. Knyazeva M., Pohl M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013, vol. 2, no. 5, pp. 343–351. <http://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>
11. 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*. 2003, vol. 34A, no. 8, pp. 1575–1597. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9>
12. 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. <http://doi.org/10.3390/ma7096604>
13. 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. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.019>
14. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion properties of cast duplex stainless steels. *E3S Web of Conferences*. 2021, vol. 225, article 01003. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501003>
15. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Forecasting the perspective compositions of duplex stainless steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3–4, pp. 254–260. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260>
16. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Development of duplex stainless steels compositions. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, no. 2, pp. 20–26. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2019.02.04>
17. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D., Kur A. Quantitative description of the microstructure of duplex stainless steels using selective etching. *Materials Proceedings*. 2021, vol. 3, no. 4. <http://doi.org/10.3390/IEC2M-09387>
18. Vander Voort G.F., Manilova E.P. Hints for imaging phases in steels. *Advanced Materials Processing*. 2005, vol. 163, no. 2, pp. 32–37.
19. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*. 2002, vol. 26, no. 2, pp. 273–312. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
20. Kovalev M., Shakhmatov A., Alkhimenko A. Electrochemical studies of welded joints corrosion resistance made from stainless steels.

- less steels // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 30. Part 3. P. 501–505. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.034>
21. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Ishpaev P.A., Fomina O.V., Melnikov P.V. Hot physical simulation of δ -ferrite behavior at production and welding of high-nitrogen corrosion-resistant steels // *CIS Iron and Steel Review*. 2020. Vol. 19. P. 48–55. <http://doi.org/10.17580/cisisr.2020.01.10>
 22. Kim Y.-J. Phase Transformations in Cast Duplex Stainless Steels. Retrospective Theses and Dissertations. 2004.
 23. Garfias-Mesias L.F., Sykes J.M., Tuck C.D.S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions // *Corrosion Science*. 1996. Vol. 38. No. 8. P. 1319–1330. [http://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00022-4](http://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00022-4)
 24. Li J., Shen W., Lin P., Wang F., Yang Z. Effect of solution treatment temperature on microstructural evolution, precipitation behavior, and comprehensive properties in UNS S32750 super duplex stainless steel // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 11. Article 1481. <http://doi.org/10.3390/met10111481>
 25. Ohmori Y., Nakai K., Ohtsubo H., Isshiki Y. Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel // *ISIJ international*. 1995. Vol. 35. No. 8. P. 969–975. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>
 26. Lee K.M., Cho H.S., Choi D.C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 285. No. 1–2. P. 156–161. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00014-6](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00014-6)
 27. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1961. Vol. 19. No. 1–2. P. 35–50. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
 28. De Rezende S.C., Cronemberger M.E.R., Silva R., Rovere C.A.D., Kuri S.E., de Sousa L.L., Mariano N.A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 930. P. 374–379. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.374>
 21. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Ishpaev P.A., Fomina O.V., Melnikov P.V. Hot physical simulation of δ -ferrite behavior at production and welding of high-nitrogen corrosion-resistant steels. *CIS Iron and Steel Review*. 2020, vol. 19, pp. 48–55. <http://doi.org/10.17580/cisisr.2020.01.10>
 22. Kim Y.-J. *Phase Transformations in Cast Duplex Stainless Steels. Retrospective Theses and Dissertations*. 2004.
 23. Garfias-Mesias L.F., Sykes J.M., Tuck C.D.S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*. 1996, vol. 38, no. 8, pp. 1319–1330. [http://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00022-4](http://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00022-4)
 24. Li J., Shen W., Lin P., Wang F., Yang Z. Effect of solution treatment temperature on microstructural evolution, precipitation behavior, and comprehensive properties in UNS S32750 super duplex stainless steel. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 11, article 1481. <http://doi.org/10.3390/met10111481>
 25. Ohmori Y., Nakai K., Ohtsubo H., Isshiki Y. Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 8, pp. 969–975. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>
 26. Lee K.M., Cho H.S., Choi D.C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, vol. 285, no. 1–2, pp. 156–161. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00014-6](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00014-6)
 27. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1961, vol. 19, no. 1–2, pp. 35–50. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
 28. De Rezende S.C., Cronemberger M.E.R., Silva R., Rovere C.A.D., Kuri S.E., de Sousa L.L., Mariano N.A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel. *Materials Science Forum*. 2018, vol. 930, pp. 374–379. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.374>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Андрей Игоревич Житенев, ведущий инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0002-4817-4048
E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Александр Сергеевич Федоров, инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0003-2571-060X
E-mail: san.fedorov2012@yandex.ru

Павел Валерьевич Ковалев, к.т.н., доцент Высшей школы физики и технологий материалов, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0003-1066-3812
E-mail: kovalev_pv@spbstu.ru

Дарья Андреевна Стрекаловская, инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0001-9965-7966
E-mail: darya.strek@gmail.com

Алексей Александрович Альхименко, директор Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0001-6701-1765
E-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

Andrei I. Zhitenev, Leading Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0002-4817-4048
E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Aleksandr S. Fedorov, Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0003-2571-060X
E-mail: san.fedorov2012@yandex.ru

Pavel V. Kovalev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of Higher School of Physics and Technology of Materials, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0003-1066-3812
E-mail: kovalev_pv@spbstu.ru

Dar'ya A. Strekalovskaya, Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0001-9965-7966
E-mail: darya.strek@gmail.com

Aleksei A. Al'khimenko, Director of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0001-6701-1765
E-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

А. И. Житенев – постановка задачи, участие в опытных плавках, исследование структуры, интерпретация результатов, окончательная редакция статьи.

А. С. Федоров – участие в опытных плавках, термодинамическое моделирование, термообработка, исследование структуры сталей, написание раздела статьи.

П. В. Ковалев – постановка задачи, руководство проведением опытных плавков, написание раздела статьи.

Д. А. Стрекаловская – проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов.

А. А. Альхименко – проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов, написание раздела статьи.

A. I. Zhitenev – formulation of the objective, participation in experimental heats, study of the structure, interpretation of the results, formation of the article final version.

A. S. Fedorov – participation in experimental heats, thermodynamic modeling, heat treatment; study of the steels structure, writing a section of the article.

P. V. Kovalev – formulation of the objective, management of the experimental heats, writing a section of the article.

D. A. Strekalovskaya – conducting electrochemical studies and interpreting their results.

A. A. Al'khimenko – conducting electrochemical studies and interpreting their results, writing a section of the article.

Поступила в редакцию 23.09.2021

После доработки 29.09.2021

Принята к публикации 25.04.2022

Received 23.09.2021

Revised 29.09.2021

Accepted 25.04.2022