

ПО МАТЕРИАЛАМ МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
ШКОЛА ДЛЯ МОЛОДЫХ МЕТАЛЛУРГОВ» – 2023

ON THE MATERIALS OF THE INTERNATIONAL
CONFERENCE “SCIENTIFIC AND PRACTICAL
SCHOOL FOR YOUNG METALLURGISTS” – 2023



УДК 620.193:546.65

DOI 10.17073/0368-0797-2024-2-219-228



Оригинальная статья

Original article

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ДУПЛЕКСНОЙ СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РЗМ

В. С. Карасев¹, Г. Е. Коджаспиров¹, А. С. Федоров¹,
А. А. Альхименко¹, А. И. Житенев²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

² ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (Россия, 398040, Липецк, пл. Металлургов, 2)

✉ karasev_vs@spbstu.ru

Аннотация. Дуплексные коррозионностойкие стали – это современный класс материалов, обладающих уникальным сочетанием высоких коррозионных и механических свойств. Благодаря этому они могут получить широкое применение в деталях машин и агрегатов на месторождениях с агрессивными условиями добычи нефти и газа. Одним из недостатков этих материалов является их склонность к локальным коррозионным поражениям, при прочих равных условиях формирующихся на неметаллических включениях (НВ), которые образуются при выплавке и разливке. Для управления чистотой стали в условиях открытой индукционной выплавки эффективно применять модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ). Поэтому целью настоящей работы являлось определение оптимального содержания РЗМ в дуплексной стали для повышения коррозионных свойств. Проведено термодинамическое моделирование образования НВ в дуплексной коррозионностойкой стали S32750. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Показано, что существует оптимальная концентрация РЗМ, при которой загрязненность включениями минимальна из-за благоприятных условий для их удаления, а при дальнейшем увеличении расхода повышается из-за коагуляции большого количества тугоплавких оксидов. В результате электрохимических испытаний определены такие параметры, как потенциал коррозии, потенциал питтингообразования и базис питтингостойкости опытных сталей. Коррозионные свойства исследованной дуплексной стали значительно улучшаются при обработке РЗМ. На качественном уровне проведена оценка электрохимических потенциалов разных типов включений. На основании полученных результатов по коррозионной стойкости и загрязненности изученных отливок получено оптимальное количество РЗМ, вводимого для модифицирования включений, которое составляет 0,05 % (0,65Ce + 0,35La).

Ключевые слова: дуплексные коррозионностойкие стали, термодинамическое моделирование, технология раскисления, модифицирование, неметаллические включения, электрохимические исследования

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы Научного центра мирового уровня: Передовые цифровые технологии (соглашение № 075-15-2022-311 от 20.04.2022).

Для цитирования: Карасев В.С., Коджаспиров Г.Е., Федоров А.С., Альхименко А.А., Житенев А.И. Повышение коррозионных свойств дуплексной стали с помощью модифицирования РЗМ. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2024;67(2):219–228.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-2-219-228>

INCREASING THE CORROSION PROPERTIES OF DUPLEX STEEL WITH REM MODIFICATION

V. S. Karasev¹, G. E. Kodzhaspirov¹, A. S. Fedorov¹,
A. A. Al'khimenko¹, A. I. Zhitenev²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (29 Politekhnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation)

² PJSC “Novolipetsk Metallurgical Plant” (2 Metallurgov Sqr., Lipetsk 398040, Russian Federation)

✉ karasev_vs@spbstu.ru

Abstract. Duplex stainless steels are a modern class of materials with a unique combination of high corrosion and mechanical properties. Due to this, they can be widely used in machine parts and aggregates in fields with aggressive oil and gas production conditions. One of the disadvantages of these materials is their tendency to local corrosion damage on non-metallic inclusions, other things being equal, formed during smelting and casting. To control the purity of steel in conditions of open induction smelting, it is effective to use modification with rare earth metals (REM). Therefore, the purpose of this work was to determine the optimal content of REM in duplex steel to increase corrosion properties. Thermodynamic modeling of the formation of nonmetallic inclusions in duplex corrosion-resistant steel S32750 was carried out and the results of calculations were compared with the experimental data. It is shown that there is an optimal concentration of REM at which contamination with inclusions is minimal due to favorable conditions for their removal, and with a further increase in consumption it increases due to coagulation of a large number of refractory oxides. Electrochemical tests were performed and parameters such as corrosion potential, pitting formation potential and the basis of pitting resistance of experimental steels were determined. Therefore, the corrosion properties of the investigated duplex steel are significantly improved when treated with REM. The electrochemical potentials of different types of inclusions are evaluated on a qualitative level. Based on the obtained results on corrosion resistance and contamination of the studied castings, the optimal amount of REM introduced for modifying inclusions is 0.05 % (0.65Ce + 0.35La).

Keywords: duplex stainless steels, thermodynamic modelling, deoxidation technology, modification, non-metallic inclusions, electrochemical tests

Acknowledgements: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the World Class Research Centre Program: Advanced Digital Technologies (Agreement No. 075-15-2022-311 dated 20.04.2022).

For citation: Karasev V.S., Kodzhaspirov G.E., Fedorov A.S., Al'khimenko A.A., Zhitenev A.I. Increasing the corrosion properties of duplex steel with REM modification. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(2):219–228. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-2-219-228>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время операционная деятельность нефтегазовых компаний смещается в сторону месторождений с более агрессивными условиями добычи, из-за чего непрерывно возрастают и ужесточаются требования к свойствам и качеству используемых при изготовлении оборудования материалов. Одними из уникальных материалов, достаточно давно и эффективно применяемых за рубежом, но только сейчас постепенно внедряемыми в отечественной промышленности, являются дуплексные коррозионностойкие стали (ДС) [1; 2]. Из-за высокого уровня легирования хромом, никелем, молибденом и азотом эти стали обладают стойкостью к общей коррозии на уровне традиционных аустенитных сталей, но из-за одновременного существования аустенита и феррита позволяют получать значительные прочностные характеристики. В то же время, эти стали весьма уязвимы к локальным видам коррозии – питтинговой и щелевой [3; 4].

При прочих равных условиях местами образования локальных коррозионных поражений являются неметаллические включения (НВ), формирующиеся при выплавке и разливке, поэтому необходимо обеспечивать их минимальное количество, либо модифицировать в типы, слабо снижающие коррозионные свойства. В публикациях показана степень негативного

влияния разных типов НВ [5; 6], их количества, размера и морфологии [7 – 9] на свойства готовых изделий из ДС.

Хорошо известно, что для получения высокочистых сталей и сплавов применяют различные двухстадийные процессы специальной электрометаллургии, например, вакуум-индукционную выплавку слитков-электродов с последующим электрошлаковым переплавом [10 – 12]. Однако такая технология достаточно дорогостоящая и, кроме того, она не пригодна для получения фасонных отливок, составляющих значимую часть номенклатуры деталей машин и агрегатов для газонефтедобычи. Такие отливки, как правило, производят методом плавки в открытой индукционной печи с очень ограниченными условиями для рафинирования расплава. Одним из эффективных способов управления включениями в этих условиях является использование в качестве модификаторов НВ редкоземельных металлов (РЗМ). Однако при вводе РЗМ могут образовываться разные типы НВ, как повышающие [13 – 16], так и снижающие [16 – 19] коррозионную стойкость высоколегированных сталей и сплавов.

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния расхода и концентрации РЗМ на образование НВ в ДС в открытой индукционной печи, а также изучение их влияния на стойкость ДС к питтинговой коррозии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали дуплексную коррозионно-стойкую сталь аустенитно-ферритного класса типа S32750 с разным содержанием РЗМ, полученную в открытой индукционной печи емкостью 20 кг. После полного расплавления шихты сталь раскисляли кремнием и марганцем, а затем титаном. Далее ее выдерживали в печи 1 мин для усреднения химического состава и выпускали при температуре 1550 °С в чугунный кокиль диаметром 80 мм и емкостью 10 кг по жидкой стали. После этого присаживали порцию РЗМ в тигель печи и выпускали всю оставшуюся плавку в разливочный ковш, из которого уже заливали второй слиток. Во второй плавке оба слитка получены с использованием РЗМ, но с разным его количеством. Таким образом получено четыре слитка массой 10 кг каждый (табл. 1). Поскольку соотношение церия и лантана во всех слитках было одинаковым и соответствовало химическому составу используемой лигатуры, в табл. 1 и далее для удобства для каждого слитка использовали суммарное количество РЗМ.

Таким образом, эксперимент был спланирован так, что сталь ДС₁ без РЗМ и сталь ДС₂ с количеством введенных РЗМ 0,02 % получены в плавке 1, а стали ДС₃ и ДС₄ с содержанием РЗМ 0,05 и 0,08 % соответственно, в плавке 2. При этом стали ДС₁ и ДС₃ разлиты с носка печи, а стали ДС₂ и ДС₄ с использованием разливочного ковша. Поскольку считается, что разливка через ковш позволяет интенсифицировать перемешивание металла в момент выпуска, а также увеличить время всплывания включений, такой порядок получения слитков позволил в двух плавках исследовать и влияние расхода РЗМ, и технологии разливки, исключив влияние других особенностей выплавки.

Для получения требуемого количества феррита (50 %) и устранения вторичных фаз, образующихся при медленном охлаждении слитков выбранного сечения, образцы закаливали в воду после изотермической выдержки при температуре 1100 °С. Оценку загрязненности опытных сталей включениями провели по ASTM E 1245 методом от поля к полю нарастающим итогом. Оценивали объемную долю включений V , %, средний диаметр по Фере d , мкм, максимальный диа-

метр наибольшего включений $d_{\max}$, мкм. Химический состав НВ определяли микрорентгеноспектральным методом с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN Mira-3M.

Термодинамическое моделирование образования включений проводили по методике, представленной в работах [20 – 22]. Для расчета первичных включений учитывали исходное содержание кислорода, взаимодействующего с раскислителями во время их ввода. Для расчета равновесного типа НВ для каждой концентрации раскислителя при охлаждении стали рассчитывали поверхности растворимости компонентов в металле (ППКМ) [20], используя температурные зависимости констант равновесия и параметры взаимодействия первого порядка для каждой рассматриваемой реакции [23 – 25]. При образовании третичных включений учитывали ликвацию по уравнению Шейла [26].

Стойкость сталей к питтинговой коррозии оценивали электрохимическим методом с помощью потенциостата VersaStat Princeton Applied Research. Испытания проводили в 5 %-ном водном растворе NaCl, подкисленном уксусной кислотой до pH = 3 при температуре 22 °С. В процессе работы определяли:

- значения установившегося коррозионного потенциала $E_{\text{уст}}$, который зафиксировали после выдержки без внешней поляризации в течение 1 ч;
- значения потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$, показывающего потенциал металла, при котором наблюдается равновесие анодной и катодной реакции в условиях поляризации;
- значения потенциала питтингообразования $E_{\text{пит}}$, отвечающего току, при котором возникает образование питтингов в результате локального нарушения пассивности металла;
- значения базиса питтингостойкости, рассчитываемого как разницу между потенциалом коррозии и потенциалом питтингообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование и оценка НВ

На рис. 1 представлен результат термодинамического моделирования образования включений при рас-

Таблица 1. Химический состав исследуемых дуплексных сталей

Table 1. Chemical compositions of the studied duplex steels

Образец	Плавка	Способ разливки	Элементы, мас. %										
			C	Cr	Si	Mn	Ni	Mo	N	Cu	S	Ti	РЗМ
ДС ₁	1	С носка	0,027	24,000	0,300	1,000	7,600	3,400	0,100	0,700	0,012	0,050	–
ДС ₂		Через ковш											0,020
ДС ₃	2	С носка											0,050
ДС ₄		Через ковш											0,080

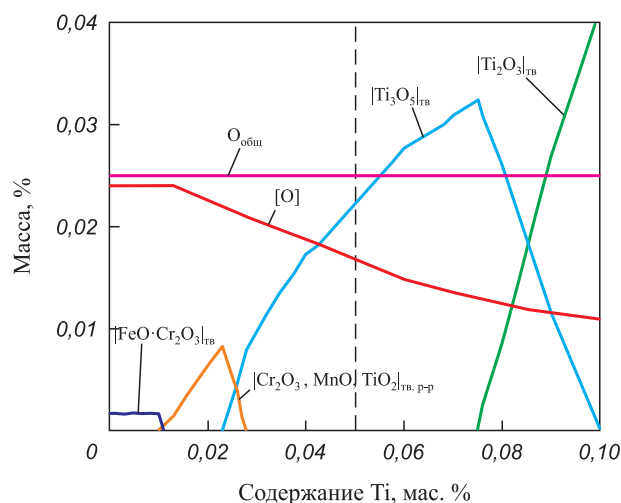


Рис. 1. Термодинамическое моделирование образования включений при раскислении опытной стали титаном

Fig. 1. Thermodynamic modeling of inclusions formation during deoxidation of experimental steel by titanium

кислении опытной стали титаном при температуре 1550 °С. Исходное содержание кислорода, находящееся в равновесии с нераскисленной ДС, составляет 0,025 %. При вводе титана, вплоть до концентрации 0,01 %, раскисления практически не происходит, содержание общего кислорода равно сумме количества кислорода, связанного в небольшое количество первичных включений и растворенного. В равновесии с расплавом находятся первичные включения типа $[\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3]_{\text{тв, р-р}}$. В интервале концентраций титана от 0,010 до 0,023 % становится возможным образование твердого раствора $[\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MnO}, \text{TiO}_2]_{\text{тв, р-р}}$, при этом растворимость кислорода в стали начинает снижаться. При дальнейшем увеличении концентрации титана до 0,027 % происходит формирование оксида титана Ti_3O_5 , а при достижении концентрации титана в 0,075 % – включений Ti_2O_3 .

Для того, чтобы проследить, как изменяется состав равновесных фаз в ДС при вводе РЗМ, рассчитали ПРКМ для изучаемой стали в координатах $\lg[\text{Ce}] - \lg[\text{La}]$ (рис. 2). С помощью этой диаграммы можно оценить совместное влияние церия и лантана на тип образующихся НВ при постоянной концентрации титана 0,05 %, соответствующей опытным сталям (табл. 1, пунктирная линия на рис. 1). Рассмотрим фазы, находящиеся в равновесии с расплавом. В области I задан состав жидкого металла, равновесного с твердыми частицами $[\text{Ti}_3\text{O}_5]_{\text{тв}}$. В присутствии даже столь незначительного количества РЗМ образование включений $[\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MnO}, \text{TiO}_2]_{\text{тв, р-р}}$, появляющихся при предварительном раскислении титаном, полностью подавлено. По мере увеличения содержания лантана равновесной фазой становится твердый раствор оксидов $[\text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2]_{\text{тв, р-р}}$ ($[\text{La}] \geq 0,000007 \%$, область II), а при его еще большей концентрации образуется сульфид лантана LaS ($[\text{La}] \geq 0,0020 \%$, область III). Форми-

рование включений типа Ce_2O_3 возможно при концентрации $[\text{Ce}] \geq 0,0004 \text{ мас. \%}$. На ПРКМ дополнительно нанесена линия, отвечающая соотношению концентраций церия и лантана в мишметалле. Таким образом, при увеличении массы присаживаемой лигатуры изменение равновесного типа включений будет происходить именно вдоль этой линии.

Поскольку формирование включений происходит не только при раскислении и модифицировании, но и при охлаждении и затвердевании, проведено моделирование этих стадий. Результаты расчетов для всех четырех сталей показаны на рис. 3, на котором для удобства анализа также помещены изображения и фазовый состав найденных в этих слитках включений. В табл. 2 приведены результаты оценки объемной доли и размеров НВ.

В стали ДС₁ образуются чистые оксиды титана Ti_3O_5 (рис. 3, а) сначала в виде первичных, а затем в виде вторичных и третичных включений. Однако на практике в этой стали найдены комплексные оксиды типа $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{TiO}_2$. Образование этих включений связано с моментом ввода титана в расплав, когда из-за его неравномерного распределения по печи формируются микрообъемы с разными концентрациями и возможно образование различных оксидов (рис. 1). Эта сталь наиболее загрязнена НВ, объемная доля которых составляет 0,259 %, средний размер 1,8 мкм, а размер наибольшего включения достигает 18 мкм (табл. 2).

При добавлении в сталь ДС₂ 0,02 % РЗМ, кроме первичных оксидов титана становится возможным образование раствора $[\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3]$ (рис. 3, в). Подобные НВ найдены в металле экспериментально (рис. 3, е). Однако кроме них в этом же образце найдены и крупные вклю-

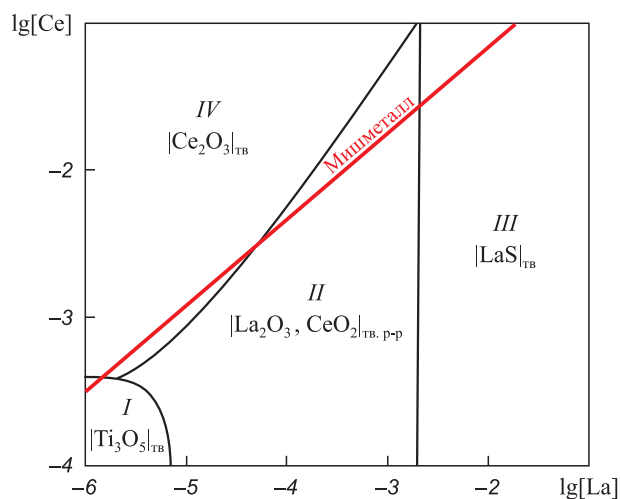


Рис. 2. Поверхности растворимости компонентов в металле для системы

0,027C–24Cr–0,3Si–1,0Mn–7,6Ni–3,4Mo–0,1N–0,7Cu–0,012S при $T = 1550 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ атм}$

Fig. 2. Stability diagrams of nonmetallic inclusions (NMI) for the system 0.027C–24Cr–0.3Si–1.0Mn–7.6Ni–3.4Mo–0.1N–0.7Cu–0.012S at $T = 1550 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$

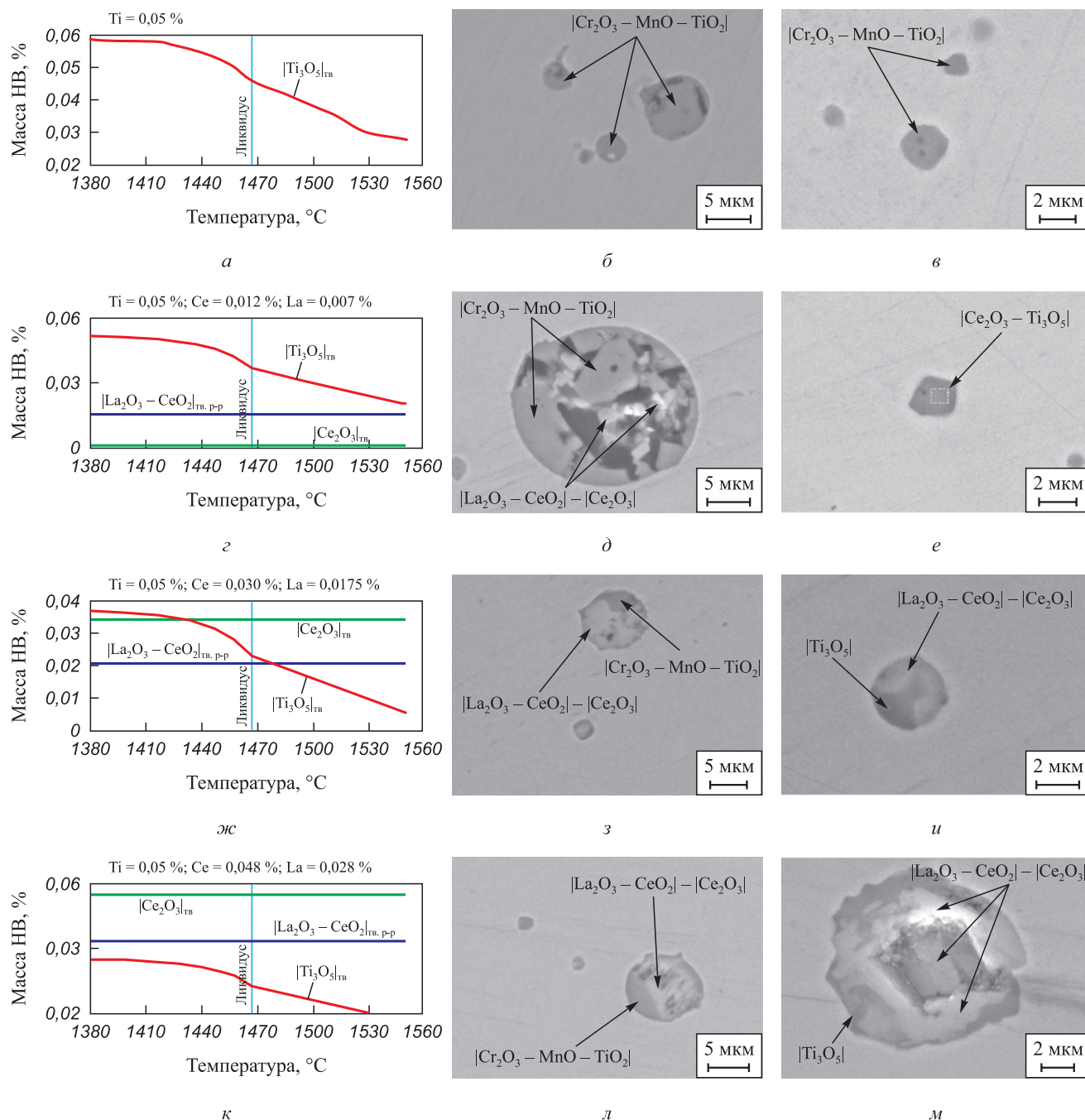


Рис. 3. Термодинамическое моделирование и экспериментально найденные НВ в опытных слитках сталей:

ДС₁ (а – в); ДС₂ (г – е); ДС₃ (ж – и); ДС₄ (к – м)

Fig. 3. Thermodynamic modeling and NMIs in experimental steel ingots:

ДС₁ (а – в); ДС₂ (г – е); ДС₃ (ж – и); ДС₄ (к – м)

Таблица 2. Результаты оценки загрязненности неметаллическими включениями (по ASTM E1245)

Table 2. Results of the assessment of contamination with non-metallic inclusions (according to ASTM E1245)

Образец	Плавка	Способ разливки	$V, \%$	$d, \text{мкм}$	$d_{\text{max}}, \text{мкм}$
ДС ₁	1	С носка	$0,259 \pm 0,036$	$1,8 \pm 0,1$	18
ДС ₂		Через ковш	$0,216 \pm 0,030$	$2,1 \pm 0,3$	19
ДС ₃	2	С носка	$0,161 \pm 0,018$	$1,8 \pm 0,2$	12
ДС ₄		Через ковш	$0,179 \pm 0,017$	$1,9 \pm 0,2$	15

чения $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ (рис. 3, д). Эти включения, как и в стали ДС₁, являются продуктами предварительного раскисления, которые не успевают перекристаллизоваться до равновесных включений, благодаря чему их объемная доля в этой стали хоть и ниже, чем в стали ДС₁, но тоже на достаточно высоком уровне (0,216 %). Средний размер включений в этой стали практически такой же, а размер наибольшего НВ составляет 19 мкм.

При увеличении концентрации РЗМ до 0,05 % (сталь ДС₃) доля первичных включений на основе лантана и церия увеличивается, а количество формирующихся оксидов титана закономерно снижается (рис. 3, ж). Экспериментально в этой стали найдено большое количество включений $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ и значительно меньшее количество включений $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$. Загрязненность НВ этой стали существенно ниже, так как первичные включения РЗМ интенсивно удаляются из расплава и составляет 0,161 % при среднем размере НВ 1,8 мкм и размере наибольшего включения 12 мкм.

При введении 0,08 % РЗМ (сталь ДС₄) полностью подавляется образование первичных оксидов титана, так как вся первоначальная окисленность снимается за счет образования включений РЗМ (рис. 3, к). Оксиды титана в этом случае формируются в виде вторичных и третичных включений, что затрудняет их удаление из расплава. В реальном слитке ДС₄ найдены двухфазные НВ, содержащие церий и лантан с небольшим количеством оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ (рис. 3, л), а также крупные включения на основе оксида церия и лантана и оксида титана. По их морфологии можно заключить, что они сформированы вследствие коагуляции слишком большого количества тугоплавких первичных оксидов (рис. 3, м). Результаты оценки загрязненности подтверждают это, так как объемная доля НВ в этой стали больше, чем в стали ДС₃, и составляет 0,179 % при среднем размере 1,9 мкм и размере наибольшего НВ 15 мкм.

Анализ данных табл. 2 также позволяет заключить, что при обработке РЗМ технология разлива (с носка или через ковш) не оказывает существенного влияния на загрязненность НВ.

Таким образом, термодинамическое моделирование хорошо описывает наблюдаемые типы НВ и их коли-

чество в опытных сталях. Тем не менее, даже в сталях с повышенным содержанием РЗМ найдены неравновесные продукты первичного раскисления титаном, так как количество первичных включений в ДС столь велико, что даже 0,08 % РЗМ для полного модифицирования недостаточно.

Влияние НВ на коррозионную стойкость

Результаты оценки коррозионных свойств изученных сталей представлены в табл. 3. Установившийся потенциал коррозии $E_{\text{уст}}$ для стали, раскисленной только титаном (ДС₁), значительно меньше, чем для сталей, модифицированных РЗМ. Добавление РЗМ увеличило значение $E_{\text{уст}}$, но при этом не наблюдается зависимости между конкретным количеством введенных РЗМ и $E_{\text{уст}}$.

Значения равновесного потенциала коррозии для сталей, модифицированных РЗМ, примерно одинаковые и значительно ниже, чем аналогичный параметр для стали без РЗМ. Потенциалы питтингостойкости слабо увеличиваются от первой стали к четвертой. Для того, чтобы полностью описывать область потенциалов существования материала в пассивном состоянии, рассчитан так называемый базис питтингостойкости. Если в точке потенциала коррозии начинается процесс разрушения оксидной пленки, а в точке потенциала питтингообразования происходит ее полное разрушение, то чем выше значение базиса питтингостойкости ($\Delta E = E_{\text{питт}} - E_{\text{кор}}$), тем лучше стойкость материала к питтинговой коррозии. Таким образом, добавление РЗМ способствовало значительному повышению стойкости к питтинговой коррозии всех сталей, обработанных мишметаллом.

Исследование мест зарождения питтингов проведено на полированных шлифах после электрохимических испытаний (рис. 4). В сталях ДС₁ (рис. 4, а) и ДС₂ (рис. 4, б) без РЗМ, либо слабо модифицированных РЗМ, найдены многочисленные питтинги на включениях $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$. В сталях ДС₃ (рис. 4, в) и ДС₄ (рис. 4, г) найдено, что в двухфазных включениях в первую очередь повреждается часть, состоящая из оксидов на основе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$, в то время как часть на основе оксидов церия и лантана сохраняется.

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний

Table 3. Corrosion test results

Образец	Установившийся потенциал коррозии $E_{\text{уст}}$, В	Равновесный потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$, В	Потенциал питтингообразования $E_{\text{питт}}$, В	Базис питтингостойкости ΔE , В
ДС ₁	0,109	–0,092	1,058	1,150
ДС ₂	0,191	–0,143	1,087	1,230
ДС ₃	0,190	–0,145	1,074	1,219
ДС ₄	0,190	–0,138	1,086	1,223

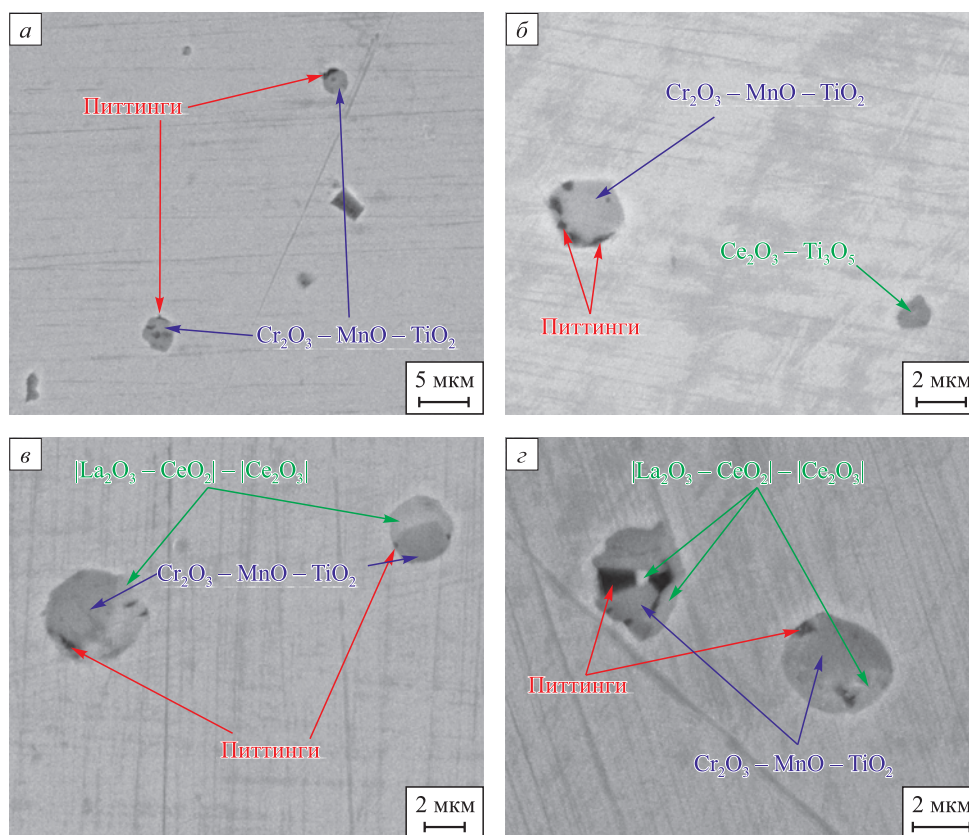


Рис. 4. Неметаллические включения в опытных сталях после коррозионных испытаний:

ДС₁ (а); ДС₂ (б); ДС₃ (в); ДС₄ (з)

Fig. 4. NMIs in experimental steels after corrosion tests:

DC₁ (a); DC₂ (b); DC₃ (v); DC₄ (z)

Существует несколько гипотез о механизмах влияния включений на зарождение и развитие питтингов. Первая гипотеза – это различие в коэффициенте термического расширения (КТР) между включением и матрицей [6]. Если КТР включения больше КТР матрицы, то при охлаждении возникают сжимающие напряжения и образуется микропора, а если меньше – возникают растягивающие напряжения. Однако в данном случае этот механизм неприменим, так как до испытаний несплошности поры на межфазной границе включения – матрица обнаружены не были (рис. 3). Вторая гипотеза, предлагаемая в работе [27], – это формирование зоны, обедненной хромом вокруг включений оксидов на основе хрома. Однако в других работах [6; 28], в которых детально исследовано распределение хрома вокруг оксидов, это не подтверждается. Более того, в настоящей работе также проведено исследование распределения элементов по сечению НВ (рис. 5), из которого видно, что вокруг включения $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ зоны обеднения нет. Поскольку диффузионная релаксация реагентов вокруг растущего в жидком металле включения происходит за несколько секунд [29], и концентрации реагентов вокруг быстро выравниваются, обеднение возможно только лишь при росте включения в твердом металле, когда скорость диффузии снижается

на несколько порядков [30]. За счет того, что оксиды $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ формируются в виде первичных включений (рис. 1), образование диффузионной обедненной зоны вокруг них невозможно.

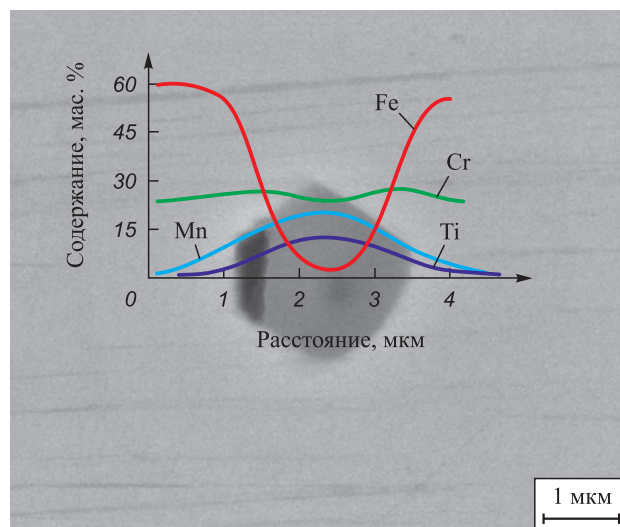


Рис. 5. Распределение элементов в окрестности включения $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$

Fig. 5. Distribution of elements around $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ inclusion

Третья гипотеза заключается в растворении включений в коррозионной среде [7]. Известно, что в воде оксиды РЗМ образуют гидроустойчивые оксиды [31]. Однако эти данные можно применять к рассматриваемому электролиту с $\text{pH} = 3$ с осторожностью. Прямые исследования характера возникновения питтингов (рис. 4) позволяют однозначно констатировать лишь тот факт, что оксиды церия и лантана в выбранной испытательной среде имеют больший потенциал, поэтому коррозионные поражения в первую очередь будут образовываться в матрице. В то же время в окрестности двухфазных включений, состоящих из оксидов церия и лантана, и комплексных соединений оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$ (рис. 4, в, з), питтинги найдены именно со стороны $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2$. Поэтому последние имеют меньший потенциал коррозии, чем стальная матрица. Как показано выше, по мере увеличения содержания РЗМ в стали увеличивается доля чистых оксидов РЗМ и снижается доля комплексных НВ, являющихся продуктами предварительного раскисления. Поэтому у стали, содержащей большее количество включений оксидов церия и лантана, потенциал питтингообразования $E_{\text{пит}}$ и базис ΔE выше. Можно расположить типы включений в порядке повышения их потенциала в выбранном электролите: $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO--TiO}_2 < \text{стальная матрица} < \text{La}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$.

Выводы

С учетом определенного на качественном уровне потенциала матрицы и разных типов включений, а также с учетом оцененного количества включений и их размеров, оптимальное количество РЗМ, вводимого для модифицирования включений в изученной ДС, составляет 0,05 %. При таком содержании РЗМ возможно получить наилучший эффект от модифицирования и минимизировать количество и размер включений, получить значимое повышение коррозионных свойств. При меньшем расходе РЗМ сохраняется большое количество первичных продуктов раскисления, на которых с большей вероятностью образуются питтинги. С другой стороны, при значительном увеличении расходов РЗМ объемная доля и размер включений увеличиваются из-за интенсификации коагуляции первичных тугоплавких оксидов. Для повышения эффективности модифицирования и дальнейшего снижения требуемого расхода РЗМ необходимо проводить мероприятия для снижения исходной окисленности расплава и уменьшения количества первичных включений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Franci R., Byrne G. Duplex stainless steels – alloys for the 21st century. *Metals*. 2021;11(5):836. <https://doi.org/10.3390/met11050836>
2. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Development of duplex stainless steel compositions. *CIS Iron Steel Review*. 2019;(2):20–26. <https://doi.org/10.17580/cislr.2019.02.04>
3. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. 3rd ed. IMO; 2014:63.
4. Patra S., Agrawal A., Mandal A., Podder A.S. Characteristics and manufacturability of duplex stainless steel: A review. *The Indian Institute of Metals*. 2021;74(5):1089–1098. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02278-7>
5. Fedorov A., Zhitenev A., Karasev V., Alkhimenko A., Kovalev P. Development of a methodology for the quality management of duplex stainless steels. *Materials*. 2022; 15(17):6008. <https://doi.org/10.3390/ma15176008>
6. Карасев В.С., Коджаспиров Г.Е. Исследование влияния технологии раскисления и горячей пластической деформации на эволюцию неметаллических включений в супердуплексной стали. *Международная научная конференция «Современные материалы, передовые производственные технологии и оборудование для них» СМПТТО-2023*. 2023:92–93.
7. Zhang Y., Hu Q., Dai M., Huang F., Frank Y.C., Liu J. Investigation of micro-electrochemical activities of oxide inclusions and microphases in duplex stainless steel and the implication on pitting corrosion. *Materials and Corrosion*. 2019;71(6):876–886. <https://doi.org/10.1002/maco.201911335>
8. Luo H., Li X., Dong C., Xiao K. Effect of solution treatment on pitting behavior of 2205 duplex stainless steel. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10(1):90–94. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.011>
9. Jeon S.H., Do H., Kim H., Park Y. Influence of oxygen content on the inclusion formation and pitting corrosion resistance of hyper duplex stainless steels. *Materials Transactions*. 2014;55(12):1872–1877. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014164>
10. Уткина К.Н., Левков Л.Я., Федоров А.С., Житенев А.И., Терехин Д.К., Каширина Ж.К., Шипова Е.В. Исследование влияния химического состава и условий кристаллизации на формирование структуры супердуплексных сталей. *Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП 2022)*. 2022:248–256.
11. Dub V.S., Levkov L.Ya., Shurygin D.A., Tolstikh D.S., Klochai V.V., Korzun E.L., Garchenko A.A. Electroslag remelting technology for contemporary engineering. retrospection and new possibilities. *Metallurgist*. 2018;62(5–6):511–520. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0688-9>
12. 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;121(6):04010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>
13. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*. 1992;37(1): 197–248. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>
14. Kim S.T., Jeon S.H., Lee I.S., Park Y.S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel. Part 1. *Corrosion Science*. 2010;52(6): 1897–1904. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.043>
15. Wang X., Ha K., Zhou G., Wu H., Wu R. Effect of rare-earth on sulfides morphology and abrasive resistance of high sulfur steel. *Materials for Mechanical Engineering*. 2012; 36(5):33–37.

16. Mei Z., Wan T., Lou D. Influence of RE modifier on as-cast grain refinement of super-low carbon cast steel. *Special Casting & Nonferrous Alloys*. 2002;(2):3–4.
17. Yan H.H., Hu Y., Zhao D.W. Microstructure and properties of as-cast 30Mn steel. *AIP Advances*. 2018;8(12):125128. <https://doi.org/10.1063/1.5065444>
18. Wang H., Wang A., Li C., Yu X. Xie J., Liang T., Liu C. Effects of rare earth metals on microstructure, mechanical properties, and pitting corrosion of 27% Cr hyper duplex stainless steel. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2022;61(1):873–887. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0284>
19. Ha H.Y., Park C.J., Kwon H.S. Effects of misch metal on the formation of non-metallic inclusions and the associated resistance to pitting corrosion in 25% Cr duplex stainless steels. *Scripta Materialia*. 2006;55(11):991–994. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.014>
20. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. Москва: ИД МИСиС; 2009:520.
21. Казаков А.А., Ковалев П.В., Рябощук С.В., Милейковский А.Б., Малахов Н.В. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей. *Черные металлы*. 2009;(12):5–11.
Kazakov A.A., Kovalev P.V., Ryaboshchuk S.V., Mileikovskii A.B., Malakhov N.V. Investigation of the temperature-time nature of nonmetallic inclusions in order to improve the metallurgical quality of high-strength pipe steels. *Chernye metalli*. 2009;(12):5–11. (In Russ.).
22. Казаков А.А., Уразгильдеев А.Х., Гусев А.А. Алгоритмическая модель образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали. *Известия АН СССР. Металлы*. 1989;(3):60–65.
Kazakov A.A., Urazgil'deev A.Kh., Gusev A.A. Algorithmic model of formation of nonmetallic inclusions in liquid and solidifying steel. *Izv. AN SSSR. Metalli*. 1989;(3):60–65. (In Russ.).
23. Куликов И.С. Раскисление металлов. Москва: Металлургия; 1975:504.
24. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Москва: Металлургия; 1985:344.
Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High-Temperature Processes. Academic Press; 1980:447.
25. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Учебное пособие для вузов. Москва: Металлургия; 1989:288.
26. Kurz W., Fisher D., Rappaz M. Fundamentals of Solidification. Trans. Tech. Publications; 2023:353.
27. Ha H., Park C., Kwon H. Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell. *Corrosion Science*. 2007;49(3):1266–1275. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.017>
28. Meng Q., Frankel G.S., Colijn H.O., Goss S.H. Stainless-steel corrosion and MnS inclusions. *Nature*. 2003;424:389–390. <https://doi.org/10.1038/424389b>
29. Kang Y., Lee H. Thermodynamic analysis of Mn-depleted zone near Ti oxide inclusions for intragranular nucleation of ferrite in steel. *ISIJ International*. 2010;50(4):501–508.
30. Казаков А.А. Неметаллические включения в стали. Теория и ее приложения. *Перспективные материалы*. ТГУ; 2017:203–275.
31. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Издание 2-е., исправленное и дополненное. Ленинград: Химия; 1978:392.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Владимир Сергеевич Карасев, инженер научно-образовательного центра «Северсталь-Политех», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ORCID: 0009-0006-9622-7243

E-mail: karasev_vs@spbstu.ru

Георгий Ефимович Коджаспиров, д.т.н., профессор Высшей школы физики и технологий материалов, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

E-mail: kodjaspirov@spbstu.ru

Александр Сергеевич Федоров, инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ORCID: 0000-0003-2571-060X

E-mail: fedorov_as@spbstu.ru

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

Андрей Игоревич Житенев, к.т.н., руководитель технологических проектов, Дирекция по исследованиям и разработке новых продуктов, управление «Электротехнические стали», ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»

ORCID: 0000-0002-4817-4048

E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Vladimir S. Karasev, Engineer of the Scientific and Educational Center “Severstal-Polytech”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

ORCID: 0009-0006-9622-7243

E-mail: karasev_vs@spbstu.ru

Georgii E. Kodzhaspirov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Higher School of Physics and Technology of Materials, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

E-mail: kodjaspirov@spbstu.ru

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: fedorov_as@spbstu.ru

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

Andrei I. Zhitenev, Cand. Sci. (Eng.), Head of Technological Projects, Directorate for Research and Development of New Products, Department of “Electrotechnical Steels”, PJSC “Novolipetsk Metallurgical Plant”

ORCID: 0000-0002-4817-4048

E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Вклад авторов

Contribution of the Authors

В. С. Карасев – формирование основной идеи исследований, участие в опытных плавках, термодинамическое моделирование, анализ результатов исследований.

Г. Е. Коджаспиров – научное руководство, постановка задач, разработка плана исследования.

А. С. Федоров – формирование основной идеи исследований, руководство ведением опытных плавков, проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов.

А. А. Алхименко – организация комплекса исследования, проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов.

А. И. Житенев – формирование основной идеи исследований, научное руководство, анализ результатов исследований.

V. S. Karasev – formation of the research main idea, participation in experimental melting, thermodynamic modeling, analysis of the research results.

G. E. Kodzhaspirov – scientific guidance, task setting, development of the research plan.

A. S. Fedorov – formation of the research main idea, management of experimental melting, conducting electrochemical studies and interpretation of their results.

A. A. Al'khimenko – organization of the research work, conducting electrochemical studies and interpretation of their results.

A. I. Zhitenev – formation of the research main idea, scientific guidance, analysis of the research results.

Поступила в редакцию 10.10.2023

После доработки 09.02.2024

Принята к публикации 04.03.2024

Received 10.10.2023

Revised 09.02.2024

Accepted 04.03.2024