

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Седухин Вадим Валерьевич

**Совершенствование химического состава и технологии выплавки
дуплексной марки стали, легированной азотом, в открытой индукционной
печи**

Специальность 2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Чуманов Илья Валерьевич

Челябинск

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	13
1.1 Характеристика дуплексных нержавеющей сталей	
1.1.1 Химический состав и свойства дуплексных сталей.....	14
1.1.2 Азот как легирующий элемент в дуплексных сталях.....	19
1.1.3 Структура дуплексных нержавеющей сталей, легированных азотом.....	21
1.1.4 Выделение вторичных фаз при кристаллизации дуплексных сталей, легированных азотом.....	23
1.2 Растворимость азота в сплавах на основе железа.....	28
1.3 Технологические особенности пластической деформации и термической обработки дуплексных сталей.....	36
1.4 Постановка задачи.....	40
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1 Методика термодинамического моделирования.....	44
2.2 Методика уточнения расчетного выражения для определения предельной концентрации азота в стали исследуемого состава.....	44
2.3 Методика проведения экспериментов по выплавке составов аустенитно-ферритной стали, легированной азотом.....	45
2.4 Методика оптико-эмиссионных спектральных исследований.....	47
2.5 Методика проведения металлографических исследований.....	47
2.5.1 Исследования макроструктуры металла.....	47
2.5.2 Оптическая металлография.....	47
2.5.3 Электронно-микроскопические исследования.....	48
2.5.4 Исследование микротвердости отдельных фаз.....	48
2.6 Методика моделирования горячей деформации стали разработанного состава.....	48

2.7 Методы испытаний для определения показателей механических и эксплуатационных свойств.....	51
2.7.1 Методика испытаний на одноосное растяжение.....	51
2.7.2 Методика испытаний на ударный изгиб при пониженной температуре.....	51
2.7.3 Методика измерения твердости.....	51
2.7.4 Методика оценки стойкости к питтинговой коррозии.....	52
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСЛЕДОВАНИЯ	
3.1 Влияние химического состава дуплексной стали на ее фазовый состав и растворимость азота	
3.1.1 Термодинамическое моделирование.....	53
3.1.2 Уточнение расчетного выражения для прогнозирования предельной растворимости азота в стали исследуемого состава.....	63
3.2 Эксперименты по выплавке составов аустенитно-ферритной стали, легированной азотом.....	68
3.3 Исследование структуры полученных слитков.....	71
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ ИССЛЕДУЕМОГО СОСТАВА.....	
4.1 Моделирование процессов горячей деформации.....	86
4.2 Исследования структуры стали после проведения испытаний.....	91
ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ.....	
5.1 Выплавка и горячая деформация разработанного состава стали.....	99
5.2 Исследование структуры и показателей физико-механических свойств.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Для успешного решения важнейших задач, поставленных Приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839 «Об утверждении Стратегии развития черной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года и Стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года» перед металловедом и металлургами стоят задачи создания и освоения новых, наиболее экономичных материалов, развития и внедрения в производство новейших методов упрочнения металлов и коренного улучшения качества металлопродукции, важны дальнейшие углубление и конкретизация наших знаний о связях состава, структуры и свойств материалов, о механизмах фазовых превращений и других процессов, используемых для управления структурой, распределением компонентов и, следовательно, свойствами металлических материалов.

В настоящее время острой проблемой для отечественной металлургии является освоение производства импортозамещающих дуплексных марок сталей, легированных азотом, для нефтегазовой и других отраслей промышленности.

В российской номенклатуре имеется достаточно широкий спектр нержавеющей марок сталей, которые на настоящее время используются для изготовления конструкций добывающих производств. Основным видом изделий из данных материалов, от которых зависит безаварийность и непрерывность добычи нефти и газа, являются бесшовные трубы. Данный вид металлопродукции должен выдерживать комплекс внешних воздействий, таких как морская и сероводородная коррозия, пониженные температуры окружающей среды и абразивный износ, без потери эксплуатационных свойств. Также к данным материалам предъявляются достаточно высокие требования к основным физико-механическим свойствам (предел прочности/текучести, относительное удлинение, ударная вязкость) ввиду особенностей их эксплуатации.

Широкое распространение для изготовления конструкций добывающего комплекса промышленности получили нержавеющие стали аустенитного класса типа X18H(8-10)T. Однако, все более возрастающие требования к свойствам металлопродукции, тенденция к снижению использования дефицитных и дорогостоящих материалов обусловили создание и повсеместное использование двухфазных (аустенитно-ферритных) нержавеющих сталей.

Аустенито-ферритные стали отличаются от однофазных аустенитных сталей повышенным пределом текучести, лучшей свариваемостью и меньшим содержанием дефицитного никеля, что делает их весьма перспективным конструкционным материалом.

Для получения комплекса необходимых коррозионных свойств данного класса сталей при снижении в них содержания никеля, применяют легирование азотом. Легирование азотом приводит к образованию мелкодисперсных нитридов по границам зерен, препятствующих их росту; нержавеющие стали, легированные азотом, превосходят по прочности, вязкости и коррозионной стойкости традиционные нержавеющие стали [1-5].

На настоящее время широкое применение нашли аустенитно-ферритные (дуплексные) стали, легированные в среднем 0,05-0,15 масс. % N [6-11]. Однако наибольший комплекс механических и эксплуатационных свойств позволяют достичь стали класса «супердуплекс» и «гипердуплекс» [12-16]. Данные стали отличаются от дуплексных повышенным содержанием хрома (до 29 %), молибдена (до 7 %) и азота (до 0,40 %).

Широкое применение в качестве конструкционного материала при подводной добыче нефти и газа получила аустенитно-ферритная (дуплексная) сталь марки UNS S32750 (Super Duplex 25Cr), что объясняется 2-мя причинами. Во-первых, Россия не является значимым игроком в мировой отрасли по производству коррозионностойкой стали (0,4 % от общемирового показателя), а выпускаемый объем продукции (120 тыс. тонн в 2021 году) удовлетворяет не более 25 % потребления общего количества стали различными отраслями промышленности, причем в самом массовом секторе холоднокатаного листового

проката доля импорта достигает 98-99 % вследствие отсутствия в России собственного конкурентоспособного производства данной продукции. Отечественные компании обеспечивают более половины внутренних потребностей только в нержавеющей сортовой прокате и в сварных трубах, правда, в основном, с использованием импортного подката [17].

Во-вторых, значительных объемов производства дуплексных марок сталей, легированных азотом, в России не наблюдается, а ближайшие отечественные аналоги не удовлетворяют конечного потребителя показателями физико-механических и коррозионных свойств.

При разработке и внедрении новых для производителей стали составов коррозионностойких сталей необходимо учитывать, что металлургические производства РФ имеют в своем распоряжении как морально, так и технологически устаревшее оборудование, работоспособность которого, во многом, обеспечена запасом прочности, заложенным в него при введении в эксплуатацию в конце прошлого века.

В связи с этим в настоящее время **актуальной** является задача по совершенствованию химического состава и технологии выплавки дуплексной марки стали UNS S32750, легированной азотом, в открытой индукционной печи с целью замены аналогов зарубежного производства.

Также необходимо отметить, что рассматриваемый состав стали будет являться новым для производителей металла, поэтому также **актуальной** является задача установления параметров дальнейшего передела, что в итоге должно обеспечить конечную металлопродукцию необходимыми показателями физико-механических и коррозионных свойств.

Актуальность работы также подтверждается ее выполнением в рамках соглашения №020-11-2021-1030 (идентификатор 000 0000002021PQG0002) от 1 июля 2021 г. о предоставлении из федерального бюджета субсидии российским организациям на финансовое обеспечение затрат на проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по современным

технологиям в рамках реализации такими организациями инновационных проектов.

Степень разработанности темы исследования

Получение различных составов дуплексных марок сталей исследовалось различными группами ученых из разных стран мира: Франции, Италии, России, Швеции, США, Японии, Индии и др. Однако активное исследование вопросов получения сталей класса «дуплекс» и закономерностей влияния легирования, режимов термической обработки и обработки давлением на их структуру и свойства началось в конце 1980-ых годов. Это связано с тем, что в данный период времени появились и активно развивались технологии вакуумно-кислородной и аргоно-кислородной дегазации (VOD/AOD), которые позволяли производить стали с более высокой чистотой, с очень низким содержанием углерода, а также с контролируемым содержанием азота.

Исследованию вопросов растворимости азота, закономерностей его взаимодействия с элементами расплава на основе железа посвящены работы таких исследователей, как Н.П. Чижевский, И.И. Жуков, Д. Чипман, Д.А. Корриган, А.Н. Морозов, Г.М. Григоренко, Е. Шюрман, К. Форч, Г. Штайн, А.Х. Сатир-Колорц, А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина, Г.Г. Михайлов, М.О. Шпайдель, Ц.В. Рашев, Л.Г. Ригина. Вопросам получения составов супердуплексных сталей и изучением влияния концентрации азота на их макроструктуру посвящены работы Левкова Л.Я, Дуба В.С., Косырева К.Л., Ю.-Х. Пака, З.-Х. Ли, П. Чандрамохана, С.С. Мохамеда Назирудина, С.С. Рамакришнана. Наибольшее количество работ в области изучения нержавеющей сталей различных классов, представлено исследованиями влияния химического состава и легирования азота на закономерности структурообразования и показатели физико-механических свойств. В данном направлении большой вклад сделали такие исследователи, как А.А. Казаков, Ю.Н. Гойхенберг, О.А. Банных, М.В. Костина и др., при этом необходимо отметить, что большинство работ проведено коллективами, в состав которых входят вышеперечисленные исследователи.

Целью работы является совершенствование химического состава дуплексной стали UNS S32750, легированной азотом в количестве 0,24-0,32 масс. %, и ее выплавки в индукционной печи, вкуче обеспечивающих необходимые показатели физико-механических свойств конечной металлопродукции.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить влияние основных легирующих элементов химического состава дуплексной стали (Cr, Ni, Mo) на ее фазовый состав;
2. Определить методику расчета предельной концентрации азота в составе дуплексной стали и практически подтвердить ее применимость;
3. Определить комплекс мероприятий выплавки исследуемой стали в индукционной печи, обеспечивающих получение слитка без дефектов в виде газовой пористости, с низкой загрязненностью неметаллическими включениями и низким содержанием кислорода (0,002-0,003 масс. %);
4. Провести физическое моделирование горячей деформации стали разработанного состава и исследовать влияние деформационных процессов на формирование микроструктуры;
5. Провести промышленную апробацию научно-обоснованных положений в условиях ООО «Златоустовский металлургический завод».

Научная новизна

1. Установлено влияние концентрации основных легирующих элементов (Cr, Ni, Mo) на фазовый состав стали UNS S32750, а также влияние легирования ванадием стали исследуемого химического состава. Методом термодинамического моделирования определена температура ликвидус исследуемого состава стали – 1430 °С.
2. Установлена зависимость, описывающая предельную концентрацию азота в стали UNS S32750 и определено значение температуры (1480 °С), которое необходимо применять для выполнения расчетов.
3. Экспериментально установлено, что при выплавке в индукционной печи стали UNS S32750, применение схемы окончательного раскисления

«SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1 масс. % Ca и никель-магниева лигатура из расчета 2,5 кг/т» позволяет снизить содержание кислорода в стали до значений 0,0019-0,0023 масс. % по сравнению со схемой «алюминий из расчета 1 кг/т, SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1 масс. % Ca и никель-магниева лигатура из расчета 1,5 кг/т» – 0,0040-0,0071 масс. %.

4. Определено значение энергии активации процесса динамической рекристаллизации для стали UNS S32750 усовершенствованного состава – 501,3 кДж/моль, позволяющее рассчитать параметр Зинера–Холломона для различных температурно-скоростных режимов деформации.

Практическая значимость

1. Уточненное уравнение для определения предельной концентрации азота в стали, что позволяет в оперативном режиме производить расчеты для получения бездефектных слитков стали.

2. Скорректировано значение усвоения азота из азотированных ферросплавов при выплавке стали UNS S32750 в индукционной печи – 80-85 %, вместо принятого по действующей технологии 60-65 %.

3. Скорректированы температуры выпуска и разливки стали – 1550...1590 °С и 1510...1540 °С, соответственно, по сравнению с действующей технологией – 1570...1600 °С и 1530...1570 °С, соответственно.

4. Установлен оптимальный температурный интервалковки исследуемого состава стали UNS S32750 – 1150...1250 °С.

5. Полученные научно-технические результаты использованы при разработке Временной технологической инструкции «Производство трубной заготовки из стали марки 03X25H7AM4 (UNS S32750, Super Duplex 25Cr)» и освоении производства продукции с требуемыми показателями физико-механических свойств из стали данной марки на ООО «Златоустовский металлургический завод».

6. Основные научно-технические результаты, представленные в работе, внедрены и используются в учебном процессе при подготовке студентов по

направлениям подготовки 22.03.02 и 22.04.02 «Металлургия» в филиале ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» в г. Златоусте.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области изучения получения составов дуплексных марок сталей, легированных азотом.

Для достижения поставленных целей и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы:

- термодинамическое моделирование (пакет программ FactSage 6.4);
- математические расчеты систем уравнений (программные средства обработки данных MS Excel);
- выплавка экспериментальных составов стали (индукционная плавильная печь СЭЛТ-ИПУ-30СМ/40);
- металлографические исследования (оптический световой инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer.D1, растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6460LV, микротвердомер Future Tech FM-800);
- физическое моделирование процессов горячей деформации (физический симулятор термомеханических процессов Gleeble 3800);
- испытания физико-механических свойств (испытания согласно ГОСТ 1497-84, ГОСТ 9454-78, ГОСТ 9012-59, ASTM G48-11)..

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты термодинамического моделирования фазового состава стали UNS S32750 в зависимости от концентрации основных легирующих элементов (Cr, Ni, Mo) и ее усовершенствованный химический состав.

2. Значение температуры, описывающее условие предельной концентрации азота в дуплексных сталях, позволяющее получать бездефектные слитки.

3. Скорректированные операции и параметры технологии открытой индукционной выплавки для получения дуплексной стали усовершенствованного состава.

4. Результаты промышленной апробации получения оптимизированного состава стали и технологии ее выплавки в условиях реального производства с установленными показателями физико-механических свойств конечной металлопродукции.

Степень достоверности

Достоверность результатов исследований обеспечивается их получением на основе экспериментов, проведенных с использованием современного научного оборудования и апробированных аналитических методов, применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных и аналитических методик и подтверждена их воспроизводимостью.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертации и ее отдельные результаты доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международный форум «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения», г. Москва, 21-22 апреля 2022 г.; IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022», г. Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г.; VI International Youth Scientific and Technical Conference «Magnitogorsk Rolling Practice 2022», г. Магнитогорск, 31 мая - 4 июня 2022 г.; Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина, г. Выкса, 10-14 октября 2022 г.

Личный вклад автора

Автором непосредственно лично получены основные результаты диссертационной работы. При непосредственном участии автора проведены термодинамические расчеты фазового состава дуплексной стали, легированной азотом, в различных концентрациях легирующих элементов. Проведен анализ полученных результатов и сформулированы рекомендации для выбора оптимального химического состава. Проведен анализ и уточнение расчетного выражения для определения предельной концентрации азота в дуплексных сталях. В лабораториях кафедры «Техника и технологии материалов» ФГАОУ ВО

«ЮУрГУ (НИУ)» спланированы и проведены работы по выплавке экспериментальных составов дуплексной стали с использованием различных операций технологии индукционной выплавки. Систематическая консультация с техническими специалистами ООО «ЗМЗ» и непосредственное присутствие на всех этапах опытно-промышленной апробации.

Публикации по теме диссертации

Основное содержание диссертации опубликовано в 7-ти печатных работах, из них 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Подана заявка на получение патента на изобретение РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, изложена на 125 страницах машинописного текста, включающего 44 рисунка, 18 таблиц, списка использованных источников из 123 наименований отечественных и зарубежных авторов, 2 приложений.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Чуманову Илье Валерьевичу, коллективу кафедр «Техника и технология производства материалов» и «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», специалистам и руководству ООО «Златоустовский металлургический завод» за помощь в работе над диссертацией.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Возникновение аустенитно-ферритных нержавеющей сталей произошло в 1933 году, когда на заводе компании J. Holtzer (Франция) ошибка легирования при выплавке сплава марки 18Cr-9Ni-2,5Mo привела к получению стали 20Cr-8Ni-2,5Mo, содержащей высокую объемную долю феррита в аустенитной матрице [18-20]. Эта магнитная сталь была изучена, и выяснилось, что независимо от применяемой термической обработки двухфазный сплав « α/γ » не чувствителен к межкристаллитному разрушению в различных агрессивных средах. В то время было показано, что это свойство обусловлено тем, что карбидообразование было прерывистым, в отличие от непрерывного выделения, наблюдаемого в аустенитных сталях. Это открытие было запатентовано в 1935 и 1937 году

Первые стали «дуплекс» выплавлялись в высокочастотных индукционных печах с применением специальных методов легирования. С ростом производства дулексных сталей (ДКС) расширялась и их область применения. Эти стали начали использовать в нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности. В конце 1960-х и начале 1970-х годов на дальнейшее развитие дулексных сталей повлияли два новых фактора:

- во-первых, дефицит никеля и, соответственно, рост цен на аустенитные стали, активное строительство нефтяных платформ, где требовались стали, обладающие коррозионной стойкостью в высоко агрессивных коррозионных средах;

- во-вторых, с появлением вакуумно-кислородной и аргоно-кислородной дегазации (VOD/AOD) значительно улучшилась технология получения стали. Новые установки дегазации позволяли производить стали с более высокой чистотой, с очень низким содержанием углерода, а также с контролируемым содержанием азота. В 70-х годах в производстве нержавеющей стали впервые была применена непрерывная разливка, повлиявшая на снижение производственных затрат и повышение качества стали. Эти технологические усовершенствования позволили повысить коррозионную стойкость аустенитно-

ферритных сталей и стабильность их двухфазной структуры при высоких температурах за счёт пониженного содержания углерода и легирования азотом.

На настоящее время примерно 1-3 % мирового производства нержавеющей стали приходится на дуплексные марки, поскольку все преимущества данного класса сталей нивелируются сложностью производства и низкой пластичностью.

1.1 Характеристика дуплексных нержавеющей сталей

1.1.1 Химический состав и свойства дуплексных сталей

Дуплексные нержавеющей стали (ДКС) могут быть определены как семейство сталей с двухфазной ферритно-аустенитной микроструктурой, оба компонента из которой являются нержавеющей, т.е. содержат более 13 масс. % Cr. На практике термин ДКС используется для обозначения сплавов, в которых феррит и аустенит присутствуют в относительно больших отдельных объемах и в приблизительно равных объемных долях, в отличие от сплавов, в которых один из компонентов присутствует в виде небольших выделений.

По сравнению с широко известными сталями аустенитного класса, двухфазные стали обычно имеют более высокое соотношение феррито- и аустенитообразующих элементов, что приводит к появлению в структуре металла равновесного δ -феррита.

Как и аустенитные, дуплексные нержавеющей стали представляют собой семейство марок, различающихся по своим коррозионным характеристикам в зависимости от содержания легирующих элементов. Устойчивость нержавеющей стали к локальной коррозии сильно зависит от содержания в ней легирующих элементов. Основными элементами, влияющими на стойкость к питтинговой коррозии, являются Cr, Mo, N и иногда используемый W. Эмпирическая зависимость, называемая эквивалентным числом питтинговой коррозии (PREN), была разработана для связи между составом нержавеющей стали и ее относительной питтинговой коррозионной стойкостью в растворах, содержащих

хлориды. Зависимость PREN для аустенитных и дуплексных нержавеющей сталей представлена следующим образом:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + \% \text{W}) + 16\% \text{N}. \quad (1.1)$$

В отечественной практике выделяют три поколения аустенитно-ферритных сталей:

- 1) стали, содержащие $< 0,12$ % С и стабилизированные титаном (08Х22Н6 (ЭП53), 08Х21Н6М2Т (ЭП54));
- 2) стали, содержащие $< 0,03$ % С без стабилизирующих элементов (03Х23Н6 (ЗИ68), 03Х22Н6М2 (ЗИ67));
- 3) стали с $< 0,03$ % С, нестабилизированные, но дополнительно легированные азотом до 0,15 % (03Х25Н6АМ3 (ЗИ130)) [21].

Зарубежные производители предлагают свою классификацию аустенитно-ферритных сталей, опираясь на эквивалент PREN [22]:

- 1) безмолибденовые стали типа 23Cr-4Ni-0,1N: эти стали являются альтернативой аустенитным сталям типа AISI 304 и 316; PREN = 21...28;
- 2) стали типа 22Cr-5Ni-3Mo-0,17N, коррозионная стойкость которых лежит между коррозионной стойкостью сталей типа AISI 316 и супераустенитными марками; PREN = 27...34;
- 3) стали типа 24Cr-6Ni-3Mo, с различным содержанием молибдена и азота, иногда с добавлением меди и вольфрама; PREN = 30...39; на данный тип приходится почти 60 % от всего количества дуплексных сталей;
- 4) супердуплексные стали типа 25Cr-7Ni-4Mo-0,28N; PREN = 40...43;
- 5) гипердуплексные стали типа 29Cr-8Ni-5Mo-0,4N; PREN = 46...53.

Для сравнения, у широко используемых аустенитных нержавеющей марок сталей AISI 304L (аналог 08Х18Н10) и AISI 316L (аналог 08Х16Н11М3) значения индекса PREN составляют $\approx 19,5$ и ≈ 25 , соответственно, а у супераустенитных марок AISI 904L и UNS S31254 (аналог 06ХН28МДТ) ≈ 34 .

Феррит и аустенит взаимно препятствуют зеренному росту и пластической деформации, что обуславливает высокую прочность данного вида сталей по сравнению с другими классами коррозионностойких сталей. Высокая доля аустенита обеспечивает хорошую вязкость и ударную прочность, высокое содержание Cr, N и Mo обеспечивает коррозионную стойкость. В свою очередь, феррит препятствует коррозионному растрескиванию, которое индуцируется хлоридами внешней среды, к которому так чувствительны аустениты. Стали данного типа имеют хорошие показатели ковкости и прокатываемости, хорошо свариваются [23-25].

Аустенитно-ферритные стали обладают оптимальной комбинацией механических свойств по сравнению с другими видами коррозионностойких сталей (рисунок 1.1). Ударная прочность дуплексных сталей подобна ферритной (рисунок 1.2), но падение происходит при значительно более низких температурах. С повышением температуры предел текучести снижается как для аустенитных так и для дуплекс-сталей, стабильно оставаясь для дуплекс-сталей на как минимум 200 МПа выше чем для аустенитных до 300 °С.

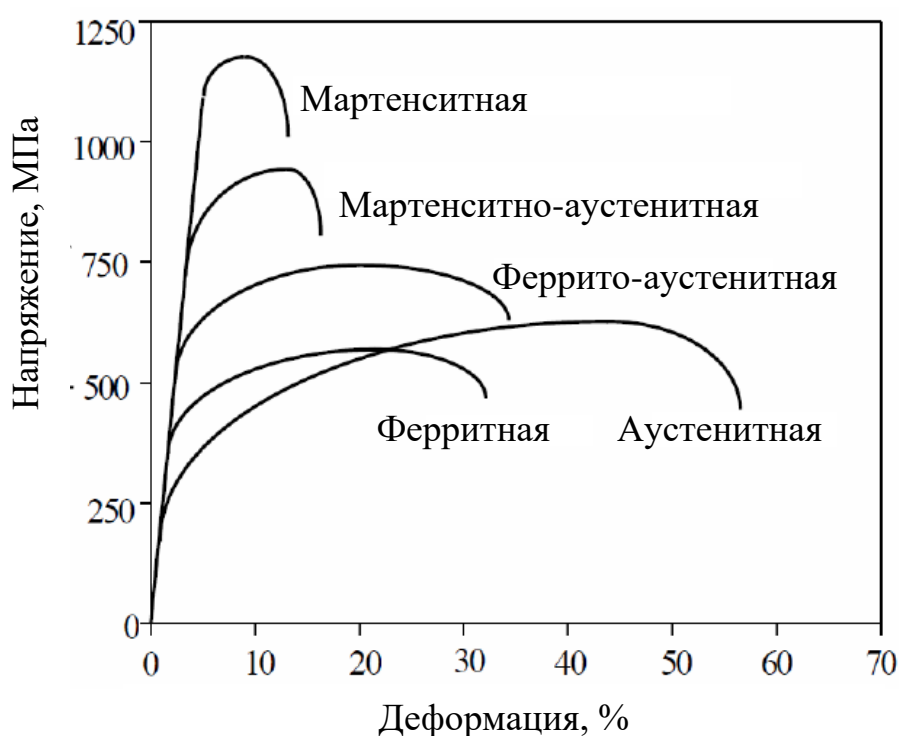


Рисунок 1.1 – Кривая «напряжение-деформация» сталей различного класса

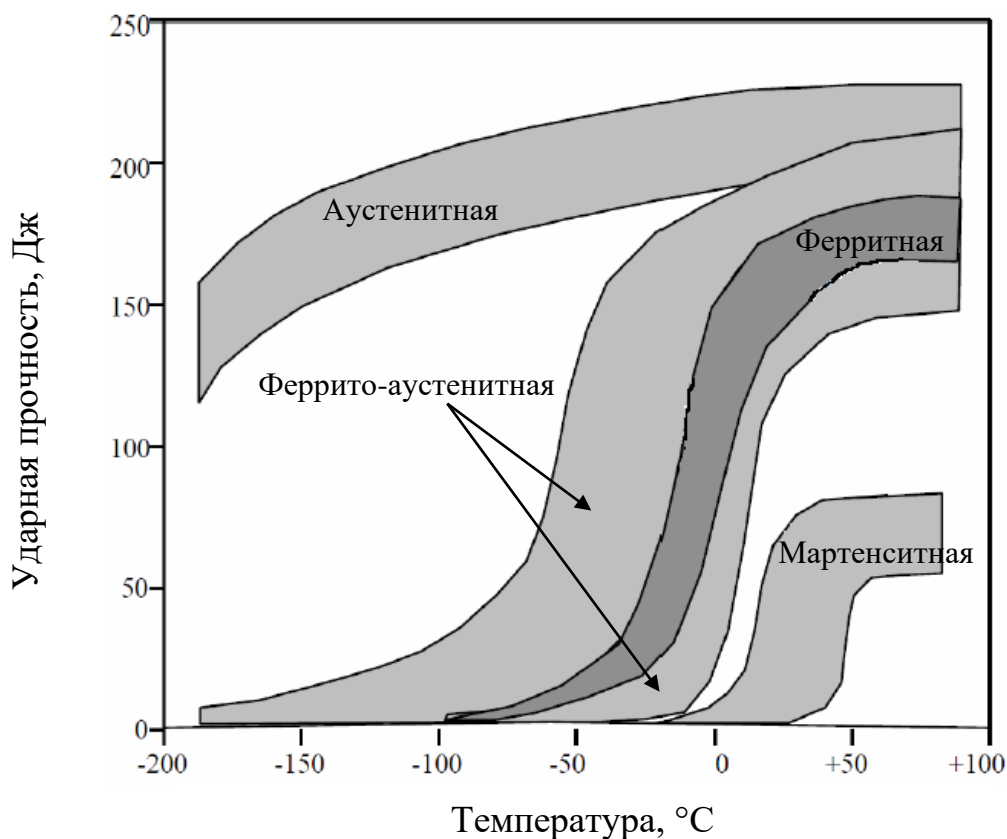


Рисунок 1.2 – Температурная зависимость ударной прочности различных сталей

Химические составы промышленных отечественных и зарубежных дуплексных сталей и их механические свойства представлены в таблицах 1.1 и 1.2, соответственно.

Таблица 1.1 – Химический состав аустенитно-ферритных сталей, масс. % (в пределах или не более)

Марка стали	Содержание элементов								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Ti	Cu
03X23H6	0,03	0,40	1,0-2,0	22,0-24,0	5,3-6,3	-	-	-	0,30
03X22H6M2					5,5-6,5	1,8-2,5		0,05	
08X22H6T (ЭП 53)	0,08	0,80	0,8	21,0-23,0	5,3-6,3	-		5×С- 0,65	
12X21H5T (ЭИ811)	0,09- 0,14			20,0-22,0	4,8-5,8	-		0,25- 0,50	

03X22H6M2 (ЗИ67)	0,40	1,0-2,0	21,0-23,0	5,5-6,5	1,8-2,5		-	
03X24H6AM3 (ЗИ 130)			23,5-25,0	5,8-6,8	2,5-3,5	0,05-0,15	Al+Ti 0,10	0,03
UNS S32001	0,03	1,0	4,0-6,0	19,5-21,5	1,5-3,0	0,6	0,05-0,17	1,0
UNS S32205			2,0	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,20	-
UNS S32750		0,80	1,20	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,50
UNS S32707		0,50- 0,80	1,50	26,0-29,0	5,5-9,5	4,0-5,0	0,30-0,50	1,0

Таблица 1.2 – Механические свойства аустенитно-ферритных сталей, не менее

Марка стали	Предел прочности σ_B , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %	Ударная вязкость, Дж/см ²
03X23H6	590	345	25	60
03X22H6M2				
08X22H6T (ЭП 53)	640	350	20	45
12X21H5T (ЭИ811)	700	450	18	59
03X22H6M2 (ЗИ67)	590	345	25	50
03X24H6AM3 (ЗИ 130)	690	390		98
UNS S32001	600	400	25	120
UNS S32205	655	450	25	
UNS S32750	800	550	15	
UNS S32707	1000	800	25	100

1.1.2 Азот как легирующий элемент в дуплексных сталях

Азот является одним из наиболее распространенных элементов на планете: его содержание в нижних слоях атмосферы составляет 78,11 % а в земной коре – 0,04 %. В нормальных условиях ($T = 20$ °С и $P = 1$ атм) азот представляет собой 2-х атомный газ.

Исследования взаимодействия азота со сталью проводились в течение всего XX века. Они были начаты Н.П. Чижевским [26], но только после 40-х годов стали рассматривать возможность использования азота как легирующего элемента. Вопросам влияния азота на свойства сталей, его растворимости и поведения в металле уделялось много внимания, как в нашей стране, так и за рубежом [27-30].

Воздействие азота на свойства сталей и характеристики бывает разнонаправленным и зависит от многих факторов, таких как концентрация азота в стали, форма присутствия, состав стали и другие факторы. Широко известно отрицательное влияние азота, которое связано с тем, что его содержание в металле выше растворимости в твердом металле. Это создает условия для выделения азота из твердого раствора. Выпадение азота из такого пересыщенного раствора в ходе старения металла, снижает пластичность и прочность стали; с другой стороны, азот иногда является полезным легирующим элементом. С его помощью можно получить сталь со свойствами, недостижимыми с помощью других легирующих элементов. Путем легирования стали азотом, в зависимости от потребности, можно усиливать те или иные функциональные свойства [31].

Стали, легированные азотом, принято подразделять на две категории:

- стали с содержанием азота ниже равновесного, которые получают в условиях выплавки и кристаллизации при атмосферном давлении азота;
- стали с содержанием азота выше равновесного, которые получают при повышенном давлении азота, позволяющем сохранить большее его содержание в металле, чем при открытой выплавке.

Азот, введенный в сталь для легирования, может находиться в виде:

- газа, заполняющего поры и трещины;
- элемента внедрения в твердом растворе на основе железа;
- избыточных нитридных фаз.

Две последние формы присутствия азота в стали обуславливают положительное воздействие на физико-химические свойства, обеспечив в некоторых случаях преимущества перед традиционными нержавеющими сталями.

Азот, являясь элементом внедрения, не только упрочняет аустенитную и ферритную фазы дуплексных сталей, но и способствует формированию γ -фазы [32]. Кристаллические решетки аустенита и нитридов подобны. Атомы азота в нитридах занимают октаэдрические пустоты и их ближайшее окружение аналогично окружению атомов азота в аустените. Результатом является меньший размер нитридов, меньшая поверхностная энергия, их больший упрочняющий эффект и возможность одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости аустенита [33-35].

Азот повышает стойкость дуплексных нержавеющих сталей к точечной и щелевой коррозии. Было предложено несколько механизмов, но общепринятой теорией данного факта является увеличение способности к репассивации (прекращению роста) значительного числа питтингов при увеличении содержания азота. Это, в свою очередь, связано с увеличением водородного показателя (рН) в зародышевой яме в результате образования аммиака [36, 37].

Легирование азотом дисперсионно-твердеющих сталей приводит к образованию мелкодисперсных нитридов по границам зерен, препятствующих их росту, позволяет повысить предел текучести и ударную вязкость металла [38]. Легирование азотом нержавеющих сталей, позволяет уменьшить в них содержание никеля и марганца в полтора-два раза, а в некоторых случаях вообще исключить эти элементы. Нержавеющие стали, легированные азотом, превосходят по прочности, вязкости и коррозионной стойкости традиционные нержавеющие стали.

Одной из причин влияния азота на показатели механических свойств дуплексных сталей является воздействие на деформационное упрочнение

аустенита. Это частично связано с увеличением склонности к двойникованию за счет снижения энергии дефектов укладки и особенно актуально для аустенита с низким содержанием Ni. Азот также приводит к плоскостному скольжению дислокаций и локализации пластического течения, что объясняется эффектами короткодействующего упорядочения. Это противоположно влиянию углерода, который создает запутанную дислокационную сеть с тенденцией к образованию субзерен и кластеризации [32].

Повышенная вязкость азотсодержащих дуплексных нержавеющей сталей обусловлена более высоким содержанием аустенита и сниженным содержанием интерметаллидов [39]. Увеличение концентрации азота не предотвращает осаждение интерметаллических фаз, но замедляет коэффициент диффузии Cr и Mo при высокой температуре, в результате чего сталь становится менее чувствительной к выпадению интерметаллических фаз [40], что обеспечивает возможность обработки и изготовления дуплексных марок стали. Увеличение концентрации азота в аустените вызывает также незначительное увеличение содержания в аустенитной фазе молибдена и хрома [41, 42].

1.1.3 Структура дуплексных нержавеющей сталей, легированных азотом

Для описания структуры и условий ее образования в дуплексных сталях используют тройную фазовую диаграмму «железо-хром-никель» [42]. Участок диаграммы при 68 % железа (рисунок 1.3) иллюстрирует, что эти стали кристаллизуются по ферритному типу (α -фаза), который затем частично превращается в аустенит (γ -фаза) по мере при понижении температуры, в зависимости от состава сплава. При закалке в воде от температуры отжига раствора (1025-1125 °C) можно получить микроструктуру, состоящую примерно из 50 % аустенита и 50 % феррита. Увеличение содержания азота повышает температуру начала превращения феррита в аустенит [43] и улучшает структурную стабильность сплава, особенно в зоне теплового воздействия (ЗТВ).

Относительное количество феррита и аустенита, присутствующих в конечном продукте из дуплексной стали зависят от химического состава и термической обработки стали. Незначительные изменения в составе могут оказать существенное влияние на относительную объемную долю этих двух фаз, как показывает фазовая диаграмма на рисунке 1.3.

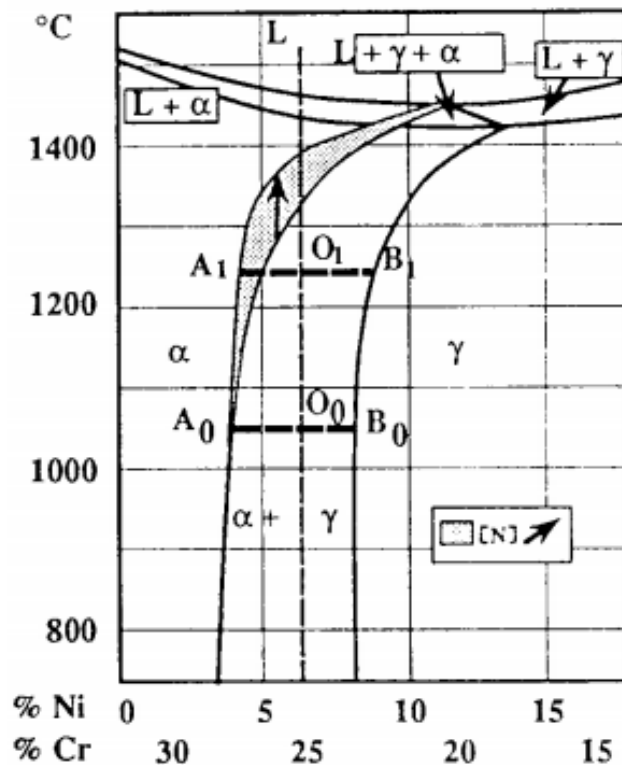


Рисунок 1.3 – Влияние азота на диаграмму состояния «Fe-Cr-Ni» при 68 % Fe

Сложность прогнозирования микроструктуры обусловлена в основном влиянием других легирующих элементов, которые изменяют фазовую диаграмму. Зачастую используют эмпирические формулы, в которых коэффициенты пропорциональности приписываются каждому элементу, а последние группируются вместе в зависимости от их тенденции стабилизировать либо феррит (Cr, Mo, Si и т.д.), либо аустенит (Ni, N, C, Cu и т.д.).

Баланс фаз феррит/аустенит в структуре дуплексной стали можно предсказать с помощью многомерной линейной регрессии следующим образом:

$$\% \delta\text{-фазы} = -20,93 + 4,01\text{Cr}_{\text{eq}} - 5,6\text{Ni}_{\text{eq}} + 0,016T, \quad (1.2)$$

где $\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + 1,73\text{Si} + 0,88\text{Mo}$; $\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 24,55\text{C} + 21,75\text{N} + 0,4\text{Cu}$; T – температура отжига в диапазоне 1050-1150°C [28].

С помощью (1.2) регулируя содержание хрома, кремния, молибдена, никеля, азота и меди, а также температуры термической обработки необходимо достигать фазового баланса, близкого к 45-50 % феррита.

Поскольку азот повышает температуру, при которой из феррита начинает формироваться аустенит, как показано на рисунке 1.3, он также увеличивает скорость превращения феррита в аустенит.

1.1.4 Выделение вторичных фаз при кристаллизации дуплексных сталей, легированных азотом

Помимо феррита и аустенита в диапазоне температур 300-1000 °С в ДКС при изотермическом старении или неправильной термической обработке может образовываться большое количество нежелательных вторичных фаз. В основном это является следствием нестабильности феррита. К данным фазам относятся σ -фаза, нитриды хрома Cr_2N и CrN , вторичный аустенит, χ -фаза, R-фаза, π -фаза, карбиды типа M_7C_3 и M_{23}C_6 , и τ -фаза [45].

σ -фаза. При медленном охлаждении высокохромистых сталей ниже 800° С в структуре наблюдается образование интерметаллидной фазы, которая получила название σ -фаза. Она образуется в большом количестве ДКС [24, 46-49]. Данная фаза представляет собой систему Fe-Cr-Mo, которая образуется и стабильна при 600-1000 °С. Движущая сила образования σ -фазы возрастает с увеличением содержания молибдена и хрома.

Присутствие σ -фазы снижает стойкость дуплексных нержавеющей сталей к питтинговой коррозии из-за того, что она образуется на границе зерен аустенита и феррита, вследствие чего происходит обеднение самих зерен хромом и

молибденом. Также, наличие хрупкой фазы по границе зерен резко снижает вязкость и пластичность стали.

Выделение σ -фазы в значительной степени снижается в результате термической обработки. Авторами [50] установлено, что высокая температура выдержки металла (до 1300 °С) способствует увеличению объемной доли феррита который, следовательно, будет содержать в себе ферритообразующие элементы (Cr, Mo) которые являются составляющими интерметаллидной фазы. При дальнейшем охлаждении металла в воде данный факт обуславливает подавление образование σ -фазы.

Выделение нитридов Cr_2N и CrN происходит на границах зерен или некоторых фаз в результате слишком медленного охлаждения в диапазоне температур 600-900 °С. Это происходит ввиду низкой растворимости азота в феррите [51], которая уменьшается при снижении температуры. Изотермическая термообработка в диапазоне 700-900 °С обычно приводит к выпадению межзеренного Cr_2N , который располагается на границах зерен α/α , либо границы фаз γ/α [52]. При образовании в больших объемах нитриды хрома отрицательно влияют на коррозионную стойкость и прочностные свойства дуплексных сталей.

В ДКС питтинговая коррозия чаще всего происходит на границах фаз γ/α [53-55]. Это связано с тем, что границы фаз являются предпочтительными местами для сегрегации примесей, но поскольку современные дуплексные стали являются чистыми по содержанию серы (н.б. 0,015 %) и фосфора (н.б. 0,025 %), влияние данных элементов не является главенствующим. В этом случае возникновение коррозии обусловлено локальными градиентами содержания хрома. Авторы работ [56, 57] при термической обработке дуплексной стали AISI 308 обнаружили, что коррозионное разрушение происходит в обедненном хромом аустените, на границе которого располагается σ -фаза и нитриды хрома. В свою очередь, в исследовании [53] в процессе изотермического старения стали SAF 2507 при 800 °С, одновременное выделение Cr_2N , χ -фазы и вторичного аустенита явилось причиной питтингово поражения вторичного аустенита вблизи границ

γ/α . Авторами данный факт объясняется низким содержанием хрома во вторичном аустените (21 %) по сравнению с первичным (24 %).

Подобно σ -фазе, выделение нитридов хрома в значительной степени снижается или подавляется путем термической обработки (отжиг твердого раствора с последующим охлаждением в воде).

Вторичный аустенит. Распад феррита на аустенит в дуплексных сталях может происходить в широком диапазоне температур [58, 59]. В [52, 60] описаны три механизма (кроме прямого превращения феррита в аустенит, который происходит при очень высоких температурах), посредством которых аустенит может образовываться в феррите:

- 1) по эвтектоидной реакции $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$;
- 2) в виде видманштеттовых выделений;
- 3) через мартенситный процесс сдвига.

Эвтектоидная реакция происходит путем диффузии вдоль границ δ/γ и часто приводит к типичной эвтектоидной структуре, состоящей из σ -фазы и аустенита в предшествующих ферритовых зернах. Это происходит в диапазоне температур 700-900 °С, при котором феррит дестабилизируется в результате осаждения σ -фазы, что снижает содержание в нем хрома и молибдена. При температурах 650-700 °С, аустенит формируется в виде видманштеттовых выделений с различной морфологией [61]. Сформированный таким образом аустенит подчиняется соотношению Курдюмова-Закса, и характеризуется более высоким содержанием никеля, чем в окружающем феррите, что указывает на то, что процесс происходит диффузионным способом. При температурах ниже 650 °С феррит превращается в аустенит по механизму, который имеет большое сходство с образованием мартенсита. Этот аустенит образуется изотермически и не имеет различий в составе по сравнению с ферритной решеткой, что указывает на то, что превращение является бездиффузионным. Ориентационные отношения в данном аустените подчиняются соотношению Нишиямы-Вассермана [58, 62].

Парамагнитный аустенит, выделяющийся из δ -феррита при пониженных температурах называется вторичным (γ'). Скорость образования вторичного

аустенита в дуплексных сталях довольно велика и зависит от температуры изотермической выдержки. Вторичный аустенит, образующийся на границах фаз δ/γ , беден хромом, особенно при совместном выделении Cr_2N . Это вновь объясняет причину возникновения коррозионных разрушений в данных областях, а также показывает, что материал может подвергаться коррозии, хотя количество σ -фазы в нем может быть незначительным [63].

χ -фаза, представляющая собой интерметаллид типа $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ [52], часто встречается в дуплексных сталях в диапазоне температур 700-900 °С. В ДКС χ -фаза и σ -фаза обычно присутствуют одновременно, так как температурно-кинетические условия их образования и растворения достаточно близки [47, 64-66]. В работе [53] установлено, что в стали марки SAF 2507 температура образования χ -фазы составляет 850 °С, что примерно на 75 °С ниже, чем для σ -фазы в том же сплаве.

χ -фаза, являясь хрупкой и твердой, оказывает негативное влияние на вязкость и коррозионные свойства дуплексных сталей, но ее влияние трудно отделить от влияния σ -фазы, поскольку они часто сосуществуют. Из-за меньшей объемной доли χ -фаза менее важна, чем σ -фаза, но ее влияние не всегда можно игнорировать. Авторы [53] установили, что критическая температура питтингообразования для стали SAF 2507 в некоторых случаях может быть ниже, чем требуется, хотя σ -фаза практически отсутствует. Это отчасти происходит из-за образования χ -фазы, поскольку при ее выделении одновременно образующийся с ней вторичный аустенит становится обедненным хромом и молибденом.

R -фаза представляет собой богатое молибденом интерметаллидное соединение состава $30\text{Fe}-25\text{Cr}-6\text{Ni}-35\text{Mo}-4\text{Si}$, образующееся в дуплексных сталях в интервале температур 550-700 °С [47, 67]. Выделение данной фазы может происходить как на границе зерен, так и внутри их. R -фаза снижает вязкость и критическую температуру питтингообразования, поскольку может содержать до 40 % Mo [52].

π -фаза, представляющая собой нитридное соединение $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$, образуется при температуре 550-600 °С внутри зерен металла, снижает вязкость и

сопротивление питтинговой коррозии аустенитно-ферритных сталей, легированных азотом [52, 68].

В относительно богатых углеродом дуплексных сталях в диапазоне 950-1050 °С выделяются карбиды типа M_7C_3 , тогда как ниже 950 °С – карбиды $M_{23}C_6$ [69]. Оба типа карбидов наблюдаются преимущественно на границах фаз δ/γ , но также их выделение возможно на границах δ/δ и γ/γ [62]. Карбиды играют менее важную роль в супердуплексных сталях, чем в традиционном дуплексе, из-за низкого содержания углерода, которое часто находится в диапазоне 0,010-0,020 %. Классическая межкристаллитная коррозия, подобная той, что наблюдается в аустенитных сталях, вызванная выпадением карбидов и связанным с этим обеднением хромом границ зерен, маловероятна в современных супердуплексных сталях.

В процессе высокотемпературной эксплуатации изделий из хромоникелевых аустенитных сталей под действием рабочих температур может протекать процесс *475-градусного охрупчивания*. Этот тип охрупчивания может наблюдаться также и в ферритных [70-72], и в дуплексных сталях [73-75] при температурах 400-500 °С. Природой данного процесса служит явление несмешиваемости в системе Fe-Cr [64]. Но при этом существуют 2 теории протекания данного охрупчивания [47, 60]:

1) распад феррита на богатый хромом вторичный аустенит и богатый железом аустенит ($\delta \rightarrow \alpha' + \alpha$);

2) происходит классическое зарождение и рост вторичного аустенита (α').

Независимо от реакции, в результате которой образуется α' , он приводит к охрупчиванию феррита и соответствующему увеличению твердости. Хотя скорость охрупчивания быстрее при более высоких температурах, это явление наблюдается при температурах до 280 °С при продолжительном времени воздействия [76, 77].

Хром, молибден и медь способствуют охрупчиванию при температуре 475 °С. Никель также оказывает влияние на распад, но, в отличие от хрома и молибдена, это влияние носит косвенный характер, поскольку никель

способствует переходу хрома и молибдена к ферриту. Распад в ферритных сталях усиливается в присутствии азота [78], однако при рассмотрении дуплексных сталей ситуация более сложная, поскольку азот перераспределяется в аустенит, и поэтому количество азота, растворенного в феррите, не является простой функцией от среднего содержания азота.

В работе [43] установлено, что упрочнение и связанное с ним охрупчивание дуплексной стали ниже 500 °С зависит от присутствия меди и вольфрама в составе. Механизм данного охрупчивания отличается от описанного выше, поскольку он включает в себя зарождение обогащенных медью фаз. Тем не менее, это явление следует принимать во внимание при производстве медно- и вольфрамосодержащих дуплексных нержавеющей сталей.

1.2 Растворимость азота в сплавах на основе железа

При всех преимуществах легирования дуплексных сталей азотом, существует основной критерий, его ограничивающий. Растворимость азота в феррите гораздо меньше, чем в аустените и жидком металле [51]. Атомы азота обладают существенно меньшим атомным радиусом, чем атомы железа и располагаются в качестве элемента внедрения в октаэдрических порах кристаллической решетки железа. Максимальная растворимость азота в нелегированном феррите достигается при температуре $T = 590$ °С и составляет не более 0,115 % масс. Растворимость азота в аустените намного выше – 2,8 % масс. при $T = 650$ °С.

Как было сказано выше, кристаллизация дуплексных сталей начинается по ферритному типу. При превышении критической концентрации азота в расплаве и его дальнейшей кристаллизации, часть растворенного в металле азота выделяется в газовую фазу, при этом образуются пузыри в слитке [51]. Азотные пузыри не завариваются при горячей деформации и формируют внутренние дефекты в готовом металле.

Поэтому одной из технологических проблем является выделение азота в газовую фазу при затвердевании стали и образование азотных пузырей и пористости в слитке. Для максимального использования свойств азота как легирующего элемента необходимо увеличивать его содержание в стали. С другой стороны, чтобы получить плотный слиток, необходимо ограничивать содержание азота в стали перед затвердеванием.

Критическая концентрация азота, превышение которой приводит к образованию пузырей и пор, зависит от химического состава стали. При затвердевании состав жидкой фазы и выделяющихся твердых фаз непрерывно меняется при изменении температуры и количества жидкой фазы. При этом меняется и локальная растворимость азота в остаточной жидкой фазе.

Растворение двухатомного азота в расплавах железа можно описать следующим уравнением [79]:

$$\frac{1}{2}N_2 = [N], \quad (1.3)$$

$$K_N = \frac{[N] \cdot f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (1.4)$$

где $[N]$ – растворимость азота в железе при парциальном давлении P_{N_2} ; K_N – константа растворения азота в железе; f_N – коэффициент активности азота в расплаве железа.

Многочисленные исследования поведения азота в жидком железе и сплавах на его основе показали [80-92], что в чистом железе $f_N = 1$, поэтому равновесная концентрация азота, растворенного в жидком железе при температуре от точки плавления до 2500 °С и широком диапазоне давлений азота в газовой фазе (от 0,1 МПа до 4 МПа), описывается законом Сивертса или законом квадратного корня:

$$[N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}. \quad (1.5)$$

По физическому смыслу для идеального раствора константа K_N равна растворимости газа в металле при парциальном давлении этого газа, равном 1 атм. Температурная зависимость этого коэффициента приводится в справочниках в виде, определяемом изобарой Вант-Гоффа:

$$\lg K_N = \frac{A}{T} + B = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R}, \quad (1.6)$$

где ΔH° , ΔS° – изменение энтальпии и энтропии при растворении азота соответственно; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Поскольку значения ΔH° и ΔS° при растворении азота в железе при 1600 °С известны, константа растворимости рассчитывается по следующему выражению:

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1,25. \quad (1.7)$$

Зависимость растворимости азота в чистом железе от температуры при атмосферном давлении довольно подробно изучена и представлена на рисунке 1.4.

Стали и сплавы содержат легирующие элементы, существенно изменяющие растворимость азота. Поскольку за стандартное состояние принят 1%-ный разбавленный раствор азота в железе, растворы азота в легированном железе перестают быть идеальными. Отклонение от идеальности определяется отличием коэффициента активности азота от единицы.

Все компоненты и примеси железных сплавов по степени влияния на растворимость азота в расплаве металла можно разделить на пять основных групп:

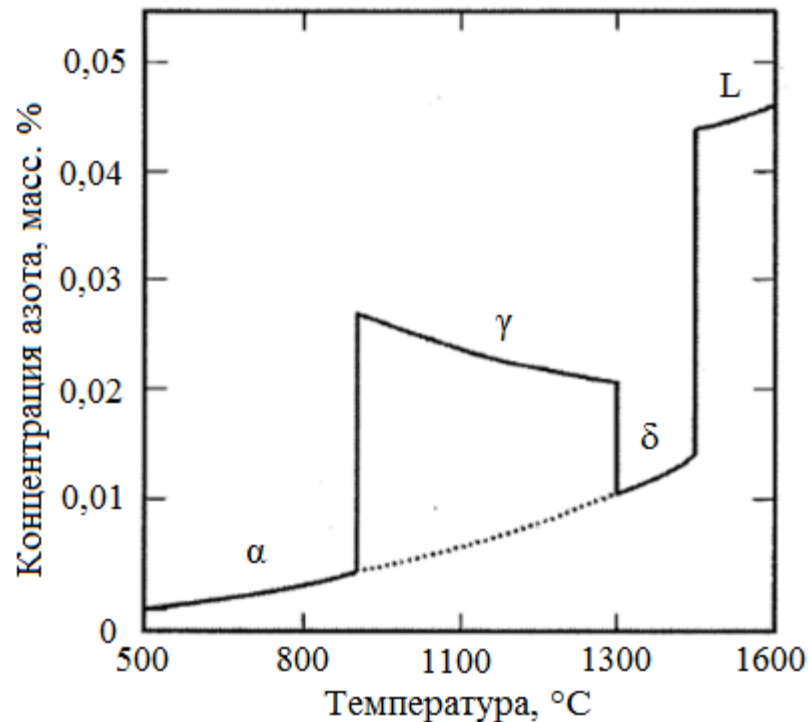


Рисунок 1.4 – Зависимость растворимости азота в железе при $P_{N_2} = 0,1$ МПа

1) титан, цирконий, гафний, скандий, иттрий и все лантаноиды, образующие с азотом термохимически прочные нитриды; эти элементы резко повышают растворимость азота в железе;

2) ванадий, ниобий, хром, тантал, марганец, молибден и вольфрам также образуют нитриды, но в отличие от элементов первой группы они не столь прочны термохимически. При давлении азота 0,1 МПа в жидком железе при концентрациях, встречающихся в сталях, нитридов не образуют, однако заметно увеличивают растворимость азота в жидком расплаве;

3) углерод, бор, кремний и фосфор резко снижают растворимость азота в железе;

4) медь, олово, мышьяк, сера, сурьма, селен, теллур, никель и кобальт незначительно снижают растворимость азота в железе;

5) в отдельную группу можно отнести кислород; в работах на первоначальных этапах исследований его влияния на растворимость азота в железе показано как его положительное, так и отрицательное влияние [83]; на

основании последних исследований установлено, что кислород мало влияет на растворимость азота, однако существенно влияет на кинетику процесса [51].

Влияние элементов на растворимость азота в сталях различного химического состава оценивается путем применения параметров взаимодействия первого – $e_N^{x_i}$, второго – $r_N^{x_i}$ и третьего порядков – $t_N^{x_i}$, показывающих влияние легирующих элементов на коэффициент активности азота:

$$\lg f_N = \sum [(e_N^{x_i} \cdot x_i) + (r_N^{x_i} \cdot x_i^2) + (t_N^{x_i} \cdot x_i^3)], \quad (1.8)$$

где x_i – концентрация i -го элемента в расплаве.

На настоящее время известен широкий ряд работ, в которых проводится учет влияния компонентов стали в зависимости от процесса ее получения на растворимость азота, однако к единому уравнению расчета исследователи прийти не могут:

- уравнение Чипмана Дж. и Корригана Д.А. [93]:

$$\begin{aligned} \lg[M] = & \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{188}{T} - 1,25 - \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \cdot (0,13[C] + 0,047[Si] - \\ & - 0,023[Mn] - 0,045[Cr] + 0,01[Ni] - 0,011[Mo] - 0,002[W] + \\ & + 0,01[Co] - 0,1[V] + 0,006([Cu] + [Sn]) - 0,067[Nb] - 0,034[Ta]); \end{aligned} \quad (1.9)$$

- система уравнений Шюрмана Э. и соавторов [94]:

$$\lg[M] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} + \lg K_N - \lg f_N; \quad (1.10)$$

$$\lg f_{N, T} = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \cdot \lg f_{N, 1873 \text{ K}}; \quad (1.11)$$

$$\text{если } 0 \leq [C]_{eq} \leq 6, \text{ то } \lg f_{N, 1873 \text{ K}} = 0,123[C]_{eq} + 0,003[C]_{eq}^2; \quad (1.12)$$

$$\text{если } -12 \leq [C]_{eq} \leq 0, \text{ то } \lg f_{N, 1873 \text{ K}} = 0,123[C]_{eq} + 0,00225[C]_{eq}^2; \quad (1.13)$$

$$[C]_{eq} = \left(\begin{array}{l} [C] + 0,673[B] + 0,444[Si] + 0,395[P] + 0,136[S] + 0,0813[Ni] + \\ + 0,077[Co] + 0,0463[Cu] - 0,013[W] - 0,094[Mo] - 0,163[Mn] - \\ - 0,382[Cr] - 0,281[Ta] - 0,569[Nb] - 0,85[V] - 5,36[Zr] - 7,88[Ti] \end{array} \right); \quad (1.14)$$

- уравнение Владимирова Н.Ф. [95]:

$$[N] = 1,97 + 0,0325[Cr] + 0,021[Mn] + 0,097[V] - 0,0236[Ni] - 1,425 \cdot 10^{-3}T \quad (1.15)$$

- уравнение Вады Х. и Пелке Р.Д. [96]:

$$\begin{aligned} \lg[N] = & \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{247}{T} - 1,22 - \left(\frac{4780}{T} - 1,51 \right) \cdot \lg f_{N, 1873 \text{ К}} - \\ & - \left(\frac{1760}{T} - 0,91 \right) \cdot \left(\lg f_{N, 1873 \text{ К}} \right)^2; \\ \lg f_{N, 1873 \text{ К}} = & \left(\begin{aligned} & -164[Cr] + 8,33[Ni] - 33,2[Mo] - 134[Mn] + \\ & + 1,68[Cr]^2 - 1,83[Ni]^2 - 2,78[Mo]^2 + 8,82[Mn]^2 + \\ & + (1,6[Ni] + 1,2[Mo] + 2,16[Mn]) \cdot [Cr] + \\ & + (-0,26[Mo] + 0,09[Mn]) \cdot [Ni] \end{aligned} \right) / T + \\ & + \left(\begin{aligned} & 0,0415[Cr] + 0,0019[Ni] + 0,0064[Mo] + 0,035[Mn] - \\ & - 0,0006[Cr]^2 + 0,001[Ni]^2 + 0,0013[Mo]^2 - 0,0056[Mn]^2 + \\ & + (-0,0009[Ni] - 0,0005[Mo] - 0,0005[Mn]) \cdot [Cr] + \\ & + (0,0003[Mo] + 0,0007[Mn]) \cdot [Ni] \end{aligned} \right); \end{aligned} \quad (1.17)$$

- уравнение Григоренко Г.М. и Помарина Ю.М. [97]:

$$\begin{aligned} \lg[N] = & \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{293}{T} - 1,16 - \left(\left(\frac{348}{T} + 0,07 \right) [V] + \frac{1}{2} \left(\frac{6,2}{T} - 5 \cdot 10^{-5} \right) [V]^2 + \right) \\ & + \left(-\frac{235}{T} + 0,056 \right) [Nb] + \left(-\frac{167}{T} + 0,042 \right) [Cr] + \frac{1}{2} \left(\frac{3,3}{T} - 0,001 \right) [Cr]^2 + \\ & + \frac{1}{6} \left(-\frac{0,039}{T} + 1,2 \cdot 10^{-5} \right) [Cr]^3 + \left(-\frac{102}{T} + 0,018 \right) [Ta] + \left(-\frac{73}{T} + 0,022 \right) [Mn] + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{0,81}{T} - 3,8 \cdot 10^{-4} \right) [Mn]^2 + \left(-\frac{34}{T} + 0,0061 \right) [Mo] + \left(-\frac{3,6}{T} - 0,0039 \right) [W] + \\ & + \left(\frac{18,4}{T} + 4,2 \cdot 10^{-4} \right) [Ni] + \left(\frac{171}{T} - 0,031 \right) [Si] + \left(\frac{274}{T} - 0,06 \right) [C] + \\ & \left(+\frac{1}{2} \left(-\frac{28}{T} + 0,035 \right) [C]^2 + \left(\frac{1640}{T} - 1,14 \right) [O] \right); \end{aligned} \quad (1.18)$$

- система уравнений соавторов Сатир-Колорц А.Х. и Файхтингера Х.К. [98]

и коллектива Форч К., Штайн Г., Мензель Дж. [99]:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} + \lg K_N - \lg f_N; \quad (1.19)$$

$$\lg f_{N, 1873 \text{ К}} = -0,048[Cr]_{eq} + 3,6 \cdot 10^{-4}[Cr]_{eq}^2 + 0,13[N]; \quad (1.20)$$

$$\lg f_{N, T} = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \cdot \lg f_{N, 1873 \text{ К}}; \quad (1.21)$$

$$[Cr]_{eq} = \left(\begin{array}{l} 19,4[Ti] + 13,3[Zr] + 2,05[V] + 1,05[Nb] + [Cr] + 0,69[Ta] + \\ + 0,5[Mn] + 0,27[Mo] + 0,04[W] - 0,2[Co] - 0,22[Ni] - \\ - 0,12[Cu] - 0,2[As] - 0,16[Sn] - 0,2[Sb] - 0,85[Al] - \\ - 0,9[Si] - [P] - 1,73[B] - 2,46[C] - 2,7[N] \end{array} \right); \quad (1.22)$$

- система уравнений Ригиной Л.Г. [100]:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{560}{T} - 1,06 + \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right) - \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \cdot \\ \cdot (-0,048[Cr]_{eq} + 3,5 \cdot 10^{-4}[Cr]_{eq}^2 + 0,13[N]); \quad (1.23)$$

$$[Cr]_{eq} = [Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]; \quad (1.24)$$

- уравнение Свяжина А.Г. и соавторов [32]:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{850}{T} - 0,905 - \\ - \left(\begin{array}{l} \left(\frac{90}{T} + 0,47 \right) [C] + \left(\frac{35}{T} + 0,03 \right) [Si] + \left(-\frac{45}{T} + 0,006 \right) [Mn] + \\ + \left(\frac{17,3}{T} - 1,2 \cdot 10^{-4} \right) [Ni] + \left(\frac{23}{T} - 0,0053 \right) [S] + \left(\frac{148}{T} - 0,034 \right) [P] + \\ + \left(-\frac{171}{T} + 0,043 \right) [Cr] + \left(-\frac{424}{T} + 0,106 \right) [V] + \left(-\frac{3500}{T} + 1,27 \right) [Ti] + \\ + \left(-\frac{77}{T} - 0,026 \right) [Mo] + \left(\frac{115}{T} - 0,025 \right) [N] \end{array} \right) - \\ - \left(\begin{array}{l} \left(\frac{60}{T} - 0,022 \right) [C]^2 + 8 \cdot 10^{-4} [Si]^2 - 4 \cdot 10^{-4} [Mn]^2 + \\ + \left(\frac{0,206}{T} + 3,8 \cdot 10^{-6} \right) [Ni]^2 + \left(\frac{0,7}{T} - 2 \cdot 10^{-4} \right) [Cr]^2 + \\ + \left(\frac{6,1}{T} - 0,00195 \right) [V]^2 + \left(\frac{0,32}{T} - 1,4 \cdot 10^{-4} \right) [Mo]^2 \end{array} \right) - \\ - \left(\begin{array}{l} 0,01[C][Si] - 0,0009[Si][Mn] + 0,02[Mn][C] + 0,0037[N][Cr] + \\ + 0,0034[M][Mn] + 0,009[N][V] \end{array} \right) - \\ - (-2,5 \cdot 10^{-5}[N][Cr]^2 - 4,5 \cdot 10^{-5}[N][V]^2); \quad (1.25)$$

- уравнение Рийпи Я. и соавторов [101]:

$$[N] = \left(\begin{array}{l} (-11,786m_{Cr}^2 + 1,8136m_{Cr} - 0,235)m_{Ni} + \\ + 9,6786m_{Cr}^2 - 1,1532m_{Cr} + 0,1518 \end{array} \right) \cdot \sqrt{P_{N_2}}; \quad (1.26)$$

- уравнение Ли-Юаня С. и соавторов [102]:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{188,052}{T} - 1,17 - \quad (1.27)$$

$$- \left(\begin{array}{l} 0,13[C] + 0,047[Si] - 0,02[Mn] + 0,007[S] + 0,045[P] + 0,05[O] \\ -0,011[Mo] + 0,01[Ni] - 0,047[Cr] + 0,009[Cu] \end{array} \right) - \\ - (1,5 \cdot 10^{-4}[Mn]^2 + 2,8 \cdot 10^{-4}[Cr]^2);$$

- уравнение Киджака Дж. и соавторов [103]:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{644}{T} - 0,999 - \\ - \left(\begin{array}{l} \left(\frac{90}{T} + 0,47 \right) [C] + \left(\frac{35}{T} + 0,03 \right) [Si] + \left(-\frac{5}{T} + 0,006 \right) [Mn] + \\ + \left(\frac{148}{T} - 0,034 \right) [P] + \left(\frac{23}{T} - 0,0053 \right) [S] + \left(\frac{164}{T} + 0,0415 \right) [Cr] + \\ + \left(-\frac{316}{T} + 0,053 \right) [V] + \left(-\frac{4835}{T} + 2,04 \right) [Ti] + \left(-\frac{322,2}{T} + 0,04 \right) [Al] \end{array} \right) - \quad (1.28) \\ - \left(\left(\frac{60}{T} - 0,022 \right) [C]^2 + 8 \cdot 10^{-4} [Si]^2 - 4 \cdot 10^{-4} [Mn]^2 + 3,6 [Cr]^2 \right) - \\ - (0,01[C][Si] - 0,0009[Si][Mn] + 0,02[Mn][C]).$$

Следовательно, для повышения растворимости азота и получения различных служебных свойств металла в азотистые стали предпочтительно вводить такие элементы как хром, марганец, никель (несмотря на его отрицательное влияние на растворимость азота – для получения стабильной аустенитной структуры), молибден, ванадий, ниобий и другие. Однако зачастую, из-за неоднозначного действия некоторых элементов в разных системах легирования, трудно установить оптимальное количество и точный характер влияния какого-либо элемента на физико-механические, эксплуатационные и служебные свойства стали.

При выплавке азотсодержащих сталей одной из важных задач является обеспечение заданного узкого интервала массовой доли азота при определенном уровне легирования стали. Поэтому при разработке химического состава стали и технологии ее производства необходимо учитывать данные по растворимости азота в определенной системе легирования, скорости растворения и условиям взаимодействия азота с другими компонентами расплава. В зависимости от содержания основных легирующих элементов, важной задачей является

определение максимально возможного уровня растворимости азота в жидком металле, а также создание условий для его введения в жидкий металл и сохранения азота в твердом растворе без его выделения в виде газовой фазы. Основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, кроме ее химического состава, являются парциальное давление азота над расплавом и температура, при которой протекает процесс. Поэтому существенную роль на растворимость азота в металле заданного состава играют температура протекания процесса легирования и разлива металла.

1.3 Технологические особенности пластической деформации и термической обработки дуплексных сталей

Влияние δ -феррита на технологические свойства аустенитных сталей описано во многих работах. Хорошо известно, что образование δ -феррита в количествах более 5 % резко ухудшает пластичность хромоникелевых сталей при горячей деформации, особенно при прокатке на непрерывных станах и прошивке труб. Согласно [104], механизм влияния α -фазы на пластичность двухфазных сталей объясняется тем, что сопротивление горячей деформации в сопоставимых условиях у ферритных сталей меньше, чем у аустенитных (что связано с меньшей величиной предела текучести), а уширение – больше. Поэтому при совместной деформации в аустенитных зернах будут возникать растягивающие напряжения, а в ферритных – сжимающие.

Кроме того, из-за различия в скоростях протекания ре кристаллизационных процессов в γ - и δ -фазах аустенит наклепывается сильнее и возрастание остаточных напряжений может привести к образованию трещин.

Авторы [105] приходят к выводу, что при наличии в жесткой основе менее прочных включений возникновение в них разрывов можно объяснить локализацией пластической деформации именно в этих включениях, заблокированных окружающей более жесткой основой.

Даже малые количества аустенита в ферритной матрице могут рассматриваться как более жесткие включения, тормозящие развитие деформации и являющиеся концентраторами напряжений.

В [47] приведены результаты определения крутящего момента, предела прочности при статическом и динамическом растяжении в интервале 850-1250 °С и горячей твердости, которые показали, что во всем этом интервале температур хромоникелевый аустенит имеет более высокое сопротивление пластической деформации по сравнению с ферритом, причем с увеличением скорости деформации эта разница возрастает.

Упрочнение дулексных сталей в процессе непрерывной горячей деформации происходит в основном за счет увеличения предела прочности аустенитной составляющей, тогда как упрочнение феррита незначительно. Это явление объясняется, в частности, повышенной диффузионной подвижностью атомов в о.ц.к.-решетке по сравнению с г.ц.к., что обуславливает большую скорость рекристаллизации наклепанного феррита. Результаты рентгеноструктурного анализа, микронапряжения в аустените во всем исследуемом интервале температур были значительно выше, чем в феррите, причем величина блоков в феррите после прокатки при 900-1000 °С меньше, чем в аустените.

Низкая горячая пластичность ДНС обусловлена различиями в деформационном поведении двух сосуществующих фаз – феррита и аустенита. При горячей деформации дулексных сталей твердая аустенитная фаза оказывает более высокое сопротивление пластической деформации, чем относительно мягкий феррит [106]. Как следствие, пластическая деформация на начальных этапах деформирования в основном сосредоточена в мягком феррите и только затем захватывает изолированные участки-островки аустенита [107]. В процессе горячей деформации феррит, обладая высокой энергией дефектов упаковки, испытывает разупрочнение путем динамического возврата и последующей непрерывной динамической рекристаллизации, заключающейся в трансформации малоугловых субзеренных границ в большеугловые границы зерен [108]. С

другой стороны, в аустените, имеющем низкую энергию дефектов упаковки, процессы динамического возврата подавлены вследствие низкой подвижности расщепленных дислокаций. Это обстоятельство создает предпосылки для начала динамической рекристаллизации аустенита [109]. Однако в ДНС динамическая рекристаллизация аустенита существенно заторможена в силу отмеченных выше особенностей распределения деформации между ферритом и аустенитом, а также в силу малого числа большеугловых γ/γ границ, которые обычно выступают в качестве мест зарождения новых зерен [110, 111]. Различие в величине деформации феррита и аустенита, а также несогласованность их динамического разупрочнения обуславливают формирование на межфазных границах двух фаз высоких внутренних напряжений и, тем самым, создают предпосылки для зарождения трещин. В литых сталях дополнительной причиной внутренних напряжений является полукогерентный характер межфазных границ между матричным ферритом и образующимся из него аустенитом [106].

Очень интересен и важен вопрос о выборе оптимального температурного интервала горячей прокатки дуплексных сталей. Он тесно связан с влиянием температуры нагрева на фазовый состав стали. Согласно исследованиям [112] следует, что максимальную пластичность имеют однофазные стали.

Связи с этим, температура начала горячей обработки давлением дуплексных сталей должна обеспечивать наиболее полное превращение $\gamma \rightarrow \delta$ для получения практически однофазной структуры во избежание образования трещин. Наличие аустенита в стали в момент пластической деформации вызывает возникновение дефектов вследствие различия в физико-механических свойствах фазовых составляющих. Поэтому в начале горячей деформации должно быть не более 8...10 % аустенита, а в конце деформации ~ 25...30 % [61].

Дуплексные нержавеющие стали демонстрируют отличную способность к горячему формованию при относительно низких нагрузках до температуры не менее 1230 °С.

Если горячая деформация происходит при слишком низкой температуре, деформация накапливается в более слабом, но менее пластичном феррите, что может привести к растрескиванию феррита в деформированной области. Кроме того, большое количество σ -фазы может выпадать в осадок, когда температура горячей обработки падает слишком низко.

Большинство исследователей и производителей дуплексных сталей рекомендуют максимальную температуру горячей деформации в диапазоне от 1000 до 1180 °C [113]. Такой верхний предел температуры предлагается из-за влияния высоких температур на стабильность размеров детали и повышенной склонности к образованию окалины при температуре выше 1180 °C. При таких температурах дуплексная нержавеющая сталь становится мягкой, и изготовленные детали, такие как крышки сосудов или трубопроводы, деформируются или провисают в печи, если они не поддерживаются. При этих температурах сталь также может стать слишком мягкой для некоторых операций горячей деформации. Не обязательно и не всегда целесообразно начинать горячую обработку при самой высокой температуре в указанном диапазоне. Тем не менее, перед горячей обработкой сталь должна достичь, по крайней мере, минимальной температуры выдержки. Печь должна быть загружена горячей, чтобы избежать медленного нагрева в температурном диапазоне, где образуется σ -фаза.

Изделия из дуплексных марок сталей после горячей деформации необходимо немедленно замачивать в воде, причем температура конца деформации не должна быть ниже 950 °C [113]. При подстуживании, вследствие непредвиденных задержек на стане/молоте, довольно часто наблюдаются случаи хрупкого растрескивания при транспортировке. Недостаточная интенсивность охлаждения при закалке приводит к местному снижению пластичности вследствие частичной сигматизации.

Если горячая деформация аустенитно-ферритных изделий является конечной операцией, то после нее проводят закалку от 1000...1130 °C с охлаждением в воде. Не следует допускать, чтобы деталь провела несколько

минут в диапазоне температур 700-1000 °С, пока ее переносят к месту закалки после этого окончательного отжига.

В некоторых работах показана возможность закалки на воздухе [45], но поскольку скорость охлаждения напрямую влияет на содержание в конечной структуре переохлажденного δ -феррита, данный вид термообработки применим не ко всем маркам дуплексных сталей. После закалки изделия сталей могут быть дополнительно упрочнены старением при 450...500 °С, но такая обработка может привести к понижению вязкости и коррозионной стойкости и поэтому, как правило, не рекомендуется. Таким образом, как было сказано выше, при всех видах горячей обработки следует избегать температурных интервалов 350...500 °С и 700...950 °С.

Дуплексные нержавеющие стали довольно мягкие при температурах отжига, и если заготовка не имеет достаточной опоры, возможны коробление и деформация. Это может стать серьезной проблемой для трубных изделий, особенно с большим диаметром и тонкими стенками. Деформирование или выпрямление деформированных дуплексных изделий сложнее, чем аустенитных нержавеющих сталей, из-за высокой прочности дуплексных нержавеющих сталей при температуре окружающей среды. Попытки минимизировать это искажение с помощью короткого времени отжига, медленного нагрева в диапазоне температур отжига или использования более низкой, чем рекомендуется, температуры отжига могут не растворить интерметаллидные фазы или привести к образованию дополнительного количества интерметаллических фаз. Это приведет к снижению коррозионной стойкости и вязкости.

1.4 Постановка задачи

На основании проведенного литературного обзора научно-технической информации можно заключить, что, несмотря на все преимущества дуплексных сталей, легированных азотом, особенно на уровне его концентрации в готовом

изделии 0,24-0,32 масс. % (супердуплекс), значительных объемов производства данных марок сталей в России не наблюдается. Причинами этого являются различия растворимости азота в аустените и феррите, образование σ -фазы и других интерметаллидных соединений при кристаллизации металла и 475-градусная хрупкость. Вкупе эти особенности накладывают ограничения на режимы и технологию производства изделий из этих сталей. Также необходимо отметить, что ближайшие отечественные аналоги данного марок сталей не удовлетворяют конечного потребителя показателями физико-механических и коррозионных свойств. Однако существующий запрос на изделия из данного класса сталей диктует необходимость разработки их оптимальных составов, технологий выплавки и режимов дальнейших переделов, в том числе для возможности реализации проектов по созданию малотоннажных производств [17]. Так, одной из марок сталей, представляющих интерес для конечного потребителя, является супердуплексная сталь марки UNS S32750, химический состав которой представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Химический состав стали UNS S32750, масс. % (DIN EN 10088-3-2014)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
н.б. 0,03	н.б. 0,80	н.б. 1,20	н.б. 0,035	н.б. 0,020	24,0- 26,0	6,0- 8,0	3,0- 5,0	н.б. 0,50	0,24- 0,32

Первым и важнейшим этапом изготовления данного класса сталей является выплавка. Лимитирующим фактором на данном этапе является растворимость азота, которая зависит от химического состава, температуры кристаллизации и давления окружающей среды. Однако попытка ее прогнозирования, опираясь на опыт различных исследователей, не позволяет получить однозначных показателей, большинство которых показывают предельную концентрацию азота в стали на уровне ниже требуемого марочного. В таблице 1.4 представлены

рассчитанные показатели предельной концентрации азота для состава 0,02C-0,8Si-1,2Mn-0,035P-0,02S-25,5Cr-7Ni-4Mo-0,25Cu согласно выражениям (1.9)-(1.28) при $T = 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{N}_2} = 0,1 \text{ МПа}$.

Таблица 1.4 – Результаты расчета предельной концентрации азота

Выражение для расчета	(1.9)	(1.10-1.14)	(1.15)	(1.16-1.17)	(1.18)	(1.19-1.22)	(1.23-1.24)	(1.25)	(1.26)	(1.27)	(1.28)
Концентрация [N], масс. %	0,190	0,110	0,018	0,126	0,134	0,099	0,124	0,260	0,142	0,158	0,166

Различия в получаемых результатах связаны с тем, что для расчетов применяют установленные различными способами величины ΔH° и ΔS° , ряд исследователей оперирует параметрами взаимодействия только не всех уровней (1 и 2-го порядка), и, не используя смешанные параметры взаимодействия. Также необходимо отметить, что большинство выражений (1.9)-(1.28) получено при анализе состава чистых расплавов систем Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Mn-Cr и т.д., а также составов однофазных аустенитных марок сталей.

Также по результатам литературного анализа можно заключить, что температурные интервалы горячей деформации и термической обработки дулексных сталей имеют достаточно широкий интервал (150...200 $^\circ\text{C}$), поскольку напрямую зависят от их химического состава и связаны с формированием при нагреве необходимо количества δ -фазы.

На основании вышеперечисленных положений можно сделать вывод о том, что оптимальных методик и способов прогнозирования и расчетов предельной концентрации азота в дулексных сталях, температурных показателей для их последующего передела не существует, а они напрямую зависят от химического состава стали. В связи с этим одними из задач работы являлись уточнение выражения для прогнозирования предельной концентрации азота в стали, определение оптимального состава дулексной стали методом

термодинамического моделирования и последующим получением экспериментальных слитков в лабораторных условиях.

Наряду с вышеизложенной задачей, актуальной задачей остается разработка и внедрение в производство новых азотсодержащих дуплексных сталей. В связи с этим, в настоящей работе также были проведены эксперименты по изучению деформационного поведения разработанного состава стали в условиях горячей деформации.

Для проверки полученных результатов необходимо установить возможность применения разработанной технологии в промышленных условиях, поскольку фактор масштабности является одним из критических в металлургическом производстве, а также определить соответствие показателей механических и эксплуатационных свойств конечной заготовки предъявляемым требованиям к продукции из стали данного класса. Поэтому одной из задач исследования стала апробация технологии выплавки дуплексной стали усовершенствованного состава в промышленных условиях с последующим ее переделом и определением показателей механических и эксплуатационных свойств.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методика термодинамического моделирования

Для изучения процессов, протекающих при нагреве и охлаждении в дуплексной стали при различных концентрациях основных легирующих элементов, были рассчитаны и проанализированы диаграммы фазовых равновесий при давлении воздуха над расплавом 0,1 МПа в координатах «температура–содержание азота».

Построение диаграмм фазовых равновесий проводилось с помощью пакета программ FactSage.

Построение диаграмм производилось при различных соотношениях концентрации основных легирующих элементов, влияющих на растворимость азота в сплавах на основе железа – Cr, Ni и Mo в концентрациях 24, 25, 26 / 6, 7, 8 / 3, 4, 5 масс. % соответственно. Также оценено влияние легирования ванадием стали выбранного химического состава. Полученные данные позволяют оценить влияние концентрации легирующих элементов на изменение основных фазовых областей на диаграммах фазовых равновесий.

На основании полученных данных определен оптимальный химический состав дуплексной стали, легированной азотом.

2.2 Методика уточнения расчетного выражения для прогнозирования предельной концентрации азота в стали исследуемого состава

На основании проведенного литературного обзора было определено математическое выражение, позволяющее прогнозировать предельную концентрацию азота в расплавах систем Fe-Cr-Mn-Ni-Mo исследуемого химического состава. Помимо концентрации легирующих элементов, основными показателями в выражении является парциальное давление азота над расплавом и температура взаимодействия. Парциальное давление азота для расчетов было

постоянным и составляло 0,078084 МПа, что соответствует параметрам выплавки металла в условиях открытой атмосферы.

Для установления показателя температуры, которое необходимо использовать в выражении, были проведены математические расчеты предельной концентрации азота в интервале температур 1450...1600 °С. Установленный показатель температуры был использован в расчетах при сравнении результатов работ других исследований и доказана его применимость.

Для проверки адекватности установленных зависимостей и применяемых показателей расчеты по предлагаемой методике проводились на всех этапах выплавки металла в ходе исследования (экспериментальные работы, апробация в промышленных условиях).

2.3 Методика проведения экспериментов по выплавке составов аустенитно-ферритной стали, легированной азотом

Выплавку экспериментальных сталей проводили в лабораторных условиях в открытой индукционной печи СЭЛТ-ИПУ-30СМ/40. Для выплавки использовали чистые шихтовые материалы: АРМКО-железо, хром металлический марки Х99Н5, никель Н1, марганец металлический марки Мн998, хром металлический азотированный ХН15, молибден МШ-1, феррованадий FeV50, ферросилиций ФС90. Для раскисления стали использовался алюминий АВ97, ферросилиций FeSi65 и силикокальций СК30.

Технология выплавки включала расплавление шихтовых материалов – никель, молибден, железо, хром, марганец, ванадий, ферросилиций и медь (в зависимости от состава), – с последующей присадкой азотированного феррохрома. Раскисление стали производилось до подачи азотированного феррохрома и перед выпуском металла.

Разливку проводили в изложницы диаметром 90 мм и высотой 450 мм, с последующим охлаждением слитков на воздухе.

2.4 Методика оптико-эмиссионных спектральных исследований

Химический состав ковшевых проб, проб шлака и слитков определялся с помощью оптико-эмиссионного спектрометра ARL 3460, рентгеновского спектрометра СРМ-25, а показатели содержания газов с помощью газоанализатора азота и кислорода ТС-400 использованием продувки аргоном чистотой 99,998 %.

2.5 Методика проведения металлографических исследований

Комплексное исследование структуры слитков после выплавки и термомеханического моделирования изготовленных образцов проводили на оборудовании кафедр «Материаловедение и физико-химия материалов», «Техника и технологии производства материалов» Южно-Уральского государственного университета, а также оборудовании центральной заводской лаборатории ООО «Златоустовский металлургический завод».

2.5.1 Исследования макроструктуры металла

Исследование макроструктуры исследуемых слитков осуществляли в литом состоянии. Отбор проб (темплетов) проводили из подприбыльной части слитка, а также один слиток разрезали в продольном направлении. Пробоподготовку темплетов проводили по ГОСТ 10243-75 после чего травили в реактиве следующего состава: на 100 мл – 50 мл HCl, 30 мл 30%-ного H₂O₂, H₂O – остальное.

2.5.2 Оптическая металлография

Исследование структуры исследуемых сталей в литом и деформированном состоянии выполняли при помощи оптического светового инвертированного металлографического микроскопа Axio Observer.D1 (Carl Zeiss), оснащенного

цифровой камерой и системой ввода изображений. Для выявления микроструктуры использовали химическое травление реактивом следующего состава: на 100 мл – 50 мл HCl, 30 мл 30%-ного H₂O₂, H₂O – остальное. Химическое травление проводили погружением шлифа в раствор, указанного выше состава.

Исследование образцов после термомеханического моделирования проводилось после электролитического травления при комнатной температуре в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при напряжении 5-6 В, в течении 15-30 с (катод – нержавеющая сталь). В случае образования налета на травленном образце, его удаляли полировкой в течение 3 секунд на ворсистой ткани с суспензией на основе корунда фракции 0,05 мкм.

2.5.3 Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования структуры слитков проводили с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6460LV. Образцы для исследования отбирались от общего количества образцов, подготовленных для проведения исследований методами оптической металлографии.

2.5.4 Исследование микротвердости отдельных фаз

Микротвердость отдельных фаз исследовалась с помощью твердомера «Future Tech FM-800» по шкале Виккерса по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Испытательная нагрузка составляла 0,9807 Н.

2.6 Методика моделирования горячей деформации стали разработанного состава

Для проведения работ по термомеханическому моделированию режимов пластической деформации использовался физический симулятор

термомеханических процессов «Gleeble 3800» лаборатории физического моделирования термомеханических процессов Южно-Уральского государственного университета.

Материалом исследования являлись образцы металла опытно-промышленной апробации оптимизированного химического состава и технологии выплавки.

Для моделирования процессов горячей деформации из слитка были вырезаны цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм с осью, ориентированной вдоль оси слитка. Горячая деформация образцов осуществлялась одноосным сжатием. Для уменьшения контактного трения между образцом и бойками помещалась молибденовая фольга толщиной 0,1 мм. Нагрев образца, помещенного в рабочую камеру с низким вакуумом, осуществлялся прямым пропусканием через него электрического тока. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к центральной части образца. Образцы нагревали до температуры деформации со скоростью 3 °С/с. После достижения заданной температуры следовала изотермическая выдержка в течение 3 минут. Деформация осуществлялась при температурах 1100 °С, 1150 °С, 1200 °С и 1250 °С со скоростями 0,1 с⁻¹; 1 с⁻¹ и 10 с⁻¹. В процессе эксперимента фиксировалась температура образца, усилие деформации и текущее изменение высоты образца. Автоматически с помощью встроенной программы рассчитывались истинная (логарифмическая) деформация ε и истинные напряжения σ в предположении о неизменности объема образца и сохранения им цилиндрической формы в процессе испытания. Каждый температурно-скоростной режим деформации повторялся на трех образцах. Во время испытания фиксировались текущая температура образца, истинная деформация

$$\varepsilon = \ln \frac{h}{h_0}, \quad (2.1)$$

и истинное напряжение

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (2.2)$$

В выражениях (2.1) и (2.2) h и h_0 – текущая и начальная высота образца, F – усилие сжатия, S – текущая площадь поперечного сечения, рассчитываемая из условия постоянства объема образца.

Для оценки склонности материала к образованию трещин при горячей деформации проводилась дробная деформация в интервале температур 900-1250 °С со скоростью деформации 10 с⁻¹, характерной для процессов горячейковки. По достижению заданной температуры образец подвергался сжатию (осадке) с заданной скоростью. Центральная наиболее горячая часть образца сжимается, образуя выпуклость с максимальной деформацией. При некоторой критической величине деформации по внешнему периметру выпуклости образуются трещины. Критическая деформация разрушения определяется как окружная деформация в момент начала трещинообразования в зоне утолщения:

$$\varepsilon_c = 2 \ln \frac{D_f}{D_0}, \quad (2.3)$$

где D_0 – начальный диаметр образца, D_f – конечный максимальный диаметр в зоне утолщения.

При каждой температуре испытаний деформация образца увеличивалась дискретно с шагом 0,1. Фиксировалась критическая деформация, при которой появлялись первые трещины, а также деформация, отвечающая образованию множественных трещин.

2.7 Методы испытаний для определения показателей механических и эксплуатационных свойств

Отбор проб для определения показателей механических и эксплуатационных свойств производился с трубной заготовки диам. 125 мм, полученной в ходе выплавки и передела в условиях ООО «Златоустовский металлургический завод». Испытания проводились после термообработки по

следующему режиму: выдержка при 1100 °С в течение 5 часов, охлаждение в воде. Отбор проб производился согласно ГОСТ 7564-97.

2.7.1 Методика испытаний на одноосное растяжение

Из трубной заготовки изготавливали цилиндрические образцы тип III №7 в соответствии с ГОСТ 1497-84. Испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной машине INSTRON при температуре 20 °С со скоростью нагружения 1 мм/мин согласно ГОСТ 1497-84. При этом определяли временное сопротивление разрушению (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ_5) и относительное сужение (ψ). Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 1497-84.

2.7.2 Методика испытаний на ударный изгиб при пониженной температуре

Из трубной заготовки изготавливали образцы квадратного сечения с V-образным надрезом (тип 11 по ГОСТ 9454-78). Испытания на ударный изгиб проводили при пониженной температуре (- 46 °С) согласно ГОСТ 9454-78. Испытания проводили на копрах согласно указанным выше государственным стандартам путем разрушения образца ударом ножа копра (по стороне, противоположной концентратору). Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 9454-78.

2.7.3 Методика измерения твердости

Из трубной заготовки изготавливали образцы квадратного сечения толщиной не менее 10 мм (согласно ГОСТ 9012-59). Измерения твердости проводили при температуре 20 °С согласно ГОСТ 9012-59. Испытания проводили с помощью твердомера для измерения твердости по методу Бринелля путем вдавливания шарика диаметром 10 мм при нагрузке 29420 Н (3000 кгс), с

выдержкой 10 секунд. После испытания измерялся диаметр отпечатка. Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 9012-59.

2.7.4 Методика оценки стойкости к питтинговой коррозии

Из трубной заготовки изготавливали образцы прямоугольного сечения (25×50 мм) толщиной не менее 4 мм в соответствии с ASTM G48-11. Оценка стойкости к питтинговой коррозии проводили в лабораторных условиях в хлориде железа при температуре 50 °С в течение 24 часов согласно ASTM G48-11, методика А.

Реактив хлорида железа подготавливался следующим образом: 100 г химически чистого хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворялось в 900 мл лабораторной воды (около 6 % FeCl_3 по массе).

Для испытаний использовали специальные колбы, которые герметизировали и помещали в сушильный шкаф с контактным термометром. Скорость коррозии определяли по потере массы образцов, испытанных параллельно, независимо друг от друга.

За предельно допустимый (критический) уровень коррозионных потерь принимали следующие показатели, установленные Техническими требованиями P015-D07-T-016 (требования заказчика):

- отсутствие питтинговой коррозии при 20-кратном увеличении;
- потеря массы должна быть менее 4,0 г/м².

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Влияние химического состава дуплексной стали на ее фазовый состав и растворимость азота

3.1.1 Термодинамическое моделирование

Для определения фазового состава сплава в зависимости от химического состава и температуры, программное обеспечение FactSage (версия 6.4), разработанное компаниями Thermfact (Канада) и GTT Technologies.

Для проведения моделирования были определены ряд составов, представленных в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы, выбранные для моделирования

№ состава	Содержание элементов, масс. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V			
1 (среднее)	0,015	0,40	0,60	0,025	0,010	25,0	7,0	4,0	0,25	-			
2 (24 Cr)			24,0										
3 (25 Cr)			25,0										
4 (26 Cr)			26,0										
5 (6 Ni)			6,0			3,0							
6 (8 Ni)			8,0										
7 (3 Mo)			7,0			5,0							
8 (5 Mo)			5,0										
9 (оптим.)													
10 (0,15V)			25,8			6,25	4,8	0,15	0,15				
11 (0,30V)									0,30				

Первым составом являлся состав, являющийся средним содержанием элементов марочного состава стали. Анализ диаграммы (рисунок 3.1) свидетельствует о том, что, как было сказано ранее, сталь данного состава начинается кристаллизоваться с образованием феррита (α), при дальнейшем охлаждении в смеси из жидкого расплава и феррита начинается образовываться аустенит (γ). В интересующем нас интервале концентрации азота 0,24-0,32 масс. % последующее охлаждение позволяет получить структуру, состоящую из смеси феррита и аустенита, а затем приводит к образованию нитридов металлов (M_2N), являющихся в основном, нитридами хрома Cr_2N и CrN . В интервале температур ниже 900 °C стали образуются соединения карбидов ($M_{23}C_6$), интерметаллидных фаз σ ($(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$) и χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), а также вторичного аустенита (γ'). Также можно отметить, что интервал температуры нагрева под термическую обработку (1025-1125 °C) располагается в зоне существования фазового состава $\alpha + \gamma + M_2N$.

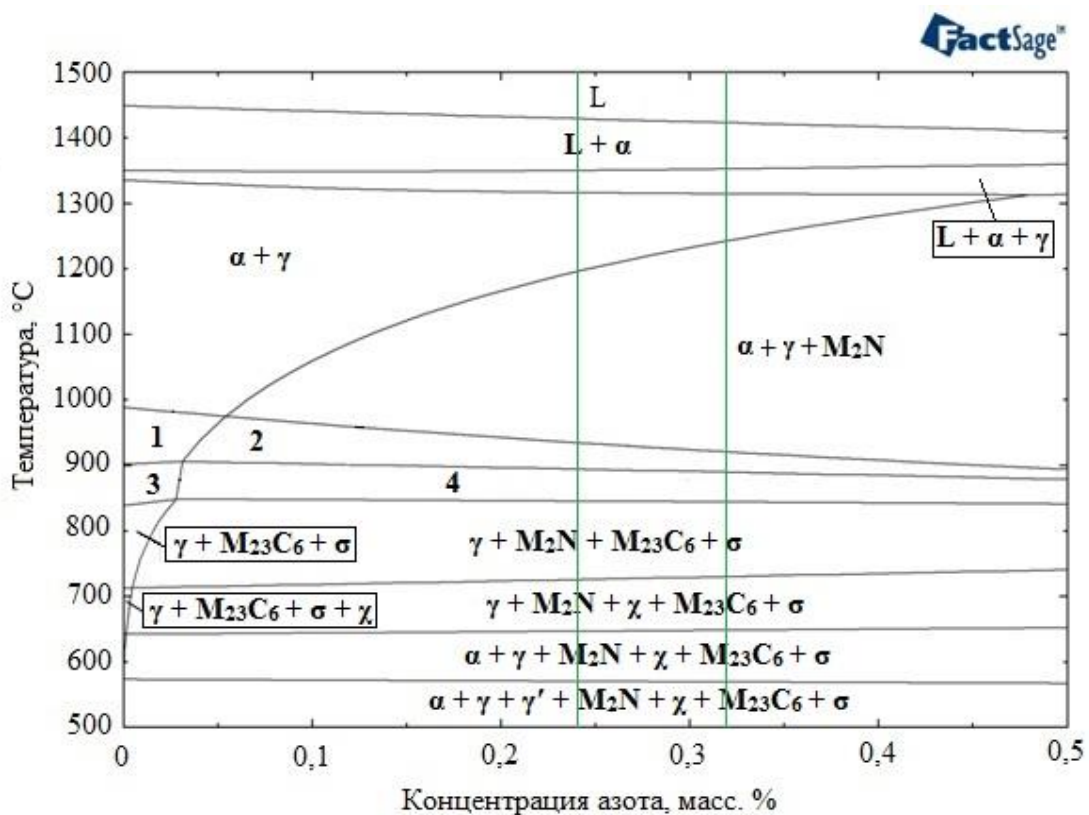


Рисунок 3.1 – Диаграмма фазового состава супердуплексной стали типа UNS S32750, состав 1 (сред.)

На рисунке 3.1 цифрами обозначены следующие области фазового состава:
1 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 2 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6$; 3 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma$; 4 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6+\sigma$.

Для последующего моделирования были приняты следующие положения:

- концентрация Mn = 1,2 масс. %; марганец положительно влияет на растворимость азота в металле и его содержание должно быть ближе к верхнему пределу марочного состава;

- концентрация C и Si равно 0,015 и 0,4 масс. % соответственно; углерод и кремний отрицательно влияют на растворимость азота и их содержание предпочтительно ограничить на среднем показателе марочного состава;

- концентрация Cu = 0,3 масс. %; медь отрицательно влияет на растворимость азота и ее содержание предпочтительно ограничить на показателе примеси, которые приняты в отечественной номенклатуре коррозионностойких сталей;

- концентрация P = 0,025 масс. %; фосфор незначительно влияет на растворимость азота в металле и его содержание должно быть ограничено верхним пределом марочного состава;

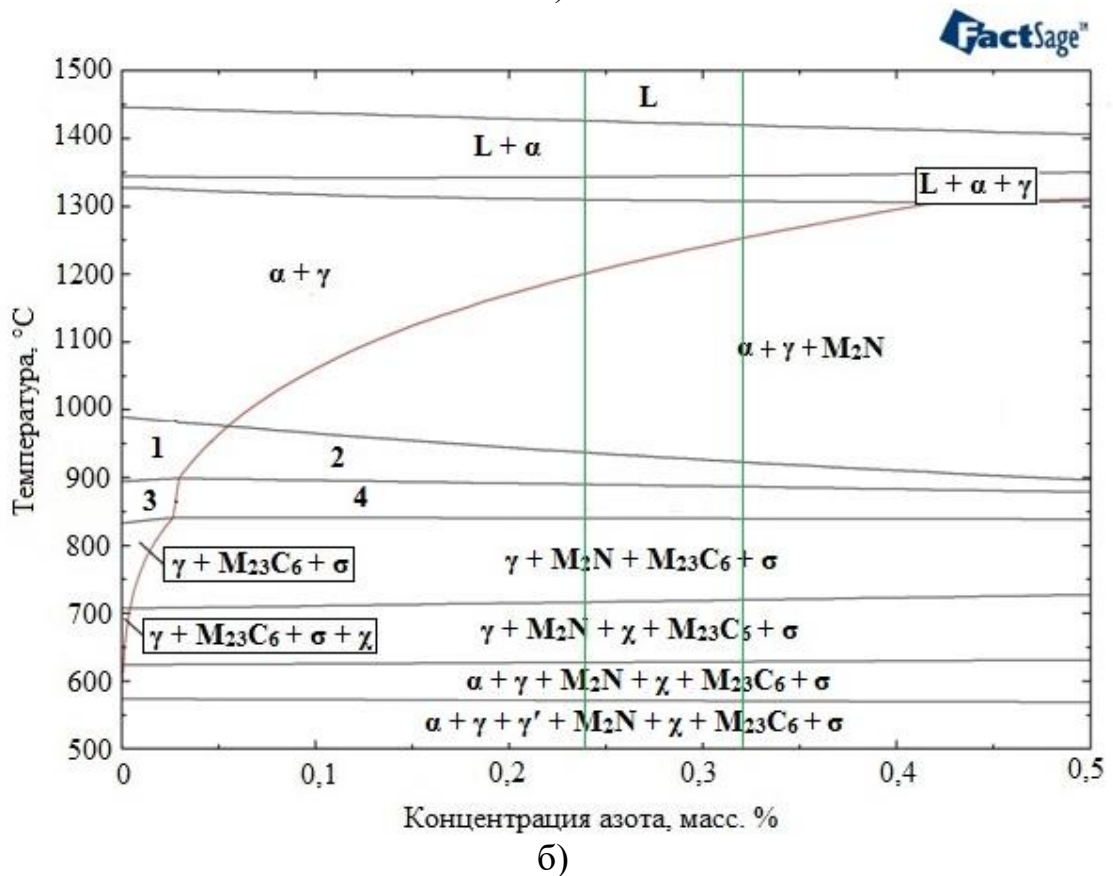
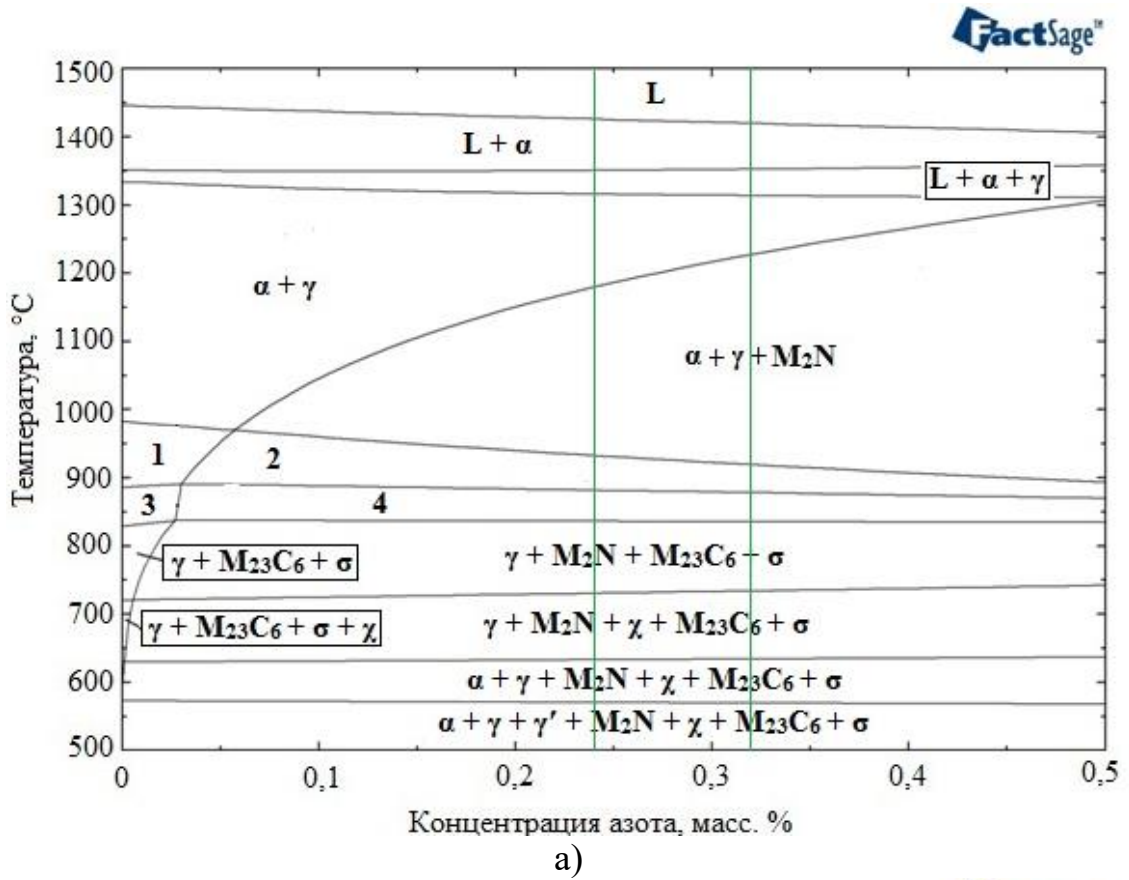
- концентрация S = 0,010 масс. %; сера влияет сколько не на растворимость азота в металле, а на кинетику процесса; предпочтительно достигать максимально низкого его содержания в стали.

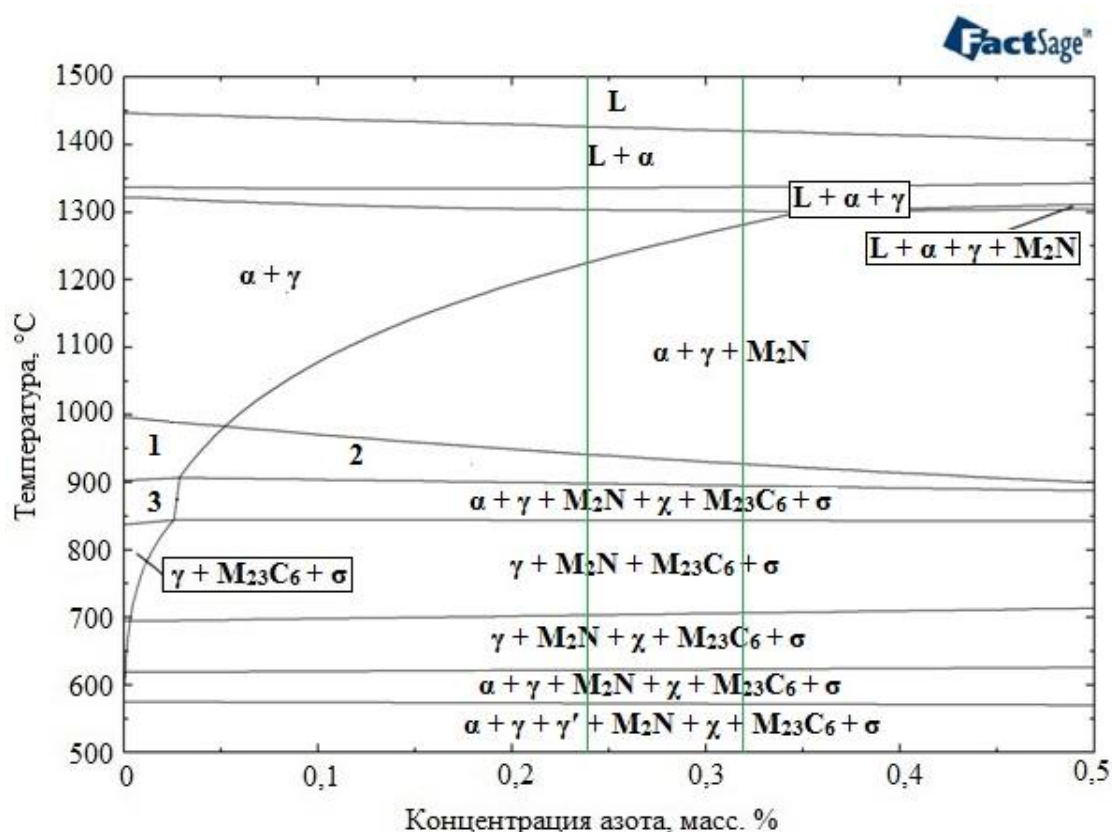
Следующим этапом моделирования было проведено изучение влияния изменения концентрации основных легирующих элементов на фазовый состав стали при неизменном содержании других.

Температурные показатели, приведенные дальше, изучались при среднем марочном содержании азота в стали – 0,28 масс. %.

Увеличение содержание хрома увеличивает температурный показатель образования фазового состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1205 °C при 24 масс. % до 1250 °C при 26 масс. %, а также температурный интервал образования феррита из жидкого расплава на 15 °C (рисунок 3.2), что обеспечит большее время его существования и, соответственно, повышение растворимости азота в нем. Полученные данные

обосновываются тем, что хром является ферритообразующим элементом в расплаве, а также основным нитридообразующим элементом.



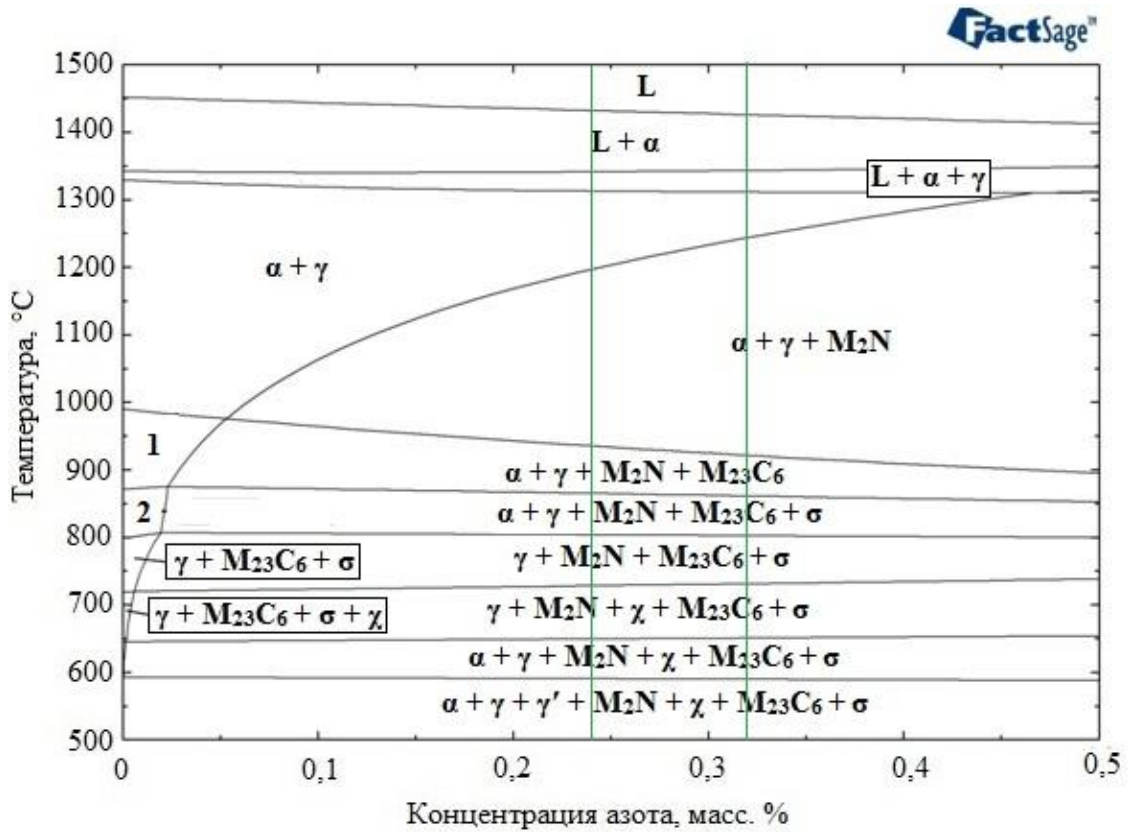


в)

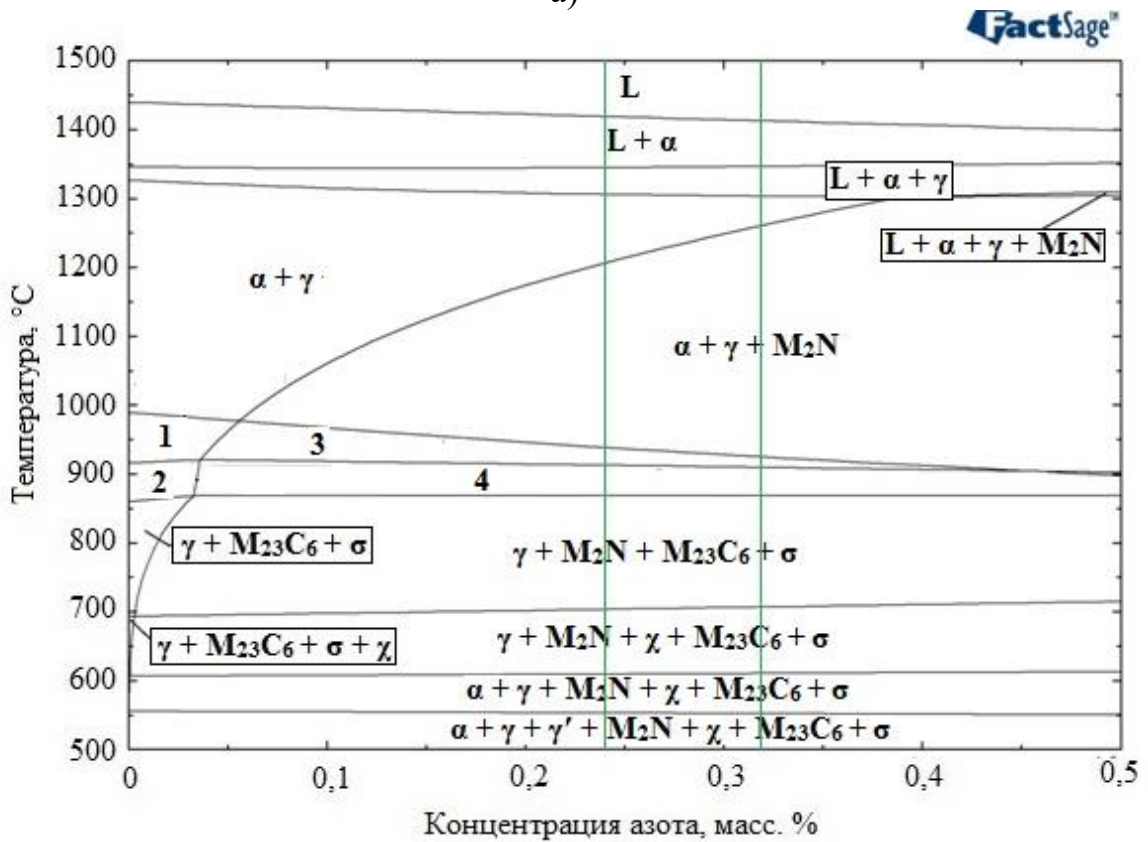
Рисунок 3.2 – Диаграммы фазового состава супердуплексной стали типа UNS 32750 в зависимости от содержания хрома: а – состав 2 (24Cr-7Ni-4Mo); б – состав 3 (25Cr-7Ni-4Mo); в – состав 4 (26Cr-7Ni-4Mo)

На рисунке 3.2 цифрами обозначены следующие области фазового состава: 1 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 2 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6$; 3 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma$; 4 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6+\sigma$.

В свою очередь, увеличение содержание никеля увеличивает температурный показатель образования области состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1220 °C при 6 масс. % до 1240 °C при 8 масс. %, но в отличие от хрома, практически не влияет на температурный интервал образования феррита из жидкого расплава, но увеличивает температуру образования из жидкого расплава аустенита (рисунок 3.3). Полученные данные обосновываются тем, что никель является аустенитообразующим элементом в расплаве и снижает растворимость азота.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Диаграммы фазового состава супердуплексной стали типа UNS 32750 в зависимости от содержания никеля: а – состав 5 (25Cr-6Ni-4Mo); б – состав 6 (25Cr-8Ni-4Mo)

На рисунке 3.3 цифрами обозначены следующие области фазового состава: 1 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 2 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma$; 3 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6$; 4 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6+\sigma$.

При увеличении содержания молибдена в рассматриваемом составе температурный показатель образования области состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1190 °С при 3 масс. % до 1280 °С при 5 масс. % и аналогично хрому, температурный интервал образования феррита из жидкого расплава на 15 °С (рисунок 3.4). Полученные данные обосновываются тем, что молибден является ферритообразующим элементом в расплаве и увеличивает растворимость азота.

На рисунке 3.4 цифрами обозначены следующие области фазового состава: 1 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 2 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma$; 3 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6+\sigma$; 4 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6$.

На основании полученных результатов был предложен оптимизированный химический состав стали типа UNS S32750, который обеспечивает выполнение следующих условий:

1) содержание Cr и Mo, должно быть на уровне верхнего предела марочного состава, что увеличивает температурный интервал образования феррита из жидкого расплава, что увеличит растворимость азота в нем; также повышение концентрации данных элементов увеличивает растворимость азота в расплаве;

2) содержание Ni должно быть на уровне нижнего предела марочного состава; это объясняется тем, что никель снижает растворимость азота в металле.

Результаты термодинамического моделирования оптимизированного химического состава представлены на рисунке 3.5. При сравнении данной диаграммы с результатом моделирования среднего содержания элементов в стали (рисунок 3.1), можно отметить, что оптимизированный состав увеличивает температурный интервал образования феррита на 15-20 °С, а образование области состава $\alpha+\gamma+M_2N$ начинается сразу по переходу сплава в твердое состояние из жидкого, что позволит связать введенный азот в нитридные соединения, тем самым увеличив его растворимость.

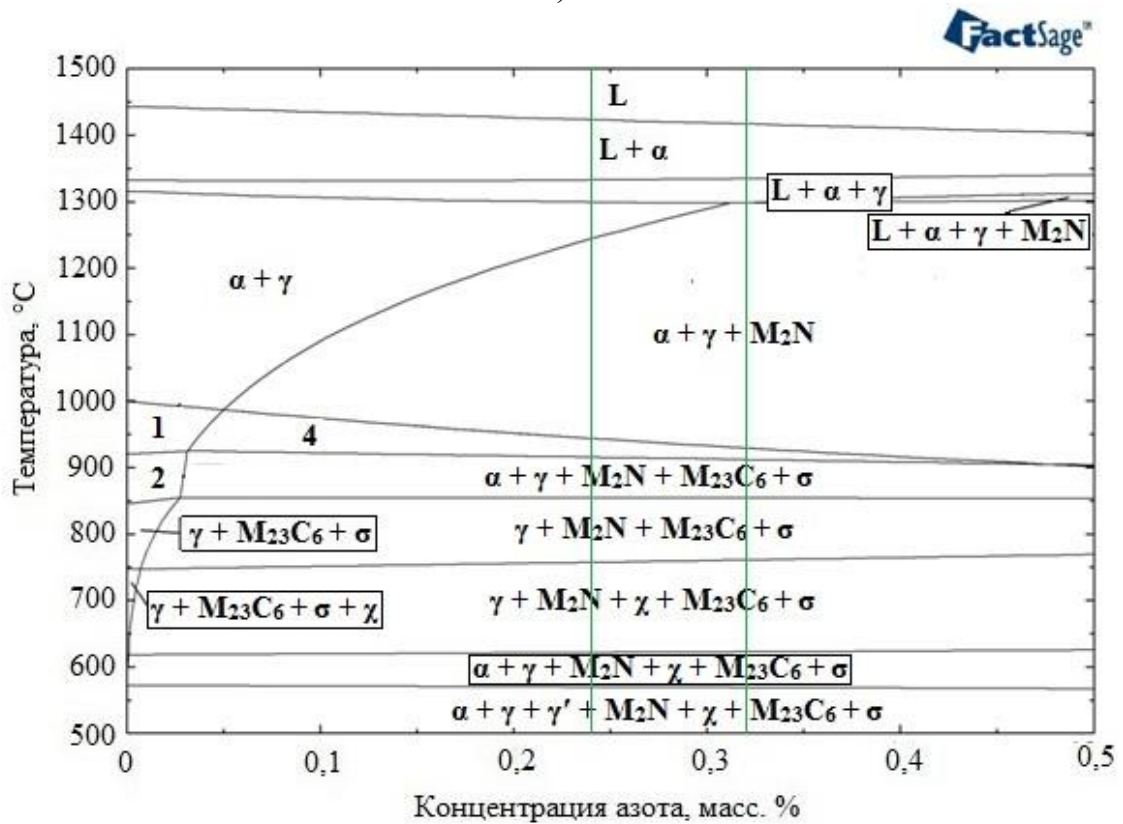
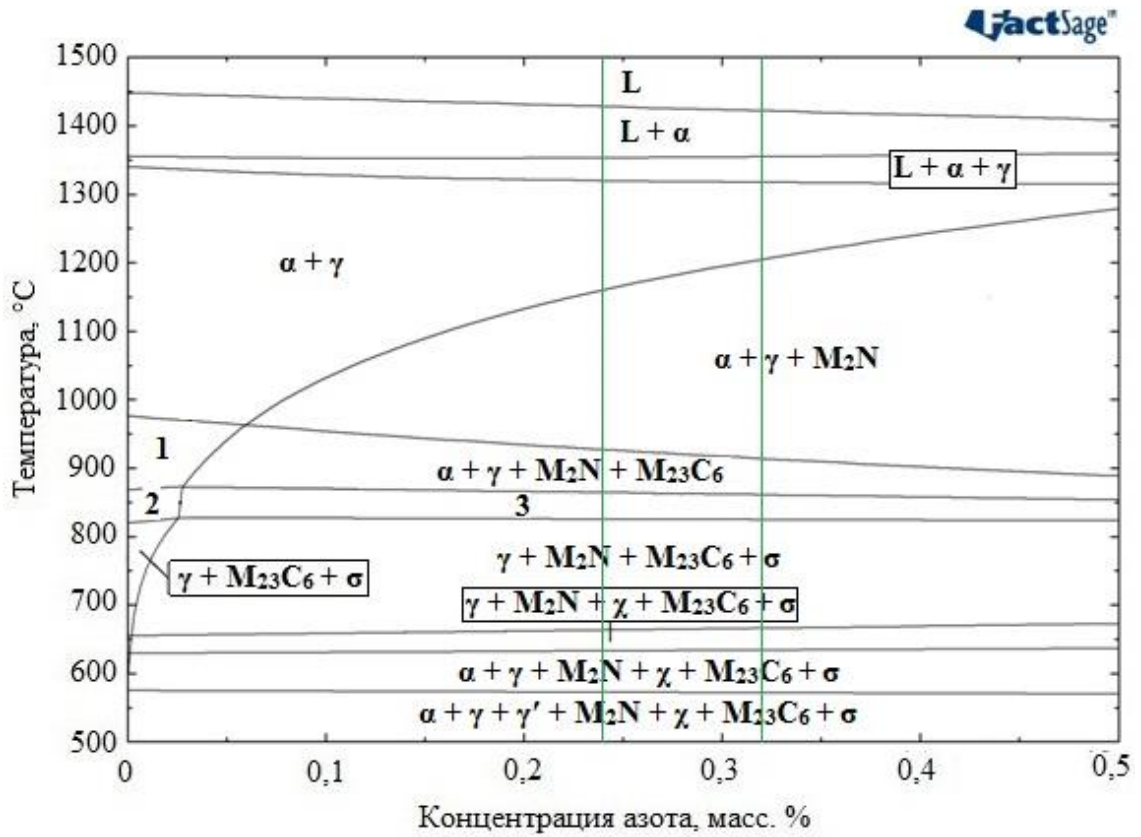


Рисунок 3.4 – Диаграммы фазового состава супердуплексной стали типа UNS 32750 в зависимости от содержания молибдена: а – состав 7 (25Cr-7Ni-3Mo); б – состав 8 (25Cr-7Ni-5Mo)

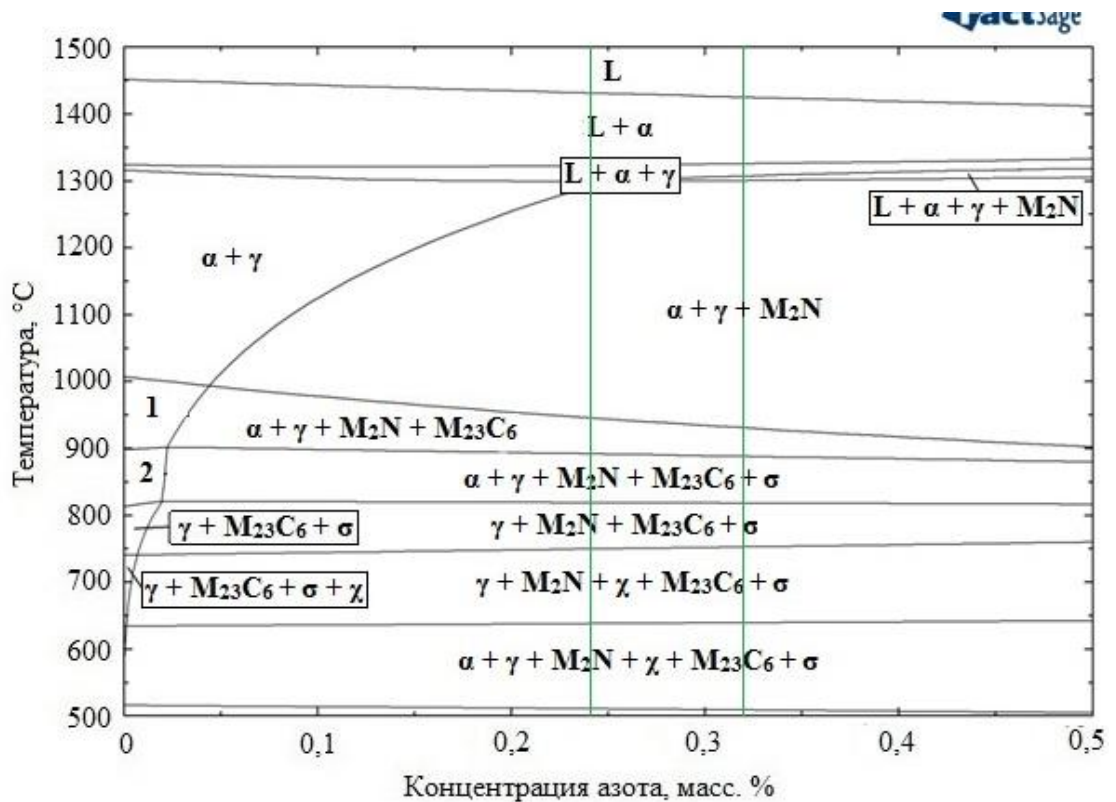
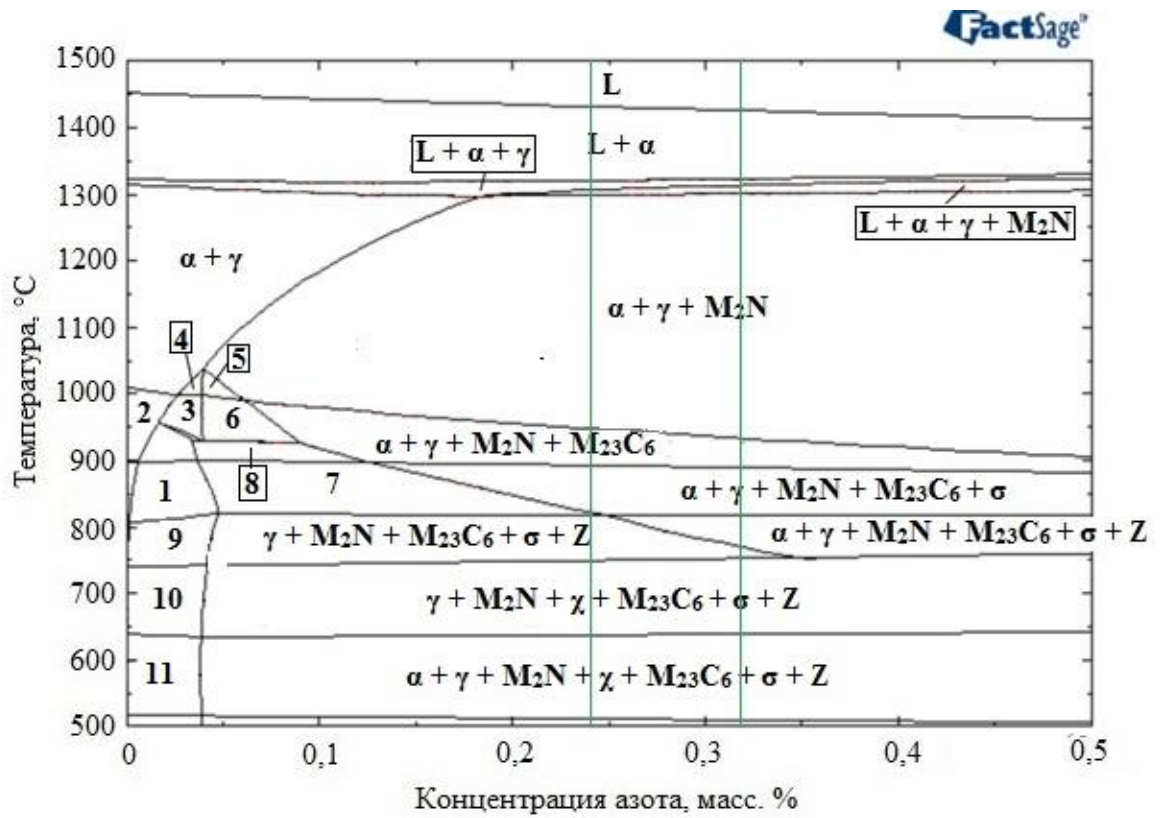


Рисунок 3.5 – Диаграммы фазового состава супердуплексной стали типа UNS 32750, состав 9 (оптимизированный, 25.8Cr-6.25Ni-4.8Mo)

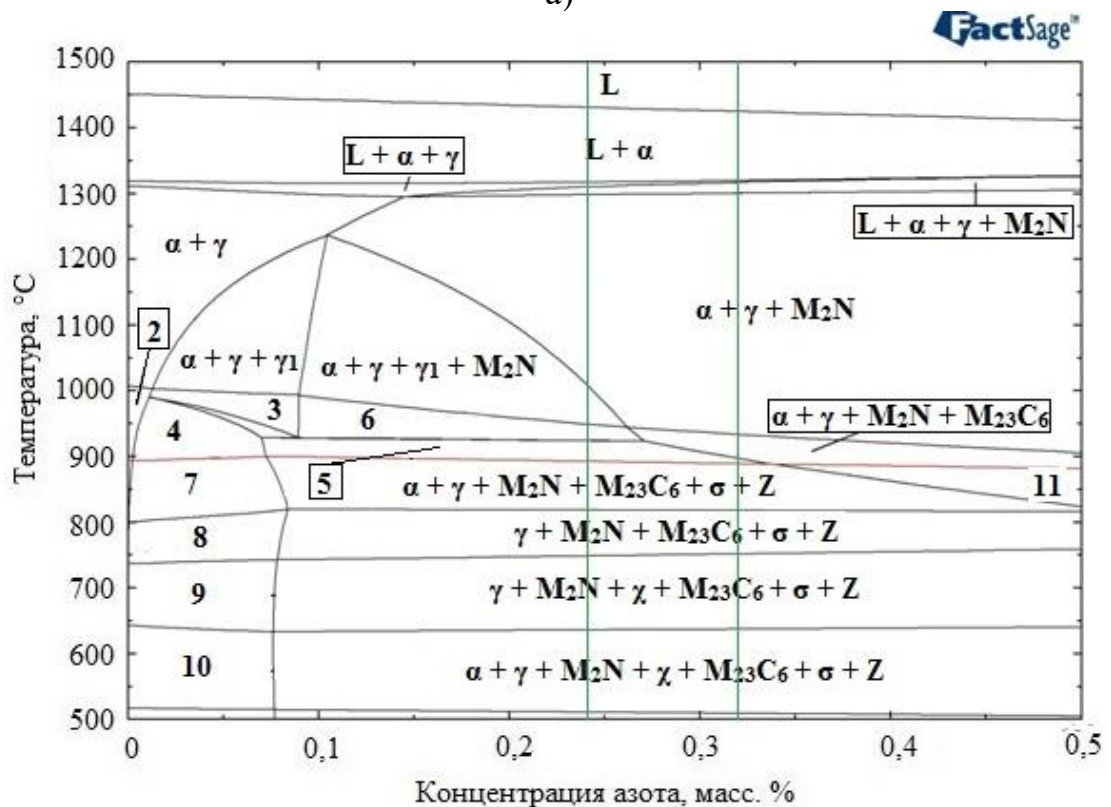
На рисунке 3.5 цифрами обозначены следующие области фазового состава:
 1 – $\alpha + \gamma + M_{23}C_6$; 2 – $\alpha + \gamma + M_{23}C_6 + \sigma$.

Поскольку главная задача разрабатываемого химического состава стали UNS S32750 – увеличение растворимости азота, поскольку это является лимитирующим фактором получения бездефектных слитков, было решено изучить влияние легирования ванадием на оптимизированный химический состав. Ванадий резко повышает растворимость азота в расплавах железа, и с учетом того, что в интервале температур термической обработки нитридная фаза будет присутствовать в любом случае, то главной целью данной операции является связывание азота в соединения и минимизация явления его выделения в газовую фазу.

Результаты моделирования (рисунок 3.6) свидетельствуют о том, что ванадий смещает зону образования смеси $\alpha + \gamma + M_2N$ в сторону меньшей концентрации азота, а также в интервале температур 800-900 °C образуется интерметаллидная фаза Z, представляющая собой соединение типа CrVN [114].



а)



б)

Рисунок 3.6 – Диаграммы фазового состава супердуплексной стали типа UNS S32750 оптимизированного состава в зависимости от содержания ванадия: а – состав 10 (25.8Cr-6.25Ni-4.8Mo-0.15V); б – состав 11 (25.8Cr-6.25Ni-4.8Mo-0.30V)

На рисунке 3.6,а цифрами обозначены следующие области фазового состава: 1 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma$; 2 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 3 – $\alpha+\gamma+\gamma_1+M_{23}C_6$; 4 – $\alpha+\gamma+\gamma_1$; 5 – $\alpha+\gamma+\gamma_1+M_2N$; 6 – $\alpha+\gamma+\gamma_1+M_2N+M_{23}C_6$; 7 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+M_2N+\sigma+Z$; 8 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+M_2N+\sigma+Z$; 9 – $\gamma+M_{23}C_6+\sigma+Z$; 10 – $\gamma+M_{23}C_6+\chi+\sigma+Z$; 11 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\chi+\sigma+Z$.

На рисунке 3.6,б цифрами обозначены следующие области фазового состава: 2 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$; 3 – $\alpha+\gamma+\gamma_1+M_{23}C_6$; 4 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+Z$; 5 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+M_2N+\sigma+Z$; 6 – $\alpha+\gamma+\gamma_1+M_2N+M_{23}C_6$; 7 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\sigma+Z$; 8 – $\gamma+M_{23}C_6+\sigma+Z$; 9 – $\gamma+M_{23}C_6+\chi+\sigma+Z$; 10 – $\alpha+\gamma+M_{23}C_6+\chi+\sigma+Z$; 11 – $\alpha+\gamma+M_2N+M_{23}C_6+\sigma$.

В данных расчетах γ_1 – фаза, имеющая кубическую гранецентрированную решетку, представляющая собой соединение VN.

Таким образом, на основании проведенного термодинамического моделирования был предложен химический состав супердуплексной стали UNS S32750, позволяющий увеличить температурный интервал существования образования феррита, а также увеличения температурного интервала образования нитридной фазы в стали, что позволит увеличить предельную концентрацию азота в нем. Также установлена температура плавления (ликвидус) данного состава стали – 1430 °С; данный показатель позволяет рассчитать температуры выпуска и разливки стали при дальнейших экспериментальных работах.

3.1.2 Уточнение расчетного выражения для прогнозирования предельной концентрации азота в стали исследуемого состава

Однако для проверки выдвигаемых положений в главе 3.1 необходимо провести расчеты показателя предельной концентрации азота исследуемых составов сталей.

На основании проведенного литературного обзора было определено математическое выражение, позволяющее прогнозировать предельную концентрацию азота в расплавах систем Fe-Cr-Mn-Ni-Mo исследуемого химического состава – (1.25).

Помимо концентрации легирующих элементов, основными показателями в выражении является парциальное давление азота над расплавом и температура взаимодействия. Парциальное давление азота для расчетов было постоянным и составляло 0,078084 МПа, что соответствует параметрам выплавки металла в условиях открытой атмосферы.

Однако значение температуры, которое необходимо использовать, вызывает вопросы. В различных источниках исследователи предлагают различные варианты – температура отдачи азотированных ферросплавов (1580-1600 °С) [115], температура выпуска металла из печи или разливки (1520-1580 °С), либо температура начала кристаллизации (1430-1450 °С) [116]. Однако такие различия используемого для расчета показателя температуры дают совершенно разные результаты предельной растворимости азота. При этом можно отметить, что величина концентрации азота имеет обратную зависимость к величине показателя температуры: при увеличении температуры растворимость азота снижается и наоборот.

Для установления показателя температуры, которое необходимо использовать в выражении, были проведены математические расчеты предельной концентрации азота в интервале температур 1450...1600 °С согласно выражению (1.25).

Для расчетов было отобран ряд составов супердуплексной стали UNS S32750 и других дуплексных сталей, легированных азотом:

- составы 1-11 представлены в таблице 3.1;
- составы 12-23 взяты из работ различных исследователей, в работах которых сообщалось как об успешных экспериментах по выплавке составов дуплексных сталей, легированных азотом, так и получении дефектных слитков (газовые пузыри) [117-120], составы представлены в таблице 3.2.

По результатам анализа полученных данных можно отметить, что для расчета предельной концентрации азота не является актуальным использование температуры начала кристаллизации расплава 1450 °С, поскольку в составе 22 расчетный показатель растворимости при данной температуре выше

фактического, но при этом газовые пузыри в получаемом слитке присутствуют (таблица 3.3).

Таблица 3.2 – Составы, выбранные для анализа

№ состава	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Cu	N
12 [117]	0,0245	0,8819	0,4054	0,020	0,009	24,45	6,29	4,197	0,056	-	-	0,32
13 [118]	0,021	0,99	1,11	0,019	0,005	23,38	6,19	3,11	-	-	-	0,15
14 [118]	0,029	0,96	0,73	0,021	0,007	25,85	7,06	4,45	-	-	-	0,22
15 [119]	0,0298	0,41	0,88	0,020	0,016	21,98	5,25	2,79	-	-	-	0,15
16 [119]	0,013	0,71	1,19	0,006	0,011	25,40	6,74	1,59	-	3,05	-	0,10
17 [119]	0,0178	0,79	0,73	0,0053	0,0064	25,35	6,75	1,39	-	2,46	-	0,14
18 [119]	0,0193	0,85	0,64	0,0048	0,007	25,37	6,86	1,39	-	2,43	-	0,25
19 [119]	0,010	0,70	0,70	0,004	0,011	25,64	6,89	1,59	-	2,64	-	0,25
20 [119]	0,0386	1,20	0,91	0,0265	0,0115	24,61	6,65	1,25	-	2,54	-	0,35
21 [119]	0,0227	0,94	0,76	0,0045	0,0061	25,66	7,02	1,45	-	2,51	-	0,37
22 [120]	0,033	0,47	1,13	0,023	0,008	25,60	6,38	4,46	-	-	0,16	0,34
23 [120]	0,018	0,30	0,80	0,023	0,008	25,50	6,53	3,90	-	-	0,16	0,26

Также показатели предельной концентрации азота в составе дуплексных сталей не являются действительными при расчете в интервале температур 1570-1600 °С, являющиеся температурами отдачи азотированных ферросплавов при легировании расплава и выпуска металла из печи. На примере составов 1, 5 и 13 наблюдается, что при данных температурах расчетные показатели ниже, чем фактическое содержание азота в полученном металле, но при этом в получаемых экспериментальных образцах отсутствуют дефекты в виде газовой пористости. Это противоречит положению об образовании газовой пористости в металле в случае, если концентрация введенного для легирования азота превышает предельную его концентрацию в расплаве.

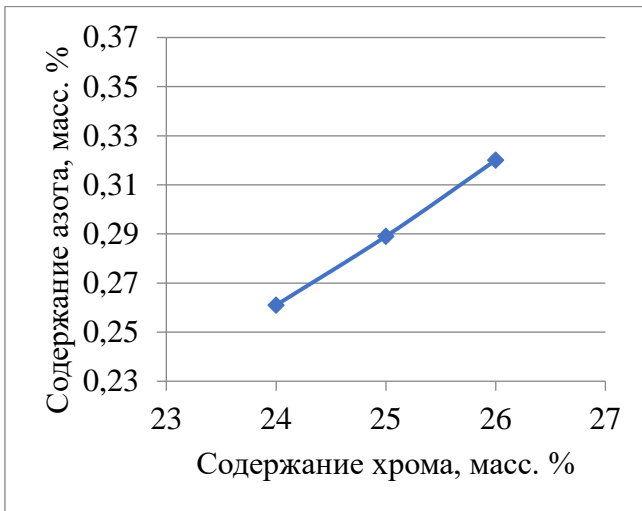
Таким образом, при дальнейшем анализе полученных результатов выдвинуто предположение о том, что температурой, которую необходимо использовать в существующем выражении для расчета предельной концентрации азота для дуплексных сталей, является температура 1480 °С. Только при выполнении условия, что рассчитанный показатель предельной концентрации азота при данной температуре выше фактической концентрации в стали, обеспечивается получение бездефектного слитка дуплексной стали.

На основании данного положения были исследовано влияние концентрации основных легирующих элементов на предельную концентрацию азота в стали UNS S32750 (составы 2-11). Полученные результаты представлены на рисунке 3.7.

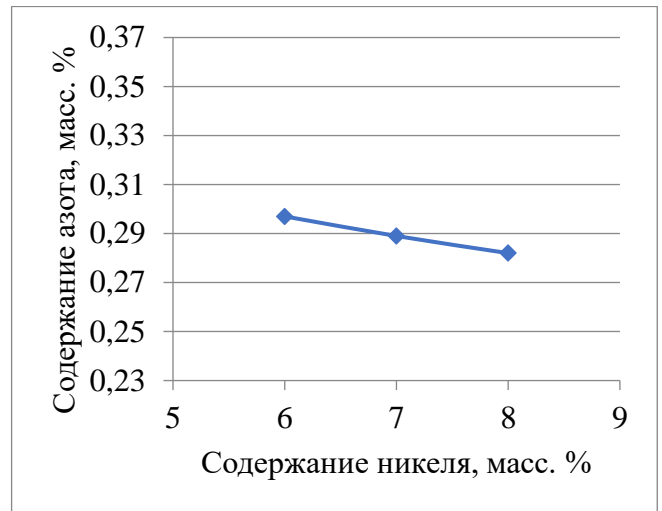
Таблица 3.3 – Результаты расчета предельной растворимости азота, масс. %

№ состава	Температура, °С																Фактическое содержание [N], масс. %	Наличие газовой пористости
	1450	1460	1470	1480	1490	1500	1510	1520	1530	1540	1550	1560	1570	1580	1590	1600		
1	0,303	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257	0,251	0,246	0,240	0,235	0,230	0,225	0,221	0,216	0,28*	нет
2	0,280	0,274	0,267	0,261	0,256	0,250	0,244	0,239	0,234	0,229	0,224	0,220	0,215	0,211	0,207	0,203	0,28	-
3	0,311	0,303	0,296	0,289	0,283	0,276	0,27	0,264	0,258	0,252	0,247	0,241	0,236	0,231	0,226	0,222	0,28	-
4	0,345	0,336	0,328	0,320	0,312	0,305	0,297	0,290	0,284	0,277	0,271	0,265	0,259	0,253	0,248	0,242	0,28	-
5	0,319	0,312	0,304	0,297	0,290	0,283	0,277	0,270	0,264	0,259	0,253	0,247	0,242	0,237	0,232	0,227	0,28	-
6	0,303	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257	0,251	0,246	0,240	0,235	0,230	0,225	0,221	0,216	0,28	-
7	0,264	0,258	0,252	0,246	0,241	0,235	0,230	0,225	0,22	0,215	0,211	0,206	0,202	0,198	0,194	0,190	0,28	-
8	0,366	0,357	0,348	0,340	0,331	0,324	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,276	0,270	0,264	0,259	0,28	-
9	0,392	0,382	0,373	0,363	0,354	0,346	0,338	0,330	0,322	0,314	0,307	0,300	0,293	0,287	0,280	0,274	0,32	-
10	0,407	0,396	0,386	0,376	0,367	0,358	0,349	0,340	0,332	0,324	0,317	0,310	0,302	0,296	0,289	0,283	0,32	-
11	0,426	0,415	0,404	0,394	0,384	0,374	0,365	0,356	0,347	0,339	0,331	0,323	0,315	0,308	0,301	0,294	0,32	-
12	0,280	0,273	0,267	0,261	0,255	0,249	0,244	0,238	0,233	0,228	0,223	0,219	0,214	0,210	0,205	0,201	0,32	да
13	0,222	0,217	0,212	0,208	0,203	0,199	0,195	0,191	0,187	0,183	0,179	0,176	0,173	0,169	0,166	0,163	0,15	нет
14	0,334	0,326	0,318	0,310	0,303	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257	0,251	0,246	0,241	0,235	0,22	нет
15	0,195	0,191	0,187	0,183	0,179	0,176	0,172	0,169	0,166	0,163	0,16	0,157	0,154	0,151	0,149	0,146	0,15	нет
16	0,225	0,220	0,215	0,210	0,205	0,201	0,196	0,192	0,188	0,184	0,18	0,176	0,173	0,169	0,166	0,162	0,10	нет
17	0,205	0,200	0,196	0,193	0,187	0,183	0,179	0,175	0,171	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,14	нет
18	0,197	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172	0,169	0,165	0,162	0,159	0,155	0,152	0,149	0,146	0,144	0,25	да
19	0,216	0,211	0,207	0,202	0,197	0,193	0,189	0,185	0,181	0,177	0,173	0,170	0,166	0,163	0,160	0,156	0,25	да
20	0,165	0,161	0,158	0,154	0,151	0,148	0,145	0,142	0,139	0,136	0,134	0,131	0,129	0,126	0,124	0,122	0,35	да
21	0,196	0,191	0,187	0,183	0,179	0,175	0,171	0,167	0,164	0,160	0,157	0,154	0,151	0,148	0,145	0,142	0,37	да
22	0,344	0,336	0,328	0,320	0,312	0,304	0,297	0,290	0,284	0,277	0,271	0,265	0,259	0,253	0,248	0,243	0,34	да
23	0,325	0,317	0,309	0,302	0,295	0,288	0,281	0,275	0,268	0,262	0,257	0,251	0,245	0,240	0,235	0,230	0,26	нет

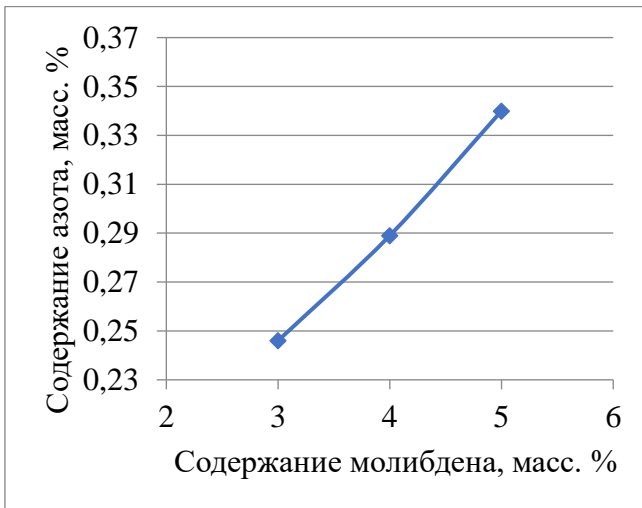
*Примечание. Среднее марочное содержание.



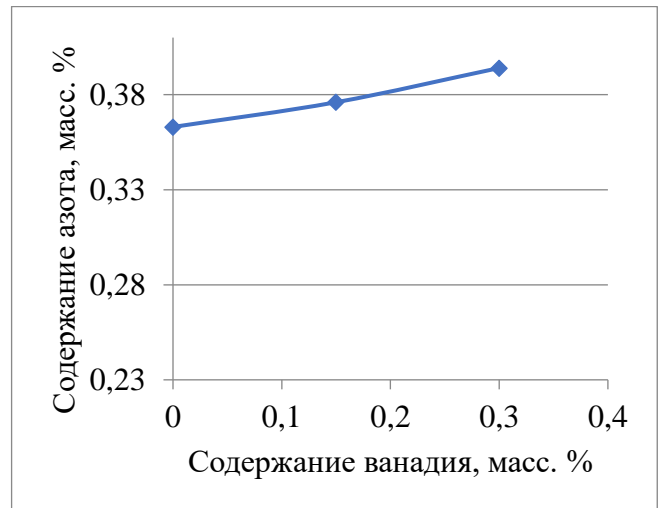
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.7 – Влияние содержания легирующих элементов на предельную концентрацию азота в стали UNS S32750: а – влияние хрома; б – влияние никеля; в – влияние молибдена; г – влияние легирования ванадием оптимизированного состава

По полученным данным можно установить следующие закономерности:

- увеличение содержания хрома на 1 % увеличивает растворимость азота на 0,02 %;
- увеличение содержания никеля на 1 % снижает растворимость азота на 0,005 %;

- увеличение содержания молибдена на 1 % увеличивает растворимость азота на 0,03 %.

Из полученных результатов также можно сделать вывод о том, что предлагаемый оптимизированный состав позволяет достичь показателя растворимости азота выше верхнего предела марочного состава (0,363 и 0,32 масс. % соотв.), а легирование ванадием данного состава позволяет достичь показателя растворимости азота до 0,394 масс. % при содержании V = 0,3 масс. %.

3.2 Эксперименты по выплавке составов аустенитно-ферритной стали, легированной азотом

Для получения составов дуплексной стали, легированной азотом, проводилась серия экспериментальных выплавов. Перед проведением экспериментов был произведен входной контроль химического состава шихтовых материалов. Исследование химического состава производилось с помощью эмиссионного и рентгеновского спектрометров (таблица 3.4).

Шихта электротехнической стали 10880 использовалась для проведения обжиговой и закрепительной плавки в процессе подготовки оборудования для проведения экспериментальных плавов, АРМКО-железо – для шихтовки по железной части экспериментальных плавов. Перед проведением работ индукционная печь была перефутерована массой шпинельной МШПН-1. Разливка производилась в изложницы диаметром 90 мм и высотой 450 мм.

В ходе работ были произведены серии выплавов экспериментальных составов супердуплексной стали с различным химическим составом. Типичный химический состав каждой партии выплавки представлен в таблице 3.5. Также в таблице приведены результаты расчета предельной концентрации азота с учетом определенного значения температуры для выражения (1.25). Внешний вид получаемых слитков представлен на рисунке 3.8.

Таблица 3.4 – Химический состав шихтовых материалов

Материал	Содержание элементов, масс. %														
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	W	V	Ti	Al	Co	N
Сталь 10880	0,02	0,224	0,26	0,017	0,02	0,105	0,086	0,142	0,01	<0,02	<0,005	0,001	<0,005	0,011	-
АРМКО-железо	0,018	0,015	0,065	0,007	0,006	0,02	0,016	0,010	<0,01	<0,02	<0,005	0,001	0,024	<0,01	-
Мн998	0,002	99,71	<0,10	0,030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,005	-
Н-1	0,004	-	<0,001	<0,001	<0,001	99,94	-	0,011	-	-	-	-	-	0,04	-
Х99	0,02	-	0,10	0,009	0,007	-	99,12	0,014	-	-	-	-	0,23	-	-
ХН15	0,03	-	0,31	0,004	0,008	-	84,39	-	-	-	-	-	0,242	-	15,01
МШ-1	0,008	-	-	0,007	0,003	-	-	0,002	99,2	0,61	-	-	0,012	-	0,002
ФС90	0,04	0,12	89,56	0,020	0,009	-	0,11	-	-	-	-	-	2,55	-	-
FeSi65 пор.	0,07	-	65,4	0,020	0,003	-	0,30	-	-	-	-	0,19	1,19	-	-
М3	-	-	-	-	0,004	0,06	-	99,65	-	-	-	-	-	-	-
АВ97	-	-	0,20	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	97,94	-	-
СК30	0,12	-	52,16	0,012	0,009	-	-	-	-	-	-	-	0,96	31,25 Ca	-
FeV50	0,45	4,0	1,7	0,060	0,010	-	-	0,10	-	-	53,7	-	0,10	-	-

Таблица 3.5 – Химический состав партий экспериментальных плавок

№ партии	Содержание элементов, масс. %														
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	W	V	Ti	Al	Co	N _{факт./} N _{расч.}
1	0,025	0,59	0,45	0,005	0,004	6,50	24,80	0,52	3,27	<0,02	<0,005	0,004	0,090	0,011	0,40/0,239
2	0,018	0,65	0,49	0,005	0,004	6,03	24,90	0,26	3,36	<0,02	<0,005	0,004	0,051	0,011	0,36/0,252
3	0,020	0,64	0,50	0,004	0,004	5,85	25,36	0,25	3,42	<0,02	<0,005	0,003	0,046	0,010	0,35/0,267
4	0,019	0,72	0,64	0,005	0,003	6,10	24,85	0,33	3,82	-	-	0,004	0,073	0,02	0,32/0,268
5	0,024	0,69	0,54	0,005	0,003	6,60	24,50	0,33	4,00	0,022	0,16	0,003	0,102	0,011	0,39/0,274
6	0,015	0,96	0,69	0,005	0,004	6,40	24,40	0,60	3,82	0,037	0,13	0,004	0,084	0,011	0,34/0,267
7	0,026	1,02	0,41	0,004	0,002	5,70	24,55	0,27	3,37	<0,02	<0,005	0,005	0,021	-	0,34/0,292
8	0,022	0,98	0,66	0,012	0,011	6,45	25,30	0,10	4,12	0,02	0,21	0,002	0,011	-	0,31/0,311
9	0,018	1,09	0,31	0,004	0,003	6,15	25,95	0,03	4,90	0,02	0,21	0,008	0,01	-	0,31/0,404



Рисунок 3.8 – Конфигурация получаемых слитков: а – вид сбоку, б – вид сверху

При выплавке слитков партий 1-6 стали окончательное раскисление проводилось согласно действующей инструкции по выплавке стали марки ЗИ130 (03Х24Н6АМЗ) на предприятии: раскисление стали перед выпуском алюминием из расчета 1 кг/т, SiCa/кальцием металлическим из расчета на 0,1 масс. % Са и никель-магниевого лигатурой из расчета 1,5 кг/т. Также было принято, что усвоение азота из азотированных ферросплавов составляло 60-65 %.

Поскольку разливка осуществлялась непосредственно из печи в изложницы, температура выпуска и разливки являлись равными и составляли согласно действующей инструкции 1530...1570 °С.

По результатам исследований химического состава было установлено, что усвоение азота при выплавке слитков партий 1-6 составило от 82,5 до 91 %.

После проведения исследований (п. 3.3) при получении слитков партий 7-9 окончательное раскисление проводилось следующим образом: раскисление стали перед выпуском SiCa/кальцием металлическим из расчета на 0,1 масс. % Са и никель-магниевого лигатурой из расчета 2,5 кг/т. По результатам исследований химического состава было установлено, что усвоение азота при выплавке слитков партий 7-9 составило от 84,3 до 89,1 %.

С учетом определенной в ходе термодинамического моделирования температуры ликвидус 1430 °С и разливкой стали сверху, температура перед разливкой слитков партий 7-9 составляла ($T_{\text{ликв}} + 80 \dots 120$ °С) 1510...1540 °С.

3.3 Исследование структуры полученных слитков

При первичном анализе макроструктуры полученных слитков было установлено, что слитки из партий 1-7 имеют дефекты в виде газовой пористости в большей или меньшей степени, распределенных как по сечению, так и по высоте слитков, и только составы 8 и 9 позволяют получить бездефектный слиток (рисунок 3.9). Это объясняется тем, что рассчитанная предельная концентрация азота в составах 1-7 ниже той, которую фактически получили при выплавке. При выполнении условия, что данная концентрация ниже фактической возможно получить плотную структуру слитка, что и демонстрирует слитки партий №8 и №9.



а)



б)

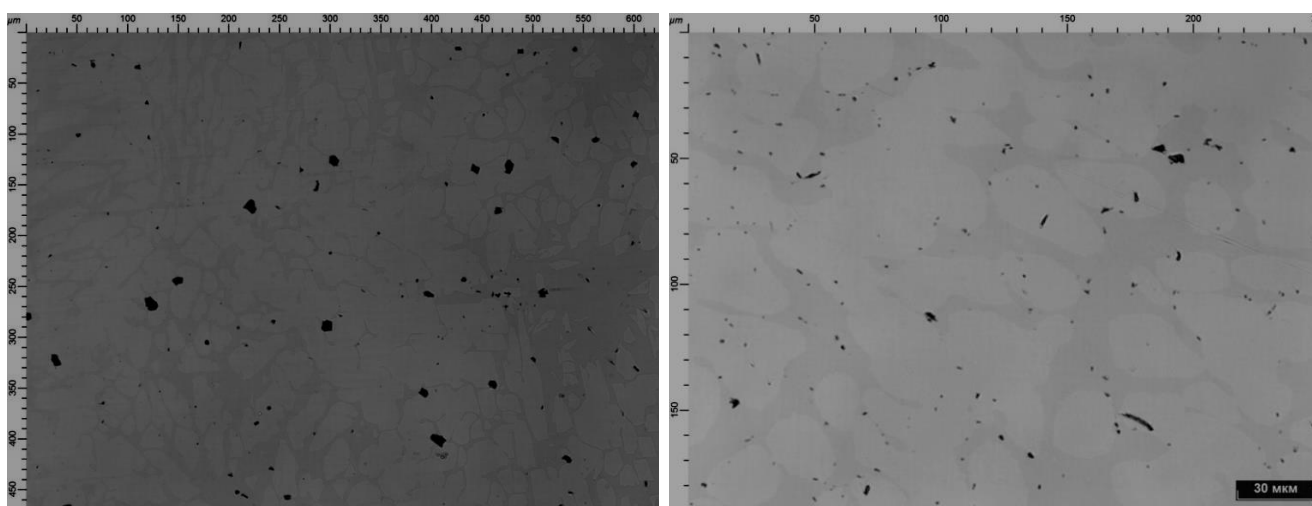


в)

Рисунок 3.9 – Макроструктура слитков экспериментальных партий: а – партия 4, верх слитка; б – партия 5, низ слитка; в – партия 8

Микроструктура слитков партии №1 является двухфазной, состоящей из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Внешняя поверхность слитков партии №1 не имеет плотную структуру, при этом обильно насыщена неметаллическими включениями (НВ), в основном нитридами (рис. 3.10, а). Имеется разница в загрязнённости НВ от центральной части слитка к его внешней поверхности (рис. 3.10, б). Ближе к поверхности включений количественно больше, и они имеют меньший размер.

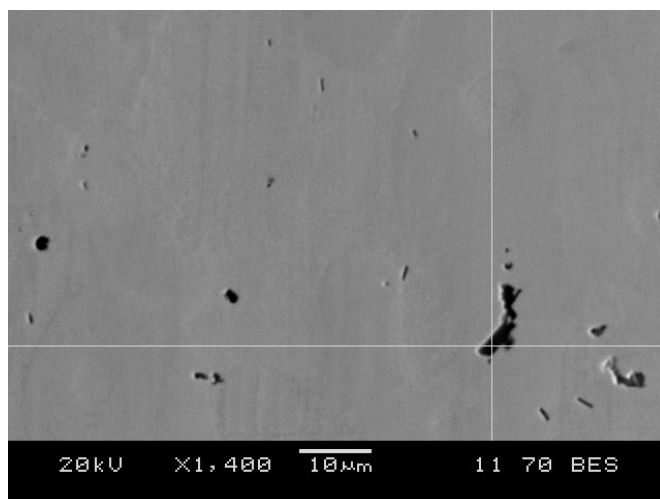
Также наблюдаются некоторые усадочные явления (усадочная рыхлость). Основными НВ являются нитриды алюминия. При дальнейшем исследовании установлено, что НВ также представлены сложными комплексными оксидными включениями (рисунок 3.11).



а)

б)

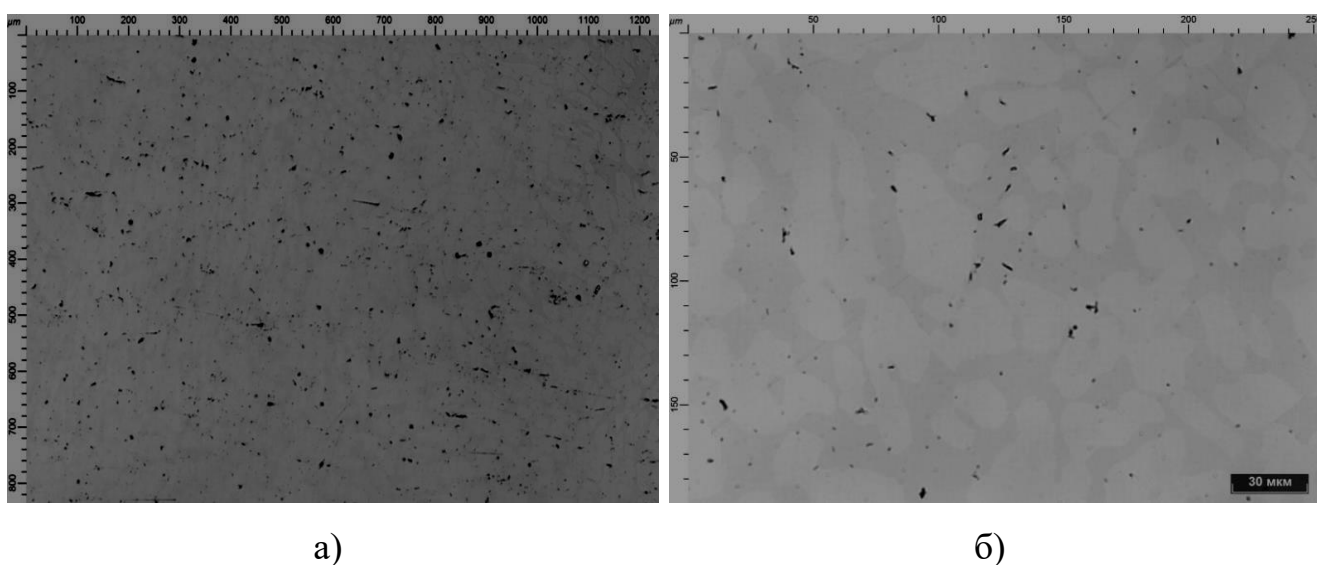
Рисунок 3.10 – Микроструктура слитков партии №1: а – $\times 220$; б – $\times 620$



O	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Итого
26.86	49.17	6.91	0.92	13.22	1.10	1.83	100.00

Рисунок 3.11 – Неметаллические включения в слитках партии №1

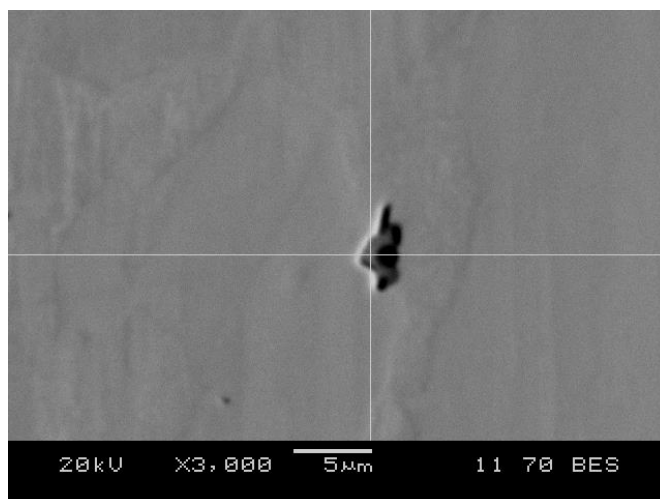
При исследовании слитков партии №2 также обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.12), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются нитриды алюминия. При дальнейшем исследовании установлено, что НВ также представлены сложными комплексными сульфидными включениями (рисунок 3.13).



а)

б)

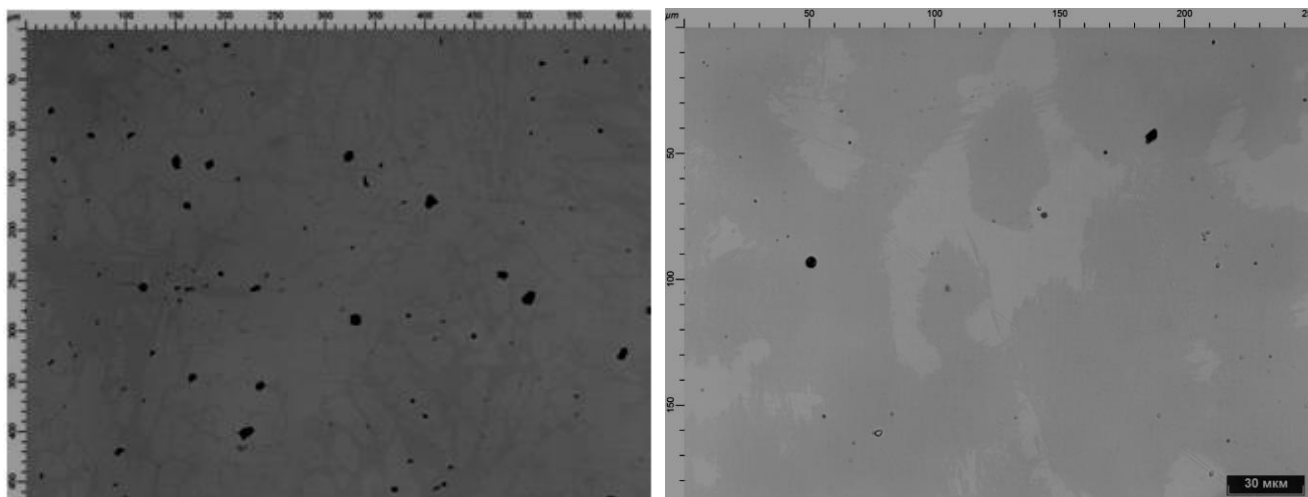
Рисунок 3.12 – Микроструктура слитков партии №2: а – $\times 120$; б – $\times 620$



Al	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Итого
5.86	20.27	1.18	13.19	38.74	19.04	1.73	100.00

Рисунок 3.13 – Неметаллические включения в слитках партии №2

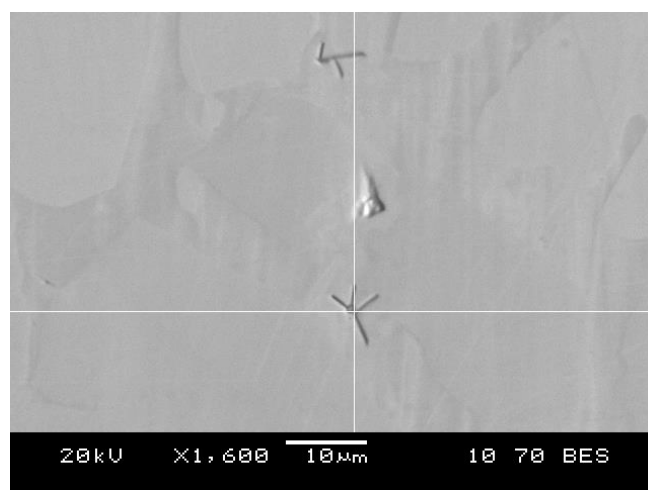
При исследовании слитков партии №3 также обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.14), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются нитриды алюминия, а также комплексные включения N-Al-O-Ca (рисунок 3.15).



а)

б)

Рисунок 3.14 – Микроструктура слитков партии №3: а – $\times 220$; б – $\times 620$



N	O	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Итог
0.19	2.15	18.25	0.64	0.28	21.39	1.25	46.32	3.96	5.57	100.0

Рисунок 3.15 – Неметаллические включения в слитках партии №3

При исследовании слитков партии №4 также обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.16), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются нитриды алюминия, а также комплексные включения кремнезема и нитридов (рисунок 3.17).

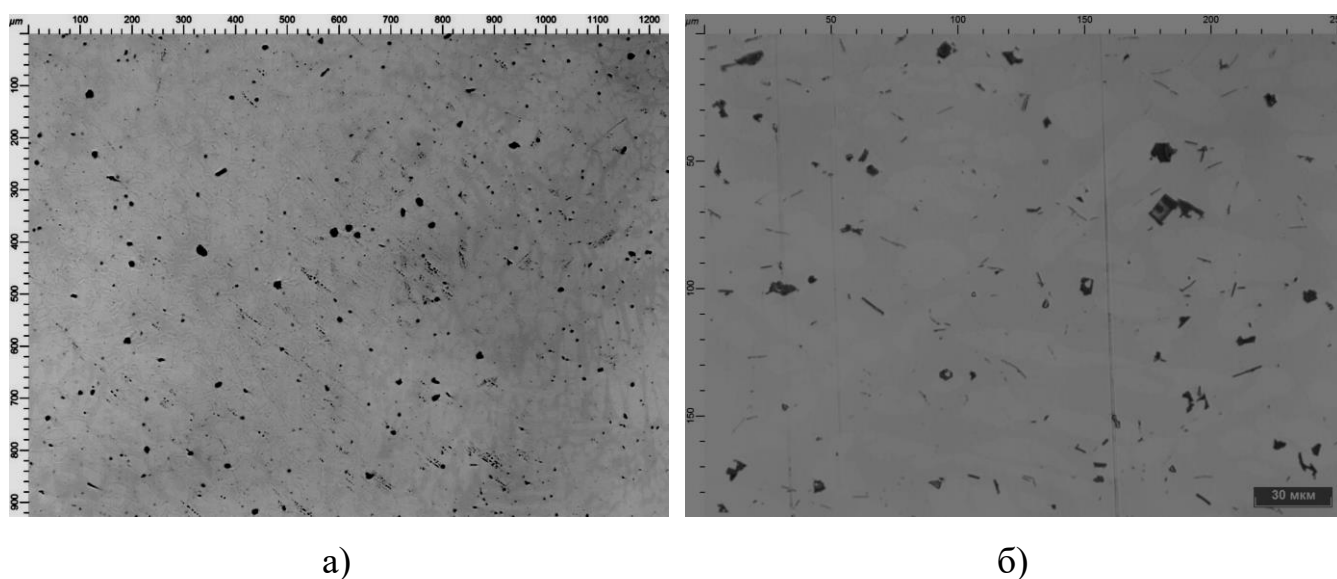
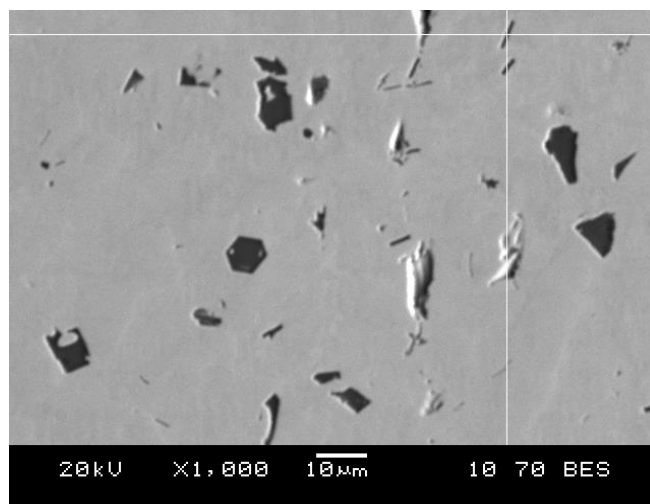


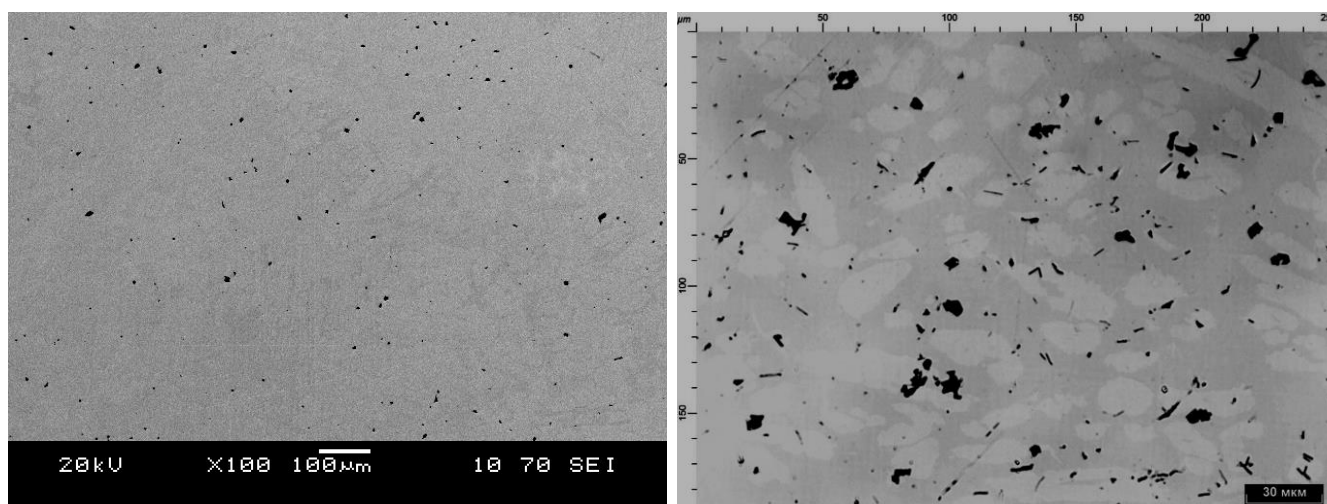
Рисунок 3.16 – Микроструктура слитков партии №4: а – $\times 120$; б – $\times 620$



N	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Итог
1.15	20.20	0.65	23.09	1.06	46.93	3.70	3.22	100.00

Рисунок 3.17 – Неметаллические включения в слитках партии №4

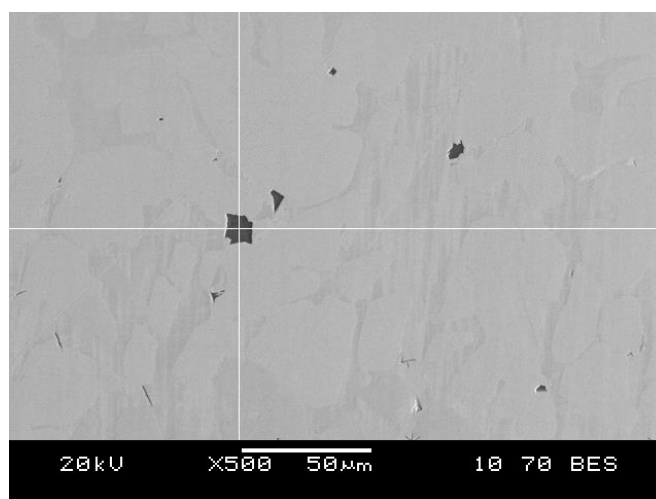
При исследовании слитков партии №5 обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.18), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются нитриды алюминия (рисунок 3.19).



а)

б)

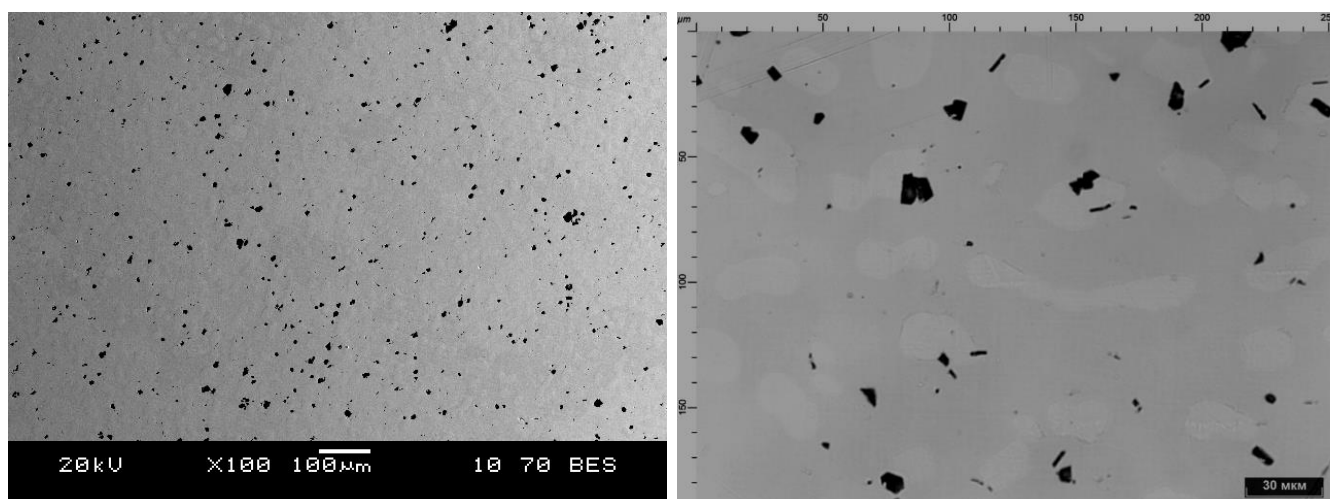
Рисунок 3.18 – Микроструктура слитков партии №5: а – $\times 100$; б – $\times 620$



N	Al	Si	Fe	Итого
5.38	92.96	0.90	0.76	100.00

Рисунок 3.19 – Неметаллические включения в слитках партии №5

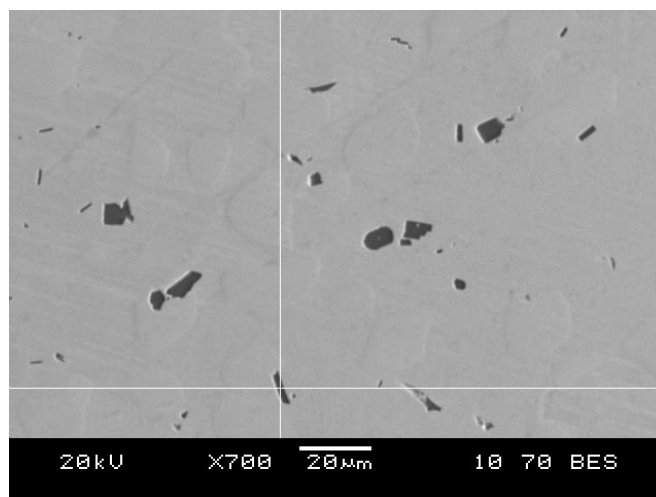
При исследовании слитков партии №6 обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.20), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются нитриды алюминия (рисунок 3.21).



а)

б)

Рисунок 3.20 – Микроструктура слитков партии №6: а – $\times 100$; б – $\times 700$



N	Al	Si	Cr	Fe	Mo	Итог
4.12	74.02	0.92	6.91	12.44	1.60	100.00

Рисунок 3.21 – Неметаллические включения в слитках партии №6

После получения 6-ти партий экспериментальных составов было решено проводить раскисление стали перед выпуском последующих составов без применения алюминия, поскольку основным видом включений в стали являются нитриды алюминия, а их количество и размер (8-15 мкм) не удовлетворяют требованиям к чистоте металла по неметаллическим включениям. Однако для компенсации операции раскисления было увеличено количество никель-магниевого лигатуры из расчета 2,5 кг/т.

При исследовании слитков партии №7 обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.22), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ являются оксиды алюминия, их размер (2-3 мкм) и количество меньше, чем в слитках партий 1-6 (рисунок 3.23).

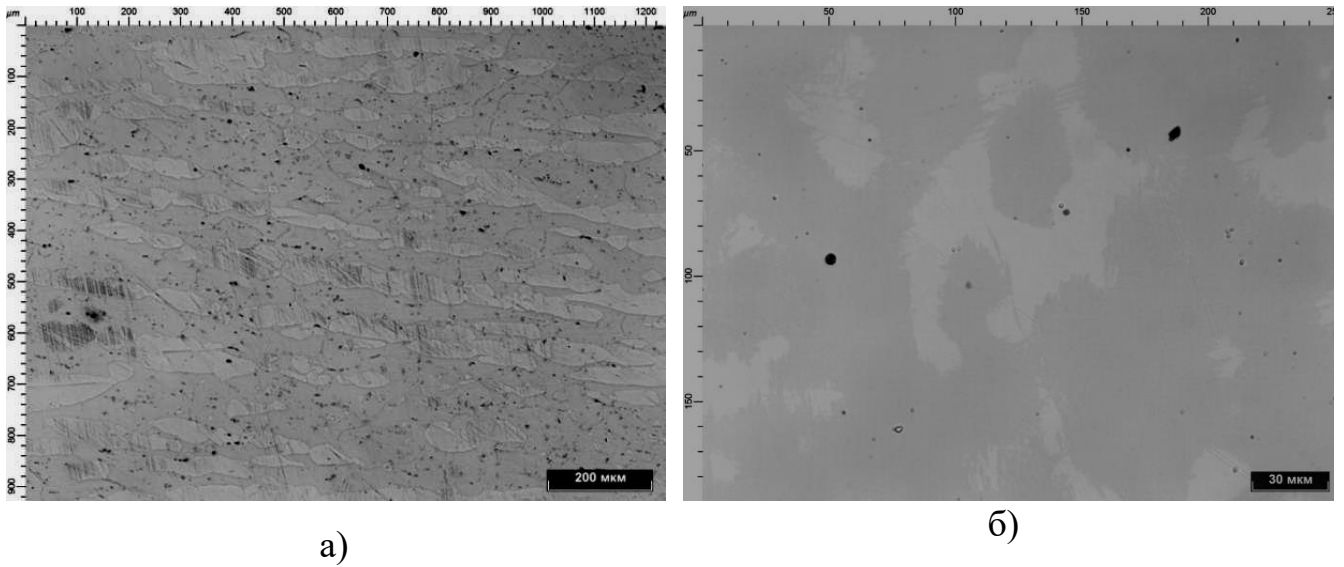
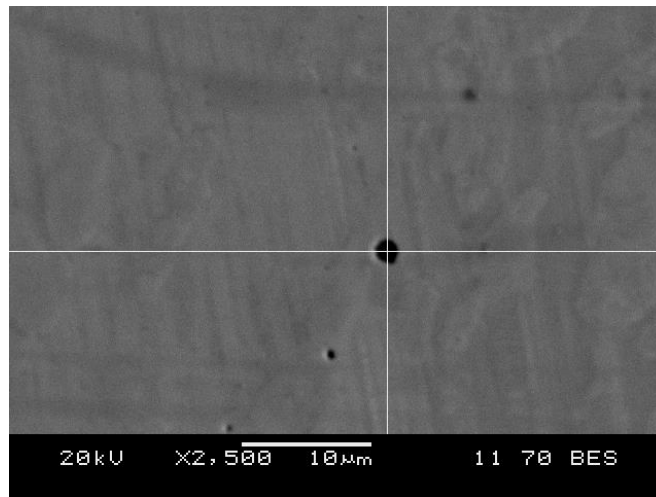


Рисунок 3.22 – Микроструктура слитков партии №7: а – $\times 130$; б – $\times 620$



O	Al	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Итого
17.23	30.36	0.73	9.98	1.40	16.22	1.20	100.00

Рисунок 3.23 – Неметаллические включения в слитках партии №7

При исследовании слитков партии №9 также обнаруживается двухфазная структура (рисунок 3.24), состоящая из матрицы феррита (темные области) и образующегося в ней аустенита (светлые области). Основными НВ оксиды алюминия, но их размер и количество меньше, чем в слитке партий 1-7 (рисунок 3.25).

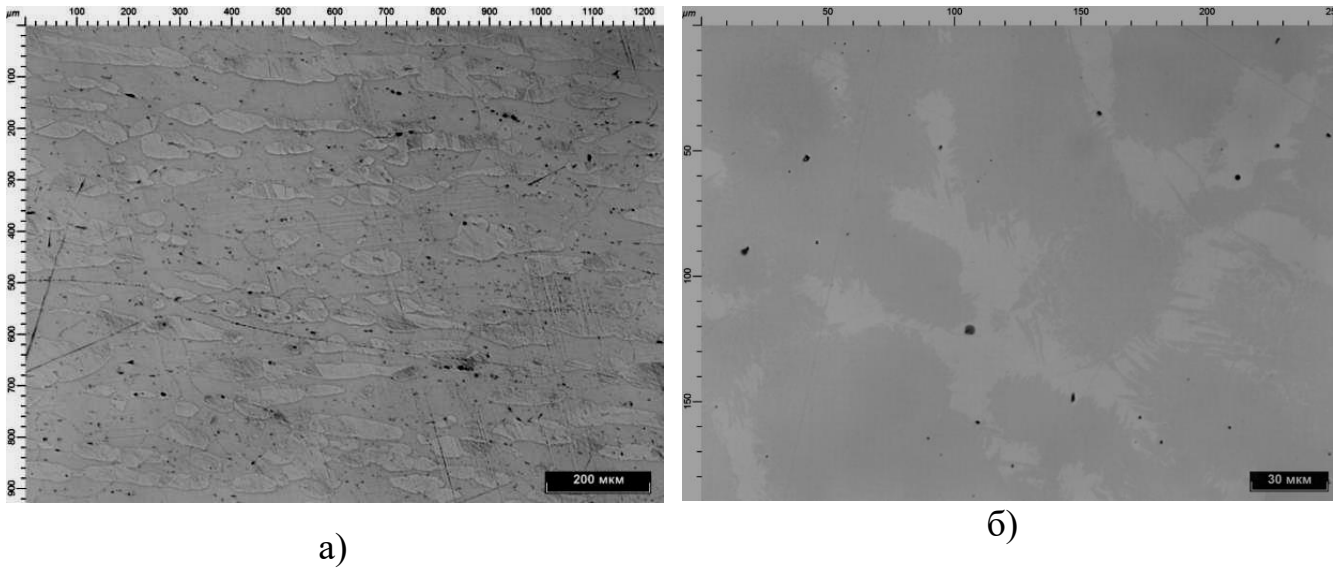
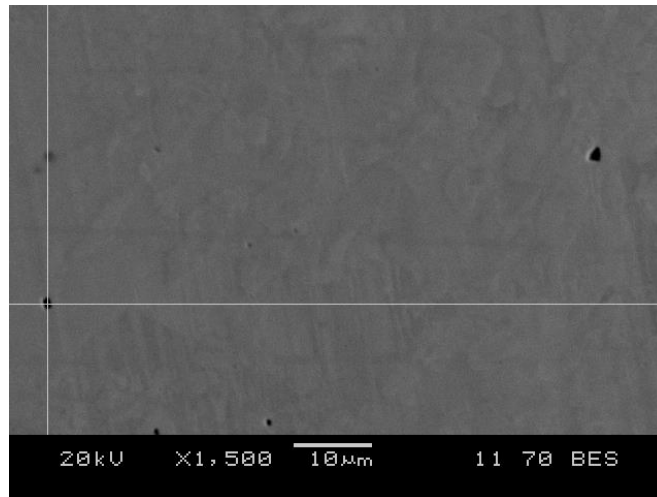


Рисунок 3.24 – Микроструктура слитков партии №9: а – $\times 130$; б – $\times 620$



O	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Итого
7.32	16.35	21.23	1.64	45.98	3.78	3.70	100.00

Рисунок 3.25 – Неметаллические включения в слитках партии №9

При исследовании содержания кислорода в слитках экспериментальных партий 1-6 установлено, что достигать значений содержания кислорода 0,0040-0,0071 масс. %; в слитках экспериментальных партий 7-9 содержание кислорода снижается до значений 0,0019-0,0023 масс. % (рисунок 3.26).

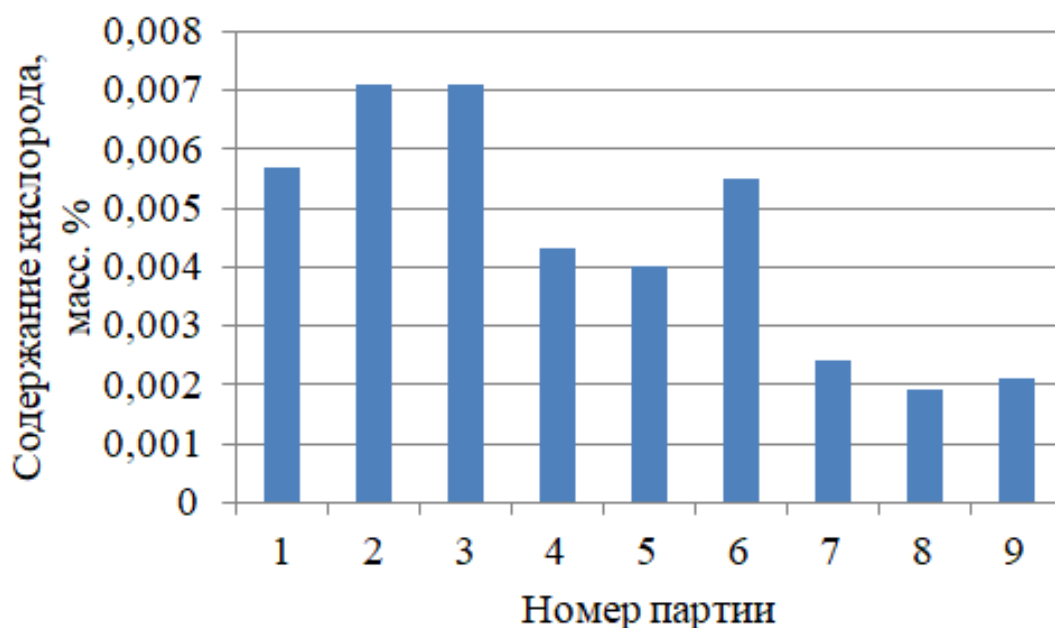


Рисунок 3.26 – Содержание кислорода в слитках партий экспериментальных выплавов

По результатам проведенных работ по получению составов стали марки UNS S32750 в открытой индукционной печи можно сделать следующие заключения:

1) предложен усовершенствованный химический состав (таблица 3.6), позволяющий получать слитки без наличия газовой пористости. В данном химическом составе (№1) сужены пределы по ряду элементов по сравнению со стандартом DIN EN 10088-3-2014 (№2), что вкпе позволяет получать слитки стали без дефекта в виде газовой пористости.

Таблица 3.6 – Химический состав стали UNS S32750

№ состава	Массовая доля элементов, не более или в пределах, %										
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	N	P	S	Cu	V
1	0,03	1,00-1,20	0,45	25,3-26,0	4,0-5,0	6,0-6,5	0,24-0,30	0,025	0,010	0,30	0,05-0,25
2	0,03	1,20	0,80	24,0-26,0	3,0-5,0	6,0-8,0	0,24-0,32	0,035	0,025	0,50	-

2) температура металла по ходу выплавки не должна превышать 1600 °С, температура выпуска – 1550...1590 °С, температура разливки – 1510...1550 °С;

3) после отдачи азотированного феррохрома необходимо осуществлять выдержку расплава;

4) по окончании выдержки производится отбор проб на определение химического состава и на усадку; в случае отсутствия усадки проводить доводку стали путем увеличения содержания хрома, молибдена, марганца и ванадия в пределах химического состава;

5) окончательное раскисление производить SiCa/кальцием металлическим из расчета на 0,1 масс. % Ca и никель-магниевой лигатурой из расчета 2,5 кг/т. Производить раскисление стали алюминием не допускается.

Выводы к главе 3

1. Сталь марки UNS S32750 кристаллизуется с образованием феррита (α), при дальнейшем охлаждении в смеси из жидкого расплава и феррита начинается образовываться аустенит (γ). В интервале концентрации азота 0,24-0,32 масс. % последующее охлаждение позволяет получить структуру, состоящую из смеси феррита и аустенита, а затем приводит к образованию нитридов металлов (M_2N), являющихся в основном, нитридами хрома Cr_2N и CrN . В интервале температур ниже 900 °С стали образуются соединения карбидов ($M_{23}C_6$), интерметаллидных фаз σ $((Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y)$ и χ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), а также вторичного аустенита (γ'). Также можно отметить, что интервал температуры нагрева под термическую обработку (1025-1125 °С) располагается в зоне существования трехфазной области $\alpha+\gamma+M_2N$.

2. Увеличение содержание хрома увеличивает температурный показатель образования фазового состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1205 °С при 24 масс. % до 1250 °С при 26 масс. %, а также температурный интервал образования феррита из жидкого расплава на 15 °С, что обеспечит большее время его существования и, соответственно, повышение растворимости азота в нем. Увеличение содержание

никеля увеличивает температурный показатель образования области состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1220 °С при 6 масс. % до 1240 °С при 8 масс. %, но в отличие от хрома, практически не влияет на температурный интервал образования феррита из жидкого расплава, но увеличивает температуру образования из жидкого расплава аустенита. При увеличении содержания молибдена в рассматриваемом составе температурный показатель образования области состава $\alpha+\gamma+M_2N$ с 1190 °С при 3 масс. % до 1280 °С при 5 масс. % и аналогично хрому, температурный интервал образования феррита из жидкого расплава на 15 °С.

3. Легирование стали UNS 32750 ванадием смещает зону образования области $\alpha+\gamma+M_2N$ в сторону меньшей концентрации азота, а также в интервале температур ниже 800 °С образуется интерметаллидная фаза Z, представляющая собой соединение типа CrVN. При концентрации азота 0,24-0,25 масс. % отмечается образование фазы γ_1 , представляющую собой соединение VN.

4. Установлено значение температуры, описывающее условие предельной концентрации азота в дуплексных сталях – 1480 °С. Только при выполнении условия, что рассчитанный показатель предельной концентрации азота при данной температуре выше его фактической концентрации в стали, обеспечивается получение слитка без наличия газовой пористости.

5. Установлено, что при выплавке стали UNS S32750 в открытой индукционной печи нецелесообразно использовать в качестве раскислителя алюминий, поскольку даже при остаточном его содержании в количестве 0,046 масс. % в стали образуются нитридные соединения, а их количество и размер (8-15 мкм) не удовлетворяют требованиям к чистоте металла по неметаллическим включениям.

6. Установлено, что применение схемы окончательного раскисления «SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1 масс. % Ca и никель-магниева лигатура из расчета 2,5 кг/т» позволяет снизить содержание кислорода в стали исследуемого состава до значений 0,0019-0,0023 масс. % по сравнению со схемой «алюминий из расчета 1 кг/т, SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1

масс. % Са и никель-магниева лигатура из расчета 1,5 кг/т» – 0,0040-0,0071 масс. %.

7. Предложен усовершенствованный химический состав стали UNS S32750, позволяющий получать слитки без наличия газовой пористости. В данном химическом составе сужены пределы по ряду элементов по сравнению со стандартом DIN EN 10088-3-2014, и установлена его температура ликвидус, составляющая 1430 °С. На основании этого скорректированы температуры выпуска и разливки стали – 1550...1590 °С и 1510...1540 °С соответственно, по сравнению с действующей технологией – 1570...1590 °С и 1530...1570 °С соответственно.

8. По результатам исследований скорректировано значение усвоения азота из азотированных ферросплавов 80-85 %, вместо принятого по действующей технологии 60-65 %.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ ИССЛЕДУЕМОГО СОСТАВА

Материалом исследования явилась состав одной из плавков, полученных в ходе промышленной апробации (см. Глава 5), химический состав которой указан в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав стали, представленной к испытаниям, масс. %

C	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	W	V	N
0,018	1,06	0,38	6,35	25,55	0,09	4,05	0,02	0,22	0,30

4.1 Моделирование процессов горячей деформации

Экспериментальные кривые течения, полученные в трехкратных испытаниях по одинаковым режимам деформации, имеют подобную форму, но несколько отличаются по уровню напряжений течения (не более чем на 5 %) из-за неоднородности литой структуры. Усреднённые по трем испытаниям диаграммы одноосного сжатия в координатах «истинное напряжение – истинная деформация» приведены на рисунке 4.1.

Из приведенных диаграмм одноосного сжатия следует, что напряжения течения падают с повышением температуры и с понижением скорости деформации. Форма кривых течения указывает на то, что горячая деформация сопровождается интенсивным динамическим разупрочнением, в результате которого напряжения течения после достижения пиковых (максимальных) значений испытывают падение или остаются на постоянном уровне.

Сводная информация о значениях пиковых напряжений течения в зависимости от температуры и скорости деформации, полученная из рисунка 4.1, приведена в таблице 4.1.

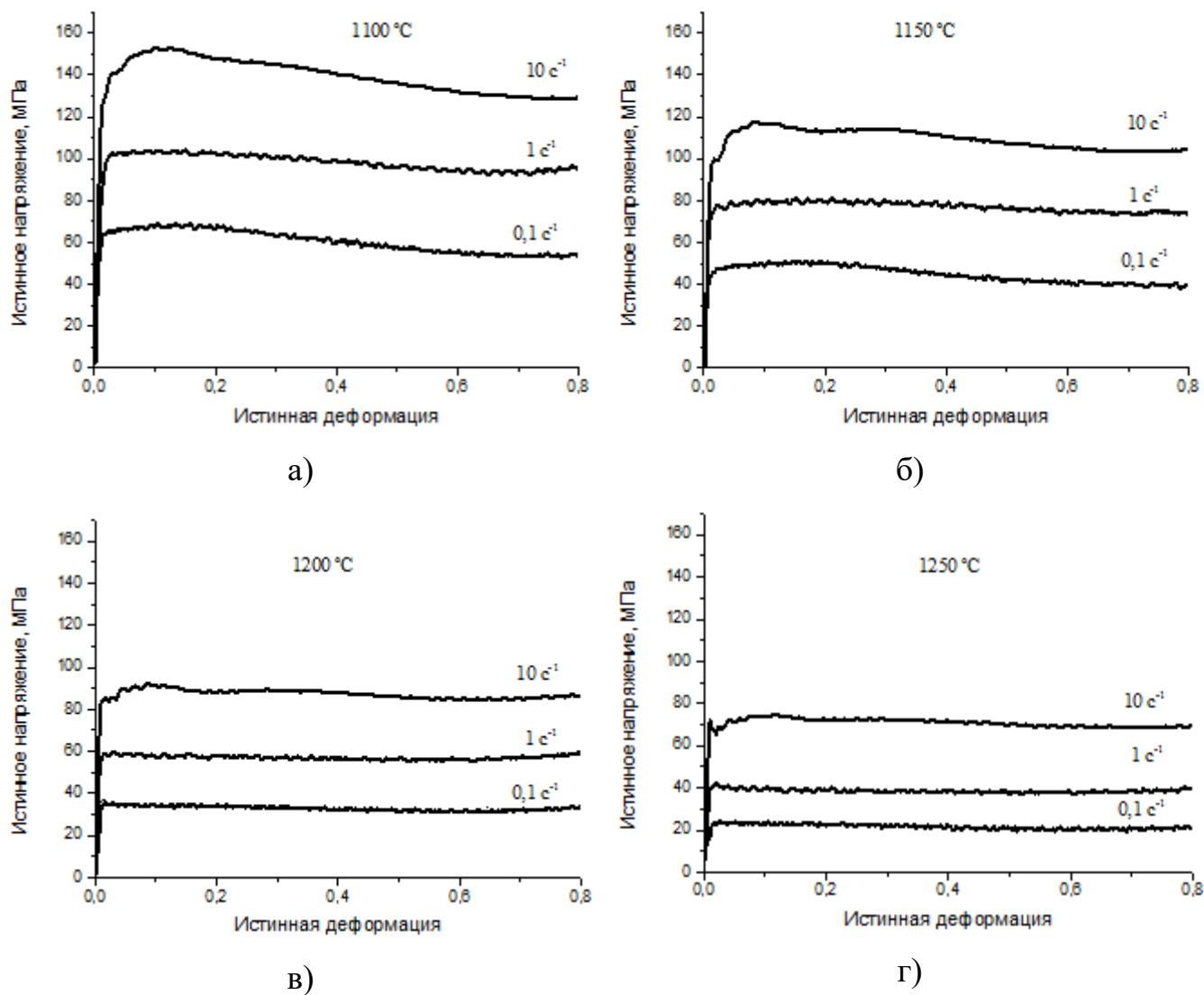


Рисунок 4.1 – Диаграммы деформации стали UNS S32750 при скоростях 0,1 с⁻¹, 1 с⁻¹ и 10 с⁻¹: а – при 1100 °С; б – при 1150 °С; в – при 1200 °С; г – при 1250 °С

Таблица 4.1 – Пиковые напряжения исследуемой стали в разных температурно-скоростных режимах деформации, МПа

Температура деформации	Скорость деформации		
	0,1 с ⁻¹	1 с ⁻¹	10 с ⁻¹
1250 °С	24	42	75
1200 °С	35	59	92
1150 °С	50	81	117
1100 °С	68	104	153

Наблюдаемое падение напряжений течения с ростом температуры и уменьшением скорости деформации согласуется с представлениями о том, что совместное влияние температуры T и скорости деформации ε на деформационное поведение материала описывается параметром Зинера-Холломона:

$$Z = \varepsilon \cdot \exp(Q/RT), \quad (4.1)$$

где Q – эффективная энергия активации горячей деформации; R – газовая постоянная.

Напряжения течения падают с уменьшением параметра Z в силу того, что повышение температуры облегчает термически активируемые процессы динамического возврата и динамической рекристаллизации, а уменьшение скорости деформации предоставляет больше времени для их осуществления.

Для нахождения связи между параметром Зинера-Холломона и пиковыми напряжениями (σ_p) широко используют эмпирическое выражение Селларса-Тегарта [121], являющееся обобщением степенного и экспоненциального законов ползучести в областях низких и высоких напряжений, соответственно:

$$Z = \varepsilon \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A[\text{sh}(\alpha\sigma_p)]^n. \quad (4.2)$$

В выражении (4.2) $\text{sh}(x)$ – гиперболический синус аргумента x ; A , α , n – параметры материала, подлежащие определению из анализа экспериментальных данных. Согласно (4.2) сами пиковые напряжения определяются выражением

$$\sigma_p = \frac{1}{\alpha} \left(\text{arcsch}\left(\frac{Z}{A}\right)^{1/n} \right). \quad (4.3)$$

Используя выражение (4.3) для регрессионного анализа экспериментальных значений пиковых напряжений, находим следующие значения искомых параметров:

$$\begin{aligned} A &= 3,0696 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}; \quad \alpha = 0,0107 \text{ МПа}^{-1}; \\ n &= 4,1198; \quad Q = 501,31 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Результаты расчета пиковых напряжений по выражениям (4.3) и (4.4) в сравнении с их экспериментальными значениями приведены на рисунке 4.2.

Регрессионная кривая (сплошная линия) с высокой точностью (коэффициент корреляции 0,999) описывают массив экспериментальных данных (черные символы); сплошная линия – расчет по (4.3) с параметрами (4.4). Было проведено сравнение полученных данных с результатами работ [111] и [122] для сталей дуплекс типа 2205 и 2507, соответственно.

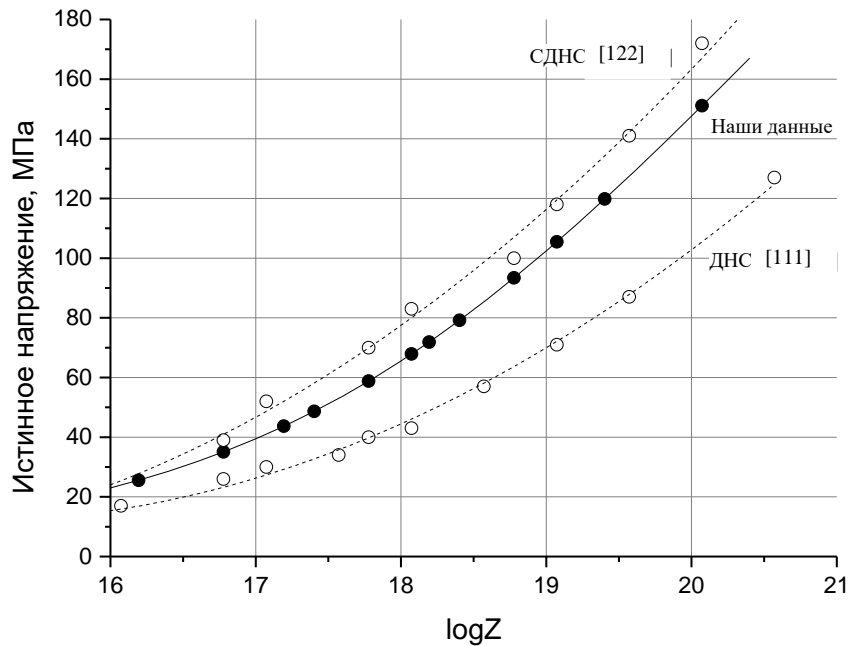
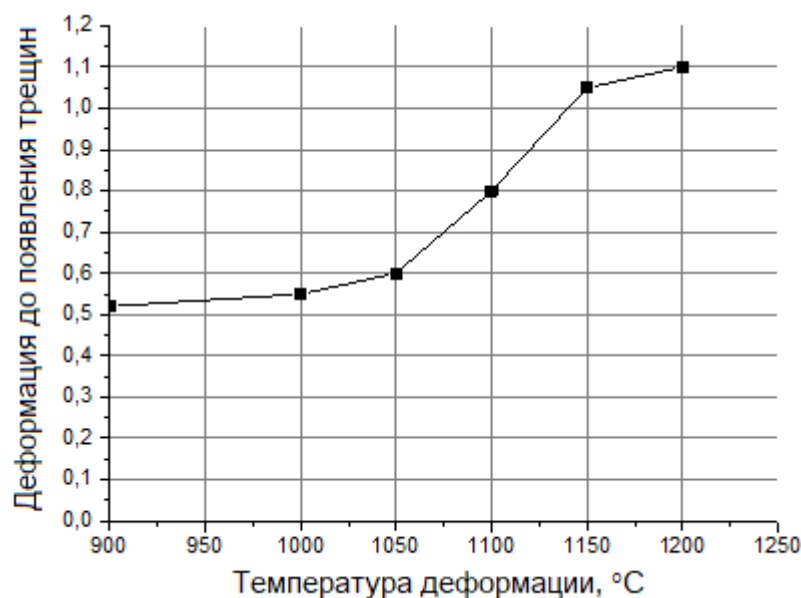


Рисунок 4.2 – Пиковые напряжения течения в зависимости от параметра Зинера–Холломона

Уровень напряжений течения исследуемой стали значительно выше, чем в стандартной ДНС за счет более высокого содержания азота и молибдена, однако несколько ниже, чем в супердуплексной стали близкого химического состава. Вероятно, последнее обстоятельство обусловлено разным исходным структурным состоянием сталей – горячедеформированным в работе [122] и литом в исследуемом составе.

Основным видом продукции, который должен изготавливаться из данного состава стали (согласно требованиям заказчика) – ковкая трубная заготовка. Для этого проводились испытания на сжатие. В испытаниях на сжатие сравнительную оценку горячей пластичности ДНС можно осуществить, фиксируя деформацию,

при которой на поверхности образца появляются первые макротрещины. При температурах деформации ниже 1100 °С многочисленные макротрещины и разрывы на поверхности образцов наблюдались уже после истинной деформации в интервале 0,5–0,6 (рисунок 4.3).



а)



б)

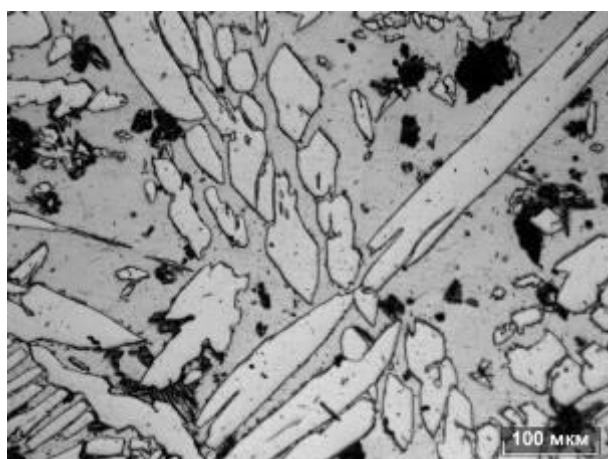
Рисунок 4.3 – Влияние температуры деформации на пластичность стали UNS S32750 разработанного состава: а) деформация, при которой появляются первые поверхностные трещины; б) образцы после деформации 1,1 со скоростью 10 с⁻¹

Очевидно, низкая пластичность стали в указанном низкотемпературном интервале обусловлена сохранением в структуре нерастворённых включений хрупких вторичных фаз. При нагреве до более высоких температур вторичные фазы в значительной степени растворяются, а пластичность существенно возрастает. Так, в процессе деформации при температуре 1100 °С появление поверхностных трещин происходило, начиная с деформации 0,8, а при температурах 1150 °С и выше, при которых аустенит испытывает частичную динамическую рекристаллизацию, поверхностные трещины наблюдались только после истинной деформации в интервале 1,0–1,1 либо вообще отсутствовали (рисунок 4.3, б). Таким образом, наиболее безопасным температурным

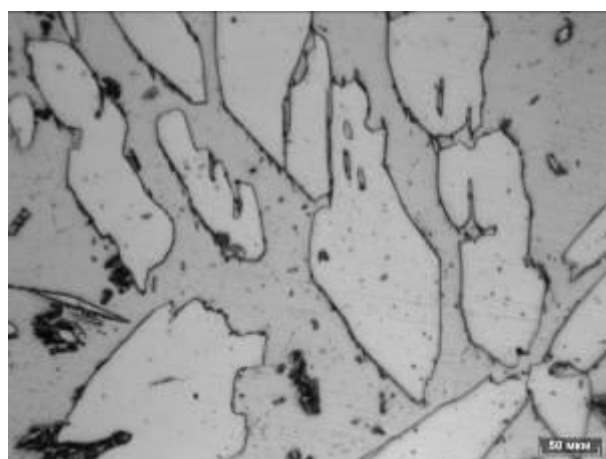
интервалом ковки исследуемой литой стали является диапазон температур 1150–1250 °С. Аналогичный вывод был сделан в работе [123] при изучении горячей деформации литой супердуплексной стали класса 2507.

4.2 Исследования структуры стали после проведения испытаний

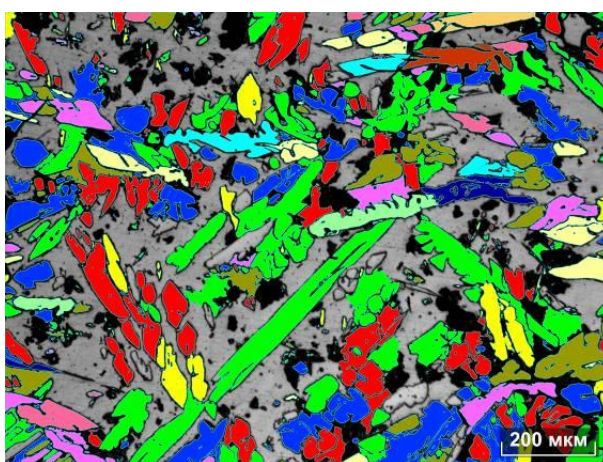
Микроструктура стали UNS S32750 в исходном литом состоянии состоит из матричного δ -феррита и вытянутых кристаллов-островков γ -аустенита (рисунок 4.4, а, б). Доля аустенита составляет ~40 % (рисунок 4.4 в).



а)



б)



в)

Рисунок 4.4 – Микроструктура стали типа UNS S32750 в литом состоянии: а – $\times 200$; б – $\times 500$; в – соотношение феррита и аустенита, $\times 100$

Разница между аустенитом и ферритом по твердости не существенна и составила 369 HV у феррита и 376 HV у аустенита, что соотносится с данными различных исследователей [26].

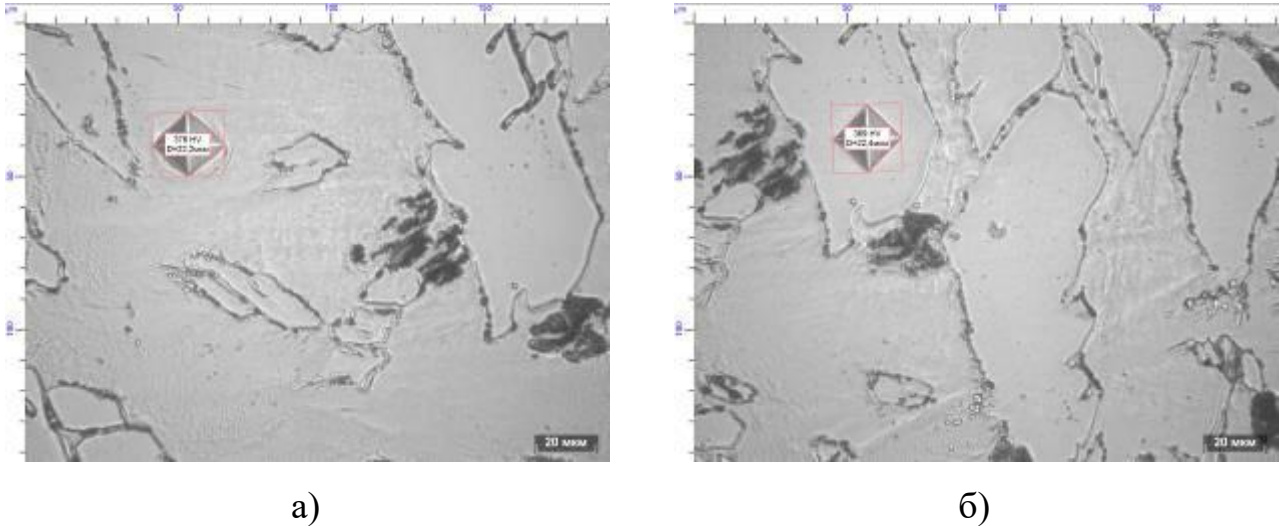
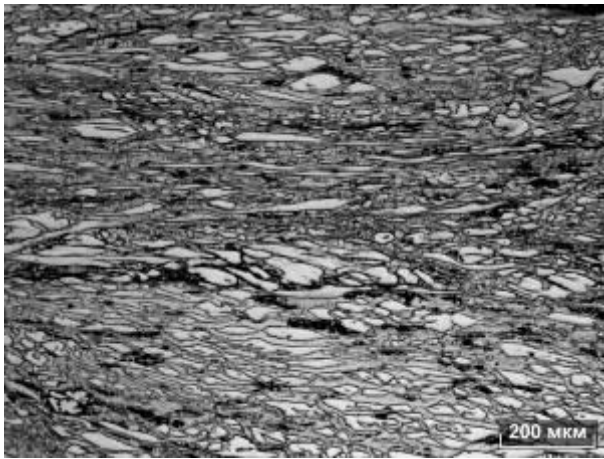


Рисунок 4.5 – Исследование микротвердости фаз в микроструктуре стали UNS S32750

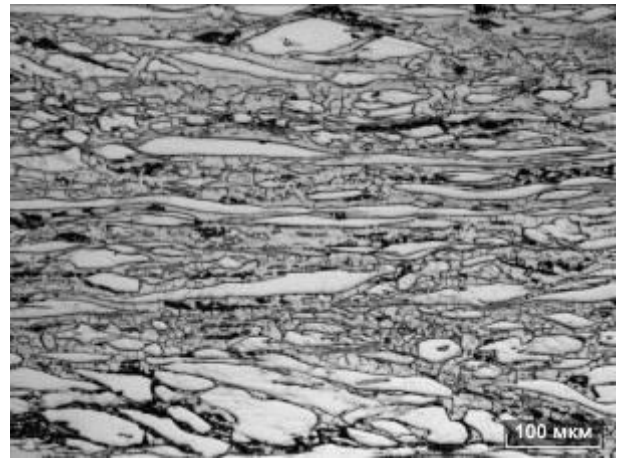
Для исследования были отобраны образцы, представляющие наибольший интерес, а именно:

- деформированные при 1000 °С со скоростью 1 с⁻¹;
- деформированные при 1100 °С со скоростью 10 с⁻¹;
- деформированные при 1200 °С со скоростью 0,1 с⁻¹;
- деформированные при 1250 °С со скоростью 1 с⁻¹.

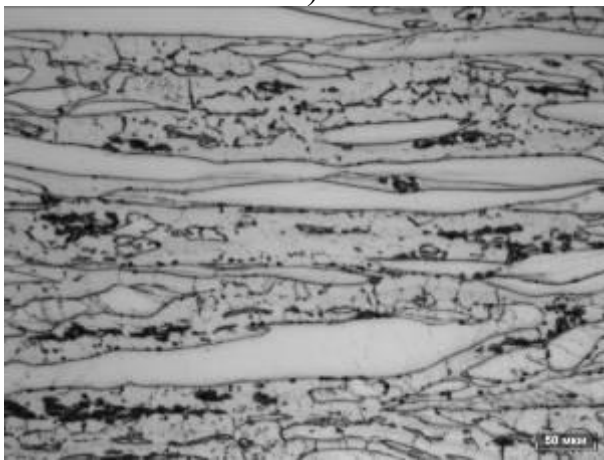
Исследования микроструктур после деформации представлены на рисунках 4.6–4.9.



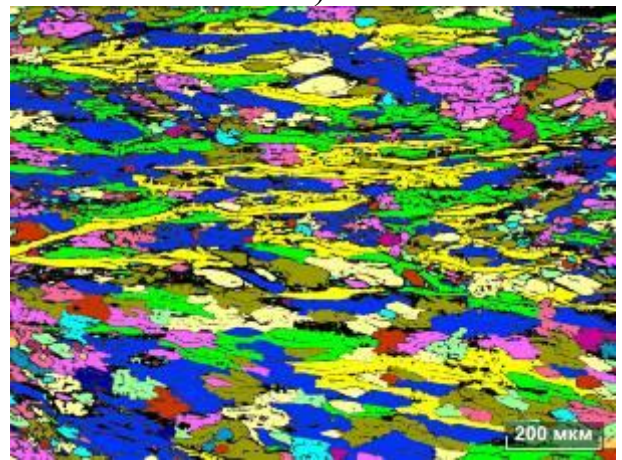
а)



б)

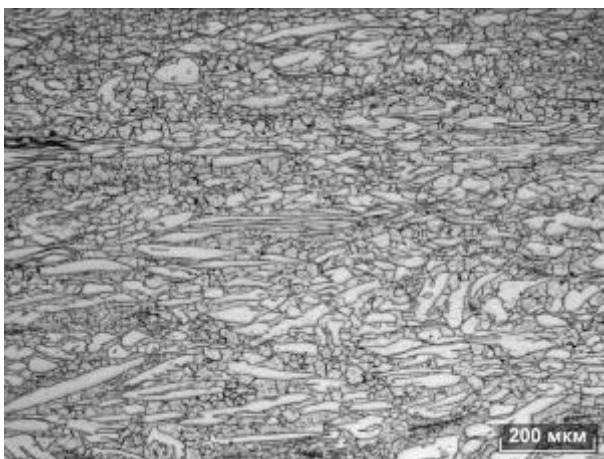


в)

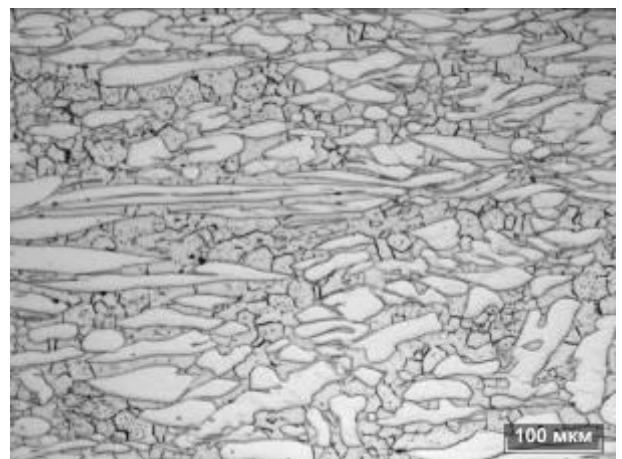


г)

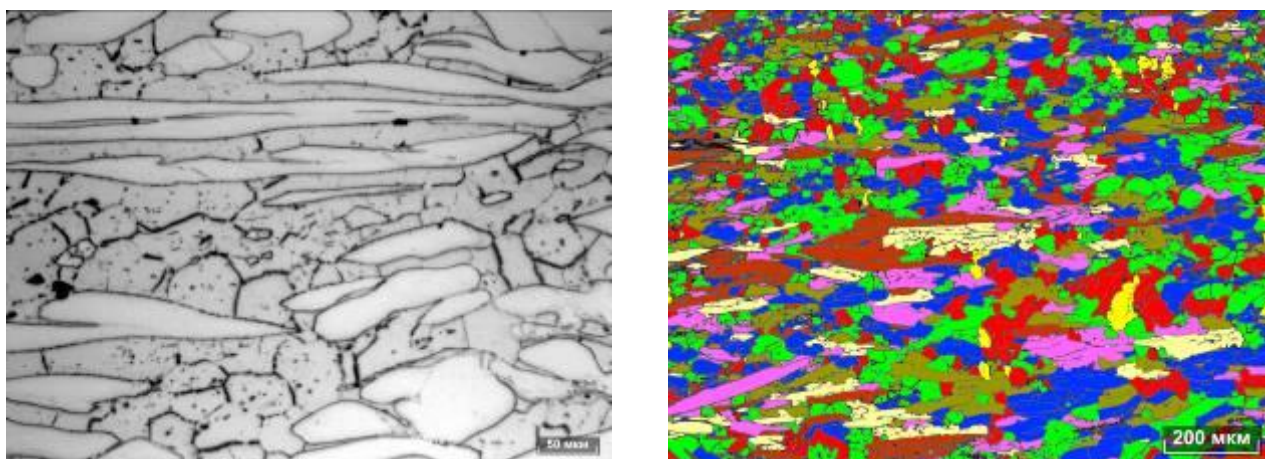
Рисунок 4.6 – Микроструктура стали UNS S32750 после деформации при 1000 °С со скоростью 1 с⁻¹: а – ×100; б – ×200; в – ×500; г – оценка количества зерен феррита, ×100



а)



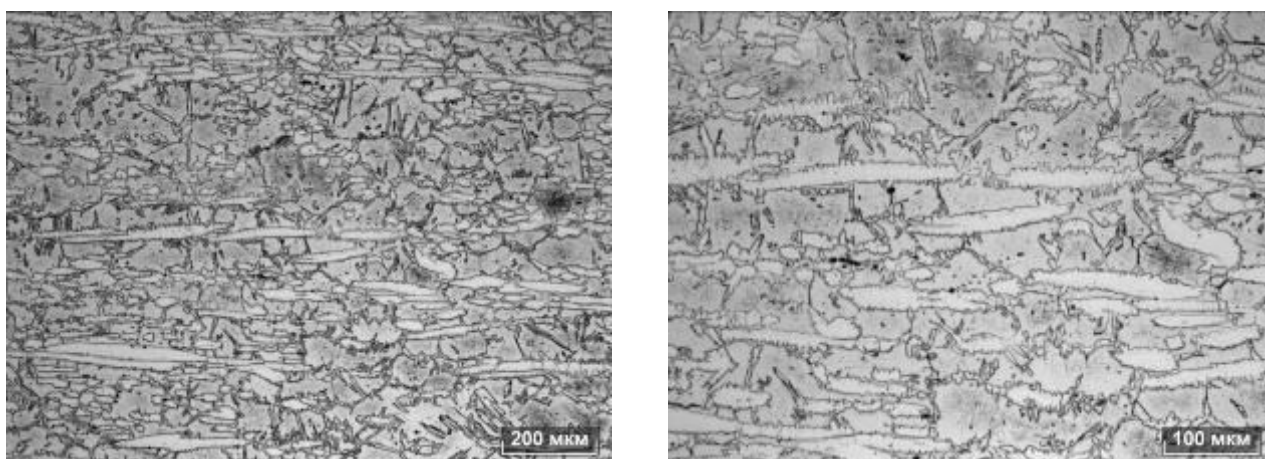
б)



в)

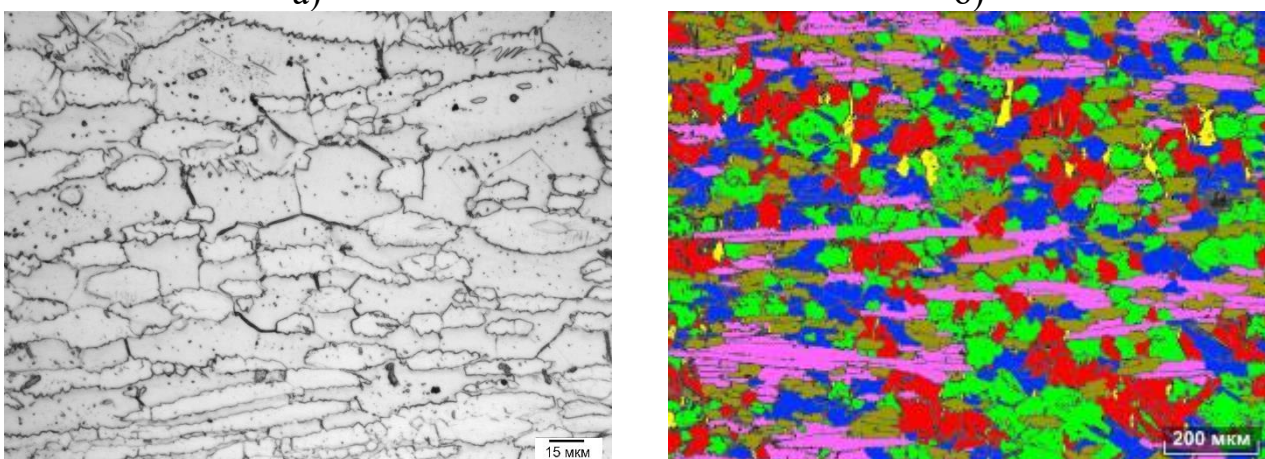
г)

Рисунок 4.7 – Микроструктура стали UNS S32750 после деформации при 1100 °С со скоростью 10 с^{-1} : а – $\times 100$; б – $\times 200$; в – $\times 500$; г – оценка количества зерен феррита, $\times 100$



а)

б)



в)

г)

Рисунок 4.8 – Микроструктура стали UNS S32750 после деформации при 1200 °С со скоростью $0,1 \text{ с}^{-1}$: а – $\times 100$; б – $\times 200$; в – $\times 500$; г – оценка количества зерен феррита, $\times 100$

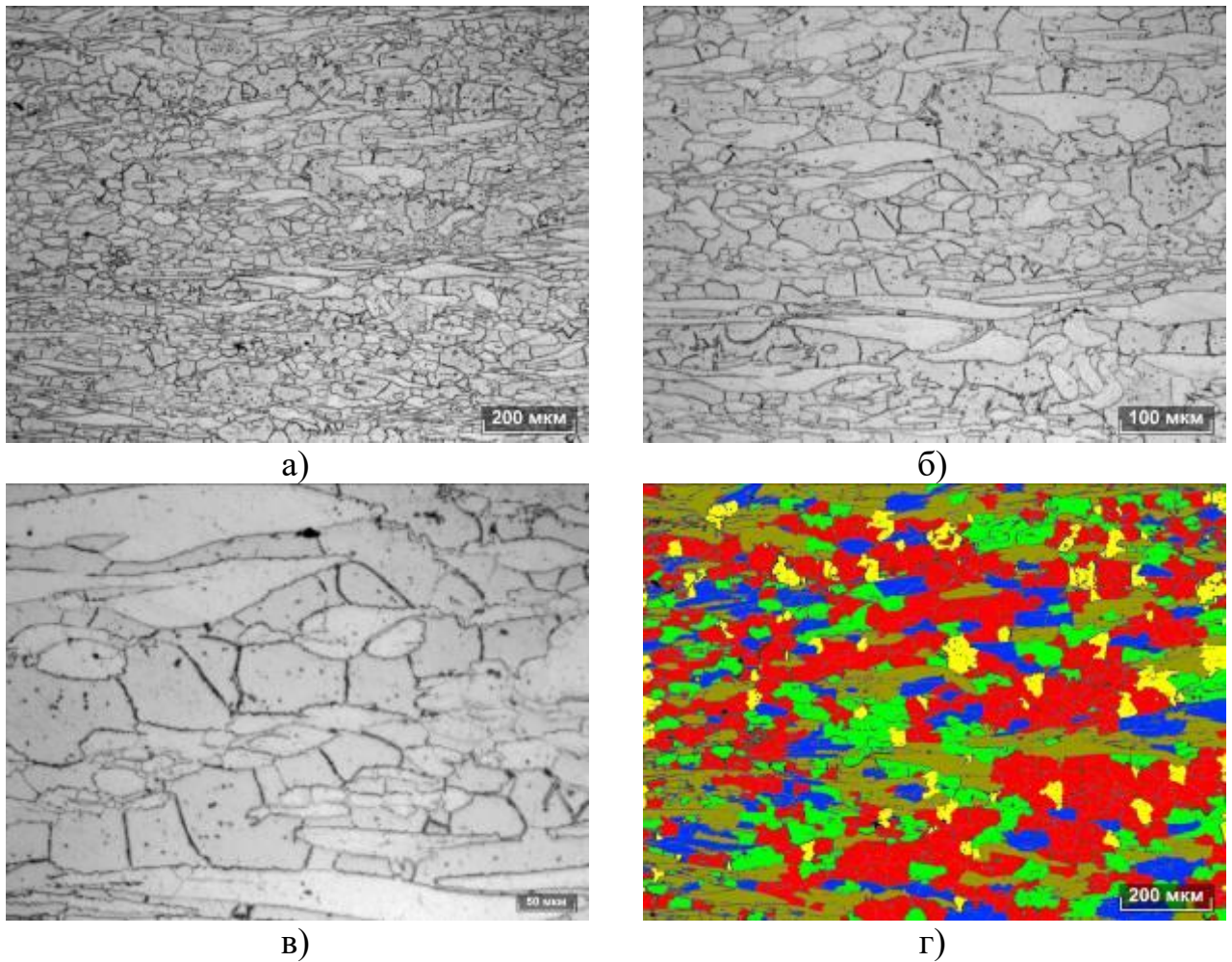


Рисунок 4.9 – Микроструктура стали UNS S32750 после деформации при 1250 °С со скоростью 1 с⁻¹: а – ×100; б – ×200; в – ×500; г – оценка количества зерен феррита, ×100

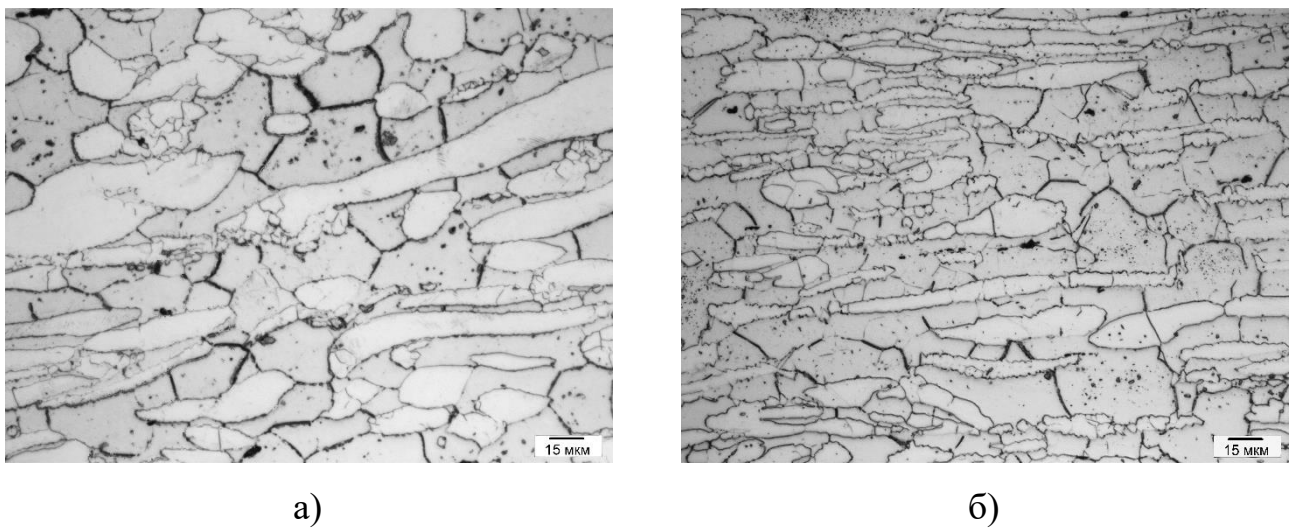


Рисунок 4.10 – Микроструктура стали UNS S32750 после деформации при различных режимах, ×500: а – 1100 °С, 0,1 с⁻¹; б – 1200 °С, 10 с⁻¹

Представленные изображения свидетельствуют, что горячая деформация сжатием сопровождается «сплющиванием» зерен аустенита и динамической рекристаллизацией ферритной матрицы.

Во всех исследованных режимах деформации ферритная матрица приобретает динамически рекристаллизованную структуру, о чем свидетельствует равноосная форма зерен феррита. С другой стороны, большинство участков аустенита вытягиваются вдоль нормали к приложенной сжимающей нагрузке. Степень вытянутости аустенитных участков и, соответственно, величина деформации, воспринимаемая аустенитом, возрастает с понижением температуры и ростом скорости деформации. В микроструктуре образцов, деформированных при температуре 1000 и 1100 °С со скоростью 10 с^{-1} , каких-либо признаков динамической рекристаллизации аустенита не обнаружено, соответственно, механизмом разупрочнения аустенита является динамический возврат (рисунки 4.6, 4.10, а). Повышение температуры деформации активизирует начальные этапы динамической рекристаллизации аустенита. Границы аустенитных участков приобретают характерную зубчатость, формируются отдельные равноосные зерна аустенита (рисунок 4.10, б). При дальнейшем понижении скорости деформации до $0,1\text{--}1 \text{ с}^{-1}$ частичная динамическая рекристаллизация аустенита протекает более полно и наблюдается во всем диапазоне исследованных температур деформации (рисунки 4.8, 4.9). Таким образом, резкой активизации динамической рекристаллизации с ростом скорости деформации, о которой сообщалось в работе [123], не обнаружено.

Выводы к главе 4

1) Микроструктура стали UNS S32750 исследуемого состава в исходном литом состоянии состоит из матричного δ -феррита и вытянутых кристаллоостровков γ -аустенита. Ее горячая деформация сжатием сопровождается «сплющиванием» зерен аустенита и динамической рекристаллизацией ферритной матрицы. При деформации ферритная матрица приобретает динамически

рекристаллизованную структуру. Степень вытянутости аустенитных участков и, соответственно, величина деформации, воспринимаемая аустенитом, возрастает с понижением температуры и ростом скорости деформации, повышение температуры деформации активизирует начальные этапы динамической рекристаллизации аустенита.

2) Установлено, что при деформации стали UNS 32750 усовершенствованного состава при температурах ниже 1100 °С многочисленные макротрещины и разрывы на поверхности образцов наблюдаются уже после истинной деформации в интервале 0,5–0,6. Низкая пластичность стали в указанном низкотемпературном интервале обусловлена сохранением в структуре нерастворённых включений хрупких вторичных фаз.

3) В процессе деформации при температуре 1100 °С появление поверхностных трещин происходит, начиная с деформации 0,8, а при температурах 1150 °С и выше, при которых аустенит испытывает частичную динамическую рекристаллизацию, поверхностные трещины наблюдаются только после истинной деформации в интервале 1,0–1,1 либо вообще отсутствуют.

3) При скорости деформации 0,1–1 с⁻¹ частичная динамическая рекристаллизация аустенита протекает более полно и наблюдается во всем диапазоне исследованных температур деформации.

4) При скорости деформации 10 с⁻¹, характерной для процессов горячейковки, наиболее безопасным температурным интервалом деформации исследуемой стали является диапазон температур 1150–1250 °С, в котором аустенит испытывает частичную динамическую рекристаллизацию, уменьшающую риски образования трещин. Установлено, что наиболее безопасным температурным интерваломковки исследуемой литой стали является диапазон температур 1150–1250 °С.

5) Получено выражение для пикового напряжения течения в виде гиперболической функции параметра Зинера-Холломона с энергией активации 501,3 кДж/моль, которое с высокой точностью описывает массив

экспериментальных данных и может использоваться для оценки требуемых энергосиловых параметров ковочного и прокатного оборудования.

ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ

Для проверки полученных результатов и оценки их адекватности производилась промышленная апробация разработанных положений в условиях ООО «Златоустовский металлургический завод». Было принято решение о выплавке 2-х составов разработанного химического состава дуплексной стали UNS S32750 с целью апробации различных схем передела полученных слитков. По получению конечного профилеразмера заготовки производилось исследование микроструктуры и показателей механических свойств.

5.1 Выплавка и горячая деформация разработанного состава стали

Выплавка разработанных составов сталей производилась в ЭСПЦ-3 ООО «ЗМЗ» в индукционной печи ОИП №40.

Для получения заданного химического состава предварительно был произведен расчет шихты, а также определен химический состав всех используемых материалов, которые будут использоваться в ходе работ. Шихтовки опытно-промышленных плавов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчет шихты экспериментальных выплавов стали типа UNS S32750, в кг

Наименование материала	UNS S32750-1	UNS S32750-2
МЖ195	880	-
Отходы UNS S32750-1	-	415
Отходы Б-62	-	540
Марганец метал. Мн995	13	10
Никель Н-4	88	57
Хром метал. Х99	330	220
Молибден метал.	56	38
Ф-ванадий FeV50	5	-

Ф-ванадий FeV80	-	2
Ф-хром азот. ФХН-10	23	22
Ф-силиций ФС75	2	-
Ф-силиций ФС65	-	5
Итого	1397	1309

Расплавление металла велось на максимальной мощности трансформатора (1000 кВт). По ходу всей плавки производилось наведение нейтрального шлака, состоящего из смеси извести и алюминиевого порошка в количестве 6-8 кг/т и 0,4 кг/т соответственно.

В завалку отдавалось все количество МЖ (UNS S32750-1), МЖ628 и МЖ610 (UNS S32750-2). По расплавлению производилась подача молибдена (метал.) и половины никеля Н-1, после чего шлак раскислялся порошком алюминия. Следующим этапом отдавался хром (метал.) в полном объеме, подача производилась порциями. После расплавления вышеуказанных материалов производилось снятие шлака, и последующая загрузка оставшейся части никеля Н-1.

На данном этапе измерялась температура расплава, которая составила 1600 °С.

Для последующих операций производилось удаление шлака, и раскисление металла лигатурой FeAlZr.

После раскисления металла производилась порционная отдача азотированного феррохрома ФХН-10; степень усвоения азота из данного материала при расчете шихты было принятым 80 %. Взаимодействие ФХН-10 с металлическим расплавом сопровождалось обильным образованием и последующим бурлением шлака, которое стабилизировалось подачей порошка алюминия в количестве 3 кг/т. После подачи всего количества ФХН-10 производилось подтапливание ошлакованных остатков материала в расплав с целью обеспечения более полного усвоения легирующих элементов. По окончанию взаимодействия, которое определялось визуально (прекращение

бурления шлака), на него заводился новый шлак, и производилась выдержка расплава в течение 20 минут. На время выдержки трансформатор печи устанавливался на мощность, обеспечивающей поддержание температуры металла без его нагрева (500 кВт).

По окончании выдержки измерялась температура металла, которая составляла 1580 °С, и производился отбор проб на определение химического состава, на усадку и на пластичность, после чего шлак раскислялся порошком алюминия. Усадка на соответствующих пробах наблюдалась, на пробах, откованных на пластичность не наблюдалось рванин после деформации (рисунок 5.1), а химический состав после экспресс-анализа соответствующих проб представлен в таблице 5.2.



Рисунок 5.1 – Внешний вид проб на пластичность после деформации: а – плавка UNS S32750-1; б – UNS S32750-2

Таблица 5.2 – Химический состав промежуточных проб, масс. %

Плавка	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Cu	N
UNS S32750-1	0,019	0,90	0,19	0,010	0,010	6,05	25,00	0,02	4,20	0,23	0,09	0,18
UNS S32750-2	0,020	0,35	0,14	0,016	0,008	6,35	25,15	0,02	4,43	0,09	0,10	0,155

Для обеспечения требуемого химического состава производилась доводка металла, которая заключалась в подаче дополнительно следующих материалов:

- плавка UNS S32750-1: хром (метал.) – 4 кг, никель Н-4 – 4 кг, марганец (метал.) – 2,4 кг, ФХН-10 – 16 кг, FeSi75 – 3 кг;

- плавка UNS S32750-2: Ф-ванадий FeV80 – 2 кг, марганец (метал.) – 10 кг ФХН-10 – 18 кг, FeSi65 – 5 кг.

После отдачи ферросплавов расплав нагревался. Время доводки металла составило 40 минут.

По окончании доводки измерялась температура металла, которая составляла 1600 °С, и производился отбор проб на усадку и химический анализ. Усадка проб наблюдалась. Перед выпуском производилось раскисление металла кальцием металлическим, никель-магниевогой лигатурой и церием металлическим в количестве 1,4/3,5/0,75 кг соответственно.

Параметры выпуска и разливки опытных плавов представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры выпуска и разливки опытных плавов

Параметр	Плавка	
	UNS S32750-1	UNS S32750-2
Способ разливки	сифонный	
Профиль изложницы	диаметр 450 мм	
Температура выпуска, °С	1580	1590
Температура разливки, °С	1550	1540
Выдержка в ковше, мин.	5	4
Время наполнения тела слитка/прибыльной части, сек	60 / 60	85 / 70
Выдержка слитка в изложнице, мин.	150	120
Охлаждение слитков	на воздухе	
Масса слитка, кг	1040	1040

Для защиты металла от вторичного окисления в изложнице использовалась подача газообразного аргона, для обогрева прибыли слитка – смесь Ferrux 1188.

Химический состав слитков представлен в таблице 5.4, а внешний вид – на рисунке 5.2. По полученным результатам было установлено, что усвоение азота из азотсодержащих ферросплавов составило 82 % при выплавке слитка UNS S32750-1 и 86 % при выплавке слитка UNS S32750-2.

Таблица 5.4 – Химический состав слитков опытных слитков, масс. %

Плавка	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Cu	N
UNS S32750-1	0,018	1,06	0,38	0,006	0,006	6,35	25,55	0,02	4,05	0,22	0,09	0,30
UNS S32750-2	0,021	1,03	0,38	0,017	0,008	6,40	25,35	0,02	4,25	0,21	0,09	0,28



а)



б)

Рисунок 5.2 – Внешний вид полученных слитков: а – UNS S32750-1; б – UNS S32750-2

По получению слитков были произведены расчеты предельной растворимости азота в них согласно проведенным уточнениям (п.п. 3.2). Так значение $[N]_{\text{пред}}$ для слитка плавки UNS S32750-1 составило 0,332 масс. %, а для слитка плавки UNS S32750-2 – 0,329 масс. %.

Передел полученных слитков производился в условиях молотового цеха на молотах с различной МПЧ (3 и 7 т) и прокатного цеха на стане 750.

Схема передела слитка UNS S32750-1 включала в себя следующие стадии:

- 1) передел слитка диам. 450 мм → кв. 270 мм; молот 7 т;
- 2) передел заготовки кв. 270 мм → кв. 170 мм; молот 7 т;
- 3) зачистка заготовки кв. 170 мм и получение из нее 3 равных по длине заготовок;
- 4) передел 3-х заготовок кв. 170 мм → 3 заготовки кв. 130 мм; молот 3 т;
- 5) передел заготовки кв. 130 мм → диам. 125 мм; молот 3 т.

При зачистке слитка при подготовке к переделу было дефектов не обнаружено.

Температура в камере выдачи 1200 °С, начала ковки – 1075-1085 °С, конца ковки – 1025-1031 °С.

В свою очередь, схема передела слитка UNS S32750-2 включала в себя следующие стадии:

- 1) передел слитка диам. 450 мм → кв. 400 мм; молот 7 т;
- 2) передел слитка диам. 400 мм → кв. 270 мм; молот 7 т;
- 3) передел заготовки кв. 270 мм → кв. 250 мм; молот 7 т;
- 4) передел заготовки кв. 250 мм → кв. 215 мм; молот 7 т;
- 5) передел заготовки кв. 215 мм → кв. 180 мм; молот 7 т;
- 6) зачистка заготовки кв. 180 мм;
- 7) прокатка заготовки кв. 180 мм → диам. 125 мм; прокатный стан 750.

Перед ковкой температура в камере выдачи составляла 1200 °С, начала ковки – 1055-1058 °С, конца ковки – 1018-1025 °С.

Перед прокаткой температура в томильной зоне печи составляла 1220 °С, во 2-ой сварочной – 1210 °С, 1-я сварочная была отключена, нижней сварочной –

1210 °С. Температура заготовки перед задачей в первый калибр составляла 1090 °С . Температура окончания прокатки – 995 °С.

5.2 Исследование структуры и показателей физико-механических свойств

Из полученных заготовок изготавливались образцы и передавались в центральную заводскую лабораторию для проведения исследования структуры, показателей механических и эксплуатационных свойств.

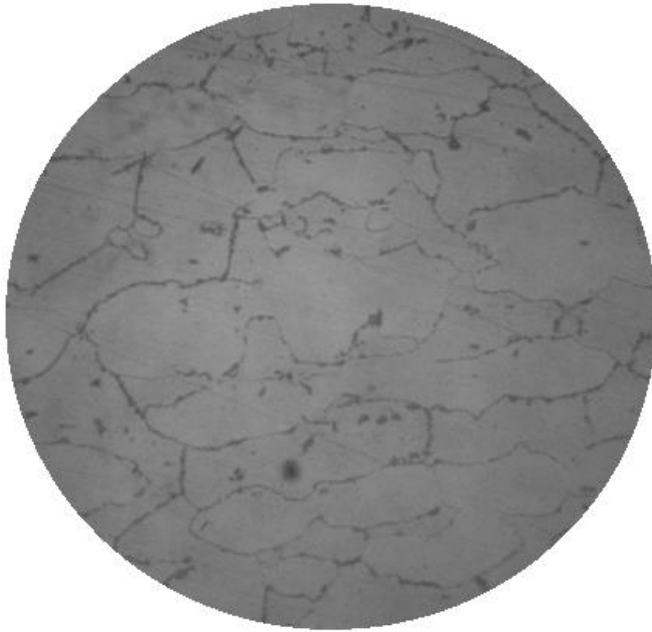
Результаты исследования макроструктуры представлены в таблице 5.5.

Полученные заготовки подвергались термической обработке по режиму нагрев и выдержка при 1100 °С, охлаждение в воде. Результаты исследования микроструктуры до и после проведения термической обработки представлено на рисунках 5.3 и 5.4.

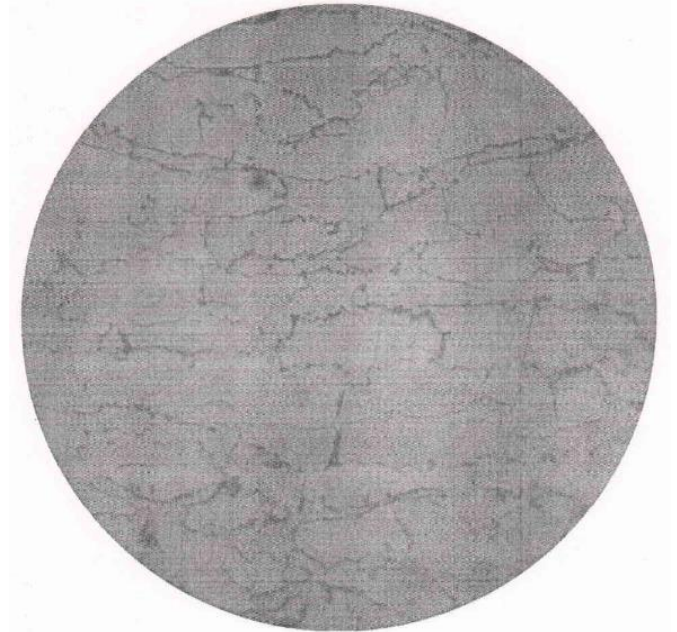
Таблица 5.5 – Результаты макрооценки заготовки из стали типа UNS S32750, балл

№ заготовки	Центральная пористость	Точечная неоднородность	Ликвационный квадрат	Подусадочная ликвация
UNS S32750-1	1,0	1,0	0	0
UNS S32750-2	0,5	0,5	0	0
Требования ТУ 14-136- 393-2022	н.б. 1,0	н.б. 1,0	н.б. 1,0	н.б. 1,0

Результаты исследования механических свойств и стойкости к питтинговой коррозии свойств после проведения термической обработки (1100 °С, охлаждение в воде) представлены в таблицах 5.6 и 5.7.

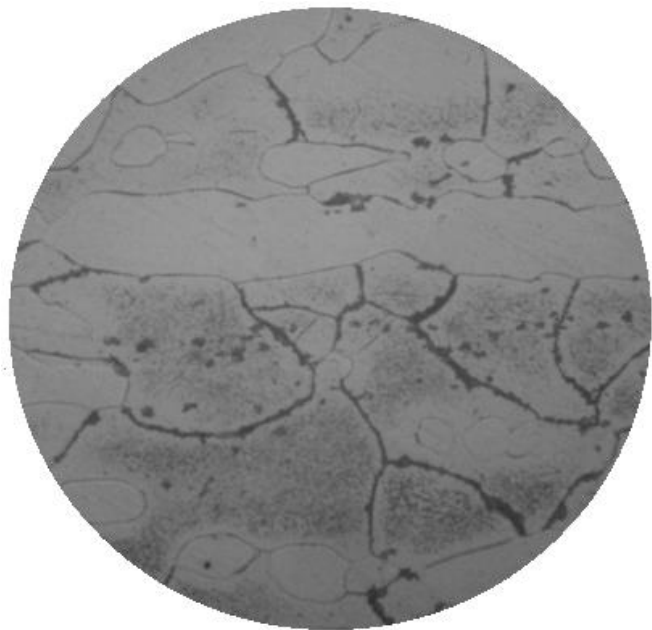


а)

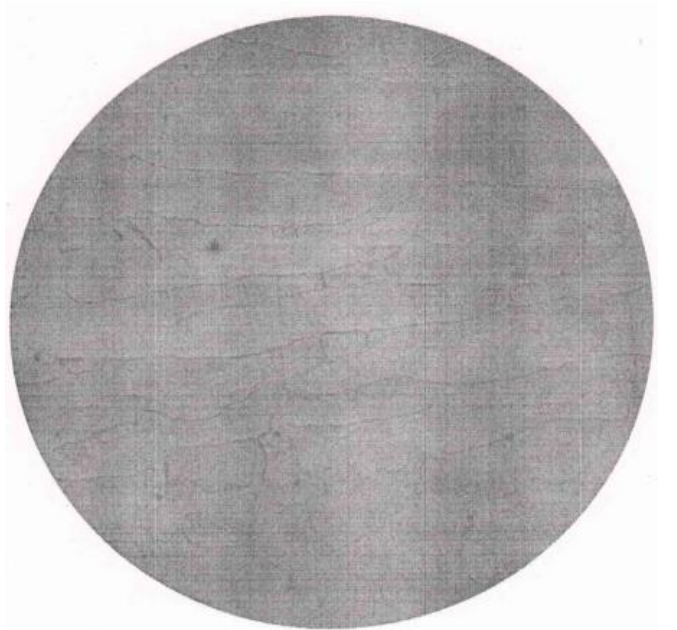


б)

Рисунок 5.3 – Микроструктура заготовок диаметром 125 мм после деформации, $\times 320$: а – UNS S32750-1; б – UNS S32750-2



а)



б)

Рисунок 5.4 – Микроструктура заготовок диаметром 125 мм после термической обработки, $\times 320$: а – UNS S32750-1; б – UNS S32750-2

Таблица 5.6 – Результаты испытаний механических свойств

№ образца / тип		σ_B , Н/мм ²	σ_T , Н/мм ²	δ_5 , %	ψ , %	Твердость, НВ	Работа удара KV ₋₄₆ , Дж
заготовка диам. 125 мм из слитка UNS S32750-1							
1	прод.	813	667	27,6	71,0	234	41
2		805	639	31,6	66,7	241	40
3	попер.	838	646	28,0	42,7	234	16
4		825	636	25,6	30,0	234	18
заготовка диам. 125 мм из слитка UNS S32750-2							
1	прод.	885	688	31,6	68,1	248	68
2		890	699	29,2	65,0	255	99
3	попер.	848	662	21,2	55,7	235	43
4		850	659	25,2	53,2	262	48
Требования ТУ 14-136-393-2022		не менее 800	не менее 550	не менее 20	н.д.	не более 310	не менее 35 (единичное) / 45 (среднее)

Таблица 5.7 – Результаты испытаний на стойкость к питтинговой коррозии согласно ASTM G48, методика А

Требования	Маркировка слитка	
	UNS S32750-1	UNS S32750-2
Отсутствие питтингов при увеличении $\times 20$	Питтинги отсутствуют	Питтинги отсутствуют
Потеря массы – не более 4,0 г/м ²	Потеря массы – 3,9 г/м ²	Потеря массы – 3,44 г/м ²

Установлено, что при выплавке предложенного состава стали UNS S32750 методом открытой индукционной выплавки по разработанной технологии позволяет получить бездефектные слитки. Применение схемы деформации, включающей в себя операции прокатки, обеспечивает достижение показателей

физико-механических свойств конечной металлопродукции, отвечающих требованиям, предъявляемым к ним.

Выводы к главе 5

1. В условиях ООО «ЗМЗ» с использованием разработанной технологии открытой индукционной выплавки изготовлена партия трубных заготовок.

2. В ходе выплавки получено 2 слитка стали UNS S32750 усовершенствованного химического состава.

3. Установлена степень усвоения азота при выплавке составов сталей, составляющая 82 и 86 % для слитков UNS S32750-1 и UNS S32750-2.

4. Макроструктура полученных слитков соответствует требованиям технических условий предприятия на металлопродукцию по центральной пористости, точечной неоднородности, ликвационному квадрату и подусадочной ликвации.

5. Передел слитка стали марки UNS S32750 по схеме ковки до финального размера не обеспечивает получение предъявляемых к металлопродукции показателей механических свойств: показатель ударной вязкости при пониженной температуре в поперечном направлении составляет 16-18 KV₋₄₆ при требованиях не менее 35 KV₋₄₆ (единичное значение)/45 KV₋₄₆ (среднее значение).

6. Применение схемы передела слитка стали UNS S32750, включающей в себя операции ковки и последующей прокатки, обеспечивает достижение предъявляемых к металлопродукции показателей физико-механических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам термодинамического моделирования установлен химический состав дуплексной стали UNS S32750, позволяющий расширить температурный интервал образования феррита, а образование нитридных соединений металлов обеспечивается при переходе сплава в твердое состояние из жидкого.

2. Установлена температура ликвидус усовершенствованного состава, составляющая 1430 °С. На основании этого скорректированы температуры выпуска и разливки стали – 1550...1590 °С и 1510...1540 °С соответственно, по сравнению с действующей технологией – 1570...1590 °С и 1530...1570 °С соответственно.

3. Установлено значение температуры, описывающее условие предельной концентрации азота в дуплексных сталях – 1480 °С. Только при выполнении условия, что рассчитанный показатель предельной концентрации азота при данной температуре выше его фактической концентрации в стали, обеспечивается получение бездефектного слитка (отсутствие газовой пористости).

4. Установлено, что применение схемы окончательного раскисления «SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1 масс. % Са и никель-магниева лигатура из расчета 2,5 кг/т» позволяет снизить содержание кислорода в стали исследуемого состава до значений 0,0019-0,0023 масс. % по сравнению со схемой «алюминий из расчета 1 кг/т, SiCa/кальций металлический из расчета на 0,1 масс. % Са и никель-магниева лигатура из расчета 1,5 кг/т» – 0,0040-0,0071 масс. %.

5. Предложен усовершенствованный химический состав стали UNS S32750, позволяющий получать слитки без наличия газовой пористости. В данном химическом составе сужены пределы по ряду элементов по сравнению со стандартом DIN EN 10088-3-2014.

6. По результатам экспериментальных исследований скорректировано значение усвоения азота из азотированных ферросплавов 80-85 %, вместо принятого по действующей технологии 60-65 %.

7. Получено выражение для пикового напряжения течения в виде гиперболической функции параметра Зинера-Холломона с энергией активации 501,3 кДж/моль, которое может использоваться для оценки требуемых энергосиловых параметров ковочного и прокатного оборудования.

8. Установлен наиболее безопасный температурный интервалковки стали UNS S32750 разработанного состава – 1150–1250 °С.

9. Промышленной апробацией в условиях ООО «Златоустовский металлургический завод» получен усовершенствованный химический состав дуплексной марки стали, легированной азотом, в индукционной печи, и с использованием результатов расчетов параметров передела по схеме «ковка + прокатка», достигнуто получение конечной металлопродукции (трубная заготовка) с требуемыми показателями физико-механических свойств.

Развитием темы диссертационного исследования может являться применение полученных положений для выплавки усовершенствованного состава стали по схеме «ДСП → агрегат VOD → АКР» с целью увеличения объема выплавляемой стали, уменьшения технико-экономических затрат и снижения содержания кислорода и углерода в стали.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsunaga H. et al. Effect of nitrogen on corrosion of duplex stainless steel weld metal / H. Matsunaga, Y.S. Sato; H. Kokawa et al. // Science and Technology of Welding and Joining. – 1998. – Vol. 3. – P. 225–232.
2. Fargas, G.; Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel / G. Fargas, M. Anglada, A. Mateo // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – Vol. 209. – P. 1770–1982.
3. Son, J. Effect of N addition on tensile and corrosion behaviors of CD4MCU cast duplex stainless steels / J. Son, S. Kim, J. Lee et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – Vol. 34. – P. 1617–1625.
4. Житенев, А.И. Литая структура и свойства дуплексных нержавеющей сталей / А.И. Житенев, А.С. Федоров, П.В. Ковалев и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – No. 5. – С. 323–332.
5. Гальцов, И.А. Применение дуплексной стали 1.4462 (Duplex) в современном судостроении / И.А. Гальцов, П.В. Корельская // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. – 2022. – No 2(39). – С. 76–82.
6. Казаков, А.А. Прогнозирование перспективных составов дуплексных коррозионностойких сталей / А.А. Казаков, А.И. Житенев, А.С. Федоров и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – No. 3–4. – С. 254–260.
7. Kazakov, A.A. Development of duplex stainless steels compositions / A.A. Kazakov, A.I. Zhitenev, A.S. Fedorov et al. // CIS Iron and Steel Review. – 2019. – Vol. 18. – No. 2. – P. 20–26.
8. Lee, K.M. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite / K.M. Lee, H.S. Cho, D.C. Choi // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 285. – No. 1–2. – P. 156–161.
9. Куницкая, И.Н. Особенности структуры, свойств и технологической пластичности металлопродукции из коррозионно-стойкой дуплексной стали

- 03X22H5AM3 / И.Н. Куницкая, Я.И. Спектор, А.С. Сальников и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2020. – № 6(780). – С. 3–14.
10. Vinoth Jebaraj, A. Influence of microstructural changes on impact toughness of weldment and base metal of duplex stainless steel AISI 2205 for low temperature applications / A. Vinoth Jebaraj, L. Ajaykumar // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 64. – P. 456–466.
11. Kazakov, A.A. Basic Physicochemical Concepts for Controlling the δ -Ferrite Content When Welding with Austenite-Ferrite Materials / A.A. Kazakova, O.V. Fomina, A.I. Zhitinev et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – Vol. 10. – No. 6 – P. 1325–1332.
12. Kim, S.-K. Low-temperature mechanical behavior of super duplex stainless steel with sigma precipitation / S.-K. Kim, K.-Y. Kang, M.-S. Kim et al. // *Metals*. – 2015. – Vol. 5(3). – P. 1732–1745.
13. Tehovnik, F. Microstructure evolution in SAF 2507 super duplex stainless steel / F. Tehovnik, B. Arzensek, B. Arh et al. // *Materials and technology*. – 2011. – Vol. 45. – No. 4. – P. 339–345.
14. Tan, H. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750 / H. Tan, Y. Jiang, B. Deng et al. // *Materials Characterization*, 2009, vol. 61, pp. 1049–1054.
15. Jeon, S.-H. Effect of Cu on the precipitation of deleterious phases and the mechanical properties of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels / S.-H. Jeon, J. Park, H.-J. Kim et al. // *Materials transactions*. – 2014. – Vol. 55. – No. 6. – P. 971–977.
16. Jeon, S.-H. Effects of solution- annealing temperature on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion resistance in hyper duplex stainless steel / S.-H. Jeon, S.-T. Kim, S.-Y. Kim et al. // *Materials Transactions*. – 2013. – Vol. 54. – No. 8. – P. 1473–1479.
16. Zhang, B. Effect of nitrogen on precipitation behavior of hyper duplex stainless steel S32707 / B. Zhang, H. Li, S. Zhang et al. // *Materials Characterization*. – 2021. – Vol. 175. – #111096.

17. Волкова, А.В. Рынок нержавеющей проката-2021 / А.В. Волкова. – [Электронный ресурс]: ВШЭ, 2022. (<https://dcenter.hse.ru/otrasli>)
18. Peckner, D. Handbook of Stainless Steels / D. Peckner, I.M. Bernstein. – N.Y.: McGraw-Hill, 1977. – 800 p.
19. Colombier, L. Aciers inoxydables, aciers réfractaires / L. Colombier, J. Hochmann. – Paris: Dunod, 1955. – 619 p.
20. Bernhardsson, S. Properties of Two Highly Corrosion Resistant Duplex Stainless Steels / S. Bernhardsson, R. Mellstrom, J. Oredsson // NACE Corrosion/81 (Toronto, Canada, 6-10 April, 1981). – Paper number 124.
21. Шлямнев, А.П. Коррозионно-стойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справочник / А.П. Шлямнев, Т.В. Свистунова, Н.А. Сорокина и др. – М.: Проммет-СПЛАВ, 2008. – 332 с.
22. Левина, А.В. Формирование структуры, фазового состава и свойств при термическом и деформационном воздействии аустенитно-ферритной стали 03X14H10K5M2Ю2Т для упругих элементов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / А.В. Левина; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2015. – 145 с.
23. Schaeffler, A.L. Constitution diagram for stainless steel weld metal / A.L. Schaeffler // Metal Progress. – 1949. – Vol. 56. – No. 5. – P. 680–686.
24. Borvik, T. Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation / T. Borvik, H. Lange, L.A. Marken et al. // Materials Science and Engineering A. – 2010. – No. 527. – P. 6945–6955.
25. Davison, R.M. A guide to using duplex stainless steels / R.M. Davison, J.D. Redmond // Materials & Design. – 1991. – Vol. 12. – P. 187–192.
26. Чижевский, Н.П. Железо и азот / Н.П. Чижевский. – Томск: Типо-литография Сибирского Товарищества Печатного Дела, 1914. – 96 с.
27. Самарин, А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали / А.М. Самарин // Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук. – 1944. – №1-2. – С. 32–36.

28. Просвирин, В.И. Влияние азота на свойства стали с высоким содержанием хрома / В.И. Просвирин, Н.П. Агапова // Азот в стали: Сб. трудов ЦНИИТМАШ. Вып. 2. – М.: Машгиз, 1950. – С. 154–158.
29. Рашев, Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением / Ц.В. Рашев. – София: Издательство Болгарской академии наук, 1995. – 218 с.
30. Банных, О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадий содержащие стали / О.А. Банных, В.М. Блинов. – М.: Наука, 1980. – 192 с.
31. Бигеев, А.М. Металлургия стали / А.М. Бигеев, В.А. Бигеев. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.
32. Свяжин, А.Г. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62. – №3. – С. 173–187.
33. Gavriljuk, V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels / V.G. Gavriljuk // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China, 2006. – P. 3–12.
34. Gavriljuk, V.G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness / V.G. Gavriljuk // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India: VRK Printing House, 2013. – P. 23–30.
35. Gavriljuk, V.G. High Nitrogen Steels / V.G. Gavriljuk, H. Berns. – Berlin: Springer Verlag, 1999. – 378 p.
36. Osozawa, K. Effect of alloying elements, especially nitrogen, on the initiation of pitting in stainless steels / K. Osozawa, N. Okato // Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys, USA-Japan Seminar. National Association of Corrosion Engineers, Tokyo, Japan, 1976. – P. 135–139.
37. Hertzman, S. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels / S. Hertzman, J. Charles // Revue de Métallurgie. – 2011. – Vol. 108. – P. 413–425.
38. Аверин, В.В. Азот в металлах / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.

39. Lardon, J.M. Duplex austenitic-ferritic stainless steels, mechanical properties and corrosion resistance / J.M. Lardon, J. Charles, F. Dupouiron et al. // International Symposium HNS 88 (Lille, May 1988). – P. 56–63.
40. Davison, R.M. A guide to using duplex stainless steels / R.M. Davison, J.D. Redmond // Materials & Design. – 1991. – Vol. 12. – P. 187–192.
41. Bendall, K.C. Duplex stainless steel in the pulp and paper industry / K.C. Bendall // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 1997. – Vol. 44. – No. 3. – P. 170–174.
42. Superduplex stainless steel having high corrosion resistance and high yield strength in the solution annealed condition / L. Foroni. – EUROPEAN PATENT APPLICATION EP0566814A1, 27.10.93.
43. Charles, J. Super duplex stainless steels: structure and properties / J. Charles // Proceedings of Duplex Stainless Steels '91. – Les Ulis Cedex (France): Les Editions de Physique, 1991. – P. 3–48.
44. Sánchez, R. Effects of Composition and Thermal History on the Phase Balance and Elements Distribution of Standard and Modified Duplex Stainless / R. Sánchez, I. Moreno, J. Almagro et al. // Conference Proceedings of Fourth Stainless Steel Science and Market Congress. – Paris, 2002.
45. Левина, А.В. Формирование структуры, фазового состава и свойств при термическом и деформационном воздействии аустенитно-ферритной стали 03X14H10K5M2Ю2Т для упругих элементов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / А.В. Левина; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2015. – 145 с.
46. Michalska, J. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel / J. Michalska, M. Sozanska // Materials Characterization. – 2006. – No. 56. – P. 355–362.
47. Сокол, И.Я. Двухфазные стали / И. Я. Сокол. – М.: Metallurgia, 1974. – 216 с.
48. Jolly, P. Structural evolution of an austenitic-ferritic stainless steel by keeping it between 600 and 1150 C / P. Jolly, J. Hochmann // Societe Francaise de Metallurgie,

Journées d'Automne, Paris, France, Oct. 1972. *Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie*, – 1973. – Т. 70. – P. 117–124.

49. Kotecki, D.J. Heat Treatment of Duplex Stainless Steel Weld Metals / D.J. Kotecki // *Welding Research Supplement*. – 1989. – P. 431–441.

50. Josefsson, B. Super duplex stainless steels: structure and properties / B. Josefsson, J.-O. Nilsson, A. Wilson // *Proceedings of Duplex Stainless Steels '91*. – Les Ulis Cedex (France): Les Editions de Physique, 1991. – P. 67.

51. Казаков, А.А. Физико-химические основы сталеплавильных процессов: Методические указания к лабораторным работам / А.А. Казаков, С.В. Рябошук. – СПб: Издательство Политехнического университета, 2013. – 44 с.

52. Nilsson, J.O. Super duplex stainless steel / J.O. Nilsson // *Materials Science and Technology*. – 1992. – No. 8. – P. 685–700.

53. Nilsson, J.O. Relationship Between Pitting Corrosion, Toughness and Microstructure for Isothermally Heat Treated Super Duplex Stainless Steel / J.O. Nilsson, A. Wilson, B. Josefsson et al. // *Proceedings Conference «Stainless steels '92'»* (Sweden, Stockholm, 9-11 June 1992). – Stockholm: The Institute of Materials, 1992. – P. 280–289.

54. Manning, P.E. The effect of test method and surface condition on pitting potential of single and duplex phase 304L stainless steel / P.E. Manning, D.J. Duquette, W.F. Savage // *Corrosion*. – 1979. – Т. 35. – № 4. – P. 151–157.

55. Hronsky, P. Pitting behavior of duplex 308L stainless steel in methanol/water/HCl solutions / P. Hronsky, D.J. Duquette // *Corrosion*. – 1982. – Т. 38. – №.2. – P. 63–69.

56. Devine, T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel / T.M. Devine // *Journal of The Electrochemical Society*. – Vol. 126 (3). – P. 374–385.

57. Devine, T.M. Use of Accelerated Intergranular Corrosion Tests and Pitting Corrosion Tests to Detect Sensitization and Susceptibility to Intergranular Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water of Duplex 308 Stainless Steel / T.M. Devine, B.J. Drummond // *Corrosion*. – 1981. – Vol. 37(2). – P. 104–115.

58. Вороненко, Б.И. Современные коррозионностойкие аустенитноферритные стали (обзор) / Б.И. Вороненко // *МиТОМ*. – 1997. – № 10. – С. 20–29.
59. Апаев, Б.А. Изучение кинетики фазовых превращений в аустенитноферритных сталях / Б.А. Апаев, Б.И.Вороненко // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1974. – № 8. – С. 90–95.
60. Гуляев, А.П. Новые низколегированные нержавеющие стали / А.П. Гуляев, Т.А. Жадан. – М.: Машиностроение, 1972. – 101 с.
61. Southwick, P.D. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel / P.D. Southwick, R W.K. Honeycombe // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1980. – Vol. 7. – P. 253–261.
62. Потак, Я.М. Структурная диаграмма деформируемых нержавеющих сталей / Я.М. Потак, Е.А. Сагалевиц // *МиТОМ*. – 1971. – № 9. – С. 12–16.
63. Auger, F. Atom probe and transmission electron microscopy study of ageing of cast duplex stainless steel / F. Auger, A. Danoix, S. Menand et al. // *Journal of Materials Science and Technology*. – 1990. – Vol. 6(3). – P. 301–313.
64. Escriba, D.M. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel / D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plaut et al. // *Materials Characterization*. – 2009. – No. 60. – P. 1214–1219.
65. Michalska, J. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel / J. Michalska, M. Sozanska // *Materials Characterization*. – 2006. – No. 56. – P. 355–362.
66. Xu, W. Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel / W. Xu, D. San Martín, P. Rivera-Diaz-del-Castillo // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 467. – P. 24–32.
67. Тарасенко, Л.В. Влияние легирующих элементов на процесс образования фазы Лавеса, σ -фазы, R-фазы при старении многокомпонентных сплавов на основе ОЦК-Fe / Л.В. Тарасенко // *Металлы*. – 1996. – № 2. – С. 46–55.
68. Nilsson, J.-O. Aging at 400–600 °C of submerged arc welds of 22Cr–3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure / J.-O. Nilsson, P. Liu // *Materials Science and Technology*. – 1991. – Vol. 7. – Iss. 9. – P. 853–862.

69. Erişir, E. Thermodynamic Modeling and Microstructural Characterization of Precipitation in a Superduplex Steel / E. Erişir, U. Prahl, W. Bleck // Proceedings of 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey. – P. 471–474.
70. Lagneborg, R. Metallography of The 475 °C. Embrittlement In An Iron-30 Percent Chromium Alloy // ASM Trans Quart. – 1967. – T. 60. – No. 1. – P. 67–78.
71. Cortie, M.B. Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium / M.B. Cortie, H. Pollak // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – Vol. 199. – Iss. 2. – P. 153–163.
72. Golovin, I.S. Influence of carbon and nitrogen on solid solution decay and “475 °C embrittlement” of high-chromium ferritic steels / I.S. Golovin, V.I. Sarrack, S.O. Suvorova // Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – P. 2567–2579.
73. Miller, M. APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipesteels / M. Miller, J. Bentley // Materials Science and Technology. – 1990. – Vol. 6. – P. 285–292.
74. Vogt, J.B. Role of the microstructure on fatigue properties of 475 °C aged duplex stainless steels / J.B. Vogt, K. Massol, J. Foct // International Journal of Fatigue. – 2002. – Vol. 24. – P. 627–633.
75. Iacoviello, F. Effect of “475 °C embrittlement” on duplex steels localized corrosion resistance / F. Iacoviello, F. Casari, S. Gialanella // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47. – P. 909–922.
76. Устиновщиков, Ю.Н. Упорядочение, расслоение и фазовые превращения в сплавах Fe-M / Ю.Н. Устиновщиков, Б.Е. Пушкарев // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №6. – С. 611–621.
77. Ustinovshikov, Y. Fe-rich portion of the Fe-Cr phase diagram: Electron microscopy study / Y. Ustinovschikov, B. Pushkarev // Journal of Materials Science. – 2002. – Vol. 37. – Iss. 10. – P. 2031–2042.
78. Hendry, A. Influence of nitrogen on 475 °C embrittlement of high-chromium ferritic steels / A. Hendry, Z.F. Mazur, K.H. Jack // Metal Science. – 1979. – Т. 13. – №. 8. – P. 482–486.

79. Помарин, Ю.М. Исследование высокотемпературных процессов взаимодействия азота с расплавами и разработка способа легирования азотом сталей при дугошлаковом переплаве: автореф. дисс.... докт. техн. наук. – Киев.: ИЭС АН Украины, 1999. – 34 с.
80. Шенк, Г. Физико-химия металлургических процессов. Часть 1: Химикометаллургические реакции и их законы / Г. Шенк // Пер. с нем. под ред. Б.Л. Фрадкина. – Харьков: ДНТВУ, 1935. – 384 с.
81. Федотов, В.П. Растворимость азота в жидком железе и расплавах железа и кремния / В.П. Федотов, А.М. Самарин // Доклады АН СССР. – 1958. – Т. 122. – С. 597.
82. Ono, H. Effects of Ti, Zr, V and Cr on the Rate of Nitrogen Dissolution in Molten Iron / H. Ono, K. Morita, N. Sano // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1995. – Vol. 26B. – No.10. – P. 991–995.
83. Morita, K. Effects of Aluminum, Silicon, and Boron on the Dissolution Rate of Nitrogen into Molten Iron / K. Morita, T. Hirosumi, N. Sano // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2000. – Vol. 31B. – No.10 – P. 899–904.
84. Jo, J.-O. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen, and Oxygen in Liquid Alloy Steels / J.-O. Jo, W.-Y. Kim, D.-S. Kim et al. // Metals and Materials International. – 2008. – Vol. 14. – No.4. – P. 531–537.
85. Измайлов, В.А. К вопросу о растворимости азота в железе при плазменнодуговом переплаве / В.А. Измайлов, В.А. Истомин, А.В. Измайлов // Электromеталлургия. – 2004. – №1. – С. 3–8.
86. Kim, W.-Y. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron / W.-Y. Kim, J.-O. Jo, T.-I. Chung et al. // ISIJ International. – 2007. – Vol. 47. – No.8. – P. 1082–1089.
87. Андреев, Л.А. Диффузия и растворимость азота в никеле и железе / Л.А. Андреев, Ю.А. Минаев, Е.Г. Эдлис // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1986. – №9. – С. 142–143.

88. Юрин, В.В. Температурная зависимость растворимости азота в жидком железе / В.В. Юрин, Г.И. Котельников, А.Я. Стомахин и др. // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1986. – №11. – С. 40–45.
89. Fruehan, R.J. The Rate of Absorption of Nitrogen into Liquid Iron Containing Oxygen and Sulfur / R.J. Fruehan, L.J. Martonik // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1980. – Vol. 11B. – No.12. – P. 615–621.
90. Ono-Nakazato, H. Effect of Surface Concentration of Alloying Elements on Nitrogen Dissolution Rate in Molten Iron Alloys / H. Ono-Nakazato, T. Koyama, T. Usui // ISIJ International. – 2003. – Vol. 43. – No.3. – P. 298–303.
91. Inouye, R. Thermodynamics of O, N, and S in Liquid Fe Equilibrated with CaO-Al₂O₃-MgO Slags / R. Inouye, H. Suito // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1994. – Vol. 25B. – No.4. – P. 234–244.
92. Ishii, F. Effect of Alloying Element on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron / F. Ishii, T. Fuwa // Tetsu-to-Hagane. – 1982. – Vol. 68. – No.10. – P. 1560–1568.
93. Chipman, J. Prediction of solubility of nitrogen in molten steel / J. Chipman, D.A. Corrigan // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1965. – Vol. 233. – P. 1249–1252.
94. Schürmann, E. Äquivalente Wirkung von Zusatzelementen auf Löslichkeit, Aktivität und Aktivitätskoeffizienten des Stickstoff in eisenreichen Schmelzen. 1. Dreistofflegierungen Fe-N-Xi / E. Schürmann, H.D. Kunze // Archiv für das Eisenhüttenwesen – 1967. – Jg.38, h.8. – S. 585-594.
95. Бородулин, Г.М. Нержавеющая сталь / Г.М. Бородулин, Е.И. Мошкевич. – М.: Металлургия, 1973. – 320 с.
96. Wada, H. Solubility of nitrogen in liquid iron-chromium-nickel alloys containing manganese and molybdenum / H. Wada, R.D. Pehlke // Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy – 1977. – Vol. 8B. – Iss. 4. – P. 675–682.
97. Григоренко, Г.М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке / Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин. – Киев: Наукова думка, 1989. – 200 с.

98. Satir-Kolorz, A.H. On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure / A.H. Satir-Kolorz, H.K. Feichtinger // *Z. Metallkde.* – 1991. – Bd. 82, H. 9 – S. 689–697.
99. Forch, K. Technologies of Newly Developed High-Nitrogen Steels / K. Forch, G. Stein, J. Menzel. – HNS 90 – High Nitrogen Steels, Inst. Met., London, 1991. – P. 258–267.
100. Ригина, Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: автореф. дисс.... канд. техн. наук. – М.: ЦНИИТМАШ, 2005. – 32 с.
101. Riipi, J. Behavior of Nitrogen During AOD Process / J. Riipi, T. Fabritius, E.- P. Heikkinen et al. // *ISIJ International.* – 2009. – Vol. 49. – P. 1468–1473.
102. Li-Yuan, S. Production of Nitrogen-Bearing Stainless Steel by Injecting Nitrogen Gas / S. Li-Yuan. L. Jing-She, Z. Li-Feng et al. // *Journal of Iron and Steel Research, International.* – 2011. – Vol. 18. – No.11. – P. 7–11.
103. Kijac, J. The Nitrogen Content Management in the Oxygen Converter Steelmaking / J. Kijac, R. Sladikova, B. Buiko, T. Borovsky // *Metalurgija.* – 2012. – Vol. 51. – No.2. – P. 191–194.
104. Чижигов, Ю.М. Прокатываемость сталей и сплавов / Ю.М. Чижигов. – М: Металлургиздат, 1961. – 451 с.
105. Алферова Н.С., Коновалов В.П. В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. Т. V. – М.: Наука, 1959 (ИМЕТ им. Байкова). – С. 48–57.
106. Liou, H.-Y. Effects of Alloying Elements on the Mechanical Properties and Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steels / H.-Y. Liou, Y.-T. Pan, R.-I. Hsieh et al. // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2001. – Vol. 10(2). –P. 231–241.
107. Duprez, L. High-Temperature Stress and Strain Partitioning in Duplex Stainless Steel / L. Duprez, B.C.D. Cooman, N. Akdut // *Zeitschrift Für Metallkunde.* – 2002. – Vol. 93(3). – P. 236–243.

108. Cizek, P. A mechanism of ferrite softening in a duplex stainless steel deformed in hot torsion / P. Cizek, B.P. Wynne // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – Vol. 230(1-2). – P. 88–94.
109. Rollett, A. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. - 2nd Edition / A. Rollett, F. Humphreys, S. Gregory et al. – Oxford: Elsevier, 2004. – 658 p.
110. Dehghan-Manshadi, A. Microstructural evolution during hot deformation of duplex stainless steel / A. Dehghan-Manshadi, M.R. Barnett, P.D. Hodgson // *Materials Science and Technology*. – 2007. – Vol. 23(12). – P. 1478–1484.
111. Momeni, A. Mechanical and microstructural analysis of 2205 duplex stainless steel under hot working condition / A. Momeni, K. Dehghani, X.X. Zhang // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47(6). – P. 2966–2974.
112. Приданцев М.В., Бабаков А.Л. – *Сталь*. – 1962. – № 11. – С. 1035–1039.
113. *TMR Stainless. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*, 3rd ed.; International Molybdenum: London, UK, 2014. – 68 p.
114. Danielsen, H.K. Review of Z phase precipitation in 9–12 wt-%Cr steels / H.K. Danielsen // *Materials Science and Technology*. – 2015. – Vol. 32(2). – #1743284715Y.000.
115. Корзун, Е.Л. Развитие научных и технологических основ производства сталей и сплавов с контролируемым содержанием азота и углерода: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02. – Донецк: ГОУ ВПО «ДНТУ», 2021. – 436 с.
116. Науменко, В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2012. – 27 с.
117. Chandramohan, P. Studies on Production and Thermo-Mechanical Treatment of 0.32% Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steel / P. Chandramohan, S.S. Mohamed Nazirudeen, S.S. Ramakrishnan // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2008. – Vol. 17. – Iss. 2. – P. 271–279.
118. Chandramohan, P. The effect of nitrogen solubility, heat treatment and hot forging on 0.15% N duplex stainless steels / P. Chandramohan, S.S. Mohamed Nazirudeen, R.

Srivatsavan // International Journal of Materials and Product Technology. – 2006. – Vol. 25. – No. 4. – P. 281–296.

119. Li, J. Mechanical and corrosion behaviors of 25Cr-5.3Ni-2.8Mo-0.15N duplex stainless steel castings affected by annealing process / J. Li, J. Guo, C.-Y. Lu et.al. // Materials and Corrosion. – 2015. – Vol. 66. – No. 2. – P. 105–110.

120. Уткина, К.Н. Исследование влияния химического состава и условий кристаллизации на формирование структуры супердуплексных сталей / К.Н. Уткина, Л.Я. Левков, А.С. Федоров и др. // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина (ФХОМП 2022): сборник трудов конференции (Выкса, 10-14 окт. 2022 г.). – Выкса, 2022. – С. 248–256.

121. Sellars, C.M. Hot Workability / C.M. Sellars, Tegart McG W.J. // International Metallurgical Reviews. – 1972. – Vol. 17. – P. 1–24.

122. Mishra, M.K. On the High Temperature Deformation Behaviour of 2507 Super Duplex Stainless Steel / M.K. Mishra, I. Balasundar, A.G. Rao et al. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – Vol. 26(2). – P. 802–812.

123. Min, W. Hot Deformation Behavior and Softening Mechanism of As-Cast S32750 Super Duplex Stainless Steel at Low and High Strain Rates / W. Min, L. Baosheng, Z. Shoulu et al. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – Vol. 29. – P. 727–738.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.**Акт об использовании результатов диссертационной работы**

ООО «Златоустовский металлургический завод»

АКТ



УТВЕРЖДАЮ

С.А. Марченко

08/12/2022 г.

об использовании результатов диссертационной работы Седухина В.В.

Основные положения и результаты, представленные в диссертационной работе Седухина Вадима Валерьевича по теме «Совершенствование химического состава и технологии выплавки дуплексной марки стали, легированной азотом, в открытой индукционной печи» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов», использованы для разработки Временной технологической инструкции ВТИ № 01-2021 «Производство трубной заготовки из стали марки 03X25N7AM4 (UNS S32750, Super Duplex 25Cr)» и освоения производства продукции из стали данной марки на предприятии.

Также настоящим актом подтверждаем, что работы по апробации разработанной технологии выплавки и дальнейшего передела слитка, описанные в диссертационной работе, проведены на оборудовании и в условиях ООО «Златоустовский металлургический завод».

Директор по технологии и качеству

И. В. Капустин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.**Справка о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы в учебный процесс**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
 ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
 «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
 (филиал ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» в г. Златоусте)

456209, Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16, тел.(3513) 79-06-90, http://zb.susu.ru, e-mail: zlat-susu@yandex.ru,
 ОКПО 36926196, ОГРН 1027403857568, ИНН/КПП 7453019764/740402001

02.12.2022 № *62*
 На № _____

СПРАВКА

о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы Седухина В.В.
 в учебный процесс

Основные научно-технические результаты, представленные в диссертационной работе Седухина Вадима Валерьевича на тему «Оптимизация химического состава дуплексной марки стали, легированной азотом, и технологии ее получения методом открытой индукционной выплавки» по специальности 2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов», внедрены и используются в учебном процессе при подготовке студентов по направлениям 22.03.02 и 22.04.02 «Металлургия».

Директор филиала

Начальник учебного отдела



А.Н. Дильдин

О.В. Маршалов