

DOI: 10.18721/JEST.240314
УДК 669.15-194.55: 669.15-194.56

Л.В. Разумова¹, А.Н. Ромашкин², Э.Ю. Колпишон², О.В. Толочко¹, В.А. Дуб²

1 – Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

2 – Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский
институт технологии машиностроения», г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА НА ЛИТУЮ СТРУКТУРУ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ И КРЕМНИЕМ

В работе представлены результаты исследования возможности применения наночастиц гексаборида лантана в качестве модификатора высокохромистых сталей аустенитного и мартенситного классов (на примере 08X18H12 и 10X9MФБ) с целью измельчения литой структуры и изменения характера неметаллической фазы. Выплавка образцов проводилась в печи Таманна. Методами оптической микроскопии, рентгеновского микроспектрального анализа были исследованы химический состав, макро- и микроструктура полученных слитков, проведен анализ неметаллических включений. Было установлено, что введение наночастиц гексаборида лантана приводит к измельчению дендритной структуры сталей обоих классов. Добавление гексаборида лантана может быть эффективным способом введения бора в высокохромистые стали, в том числе азотосодержащие. Показано, что введение бора в виде гексаборида лантана предотвращает образование третичных нитридов бора, располагающихся по границам дендритов.

Ключевые слова: гексаборид лантана, высокохромистая сталь, аустенитная сталь, мартенситная сталь, модифицирование.

Ссылка при цитировании:

Л.В. Разумова, А.Н. Ромашкин, Э.Ю. Колпишон, О.В. Толочко, В.А. Дуб. Влияние добавок наночастиц гексаборида лантана на литую структуру высокохромистых сталей аустенитного и мартенситного классов, раскисленных алюминием и кремнием // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 3. С. 176–187. DOI: 10.18721/JEST.240314.

L.V. Razumova¹, A.N. Romashkin², E.Y. Korpishon², O.V. Tolochko¹, V.A. Dub²

1 – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

2 – RPA «CNIITMash», Moscow, Russia

EFFECT OF ADDITIONS OF LANTHANUM HEXABORIDE NANOPARTICLES ON THE CAST STRUCTURE OF HIGH-CHROMIUM STEELS OF AUSTENITE AND MARTENSITIC CLASSES, DEOXIDIZED WITH ALUMINUM AND SILICON

The paper presents the results of a study of the possibility of using lanthanum hexaboride nanoparticles as a modifier of high-chromium austenite and martensitic steels for the purpose of obtaining the finer cast structure and changing the nature of the nonmetallic phase. The samples were melted in a Tamann furnace.

Optical microscopy and X-ray microspectral analysis were used to study the chemical composition, macro- and microstructure of the obtained ingots, and to analyze non-metallic inclusions. It was found that the introduction of nanoparticles of lanthanum hexaboride leads to obtaining of the finer dendritic structure of steels of both classes. The addition of lanthanum hexaboride can be an efficient way of introducing boron into high-chromium steels, including nitrogen-containing ones. It was shown, that the introduction of boron in the form of lanthanum hexaboride prevents the formation of tertiary boron nitrides located along the boundaries of the dendrites.

Keywords: lanthanum hexaboride, high-chromium steel, austenitic steel, martensitic steel, modification.

Citation:

L.V. Razumova, A.N. Romashkin, E.Y. Kolpishon, O.V. Tolochko, V.A. Dub, Dub Effect of additions of lanthanum hexaboride nanoparticles on the cast structure of high-chromium steels of austenite and martensitic classes, deoxidized with aluminum and silicon, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 24(03)(2018) 176–187, DOI: 10.18721/JEST.240314.

Введение

Высокохромистые стали широко применяются в качестве коррозионностойкого, жаропрочного, а при легировании азотом – высокопрочного материала для ответственных конструкций [1]. Мартенситные и аустенитные высокохромистые стали используются для изготовления роторов, корпусных деталей паровых турбин, трубопроводов для пара суперсверхкритических параметров. Высокопрочные стали, содержащие более 14 масс.% хрома и 0,3 масс.% азота, предназначены для изготовления криогенного оборудования, бандажных колец, броневых, корпусных и автолиста. Однако для всех композиций высокохромистых сталей актуальна проблема крупного зерна, не только препятствующего ультразвуковому контролю, но и снижающего механические свойства. При этом в аустенитных сталях конечный размер зерна связан с размером литого зерна из-за отсутствия фазовых превращений, а в мартенситных – со структурной наследственностью при прямых и обратных мартенситных превращениях [2, 3]. Поэтому для сталей аустенитного и мартенситного классов, обладающих высокой степенью структурной наследственности, очень важно модифицирование, обеспечивающее измельчение литого зерна – дендритов, в частности модифицирование редкоземельными металлами.

Модифицирование редкоземельными металлами исследуется достаточно широко [4–13] и открывает большие возможности в улучшении структуры и свойств стали. Указанные исследования модифицирования сталей демонстрируют положительные результаты в повышении физико-механических и эксплуатационных свойств широкого сортамента сталей и сплавов, в том числе за счет измельчения структуры литых заготовок. Особый интерес вызывает модифицирование сталей соединениями бора и лантана, но в настоящее время влияние добавления соединений бора с лантаном исследовано мало. Предварительные расчеты показали, что добавка 0,05 масс.% бора снижает поверхностное натяжение стали с 1400 до 1200 мДж/см², а дальнейшее увеличение присадки не влияет на эту величину. Присадка 0,1 масс.% La снижает поверхностное натяжение с 1600 до 1350 мДж/см², а 0,5 масс.% La – до 1150 мДж/см². Поэтому такое соединение, как гексаборид лантана, должно быть достаточно сильным модификатором первого рода уже при введении 0,15 масс.% вещества. Целью нашего исследования было изучение возможности применения в качестве модификатора наночастиц гексаборида лантана для измельчения литой структуры и изменения характера неметаллической фазы стали аустенитного и мартенситного классов.

Методика исследований

В качестве исходных материалов была использована подготовленная Институтом металлургии и машиностроения АО «НПО ЦНИИТМаш» шихта высокохромистых сталей 08X18H12 и 10X9MФБ, химический состав которой представлен в табл. 1.

Для модифицирования использовали таблетки, содержащие порошок гексаборида лантана (LaB_6) с размером частиц около 100 нм и микронный порошок карбонильного железа. Для обеспечения равномерного распределения легирующих элементов (лантана и бора) из смеси порошков методом одноосного прессования были изготовлены компактные таблетки диаметром 12 мм и высотой 6–8 мм. Определение концентрации гексаборида лантана в лигатурах проведено из расчета массы темплетта (400 г) и требуемой концентрации бора (0,05 и 0,1 масс.%). Также учитывалась плотность получаемых таблеток: для полного погружения в расплав плотность таблеток должна быть больше плотности жидкой стали, следовательно, концентрация LaB_6 имеющего плотность 4,7 г/см³ не должна превышать 13 масс.% от общей массы лигатуры.

Выплавку экспериментальных образцов проводили в корундовых тиглях объемом 80 мл в печи Таманна. После расплавления шихты исследуемого состава массой около 400 г с добавками раскислителей и достижения температуры 1600 °С в металл на алундовой трубке присаживались навески модификатора. После десяти минутной выдержки печь выключалась, металл в тигле затвердевал. Таким образом получено 6 слитков (по 3 на каждый тип стали) с расчетным содержанием бора 0 масс.% (образцы А0 и М0), 0,05 масс.% (образцы А1 и М1) и 0,1 масс.% (образцы А3 и М3). Затем слитки разрезались на образцы с помощью настольного абразивного отрезного станка Buehler с абразивным диском Buehler H-R/ Al_2O_3 для исследования макро- и микроструктуры, химического

анализа, анализа неметаллических включений. Из полученных образцов изготовлены поперечные и продольные шлифы на станке Buehler Phoenix 4000. Химический состав сталей был определен с помощью оптического эмиссионного спектрометра Spectromax фирмы Spectro (анализ проводили в соответствии с ГОСТ 18895-97 «Сталь. Метод фотоэлектронного спектрально анализа»). Содержание кислорода в сталях было определено на приборе LECO TC-436 (США) методом восстановительного плавления образцов в токе гелия. Количественный и качественный анализы неметаллических включений и структурных составляющих был проведен на моторизованном оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT, оснащенном анализатором изображений Thixomet [14]. Проводилось построение панорамного изображения необходимой площади при различном увеличении. Для определения величины зерна анализ производился по ГОСТ 5639-82. Неметаллические включения в образцах анализировались по ASTM E1245. Более подробный качественный анализ неметаллических включений был проведен методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira 3 Tescan (приставка Oxford INCA Wave 500).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты химического анализа выплавленных слитков аустенитной и мартенситной сталей

При сравнении химического состава образцов мартенситной стали с шихтой, из которой она выплавлялась, заметно значительное увеличение содержания углерода, что, скорее всего, связано с тем, что атмосфера печи насыщена окисью углерода CO. Присадка гексаборида лантана 0,05 масс.% по бору определила содержание бора – 0,018 масс.% (усвоение – 36 %), а присадка 0,1 масс.% бора привела к содержанию 0,043 масс.% бора (усвоение – 43 %). Присадка гексаборида лантана в

аустенитную сталь из расчёта на 0,05 масс.% бора увеличила содержание В до 0,015 масс.% (усвоение – 30 %), а присадка 0,1 масс.% бора увеличивает содержание бора до 0,047 масс.% (усвоение – 47 %), что говорит о хорошей усвояемости бора из гексаборида лантана как в мартенситной, так и в аустенитной стали. Следует обратить внимание на большую разницу по содержанию азота в мартенситной и аустенитной сталях и высокое содержание алюминия, кремния, ниобия и ванадия в обеих сталях, обеспечивающих низкую активность кислорода и азота.

Вне зависимости от состава стали и величины присадки исследуемого модификатора химический анализ показал практически полное отсутствие лантана. Плохое усвоение лантана, возможно, связано с высокой степенью дис-

перности порошка LaB₆. Отсутствие лантана и включений на его основе особенно интересно, поскольку одним из наиболее важных недостатков РЗМ как модификаторов и десульфураторов является образование невсплывающих продуктов взаимодействия с кислородом и серой, которые в значительной степени загрязняют сталь. Содержание серы в исходной шихте не превышает 0,005 масс.%, растворённого кислорода – 0,002 масс.%. Но за счёт контакта с атмосферой печи неравновесное содержание кислорода на поверхности металлической ванны может достигать 0,03–0,05 масс.%. Содержание кислорода в металле слитков, не модифицированных гексаборидом, находится в интервале 0,0005–0,005 масс.% (по результатам расчётов, основанных на данных количественного анализа неметаллических включений).

Таблица 1
Состав шихты и результаты химического анализа выплавленных слитков

Table 1

Chemical composition of the initial steels and the samples

Исследуемые стали	C, %	Cr, %	Ni, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %	B, %	La, %	Mo, %	Nb, %	V, %	N, %	Al, %
<i>Мартенситная сталь</i>														
Шихта	0,09	9,3	0	0,41	–	0,005	0,005	–	–	0	0	0	0,044	0,03
При расчетном содержании бора 0 %	0,169	9,05	0,023	0,308	0,168	0,0065	0,006	0,0009	0	0,87	0,157	0,2	0,044	0,042
При расчетном содержании бора 0,05 %, лантана 0,1 %	0,132	8,67	0,214	0,257	0,269	0,008	0,0083	0,018	0,0016	0,87	0,147	0,204	0,042	0,061
При расчетном содержании бора 0,1 % лантана 0,2 %	0,147	8,74	0,023	0,267	0,276	0,0086	0,0087	0,043	0,0022	0,92	0,15	0,192		0,045
<i>Аустенитная сталь</i>														
Шихта	0,07	19,5	11,5	1,1	–	0,005	0,005	–	–	0,93	0,13	0,22	0,044	0,044
При расчетном содержании бора 0 %	0,058	17,27	12,02	1,16	0,423	0,0068	0,0079	0,0011	0,0026	0,089	0,03	0,02	0,26	0,063
При расчетном содержании бора 0,05 % лантана 0,1 %	0,076	16,76	11,76	1,13	0,433	0,0072	0,0083	0,015	0,0025	0,084	0,031	0,018	0,28	0,086
При расчетном содержании бора 0,1 % лантана 0,2 %	0,083	16,76	11,82	1,01	0,55	0,008	0,0079	0,047	0,0025	0,368	0,03	0,019	0,24	0,1

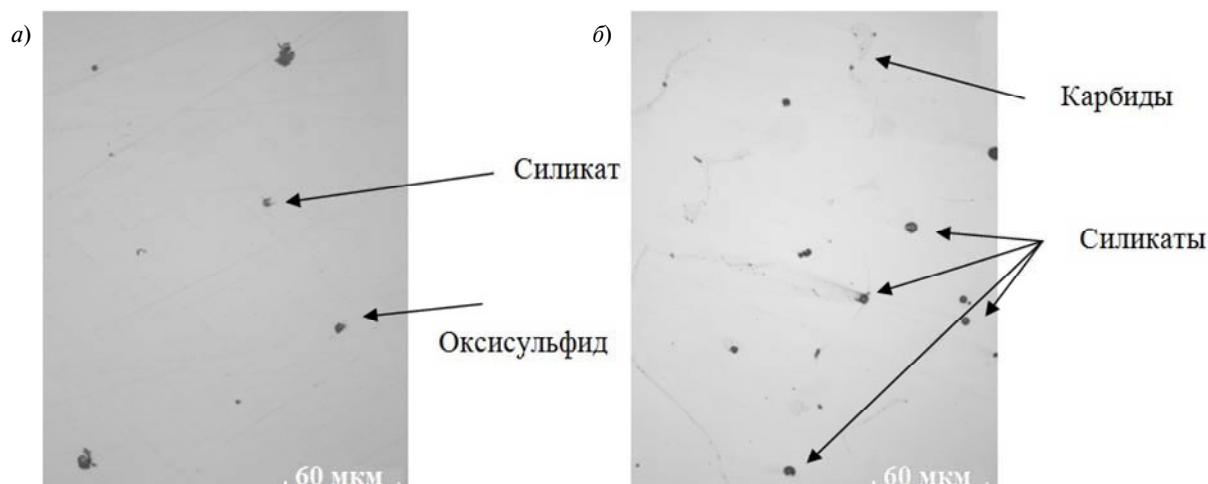


Рис. 1. Вид неметаллических включений в аустенитной стали с расчетным содержанием бора 0,05 (а) и 0,1 (б) масс. %

Fig. 1. The image of nonmetallic inclusions in austenitic steel with a calculated boron content of 0,05 (a) and 0,1 (b) %

Таблица 2

Результаты количественного исследования неметаллических включений в образцах

Table 2

Results of quantitative studies of nonmetallic inclusions in samples.

Образец	Объёмная доля НВ, VV, % // Относит. точность, %	Число НВ, NA, 1/мм ² // Относит. точность, %	Число пересечений НВ, NL, 1/мм // Относит. точность, %	Длина включений, L, мкм // Относит. точность, %	Площадь включений, A, мкм ² // Относит. точность, %	Расстояние между НВ, мкм // Относит. точность, %	Средний диаметр по Ферету, мкм // Относит. точность, %	Макс. диаметр по Ферету, мкм // Относит. точность, %
A0	0,083//9	113,1//5	0,31//6	2,74//3	7,34//8	3596//6	2,80//3	3,33//3
A1	0,107//5	192,4//5	0,461//4	2,48//3	5,82//5	2268//4	2,55//3	3,08//3
A3	0,207//7	175,1//4	0,56//4	3,18//3	11,8//5	1917//5	3,28//3	3,72//3
M0	0,071//34	53,4//12	0,17//16	3,14//6	12,3//17	8334//12	3,29//6	3,97//6
M1	0,030//15	75,0//10	0,140//10	1,99//7	4,56//16	9937//13	2,05//7	2,47//7
M3	0,092//9	142,7//8	0,35//8	2,52//4	6,75//8	3252//7	2,67//3	3,24//4

Заметно влияние гексаборида на неметаллическую фазу. Содержание серы, азота, кислорода при высоком содержании алюминия и кремния не зависит от присадок гексаборида, но объёмная доля включений может заметно повышаться.

Металлографическое определение состава неметаллических включений с использовани-

ем поляризованного света и темного поля позволило надёжно идентифицировать отдельные включения. На рис. 1 представлены результаты качественного анализа неметаллической фазы, а в табл. 2 – результаты количественных исследований неметаллических включений в образцах.

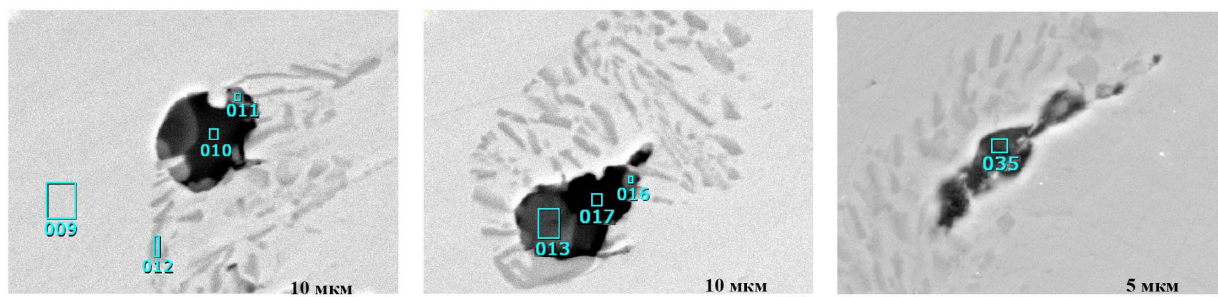


Рис. 2. Результат МРСА комплексных включений $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$ в образце аустенитной стали с расчетным содержанием бора 0,1 масс. %

Fig. 2. The result of a micro-X-ray spectral analysis of $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$ complex inclusions in a sample of austenitic steel with a calculated boron content of 0,1 %

Таблица 3

Химический состав включений $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$ в образце аустенитной стали с расчетным содержанием бора 0,1 %

Table 3

The chemical composition of $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$ complex inclusions in a sample of austenitic steel with a calculated boron content of 0,1 %

Номер поля	Содержание элементов, %											
	O	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	B	N	Ti
009	—	—	—	—	20,91	—	66,74	12,36	—	—	—	—
010	48,12	8,20	7,13	1,60	3,55	28,09	3,31	—	—	—	—	—
011	9,73	—	1,37	19,64	8,54	41,04	17,52	2,17	—	—	—	—
012	—	—	—	—	35,93	1,56	53,08	7,49	1,94	—	—	—
013	44,97	18,01	0,45	0,37	12,84	22,48	—	—	—	—	—	0,89
016	13,78	—	1,44	14,41	7,77	36,21	14,07	1,67	—	—	—	—
017	19,44	1,33	0,77	0,61	5,65	5,58	4,99	0,46	10,65	35,05	26,11	—
035	—	—	0,10	—	5,47	—	15,9	2,39	—	42,20	33,94	—

Были исследованы два наиболее загрязненные неметаллическими включениями образца — МЗ и АЗ. Данный анализ подтвердил наличие оксидов, сульфидов, оксисульфидов в образце МЗ, а также выявил наличие нитридов ванадия и группы карбидов. В образце АЗ было выявлено наличие силикатов, оксидов и оксисульфидов.

На рис. 2 представлены результаты МРСА включений в образце АЗ. Обнаружены окси-

ды алюминия, оксиды алюминия и хрома, плакированные сульфидом марганца, комплексные включения $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$, комплексные оксиды Al, Si, Mn, Cr с LaS и без сульфидов лантана. Заслуживает внимание расположение комплексных включений $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al})_m\text{O}_n$ (см. рис. 2) в осях дендритов, а не на междендритных границах. Химический состав включений приведен в табл. 3.

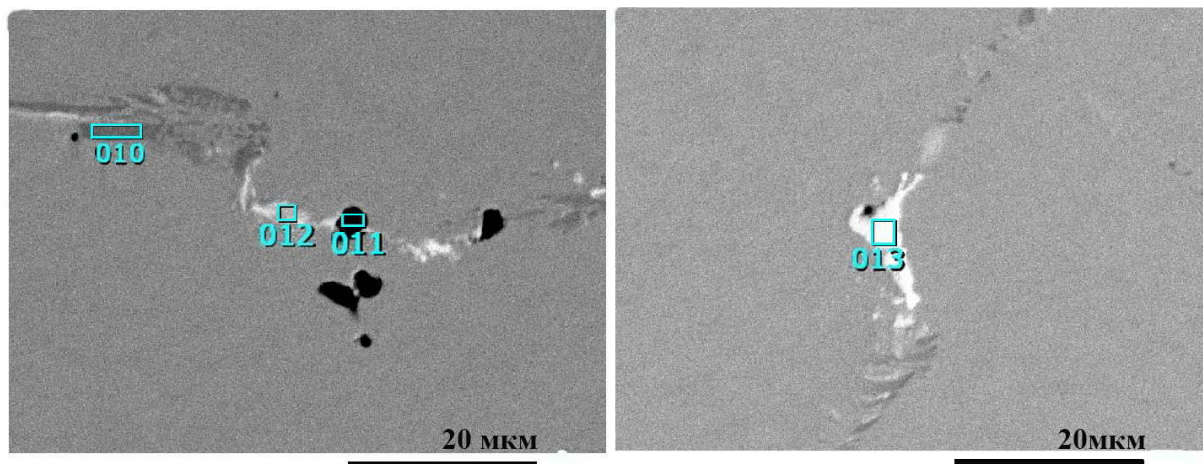


Рис. 3. Анализ МРСА неметаллических включений в образце мартенситной стали с расчетным содержанием бора 0,1 %

Fig. 3. The result of a micro-X-ray spectral analysis of nonmetallic inclusions in a sample of martensitic steel with a calculated boron content of 0,1 %

Таблица 4

Химический состав неметаллических включений в образце мартенситной стали с расчетным содержанием бора 0,1 %

Table 4

The chemical composition of nonmetallic inclusions in a sample of martensitic steel with a calculated boron content of 0,1 %

Номер поля	Содержание, %								
	B	O	Al	V	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti
010	—	—	—	0,78	33,02	62,55		3,64	—
011	—	42,78	39,38	—	2,16	13,41	2,27	—	—
012	33,49	—	—	0,54	5,67	41,81	18,49	—	—
013	31,79	—	—	—	1,11	3,97	60,75	—	2,38

Аналогичные включения встречаются и в слитке МЗ (оксиды алюминия, хрома, кремния), но особенностью неметаллической фазы являются бориды ниобия, особенно по границам и тройным стыкам (рис. 3). Химический состав включений образца МЗ приведен в табл. 4.

Возможность модифицирования зависит от состава стали. Введение LaB₆ существенно увеличило объемную долю неметаллической

фазы и размеры включений, а также уменьшило расстояние между включениями, что говорит о значительном увеличении плотности включений. Объемная доля неметаллических включений в образцах аустенитной стали увеличилась соответственно на 0,1 и 0,15 %, что примерно соответствует увеличению весовой доли на 0,05–0,1 масс.% бора в том случае, когда продуктом модифицирования является нитрид бора.

Если вне зависимости от композиции высокохромистой стали оксидная фаза содержит окислы алюминия, то окислы кремния, марганца и хрома обнаружены преимущественно в аустенитной стали, в которой содержание этих элементов в 2–3 раза выше, чем в мартенситной. Нитриды бора присутствуют исключительно в слитках модифицированной стали, как и сульфиды лантана. Сопоставление содержаний серы (0,005 масс.%) и лантана (<0,0026 масс.%) показывает, что при минимальном стехиометрическом соотношении 4,34 лантана и серы в сульфидах лантана весь лантан должен быть связан в сульфиды лантана типа LaS, массовая доля которых не превышает 0,003 %. Большая часть серы избыточна по отношению к лантану и образует сульфиды марганца. При плотности сульфидов лантана, близкой к плотности жидкой стали, и плотности сульфидов марганца не более 4,5 объёмная доля сульфидов лантана в разы меньше общего содержания сульфидов. При этом сульфиды лантана в составе комплексных окисулфидов обнаруживаются в осях дендритов, а сульфиды марганца – в межосных пространствах.

Установлено, что в аустенитной стали содержание неметаллических включений повышается при введении гексаборида в результате образования нитрида бора. Как показывает стехиометрический расчёт, если весь усвоенный бор связывается в нитриды бора, то невязка не превышает 10 %.

Анализ макроструктуры показал, что в выплавленных слитках в разной степени выражены все типичные зоны кристаллизации – столбчатые, разноориентированные мелкозернистые дендриты. При сравнении площади зон разноориентированных дендритов в образцах аустенитной стали выявлено, что введение гексаборида лантана значительно увеличивает эту область. В образце мартенситной стали с таким же содержанием гекса-

борида лантана структура похожа на «конус осаждения». Эти изменения, возможно, связаны с тем, что окисулфиды лантана играют роль зародышей и разориентированные дендриты кристаллизуются на них, образуя во взаимодействии с продвижением фронтов затвердевания характерные структуры конуса осаждения, или зоны разноориентированных дендритов.

Добавки гексаборида в мартенситную и аустенитную стали не повлияли сколь-нибудь заметно на зону столбчатых дендритов, но расширяют зону разноориентированных дендритов «конуса осаждения», несколько измельчают зерно в этих зонах (рис. 4).

Измерение межосных расстояний литого зерна (дендритов) при сравнении слитков, сопоставимых по составу, содержанию раскислителей, условиям плавки и затвердевания, позволило получить результаты, представленные в табл. 5.

Очевидно, что бор с концентрацией 0,015–0,047 масс.%, будучи модификатором 1 рода, измельчает структуру дендритов за счет понижения поверхностного натяжения [15]. Наши ранние работы [16] показали, что введение РЗМ в жидкий металл приводит к образованию не только столбчатых, но и разноориентированных дендритов, в осях которых находятся сульфиды и окисулфиды РЗМ. Это приводит к аномальному распределению серы в слитке: серой обогащён «конус осаждения» и обеднены области подсадочной и внецентренной сегрегаций. При этом скопления окисулфидов РЗМ могут быть захвачены растущими дендритами и образовывать грубые макродефекты на периферии слитков. Условия описываемого эксперимента существенно иные: малый объём слитка, краткая (10 минут) выдержка от присадки гексаборида лантана до начала затвердевания, очень быстрое затвердевание.

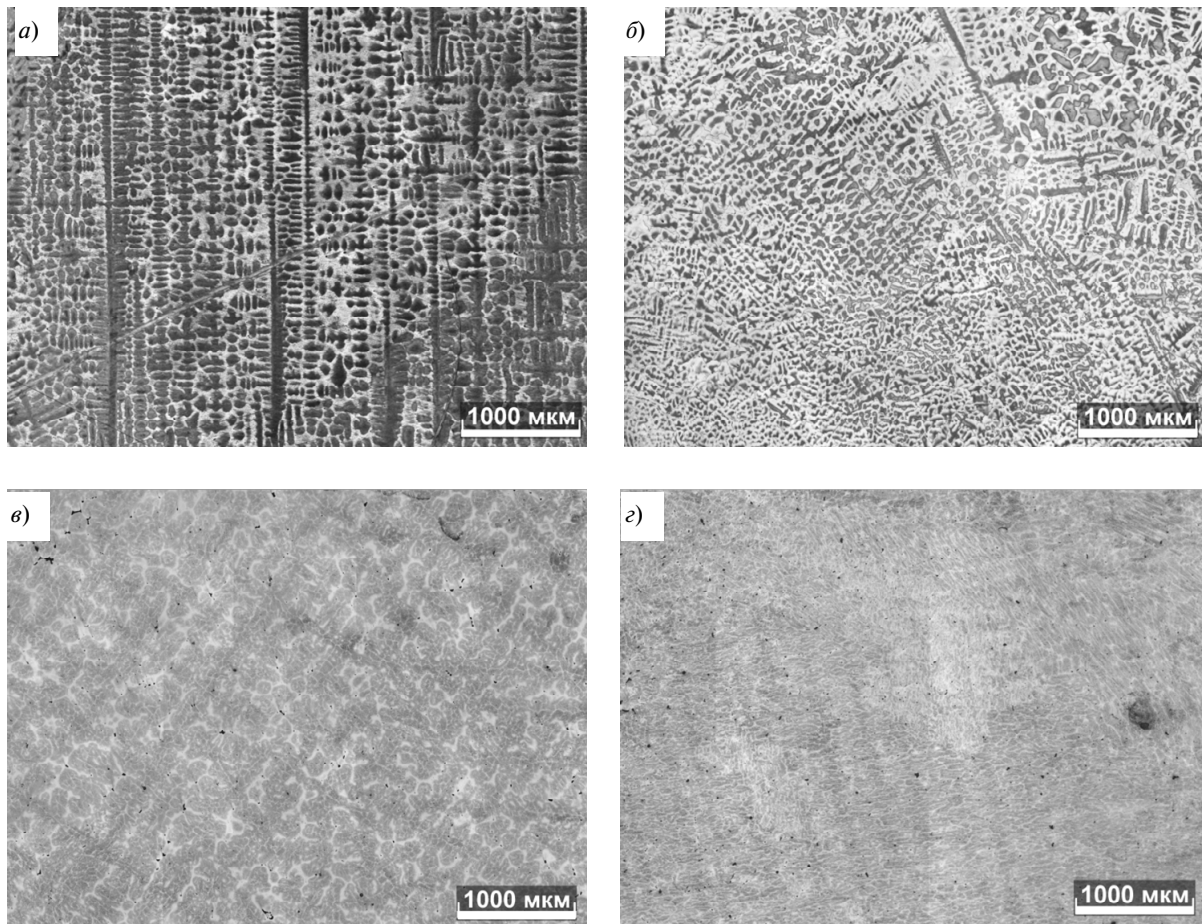


Рис. 4. Структура образцов аустенитной стали с расчетным содержанием бора 0 (а), 0,1 (б) % и образцов мартенситной стали с расчетным содержанием бора 0 (в) и 0,1 (г) %

Fig. 4. The structure of samples of austenitic steel with a calculated boron content of 0 (a), 0,1 (б) % and martensitic steel samples with a calculated boron content of 0 (в) and 0,1 (г) %

Таблица 5

Межосевые расстояния в образцах

Table 5

Interaxial distances in samples

Образец	Содержание бора	Межосевые расстояния*		
		L1	L2	L3
A0	0	200/350	100/175	40/85
A1	0,015	200	100	50/80
A3	0,047	120/150	60	—
M0	0	200/300	—	—
M1	0,018	115/200	—	—
M3	0,043	100/160	—	—

* L₁ L₂ L₃ — расстояния между осями соответственно 1, 2, 3 порядков, мкм

Можно предположить, что атомы растворённого лантана образуют в жидкой стали оксиды и сульфиды в условиях, принципиально отличающихся от взаимодействия раскислителей и десульфураторов, вдуваемых в виде порошка или вводимых в сталь в виде проволоки. Обычно вокруг частиц (капли, пузыри) алюминия, РЗМ или кальция образуются зоны, пересыщенные реагентом, и нарушения сплошности жидкого металла, являющиеся местами зарождения новых фаз — продуктов раскисления и десульфурации. При введении, диссипации и растворении наночастиц выделение новой фазы возможно только на естественных границах жидкого металла с футеров-



кой, шлаком, газовыми пузырями. Кажется, что такие условия резко снижают не только вероятность десульфурации и раскисления жидкого металла, но и модифицирования 2-го рода с использованием продуктов взаимодействия в качестве подложек для зарождения центров кристаллизации.

Ввиду малости размеров тигля зона пересыщения лантаном вблизи поверхности растворяющейся таблетки сопоставима с размером металлической ванны, и для выделения оксидной фазы достаточно нарушений сплошности жидкого металла, вызываемых частицами растворяющегося карбонильного железа. Удаление оксидов, имеющих высокую температуру плавления, происходит до начала затвердевания, а образование сульфидов лантана и марганца – в процессе затвердевания, причем сульфиды и оксисульфиды при этом не удаляются, но образование сульфидов лантана идёт уже при образовании осей дендритов, а образование сульфидов марганца – в межосных пространствах, что отражается на их распределении.

Выводы

Использование гексаборида лантана измельчает дендритную структуру высокохромист-

стой стали мартенситного и аустенитного классов.

Гексаборид лантана при использовании в виде наночастиц может быть эффективным средством введения бора в высокохромистые стали, в том числе азотосодержащие.

Нитрид бора входит в состав комплексных первичных включений, располагающихся в осях дендритов. Введение бора в виде гексаборида лантана может предотвращать образование третичных нитридов бора, обычно располагающихся по границам дендритов высокохромистых сталей.

Лантан из гексаборида активно взаимодействует с серой, образуя первичные сульфиды лантана, являющиеся подложками для образования комплексных оксисульфидов. Процесс десульфурации не наблюдался в связи с малыми размерами тигля и высокой скоростью затвердевания.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обработке результатов следующим сотрудникам: Иванову И.А., Мальгинову А.Н., Шурыгину Д.И., Комоловой О.А. (НПО «ЦНИИТМАШ»), Казаковой Е.И., Чигинцеву Л.С., Курочкиной О.В (ФГАОУ ВО «СПбПУ»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков А.А., Рябошук С.В., Ефимов С.В., Яценко В.К., Колишон Э.Ю., Титова Т.И., Ратушев Д.В., Насоновская Л.Б. Неметаллические включения в крупных поковках высокохромистой стали // Тяжелое машиностроение. 2017. № 7–8. С. 2–7.
2. Клейнер Л.М., Шацов А.А., Ларинин Д.М. Низкоуглеродистые мартенситные стали. Легирование и свойства // Металловедение и термическая обработка металлов. 2010. № 8. С. 29–34.
3. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов. М.: МГВМИ, 2006. 228 с.
4. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С., Калинин Г.Ю., Милоц В.Г. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами // Металлург. 2016. №1. С. 41–48.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих технологий // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 3–10.
6. Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C. Inclusions modification in heat resistant steel containing rare earth elements // Ironmaking and Steelmaking. 2018. Vol. 45. No. 1. P. 76–82.
7. Kasinska J., Kalandyk B. Effects of rare earth metal addition on wear resistance of chromium-molybdenum cast steel // Archives of Foundry Engineering. 2017. Vol. 17. No. 3. P. 63–68.
8. Chen S.-C., Lin X.-Q., Zhu K.-Z., Lu Y.-M., Ye R.-H., Lin Y., Lin X.-Y. Effect of Alloying and Rare Earth Modification on Thermal Conductivity and Wear Resistance of Aus-

tentic Medium Manganese Steel // The Chinese Journal of Process Engineering. 2017. Vol. 17. No. 1. P. 144–150.

9. Wang A.-Q., Li M., Ma D.-Q., Wu Q.-J., Xie J.-P. Effect of lanthanum on microstructures and properties of ASTM A216 steel // Journal of Chemists and Chemical Engineers. 2016. Vol. 65. No. 1-2. P. 11–16.

10. Wang L.-M., Lin Q., Yue L.-J., Liu L., Guo F., Wang F.-M. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 451. No. 1-2. P. 534–537.

11. Yue L., Wang L., Han J. Effects of rare earth on inclusions and corrosion resistance of 10PCuRE weathering steel // Journal of Rare Earths. 2010. Vol. 26. No. 6. P. 952–956.

12. Qi L., Zhao A.-M., Zhao Z.-Z. Effect of rare earth La addition on microstructure and properties of Nb-Ti-Mo pipeline steel // Transactions of Materials and Heat Treatment. 2012. Vol. 33. No. 12. P. 82–87.

13. Колбасников Н.Г., Матвеев М.А. Исследование влияния бора на высокотемпературную пластичность микролегированных сталей // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2016. № 1(238). С. 129–135.

14. Колпишон Э.Ю., Дурьнин В.А., Казаков А.А., Житенев А.И., Титова Т.И., Малыгина О.Ю. Металлографический контроль заготовок ответственных изделий энергомашиностроения и автоматизация методов исследования микроструктуры // Тяжелое машиностроение. 2016. № 11–12. С. 2–8.

15. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. 272 с.

16. Колпишон Э.Ю., Козлов В.И. Строение слитка стали, содержащей редкоземельные элементы // Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1968. С. 434–439.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РАЗУМОВА Людмила Владимировна – инженер 1 категории Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: ludmila_ftim_spb@inbox.ru

РОМАШКИН Александр Николаевич – кандидат технических наук ведущий научный сотрудник Научно-производственного объединения «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»

E-mail: raslovo@bk.ru

КОЛПИШОН Эдуард Юльевич – доктор технических наук профессор Научно-производственного объединения «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»

E-mail: kolpishon@bk.ru

ТОЛОЧКО Олег В. – доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: ol_tol@hotmail.com

ДУБ Владимир Алексеевич – кандидат технических наук младший научный сотрудник Научно-производственного объединения «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»

E-mail: cniitmash@cniitmash.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 21.03.2018

REFERENCES

[1] Kazakov A.A., Ryaboshuk S.V., Yefimov S.V., Yashchenko V.K., Kolpishon E.Yu., Titova T.I., Ratushev D.V., Nasonovskaya L.B. Nemetallicheskiye vklucheniya v krupnykh pokovkakh vysokokhromistoy stali [non-metallic inclusions in large forgings of high-chromium steel]. *Tyazheloye mashinostroyeniye*. 2017. № 7–8. S. 2–7.

[2] Kleyner L.M., Shatsov A.A., Larinin D.M. Nizkouglerodistyye maretnsitnyye stali. Legirovaniye i

svoystva [Low-carbon martensitic steels. Doping and properties]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2010. № 8. S. 29–34.

[3] Yelanskiy G.N. Stroyeniye i svoystva metallicheskikh rasplavov [Structure and properties of metallic melts]. M.: MGVMi, 2006. 228 s.

[4] Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Yu., Milyuts V.G. Modifitsirovaniye stali i



- splavov redkozemelnyimi elementami [Modification of steel and melts by rare earth elements]. *Metallurg*. 2016. №1. S. 41–48.
- [5] **Kablov Ye.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V.** Redkiye metally i budushchikh tekhnologiy [rare metals and rare earth elements – materials of modern and future technologies]. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*. 2013. №S2. S. 3–10.
- [6] **Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C.** Inclusions modification in heat resistant steel containing rare earth elements. *Ironmaking and Steelmaking*. 2018. Vol. 45. No. 1. P. 76–82.
- [7] **Kasinska J., Kalandyk B.** Effects of rare earth metal addition on wear resistance of chromium-molybdenum cast steel. *Archives of Foundry Engineering*. 2017. Vol. 17. No. 3. P. 63–68.
- [8] **Chen S.-C., Lin X.-Q., Zhu K.-Z., Lu Y.-M., Ye R.-H., Lin Y., Lin X.-Y.** Effect of Alloying and Rare Earth Modification on Thermal Conductivity and Wear Resistance of Austenitic Medium Manganese Steel. *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2017. Vol. 17. No. 1. P. 144–150.
- [9] **Wang A.-Q., Li M., Ma D.-Q., Wu Q.-J., Xie J.-P.** Effect of lanthanum on microstructures and properties of ASTM A216 steel. *Journal of Chemists and Chemical Engineers*. 2016. Vol. 65. No. 1-2. P. 11–16.
- [10] **Wang L.-M., Lin Q., Yue L.-J., Liu L., Guo F., Wang F.-M.** Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 451. No. 1-2. P. 534-537.
- [11] **Yue L., Wang L., Han J.** Effects of rare earth on inclusions and corrosion resistance of 10PCuRE weathering steel. *Journal of Rare Earths*. 2010. Vol. 26. No. 6. P. 952–956.
- [12] **Qi L., Zhao A.-M., Zhao Z.-Z.** Effect of rare earth La addition on microstructure and properties of Nb-Ti-Mo pipeline steel. *Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2012. Vol. 33. No. 12. P. 82–87.
- [13] **Kolbasnikov N.G., Matveyev M.A.** Issledovaniye vliyaniya bora na vysokotemperaturnuyu plastichnost mikrolegirovannykh staley [a study of the boron influence on the high-temperature plasticity of microalloyed steels]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki*. 2016. № 1(238). S. 129–135.
- [14] **Kolpishon E.Yu., Duryuin V.A., Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Titova T.I., Malykhina O.Yu.** Metallograficheskiy kontrol zagotovok otvetsvennykh izdeliy energomashinostroyeniya i avtomatizatsiya metodov issledovaniya mikrostruktury [Metallographic control of blanks of the responsible products of power machine building and automation of microstructure research methods]. *Tyazheloye mashinostroyeniye*. 2016. № 11–12. S. 2–8.
- [15] **Goldshhteyn Ya.Ye., Mizin V.G.** Modifitsirovaniye i mikrolegirovaniye chuguna i stali [Modification and microalloying of cast iron and steel]. M.: Metallurgiya, 1986. 272 s.
- [16] **Kolpishon E.Yu., Kozlov V.I.** Stroyeniye slitka stali, sodержashchey redkozemelnyye elementy [The structure of the steel ingot containing rare earth elements]. *Fiziko-khimicheskiye osnovy proizvodstva stali*. M.: Nauka, 1968. S. 434–439.

THE AUTHORS

RAZUMOVA Liudmila V. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university

E-mail: ludmila_ftim_spb@inbox.ru

ROMASHKIN Aleksandr N. – RPA «CNIITMash»

E-mail: raslovo@bk.ru

KOLPISHON Eduard Yu. – RPA «CNIITMash»

E-mail: kolpishon@bk.ru

TOLOCHKO Oleg V. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university

E-mail: ol_tol@hotmail.com

DUB Vladimir A. – RPA «CNIITMash»

E-mail: cniitmash@cniitmash.ru

Received: 21.03.2018