

DOI 10.52351/00260827\_2023\_09\_

УДК 669.018.822, 620.193, 669.09

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ D-ПЕРЕХОДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТОЙКОСТЬ СТАЛИ

Т.Н. Иванова<sup>1,2</sup>, д-р техн. наук, [tatnic2013@yandex.ru](mailto:tatnic2013@yandex.ru)

<sup>1</sup>Чайковский филиал ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Чайковский, Россия

<sup>2</sup>Институт механики ФГБНУ «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН», г. Ижевск, Россия

**Аннотация.** В агрессивных средах под нагрузкой стали подвержены хлоридному коррозионному растрескиванию в виде трещин на поверхности металла. Предложены составы стали с добавками РЗМ V–VIII групп *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re, предназначенных для работы при постоянных растягивающих напряжениях, в агрессивной коррозионной среде. Разработаны технологии для массового промышленного производства стали в электродуговой печи ЭДП с порционным введением *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re и электромагнитным перемешиванием, для меньших объемов серийного производства – электронно-лучевой переплав ЭЛП с термическим и радиационно-химическим воздействиями. Исследования показали, что состав легирующих элементов в стали при плавках в ЭДП и ЭДЛ идентичен и соответствует заявленному, при ЭЛП снизилось содержание O, P, S, Si, Al, Ti. В ЭДП использование исходного материала сплава нержавеющей стали ультравысокой чистоты не примешивает к расплаву примесные элементы P, S, Sn, Pb. Масса потерь легирующих элементов от общих потерь в ЭДП не более 0,1–0,15%. Легирование Re приводит к стабильному повышению значений условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и предела прочности  $\sigma_b$  в интервале температур от 20 до 1200 °С, деформация до разрушения увеличилась до 62%. Испытания на стойкость стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re против хлоридного коррозионного растрескивания при воздействии растягивающих напряжений показали, что время до разрушения увеличилось на 30–40 %.

**Ключевые слова:** хлоридное коррозионное растрескивание, рений, электронно-лучевой переплав, электродуговая печь, стойкость

## STUDIES OF THE INFLUENCE OF D-TRANSIENTS RARE EARTH METALS ON THE RESISTANCE OF STEEL

T.N. Ivanova

Tchaikovsky Branch of the Perm National Research Polytechnic University, Tchaikovsky, Russia

Institute of Mechanics of the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

**Abstract.** In aggressive environments under load, steels are subject to chloride corrosion cracking in the form of cracks on the metal surface. The compositions of steel with additives of REM V - VIII groups of *d*-transition metals Ni, V, W, Re, designed to work under constant tensile stresses, in an aggressive corrosive environment, are proposed. Technologies have been developed for the mass industrial production of steel in an electric arc furnace of EDP with the batch introduction of *d*-transition metals Ni, V, W, Re and electromagnetic mixing, for smaller volumes of serial production of electron beam remelting of ELP with thermal and radiation-chemical effects. Studies have shown that the composition of alloying elements in steel during melting in EDP and EDL is identical and corresponds to the declared, with ELP, the content of O, P, S, Si, Al, Ti decreased. In EDP, the use of the source material of an ultra-high purity stainless steel alloy does not mix impurity elements P, S, Sn, Pb with the melt. The mass of losses of alloying elements from the total losses in the EDF is not more than 0.1–0.15%. The alloying of Re leads to a stable increase in the values of the conditional yield strength  $\sigma_{0,2}$  and the tensile strength  $\sigma_b$  in the temperature range from 20 to 1200 °C, the deformation before fracture increased to 62%.

Tests for the resistance of steel with additives of *d*-transition refractory REM Ni, V, W, Re against chloride corrosion cracking under the influence of tensile stresses on a plate of 150x50x4 mm in a 44% MgCl<sub>2</sub> solution showed: the time to destruction has increased by 30–40%.

**Keywords:** chloride corrosion cracking, rhenium, electron beam remelting, electric arc furnace, resistance

**Введение.** Коррозионное растрескивание металла в агрессивной среде составляет до 40% всех коррозионных разрушений в химической, нефтяной, целлюлозно-бумажной, автомобильной, пищевой отраслях промышленности, до 70% в энергетике и атомном производстве, при этом 40–50% оборудования работает в агрессивных средах, 20–30% – в средне- и слабоагрессивных, и только 10% не требуется антикоррозионная защита [1–3].

Коррозионное растрескивание металла в хлоридной среде приводит к разрушению трубопроводов, цистерн, деталей нефтяного оборудования, машин, корпусов судов, морских сооружений и т.п. Например, в химической промышленности трубы теплообменников (сталь 12X18H9, Россия), трубопроводов для перекачки (сталь X17H13M2, Россия), стенки сварных емкостей, резервуаров, колонн, змеевиков, греющих камер, выпарных

аппаратов, детали запорной арматуры в горячих водных и водно-органических средах, содержащих хлоридные (галоидные), роданидные, хлорорганические, сульфидные, щелочные соединения разрушались за время эксплуатации от 2–3 месяцев до 3 лет [4, 5, 6]. На атомных электростанциях с водоохлаждаемыми реакторами катастрофический характер принимает коррозионное растрескивание труб: прямооточных парогенераторов – аустенитный высоконикелевый сплав Инконель 600 (США), SUS304 (Япония), аналоги HRX19, HYDREXEL™ (Япония), ХН70 (Россия); в двухконтурных реакторах и трубопроводах – сталь AISI 304 (США), аустенитная сталь Туре316L (Япония), 12Х18Н9 (Россия), главных циркуляционных контуров в кипящих реакторах (сталь серии 304, Южная Корея). Сквозные трещины проявились за 1 год – 5 лет эксплуатации [7–9]. Коррозионное растрескивание возникает при воздействии на сталь периодических, постоянных растягивающих напряжений или агрессивной коррозионной среды. При этом на поверхности металла, даже не затронутого общей коррозией, возникают разветвленные или неразветвленные микротрещины – трещины, развивающиеся внутри кристаллов или между ними [10, 11].

Сегодня от конкурентоспособного развития всех отраслей промышленности зависят высокотехнологичные инновации в создании новых и модернизации известных сталей. Существующие составы сталей использовали все возможности повышения своих технологических и эксплуатационных свойств, экономических показателей, модификаций термообработки, совершенствования технологий и конструкций оборудования в сталеварении. Одним из направлений в решении данных задач является переход к новым легирующим нанотехнологиям, но пока высокая стоимость таких технологий сдерживает широко-масштабное внедрение. Поэтому модернизация состава сталей за счет порционного введения редкоземельных металлов РЗМ является альтернативным подходом в получении новой структуры с использованием известных процессов плавки на стандартном промышленном оборудовании.

В настоящее время в России промышленные сплавы на основе железа с легирующими добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ti, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, V, W, Hf используются во многих отраслях военной и гражданской промышленности. Положительный производственный опыт показывает [12–14], что небольшая концентрация РЗМ растворяется в расплаве железа, взаи-

модействует с растворенными в стали или чугуна газообразующими элементами H, N, C, O, S и металлами As, P, Pb, Sb, Bi, Sn, способствует уменьшению адсорбции вредных примесей при кристаллизации стали, повышает чистоту границ зерен и пластичность металла. При большой концентрации РЗМ низкая растворимость в твердом железе приводит к выделению по границам зерен эвтектики с температурой плавления ниже температуры прокатки [15].

*Цель исследований* – обоснование состава и структуры сталей с добавками РЗМ V–VIII групп *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re, предназначенных для работы при постоянных растягивающих напряжениях, в агрессивной коррозионной среде.

Введение дополнительных РЗМ V–VIII групп в состав стали отвечает задачам расширения научной базы данных о влиянии легирующих элементов на свойства стали и целесообразности использования *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re для снижения коррозионного растрескивания металла.

Прикладная значимость данной инновационной разработки стали будет определяться масштабами внедрения полуфабриката в химической, нефтегазовой, целлюлозно-бумажной, автомобильной, пищевой отраслях промышленности, энергетике и атомном производстве.

**Методы.** В хлоридной (хлористой) среде с очень высокой агрессивностью и одновременным воздействием растягивающих напряжений происходит зарождение трещин внутри зерен металла или по их границе, в плоских деталях перпендикулярно действию напряжений, в осесимметричных – под углом 45° или 135°. Термодинамические и кинетические факторы приводят к облегчению локальной активации напряженного металла, ускоряя образование растворимых соединений металла с хлоридом из-за увеличения дефектов и диффузионной проницаемости защитной пленки. Рассматривая электрохимический механизм коррозионного растрескивания коррозионнотойких сталей, выявлено, что зарождение трещины при небольших напряжениях, не вызывающих разрыв оксидной пленки, локально нарушает целостность пассивного слоя с участием адсорбированного иона-активатора, приводящего к образованию коррозии (рис. 1).

Способствуют хлоридному коррозионному растрескиванию наличие окислителей ионов трехвалентного железа, двухвалентной меди, пероксида водорода, кислорода [2, 3, 6]. Способы защиты от хлоридного коррозионного растрескивания: либо снижение длительности работы

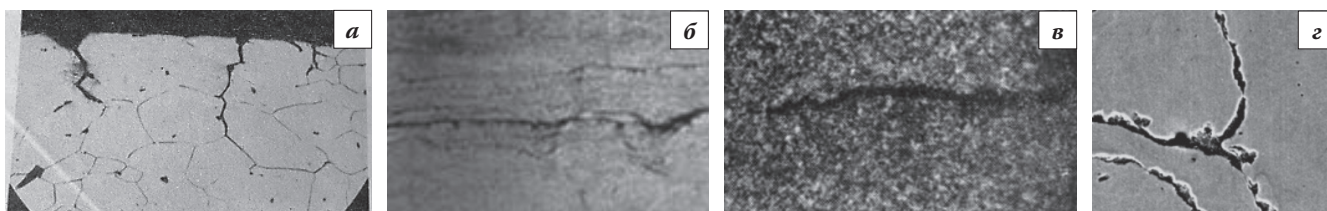


Рис. 1. Сталь 03X17H15M3 после 120 ч испытаний в растворе  $20 \text{ мг/л Cl}^- + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при  $360^\circ \text{C}$  и  $20 \text{ МПа}$  а, б. Термообработка: закалка  $1050^\circ \text{C}$  в течение 30 мин в воде. После термообработки холодная прокатка с обжатием 15%. Растягивающее напряжение на поверхности  $400 \text{ МПа}$ . Травление анодное в  $50\% \text{ HNO}_3$  в течение 2 с,  $\times 500$ . Сталь Инконель  $600 \times 800$  травление реактив Марбле, в, г

или концентрации кислорода в растворе, либо деаэрация (обескислороживание) среды, к которому относят кипячение раствора, продувку раствора азотом, водородом, инертными газами, паром, введение гидразина, сульфита, водорода и асбеста, обработку вакуумом, ионизирующим излучением, ионно-обменной технологией [8, 9, 10]. В производственных условиях изменение уровня раствора, концентрирование примесей воды при упаривании, вскипании в щелях и зазорах с очень малым содержанием хлорида в воде не гарантирует отсутствие коррозионного растрескивания напряженной стали, так как образующаяся реальная концентрация хлорида на поверхности металла может превышать исходное значение.

Добавки *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ti, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, V, W, Hf наиболее часто используют для повышения коррозионной стойкости, пластичности, ударной вязкости нержавеющей, кислотостойких и жаропрочных сплавов при горячей обработке [11–13]. Как правило, расчетные количества РЗМ составляют 0,15–0,45%, остаточные содержания в среднеуглеродистой стали 0,018–0,025%. РЗМ, обладая большой раскислительной способностью, освобождают хром, марганец и частично железо от кислорода и серы, переводя их в раствор. В дальнейшем при высокотемпературном отпуске ( $710^\circ \text{C}$ ) хром и марганец выделяются в составе карбидной фазы, что значительно повышает коррозионную стойкость, но не при работе в агрессивных средах [14–16].

Введение РЗМ в сталь возможно следующими методами [17–25]: присадкой на струю при сливе металла из печи в ковш; введением модификатора (смеси РЗМ, В, Mg, Al, Si, Ca, Cu, Zr, V и др.) в виде порошковой проволоки в ковш; модифицировании

(Fe–Si–Mg–РЗМ, серии Insteel и др.) в плавленной форме; разливкой в ковш с устройством для ввода модификаторов мелких фракций и совмещением раскисления, рафинирования, модифицирования стали с микролегированием в разливочном ковше; переливом из ковша в ковш с использованием мишметалла при вакуумной обработке стали в ковше; присадкой РЗМ в открытое зеркало металла с продувкой аргоном в ковше; принудительным погружением (с возможным перемешиванием) РЗМ после выпуска плавки в ковш.

Все методы введения РЗМ учитывают стандартную технологию и обеспечивают воспроизводимые результаты получения стали. Экспериментально подтверждено [17, 19, 20], что при вводе РЗМ устраняются подкорковые дефекты слитков. Но их усвоение снижается из-за высокой реакционной способности к кислороду или сере и образования тугоплавких окислов высокой плотности, взаимодействия с футеровкой ковша, шлаком и неметаллическими включениями. Предпочтительно перед вводом РЗМ в ковш предварительное раскисление алюминийсодержащими сплавами в печи или конвертере. Учитывая возможность повторного окисления РЗМ при контакте с огнеупорами и шлаком, предусматривается основная футеровка ковшей и отсечка шлака или пониженное содержание кремнезема в шлаке [21, 22].

С повышением требований к жаропрочности, жаростойкости, химической стойкости, термодинамической устойчивости стали необходимо введение в ее состав тугоплавких металлов, температура плавления которых выше температуры плавления железа. Предлагаемый состав стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ V–VIII групп Ni, V, W, Re представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав стали добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re, масс. %

Опыт	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	B	Re	W	P	Al	Ti	S	V
Сталь 1	0,2	≤2	0,6	11	12	6,0	0,01	2,0	0,2	0,1	4,0	≤0,01	≤0,01	≤0,002	≤0,01	≤0,02
Сталь 2	0,18	1	≤1	20	14	1,0	0,005	1,0	0,6	4,5	1,0	0,01	0,01	0,001	0,01	0,03
Сталь 3	0,3	2	≤1	15	18	≤0,3	0,1	≤0,5	0	≤1	≤0,2	≤0,02	0	0	0,01	≤0,07
Остальное Fe																



Рис. 2. Получение стали предлагаемого состава ЭДП а, ЭЛП, б

Для промышленного производства стали с порционным введением *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re предлагается использовать электродуговую печь ЭДП с электродами из графита с разогревом лома металла повышенной чистоты по примесям, чистой прокатной обрезки, ферросплава, кремния и марганецсодержащих материалов, которые надо нагревать до температуры 1500 °С для того, чтобы расплавились и испарились свинец или магnezия и повышать температуру до 2873 °С в целях получения чистой промышленной стали (рис. 2, а). Шлак и примеси (алюминий, грязь), которые не испаряются, всплывают наверх и удаляются наклоном печи или вытряхиванием. Качество стали оценивается химическим составом шлака. При удовлетворительном составе оставшейся стали в агрегате ковш-печь (АКП) с электромагнитным перемешиванием в восстановительный период порционно вводят предварительно разогретые добавки РЗМ V–VIII групп *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re и доводят дуговой нагрев до 1520 – 1670 °С, затем через выпускное отверстие выпускают состав наружу при электромагнитном перемешивании, которое необходимо для выравнивания химического состава, температуры по объему и улучшения качества непрерывного литья. Порядок введения элементов РЗМ: Ni, Co, Cu, Mo, «мягкая» продувка состава с минимальным расходом аргона в течение 5 мин для повышения жидкотекучести и удаления пористости, Mn, Cr, W, V, Nb, Ti, Si, Al, контроль, «мягкая» продувка состава Ca для жидкоподвижности и удаления коррозионно-активных неметаллических включений КАНВ, введение разогретого до 1273 °С Re (из молибденовой руды, медного, молибденового сульфидного сырья, свинцового шлама). Ni, Co, Cu, Mo из-за отсутствия окисления можно вводить в сталь в любое время плавки. Средство Mn, Cr, W, V, Nb, Ti, Si, Al к кислороду нуждается в более позднем введении в сталь. Если выплавку продолжать в ЭДП, то легирующие добавки вводят: Cr, Mn, W, V, Al, Ti (без

подачи кислорода) – после слива окислительного шлака в начале восстановительного периода, Ni – в завалку, Mo – в начале окислительного периода, Re – в конце плавания после легирования всеми элементами, перед разливкой стали. Весь процесс в ЭДП (Gary Works) с разогревом 8 млн т лома мощностью 115 МВт и получением 100 т пригодной стали составил 40 мин.

Для лабораторных исследований использовался электронно-лучевой переплав ЭЛП Steigerwald Stahltechnik (Германия) с термическим и радиационно-химическим воздействиями (рис. 2, б). Безопасность работ и принцип работы оборудования регламентирован ГОСТ Р 57896–2017, ГОСТ 27209.4-91, ГОСТ 27209.0-89. Для получения стали 1, 2, 3 (см. табл. 1) использовали электронную шестилучевую пушку с аксиальным расположением лучей и с термоэлектронным источником электронов мощностью 600 кВт. К сыпучему гранулированному стружкообразному скрапу ультравысокой чистоты нержавеющей стали и феррохромного материала в состав шихты вводили тугоплавкие элементы Ni, V, W в виде тонкой проволоки и мелкой стружки, формировали основной состав полуфабриката в промежуточной емкости термическим и радиационно-химическим воздействиями и в конце на стадии плавания примешиванием добавляли рений в виде порошка Р-0 ТУ 48-4-195-87. Проводили герметизацию, вакуумирование при давлении 0,1 Па без промежуточной откачки, натекание жидкого металла в кристаллизатор 0,25 л·Па/с, давление плавки 0,015 Па, в процессе плавки подавался ток на лучи 30 мА 12 мин, толщина луча 0,16 мм, скорость перемещения луча 0,2–0,3 см/с, 3–4 прохода, дегазация, формирование слитка и вытягивание из кристаллизатора, остывание в вакууме 2,5–3 ч, развакуумирование, выгруз слитка. Заполнение в кристаллизаторе на высоту не более 2–2,5 мм. Размеры получаемого слитка 250×120×10 мм.

**Результаты.** Металлографические исследования полученных слитков предлагаемых составов

стали выполнялись по стандарту ASTM E 2142, ГОСТР 50.04.05 – 2018 на оптико-эмиссионном анализаторе состава металлов, рентгеновском дифрактометре, электронном микроскопе, дефекты классифицировались по ГОСТ Р 58228–2018. Для проведения физико-механических испытаний на растяжение по ГОСТ 1497–84 использовали универсальную испытательную гидравлическую машину.

На оптико-эмиссионном анализаторе состава металлов M5000 (Focused Photonics inc. Ю. Корея, сертифицированного в России по ISO 9001, чувствительность 0,0001%) определяли состав всех известных легирующих элементов стали и РЗМ по ходу и окончании плавки, кроме рения. Содержание рения определяли на оптико-эмиссионном спектрометре EXPECT-6500 с индуктивно связанной плазмой ICP-OES 3-го поколения (Focused Photonics Inc.), в котором используется технология двойного наблюдения и измерения элементов с относительно небольшими различиями в содержании в сложной матрице. Результаты измерений легирующих элементов показали, что состав стали при плавках в ЭДП и ЭДЛ идентичен и соответствует табл. 1. Масса потерь легирующих элементов от общих потерь в ЭДП не более 0,1–0,15 %.

Выявление структуры проводилось травлением образца размером 150x50x4 мм в серной кислоте, 8%, 300 мл + соляной кислоте, 4%, 150 мл + хлористый натрий, 5%, 100 мл при  $t = 80$  °С в течение 35 мин, промывка струей воды, погружение во фтористую кислоту, 20 %, 300 мл + азотную кислоту, 2%, 150 мл + воду 10 мл, при  $t = 80$  °С, 15 мин. Отклонений химического состава и плотности по всему сечению слитков не обнаружено, распределение легирующих элементов по длине и поперечному сечению равномерное. Структура металла плотная, однородная. Дефекты в виде пор, раковин, трещин и неметаллических включений не обнаружены.

В ЭДП использование исходного материала сплава нержавеющей стали ультравысокой чистоты не примешивает к расплаву примесные элементы P, S, Sn, Pb и пр., но Si, Al, Ti, В, Zr могут примешиваться к расплаву из исходного материала для расплава. Поэтому для удаления элементов С, Si, Mn, Al, Ti, Zr и В необходимо ввести рафинирование. Выявленное влияние вредных примесей на эксплуатационные свойства стали представлено в табл. 2. При ЭДП снизилось содержание O, P, S, Si, Al, Ti и подобное из расплава (табл. 3). Таким образом, применение шихтовых

материалов повышенной чистоты, порционное введение  $d$ -переходных металлов Ni, V, W, Re с точным интервалом легирования позволяет сформировать мелкодисперсную структуру металла со стабильными свойствами (рис. 3).

По электронному строению атомов тугоплавкий металл рений является  $d$ -переходным элементом VII группы, у которого после завершения формирования наружной  $s$ -оболочки происходит заполнение нижележащей  $d$ -оболочки. В качестве модели электронной структуры атомов  $d$ -переходного рения выбрана модель конфигурационной локализации валентных электронов, т.е. в конденсированном состоянии объединение электронной конфигурации рения с другими конфигурациями  $d$ -переходных металлов (титан, ванадий, железо, никель, кобальт, ниобий, молибден, вольфрам, хром) будет энергетически устойчивой и атомно стабильной. Наивысшей атомной стабильностью обладают рений, хром, молибден с конфигурацией  $d^5$ . Остальные конфигурации  $d$ -переходных металлов находятся в нестабильном состоянии с непрерывным обменом с коллективизированными электронами и контролируют силы межатомного взаимодействия, уменьшающие в направлении  $d^5 \rightarrow \dots d^0$ ,  $d^5 \rightarrow \dots d^{10}$ . В результате электронных переходов и стремления системы к образованию более устойчивых атомных состояний в коллективизированных связях более устойчивы конфигурации  $d^n s^n$ , менее устойчивы  $d^n p^n$  и  $s^n p^n$ , что позволяет данным конфигурациям вступать в электронную флуктуирующую связь. Высокая связующая стабильность  $f$ -конфигурации возникает из-за того, что  $d$ -электрон центрального атома отталкивается от положительного заряда в металлическом центре, а нейтральная  $f$ -молекула с отрицательными концами направляется к металлическому центру и разъединяет неподделенные электронные пары. Чем больше номер группы  $d$ -переходных металлов, тем стабильнее электронная оболочка и меньше способность к образованию переноса заряда между валентными электронами соседних конфигураций, что позволяет металлическую связь сделать более термодинамически устойчивой и стабильной. Любые  $d$ -переходные металлы до группы VII обладают более активной способностью обмена валентными электронами в связях, поэтому введение в состав стали рения образует очень устойчивую стабильную конфигурацию. Конфигурации элементов  $d$ -переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re в соответствии с валентностью и номером группы обладают особо

Таблица 2. Влияние легирующих элементов и примесей на эксплуатационные свойства стали предлагаемых составов

Элемент	Включения	Воздействие	Содержание
S, O	Оксидные, сульфидные неметаллические	↓ усталостной прочности, пластичности, коррозионной стойкости	↓ масс. % S ≤ 0,02 – 0,03; O ≤ 0,005–0,008
P	Твердый раствор	↑ закаливаемость ↓ ударной вязкости, охрупчивание, хладноломкость	↓ масс. % P ≤ 0,02 – 0,03 масс. %
P + Cu	P < Cu – раскислитель, P > Cu – нерастворимое соединение	↑ сопротивление коррозии ↓ хладноломкость	Cu 0,8–3,5
Ni + Cu		↓ образование трещин, чувствительность к перегреву ↑ коррозионную стойкость	Ni ≤ 0,05–30 масс. %
N	Формирует перлит и цементит Нитридное упрочнение	↓ пластичность, вязкость, сопротивление хрупкому разрушению ↑ прочностные свойства, коррозионная стойкость	min % N ≤ 0,002–0,05 масс. %
N+C	Выделение карбидов и нитридов по границам зерен	↓ охрупчивание	
N + Al	Трещины сляба	↑ дефекты	Al ≤ 0,01
Ti	Трещины сляба	↑ дефекты	Ti ≤ 0,0015 масс. %
H	Растворяется в железе, образует растворы внедрения между атомами железа	↓ пластичность, коррозионную стойкость, сопротивление деформации ↑ хрупкое разрушение, дефекты	min % H ≤ 0,0001–0,0005 масс. %
W	При W > 4 % образуется железобольфрамный карбид Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C Стойкие труднорастворимые карбиды в ЭЛП полностью растворим	↑ прокаливаемость, прочность, вязкость ↑ теплостойкость	W < 4% W < 13% при C < 1,2%
V	Образование карбида ванадия VC при V = 1,5% в ЭЛП полностью растворим	↑ теплостойкость	V < 1,2%
VC	↓ C, тем быстрее V растворяется в твердом растворе и не переходит в карбиды	↑ жаростойкость, термодинамическая устойчивость	V ≤ 3% при C < 1,2%
Re	Образование карбидов ReC с меньшим содержанием C, неустойчивые растворимые карбиды ReSi Отсутствуют реакции с N, H При ↑ T и подводе тока полностью растворим в ЭЛП	↑ жаропрочность, жаростойкость, химическая стойкость, термодинамическая устойчивость	0, 1% < Re < 4,5%

↑ – увеличение, ↓ – снижение

Таблица 3. Содержание примесей в стали после плавки в ЭЛП, ppm

Опыт	Сумма всех загрязнений, атомов на 1 млн атомов Fe	Mg	Si	Ni	Mo	Cu	Ca	H	O	Al	Ti	S	N	P
Сталь 1		<20		10	<10	10								
Сталь 2	<1000	<10	<50	8	<12	<12	<10	≤ 1,5	≤ 20	<60	<15	≤ 10	≤ 20	≤ 50
Сталь 3		<10		12	<8	<15								

устойчивостью:  $s^2$  – заполненные и  $d^5$  – наполовину заполненные. При воздействии высокой энергии ЭДП и ЭЛП происходит перераспределение электронов:  $d$ -электрон центрального атома РЗМ отталкивается от положительного заряда метал-

ла, его место занимают находящиеся поблизости нейтральная молекула с отрицательными зарядами и неподеленные электронные пары C, Cr, Fe, O. Форма конфигурации оболочки элементов РЗМ приспособляется к основной структуре

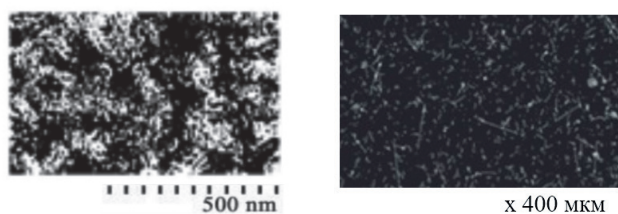


Рис. 3. Структура стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re

металла и под воздействием нагрузки при выходе из кристаллизатора может дробиться или вытягиваться, что увеличивает ударную вязкость, пластические свойства, снижает анизотропию. С увеличением номера группы РЗМ более стабильна электронная оболочка, более прочное и плотное соединение. Акцепторная способность *d*-переходных элементов РЗМ прямо пропорциональна степени окисления металла. Поэтому *d*-переходные элементы РЗМ способны стабилизировать переходное состояние и более термодинамически устойчивы, чем любые элементы РЗМ до VII группы, которые обладают меньшей способностью к донированию электронной плотности. Экспериментально установлено, что элементы *d*-переходных тугоплавких РЗМ снижают содержание кислорода и серы, повышают содержание азота, но со снижением его активности, что обеспечивает более глубокую раскисленность стали и повышенную хладостойкость. При химическом взаимодействии *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re с карбидом кремния вероятность образования карбидов металлов уменьшается из-за того, что с увеличением веса атомов со стабильными конфигурациями  $d^5$  и долей не локализованных электронов, необходимых для стабилизации  $sp^3$ -конфигурации атомов углерода в карбидах, снижается. Со снижением донорской и превалированием акцепторной способности у Re образуются карбиды с меньшим содержанием углерода, с менее стабильной  $sp^3$ -конфигурацией кремния, что делает карбиды металлов нестабильными и энергетически неустойчивыми. Распределение Re в растворе металла понижает скорость диффузионных процессов, повышает температуру солидуса и приводит к увеличению температурной прочности. Анализ конфигурации элементов РЗМ Ni, W, Re в стали позволил смоделировать 3D-модель внедрения молекул в кристаллическую решетку стали (рис. 4).

Определение условных пределов прочности (временное сопротивление) и текучести, деформации сталей (см. табл. 1) проводились на машине универсальной испытательной гидравлической

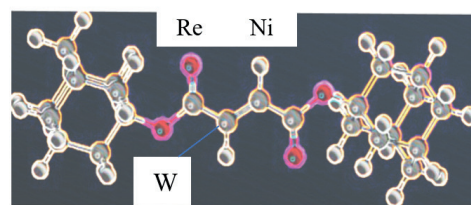


Рис. 4. 3D-модель внедрения молекул РЗМ Ni, W, Re в кристаллическую решетку стали

горизонтальной РГМ-300-Г (Россия) на пластинах размером 150×50×4 мм при непрерывно повышаемой нагрузке до 300 кН, со скоростью нагружения 20 Н/(мм<sup>2</sup>·с). Полученный образец подвергали термической обработке: температура закалки 1150–1200 °С, охлаждающая среда – воздух. Можно утверждать (табл. 4), что легирование рением приводит к стабильному повышению значений условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и предела прочности  $\sigma_b$  в интервале температур от 20 до 1200 °С, деформация до разрушения увеличилась до 62%. Рений повышает одновременно прочность и пластичность молибдена и вольфрама, выдерживает многократные охлаждения и нагревы, высокие ударные нагрузки, вибрации, контакт с агрессивными веществами при температуре 1000 °С. Анализ результатов показывает, что условный предел текучести, предел прочности у сталей всех составов выше на 35–45% по сравнению со сталями, содержащими основные компоненты: никель, хром, вольфрам, ванадий, молибден. Выявлено, что жаропрочность и жаростойкость максимальны с возрастанием объемной доли тугоплавких V, W и Re в стали, увеличивающих ее плотность. Одновременно с повышением температуры снижаются размеры зерен, межзерновых прослоек и зоны накопления вредных примесей между ними, образуется более однородная структура стали с чистыми границами зерен и прочными связями между зернами.

Испытания на стойкость стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re против хлоридного коррозионного растрескивания при воздействии растягивающих напряжений на

Таблица 4. Механические свойства стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re в закаленном состоянии

Опыт	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Деформация $\epsilon$ , %
Сталь 1	850	1000	60
Сталь 2	950	1100	62
Сталь 3	950	1000	62

Таблица 5. Влияние содержания Ni, Cr, Re в стали на коррозионное растрескивание

Содержание, %			Нагрузка под напряжением, МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Время до коррозионного растрескивания, ч	Скорость коррозионного растрескивания, г/м <sup>2</sup> ·ч
Ni	Cr	Re				
15–20	11–16	4,5	210	220–290	1500	0,007
14–18	18–20	≤ 1	250	320–350	1300	0,006
12–14	11–17	0,1	350	230	1000	0,006

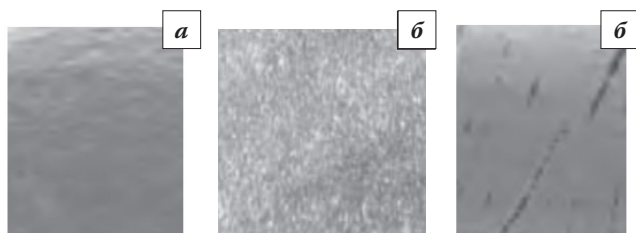


Рис. 5. Общий вид стали с добавками *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re: а – перед травлением, б – макроструктура  $\times 10$ , в – начало коррозионного растрескивания

пластине размером 150×50×4 мм в 44%-ном растворе  $MgCl_2$  показали, что при напряжении от 600 до 700 МПа время до разрушения составило 1700–1500 ч. С ростом растягивающих напряжений стойкость к коррозионному растрескиванию снижается. Для термообработанной стали состава 1 (рис. 5), работающей в агрессивной среде с повышенной концентрацией хлоридов, и при наличии остаточных напряжений 200–210 МПа, работоспособность до разрушения – 1200 ч, при снижении нагрузки до 100–120 МПа, время до разрушения увеличилось на 30–40%.

Влияние легирующих элементов на стойкость стали к хлоридному коррозионному растрескиванию в растворе  $MgCl_2$ , 44% концентрации (табл. 5) показывает, что с увеличением содержания хрома стойкость к коррозионному растрескиванию уменьшается, что объясняется повышенным содержанием вредных примесей сталей и образованием карбидов хрома с появлением межкристаллитных трещин, тем быстрее, чем выше содержание углерода. При содержании молибдена до 2%, никеля 12–14%, вольфрама 1–6%, коррозионная стойкость стали повышается в результате создания защитных свойств диоксида кремния и сложных оксидов. Введение в сталь Re позволило повысить коррозионную стойкость благодаря устойчивости к окислению и невозможности растворения в соляной, плавиковой и серной кислотах, отсутствию реакции с азотом и водородом.

Результаты исследований показывают, что для увеличения времени до коррозионного растрескивания на 80–90% и срока работы под на-

грузкой 12000 ч экономически целесообразно использовать в составе стали добавки *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re в следующих соотношениях:

а) при постоянной нагрузке в хлоридно-коррозионных сильно концентрированных растворах хлоридов массовое соотношение рения по верхнему пределу при снижении до нижнего предела вольфрама и ванадия, среднего и верхнего значений предела никеля;

б) при переменной нагрузке в слабо концентрированных растворах хлоридов массовое соотношение рения по нижнему пределу при увеличении до верхнего предела вольфрама и ванадия, до нижнего предела никеля.

В целом, использование в составе стали добавки *d*-переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re позволит увеличить производительность оборудования в химической, нефтяной промышленности, энергетике и атомном производстве на 80–90%, повысить пропускную способность установок на 70–80%.

**Выводы.** В результате проведенных исследований рекомендовано:

Для повышения жаропрочности, жаростойкости, химической стойкости, термодинамической устойчивости в состав стали ввести добавки *d*-переходных тугоплавких РЗМ V–VIII, масс. %: Ni = 12–18, V = 0,02–0,07, W = 0,2–4, Re = 0,1–4,5, при этом  $C \leq 0,3$ ,  $Cr \leq 20$ .

Предложены технологии для промышленного производства стали в электродуговой печи ЭДП с порционным введением *d*-переходных металлов Ni, V, W, Re и электромагнитным перемешиванием, для меньших объемов – электронно-лучевой переплав ЭЛП с термическим и радиационно-химическим воздействиями. Результаты измерений показали, что состав легирующих элементов в стали при плавках в ЭДП и ЭДЛ идентичен и соответствует заявленному. Отклонений химического состава и плотности по всему сечению слитков не обнаружено, распределение легирующих элементов по длине и поперечному сечению равномерное. Примене-



ние шихтовых материалов повышенной чистоты, порционное введение  $d$ -переходных металлов Ni, V, W, Re с точным интервалом легирования позволяет сформировать плотную, однородную мелкодисперсную структуру металла со стабильными свойствами. Дефекты в виде пор, раковин, трещин и неметаллических включений не обнаружены.

Влияние легирующих элементов и примесей на эксплуатационные свойства стали предлагаемых составов показало, что при ЭДП снизилось содержание O, P, S, Si, Al, Ti. В ЭДП использование исходного материала сплава нержавеющей стали ультравысокой чистоты не примешивает к расплаву примесные элементы P, S, Sn, Pb. Масса потерь легирующих элементов от общих потерь в ЭДП не более 0,1–0,15%.

Легирование Re приводит к стабильному повышению значений условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и предела прочности  $\sigma_b$  в интервале температур от 20 до 1200 °С, деформация до разрушения увеличилась до 62%. Сталь с Re повышает одновременно прочность и пластичность Mo и W, выдерживает многократные охлаждения и нагревы, высокие ударные нагрузки, вибрации, контакт с агрессивными веществами при температуре 1000 °С. Анализ результатов показывает, что условный предел текучести, предел прочности у сталей с введением  $d$ -переходных металлов Ni, V, W, Re выше на 35–45% по сравнению с существующими сталями. Выявлено, что жаропрочность и жаростойкость максимальны при масс. %: 18 Ni, 0,07 V, 4 W, 4,5 Re, при этом  $C \leq 0,3$ ,  $Cr \leq 20$ .

Введение в сталь Re позволило повысить коррозионную стойкость благодаря устойчивости к окислению и невозможности растворения в соляной, плавиковой и серной кислотах, отсутствию реакции с азотом и водородом. Испытания на стойкость стали с добавками  $d$ -переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re против хлоридного коррозионного растрескивания при воздействии растягивающих напряжений на пластине размером 150×50×4 мм в 44%-ном растворе  $MgCl_2$  показали: при напряжении от 600 до 700 МПа время до разрушения составило 1700–1500 ч. Для термообработанной стали состава масс. %: 12 Ni, 0,02  $\geq$  V, 4 W, 0,1 Re, при этом 0,2 C, 11 Cr, работающей в агрессивной среде с повышенной концентрацией хлоридов и при наличии остаточных напряжений 200–210 МПа, работоспособность до разрушения 1200 ч, при снижении нагрузки до 100–120 МПа, время до разрушения увеличилось на 30–40%.

Результаты исследований показывают, что для увеличения времени до коррозионного растрескивания на 80–90 % и срока работы под нагрузкой 12000 ч экономически целесообразно использовать в составе стали добавки  $d$ -переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re в следующих соотношениях:

а) при постоянной нагрузке в хлоридно-коррозионных сильно концентрированных растворах хлоридов, масс. %:  $Re < 4$ ,  $W > 0,2$ ,  $V \leq 0,02$ ,  $Ni = 16–18$  при этом  $C < 0,2$ ,  $Cr = 11–16$ ;

б) при переменной нагрузке в слабо концентрированных растворах хлоридов массовое соотношение, масс. %:  $Re < 0,1$ ,  $W \leq 4$ ,  $V \leq 0,07$ ,  $Ni = 12–16$  при этом  $C < 0,18$ ,  $Cr < 18–20$ .

В целом, использование в составе стали добавок  $d$ -переходных тугоплавких РЗМ Ni, V, W, Re позволит увеличить производительность оборудования в химической, нефтяной промышленности, энергетике и атомном производстве до 90%.

#### Список источников

1. Шалый Е.Е., Шалая Т.Е., Леонович С.Н. Влияние карбонизации на хлоридную коррозию морских гидротехнических сооружений. Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2019. № 1–2. С. 233–235.
2. Odnobokova M.V., Enikeev N.A., Belyakov A.N., Kaibyshev P.O. Stability of the Ultrafine-Grained Structure of Austenitic Corrosion-Resistant Steels during Annealing // The Physics of Metals and Metallography. 2021. Vol. 122, No. 8. P. 775–781. DOI 10.1134/S0031918X21070061.
3. Kaluzhina S.A., Kozaderov O.A., Marygina Yu.I., Protasova I.V. Cathodic behavior of the dealloyed Ni-Zn coating in sodium hydroxide solution // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2020. Vol. 9, No. 1. P. 334–343. DOI 10.17675/2305-6894-2020-9-1-22.
4. [https://www.researchgate.net/publication/322844085\\_High\\_Strength\\_Stainless\\_Steel\\_HRX19R\\_for\\_High\\_Pressure\\_Gaseous\\_Hydrogen](https://www.researchgate.net/publication/322844085_High_Strength_Stainless_Steel_HRX19R_for_High_Pressure_Gaseous_Hydrogen).
5. NIPPON STEEL CORPORATION <https://www.nipponsteel.com>.
6. Сидоров В.В., Мин П.Г., Артеменко Ю.В. Влияние редкоземельных элементов на стойкость монокристаллов жаропрочного сплава ВЖЛ738М к хлоридной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 11. С. 1–7. DOI 10.31044/1813-7016-2018-0-11-1-7.
7. Малыгин А.В., Вигдорович В.И., Калужина С.А., Гладышева Е.Ю. Коррозия Ст3 и 12Х18Н10Т в нейтральных хлоридных средах при повышенных температурах и теплопередаче // Вестн. Тамбовского ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. 2001. Т. 6. № 3. С. 299–301.

8. Ли Ж.А., Жу С.Д., Ку К.Т., Лиу Л. Коррозия трубной стали 80ss в хлоридном растворе, содержащем  $\text{Co}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , в присутствии и в отсутствие  $\text{Ca}_2+$  и  $\text{Mg}_2+$ . Электрохимия. 2014. Т. 50. № 9. С. 932. DOI 10.7868/S0424857014090060.
9. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents // Russian Metallurgy (Metally). 2021. Vol. 2021. No 10. P. 1265–1269. DOI 10.1134/S0036029521100062.
10. Литвинова Т.Е., Олейник И.А. Кинетика растворения фосфатов редкоземельных металлов растворами карбонатов щелочных металлов // Записки Горного института. 2021. Т. 251. С. 712–722. DOI 10.31897/PMI.2021.5.10.
11. Bannykh I.O., Glezer A.M. Basic Principles of Alloying and Treatment of High-Nitrogen Austenitic Corrosion-Resistant Steels // Russian Metallurgy (Metally). 2019. Vol. 2019. No 4. P. 336–340. DOI 10.1134/S0036029519040037
12. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С. и др. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами // Металлург. 2015. № 11. С. 57–63.
13. Волегов А.С., Кудреватых Н.В. Физика металлов. Редкоземельные металлы и их соединения: Учеб. пособ. М.: Изд-во Юрайт, 2020. 200 с.
14. Lyubov D.M., Trifonov Polyhydride A.A. Complexes of Rare-Earth Metals // INEOS OPEN. 2020. Vol. 3, No. 1. P. 1–19. DOI 10.32931/io2001r.
15. Botnikov S.A., Khlybov O.S., Kostychev A.N. Development of the metal temperature prediction model for steel-pouring and tundish ladles used at the casting and rolling complex // Metallurgist. 2019. Vol. 63, No. 11. P. 792–803. DOI:10.1007/s11015-019-00891-y.
16. Иванов В.И., Гордиенко П.С., Коневцов Л.А. и др. Исследование состава и структуры легированного поверхностного слоя при ЭИЛ стали 35 рением // Технический сервис машин. 2023. № 1(150). С. 110–121. DOI 10.22314/2618-8287-2023-61-1-110-121.
17. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Бакин И.В. и др. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Ч. 1. Роль неметаллических включений в формировании качества стали // Черная металлургия. Бюлл. НТИЭИ. 2021. Т. 77, № 3. С. 295–311. DOI 10.32339/0135-5910-2021-3-295-309.
18. Миллюц В.Г., Цуканов В.В., Голубцов В.А. Применение редкоземельных металлов при изготовлении высокопрочной корпусной стали из слитков // Тяжелое машиностроение. 2021. № 3. С. 2–10.
19. Гук В.В., Браницкая Е.А., Филиппов Г.А. Влияние комплексного микролегирования на механические свойства и коррозионные характеристики низкоуглеродистых нержавеющих сталей // Сталь. 2018. № 1. С. 49–52.
20. Турсунов Н.К., Семин А.Е., Саноккулов Э.А. Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи с дальнейшей обработкой в ковше с использованием редкоземельных металлов // Черные металлы. 2017. № 1. С. 33–40.
21. Kaputkina L.M., Svyazhin A.G., Smarygina I.V., Kindo V.E. High-Temperature Strength of Austenitic Nitrogen Corrosion-Resistant Cr – Ni – Mn Steels with Copper Additive // Metal Science and Heat Treatment. 2018. Vol. 60, No. 3–4. P. 158–164. DOI 10.1007/s11041-018-0254-x.
22. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Бакин И.В. и др. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Ч. 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента // Черная металлургия. Бюлл. НТИЭИ. 2021. Т. 77, № 4. С. 418–431. DOI 10.32339/0135-5910-2021-4-418-431.
23. Чжоу Ш.К. Исследование зарастания погружного стакана при непрерывной разливке нержавеющей стали RE-253MA // Металлург. 2013. № 6. С. 49–53.
24. Milyuts V.G., Tsukanov V.V., Pryakhin E.I., Nikitina L.B. Development of Manufacturing Technology for High-Strength Hull Steel Reducing Production Cycle and Providing High-Quality Sheets // J. of Mining Institute. 2019, 239, 536. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.536>
25. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Пименов А.В. и др. Исследование и моделирование взаимодействия редкоземельных металлов с расплавами железа для определения их влияния на стойкость против локальной коррозии и механические свойства трубных сталей // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2017. № 1. С. 39–48.

*Статья поступила в редакцию.2023; одобрена после рецензирования.2023; принята к публикации.2023*