# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 65 Номер 3 2022

### • МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Исследование теплового состояния длинных оправок ТРЕХВАЛКОВОГО РАСКАТНОГО СТАНА

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ процессов

Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe – Mn – С

### • МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Хладостойкость новой литейной Cr–Mn–Ni–Mo–N стали. Часть 2. Исследование фактора частиц неметаллических включений ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Трансформация структурно-фазовых состояний в головке РЕЛЬСОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНО ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

• ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

Разработка и исследование многоступенчатого гидравлического РЕДУКТОРНО-МУЛЬТИПЛИКАТОРНОГО ПРИВОДА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕССОВ

## IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY VOI. 65 NO. 3 2022

Web: fermet.misis.ru

## **ШЗВЕСТИЛ** высших учебных заведений **ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ**

### Том 65, Номер 3, 2022

Научно-технический журнал Издается с января 1958 г. ежемесячно

# IZVESTIYA Ferrous metallurgy

Volume 65, Number 3, 2022

Scienitifc and Technical Journal Published since January 1958. Issued monthly

# ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений

### ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

www.fermet.misis.ru

ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

### Варианты названия:

Известия вузов. Черная металлургия Izvestiya. Ferrous Metallurgy

### Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС)



Сибирский государственный индустриальный университет

*Алешин Н.П.*, академик РАН, д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Астахов М.В., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва Ашихмин Г.В., д.т.н., профессор, ОАО «Ин-т Цветметобработка», г. Москва

*Байсанов С.О.*, д.т.н., профессор, ХМИ им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан

Белов В.Д., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва Бродов А.А., к.экон.н., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва

Волынкина Е.П., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк Глезер А.М., д.ф.-м.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва Горбатюк С.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва Григорович К.В., академик РАН, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Громов В.Е., д.ф.-м.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк *Дмитриев А.Н.*, д.т.н., академик, профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург

Дуб А.В., д.т.н., профессор, ЗАО «Наука и инновации», г. Москва Жучков В.И., д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург Зингер Р.Ф., д.т.н., профессор, Институт Фридриха-Александра, Германия

Зиниград М., д.т.н., профессор, Институт Ариэля, Израиль Золотухин В.И., д.т.н., профессор, ТулГУ, г. Тула

*Колмаков А.Г.*, д.т.н., чл.-корр. РАН, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

*Колокольцев В.М.*, д.т.н., профессор, МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск

Костина М.В., д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва Косырев К.Л., д.т.н., профессор, АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва Курганова Ю.А., д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва Курносов В.В., к.ф.-м.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва Линн X, 000 «Линн Хай Терм», Германия

Лысак В.И., академик РАН, д.т.н., профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград

По решению ВАК журнал «Известия вузов. Черная металлургия» входит в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук».

### Главный редактор:

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Москва

#### Заместитель главного редактора:

*Евгений Валентинович Протопопов*, д.т.н., профессор, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

### Адреса редакций:

Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», *Тел.*: +7 (495) 638-44-11 *E-mail*: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru

Россия, 654007, Новокузнецк, Кемеровская обл.– Кузбасс, ул. Кирова, зд. 42 Сибирский государственный индустриальный университет, *Тел.*: +7 (3843) 74-86-28 *E-mail:* redjizvz@sibsiu.ru

### Редакционная коллегия:

*Мешалкин В.П.*, академик РАН, д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

**Мулюков Р.Р.**, д.ф.м.-н., профессор, чл.-корр. ФГБУН ИПСМ РАН, г. Уфа

**Мышляев Л.П.**, д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк **Никулин С.А.**, д.т.н., профессор, чл.-корр. РАЕН, НИТУ «МИСиС», г. Москва

**Нурумгалиев А.Х.**, д.т.н., профессор, КГИУ, г. Караганда, Республика Казахстан

*Островский О.Н.*, д.т.н., профессор, Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия

*Пиетрелли Лорис*, д.т.н., Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергетике и устойчивому экономическому развитию, Рим, Италия

Подгородецкий Г.С., к.т.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва Пышминцев И.Ю., д.т.н., РосНИТИ, г. Челябинск

*Рудской А.И.*, академик РАН, д.т.н., профессор, СПбПУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург

*Сивак Б.А.*, к.т.н., профессор, АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва *Симонян Л.М.*, д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва *Смирнов Л.А.*, академик РАН, д.т.н., профессор, ОАО «Уральский

*смирнов л.а.*, академик ран, д.т.н., профессор, ОАО «уральскии институт металлов», г. Екатеринбург

*Солодов С.В.*, к.т.н., НИТУ «МИСиС», г. Москва

*Спирин Н.А.*, д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург *Танг Гуои*, Институт перспективных материалов университета

Циньхуа, г. Шеньжень, Китай Темлянцев М.В., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

Филонов М.Р., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

**Чуманов И.В.**, д.т.н., профессор, ЮУрГУ, г. Челябинск

Шешуков О.Ю., д.т.н., профессор УрФУ, г. Екатеринбург Шпайдель М.О., д.ест.н., профессор, Швейцарская академия

материаловедения, Швейцария *Юрьев А.Б.*, д.т.н., доцент, СибГИУ, г. Новокузнецк

Юсупов В.С., д.т.н., профессор, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

*Индексирование:* Scopus, Russian Science Citation Index на платформе Web of Science, Research Bible, OCLC и Google Scholar

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456.



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

### **IZVESTIVA** FERROUS METALLURGY

www.fermet.misis.ru

ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

### Alternative title:

Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya Izvestiya. Ferrous Metallurgy

### Founders:



Siberian State Industrial University

Editor-in-Chief:

*Leopold I. Leont'ev*, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS"; Chief Researcher, Institute of Metallurgy UB RAS, Moscow

### Deputy Editor-in-Chief:

*Evgenii V. Protopopov*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

### **Editorial Addresses:**

4 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation National University of Science and Technology "MISIS" *Tel*.: +7 (495) 638-44-11 *E-mail*: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru

42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation Siberian State Industrial University *Tel.:* +7 (3843) 74-86-28 *E-mail:* redjizvz@sibsiu.ru

### **Editorial Board:**

Nikolai P. Aleshin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, Bauman STU, Moscow German V. Ashikhmin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Institute Tsvetmetobrabotka", Moscow

Mikhail V. Astakhov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

**Sailaubai O. Baisanov**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan

Vladimir D. Belov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow Anatolii A. Brodov, Cand. Sci. (Econ.), Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow

Il'ya V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State Research University, Chelyabinsk

Andrei N. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician, Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg

Aleksei V. Dub, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Science and Innovations", Moscow Mikhail R. Filonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Aleksandr M. Glezer, Dr. Sci. (Phys.-math.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Sergei M. Gorbatyuk, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Konstantin V. Grigorovich, Academician of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow

*Victor E. Gromov*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Aleksei G. Kolmakov, Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow

Valerii M. Kolokol'tsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk

Mariya V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow

Konstantin L. Kosyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow Yuliya A. Kurganova, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Vladimir V. Kurnosov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow Linn Horst, Linn High Therm GmbH, Hirschbach, Germany

Vladimir I. Lysak, Academician of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Rector, Volgograd State Technical University, Volgograd

*Valerii P. Meshalkin*, Dr. Sci. (Eng.), Academician of RAS, Prof., D.I. Mendeleyev Russian Chemical-Technological University, Moscow

Radik R. Mulyukov, Dr. Sci. (Phys.-Chem.), Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa

Journal "Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission. Leonid P. Myshlyaev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Sergei A. Nikulin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of RANS, NUST "MISIS", Moscow

Asylbek Kh. Nurumgaliev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Karaganda State Industrial University, Karaganda, Republic of Kazakhstan

**Oleg I. Ostrovski**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of New South Wales, Sidney, Australia

*Loris Pietrelli*, Dr., Scientist, Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Rome, Italy

*Gennadii S. Podgorodetskii*, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow *Igor' Yu. Pyshmintsev*, Dr. Sci. (Eng.), Russian Research Institute of the Pipe Industry, Chelvabinsk

Andrei I. Rudskoi, Academician of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Rector, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg

*Oleg Yu. Sheshukov*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg *Laura M. Simonyan*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Robert F. Singer, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Friedrich-Alexander University, Germany Boris A. Sivak, Cand. Sci.(Eng.), Prof., VNIIMETMASH Holding Company, Moscow Leonid A. Smirnov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, OJSC "Ural Institute of Metals", Yekaterinburg

Sergei V. Solodov, Cand. Sci. (Eng.), NUST "MISIS", Moscow

Speidel Marcus, Dr. Natur. Sci., Prof., Swiss Academy of Materials, Switzerland Nikolai A. Spirin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg Tang Guoi, Institute of Advanced Materials of Tsinghua University, Shenzhen, China

*Mikhail V. Temlyantsev*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

*Ekaterina P. Volynkina*, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Aleksei B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Assist Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Vladimir S. Yusupov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow

*Vladimir I. Zhuchkov*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg

Michael Zinigrad, Dr. Sci. (Physical Chemistry), Prof., Rector, Ariel University, Israel Vladimir I. Zolotukhin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Tula State University, Tula

Indexed: Scopus, Russian Science Citation Index (Web of Science), Research Bible, OCLC and Google Scholar

Registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications PI number FS77-35456.

Articles are available under Creative Commons Attribution 4.0 License. Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Том 65. № 3 Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022. Vol. 65. No. 3

### СОДЕРЖАНИЕ / СОЛТЕЛТЯ

### СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Вавилкин Н.М., Будников А.С. Исследование теплово	-
го состояния длинных оправок трехвалкового рас-	-
катного стана	163

### ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Синицин	Н.И.,	Чикова	<b>O.A.</b>	Термодинамическая	
устойч	нивость	микрогет	ерогені	ных состояний в рас-	
плавах	k Fe – M	[n – C			179
Деревянко	м.с.,	Кондрати	ьев А.І	В. Исследование фа-	
зовых	превра	щений и т	ермоди	намических свойств	
оксиді	ных сис	тем			188

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

### SUPERDUTY STEEL

### **METALLURGICAL TECHNOLOGIES**

Vavilkin N.M., Budnikov A.S. Investigation of thermal state of long mandrels on three-roll rolling mill ...... 163

### ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

### PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

- Sinitsin N.I., Chikova O.A. Thermodynamic stability of microheterogenic states in Fe-Mn-C melts ...... 179

### MATERIAL SCIENCE

Kostina M.V., Kudryashov A.E., Rigina L.G., Mura-	
dyan S.O., Antonova O.S., Kostina V.S. Cold resis-	
tance of new casting Cr-Mn-Ni-Mo-N steel. Part 2.	
Investigation of the factor of non-metallic inclusions	
particles under static and impact loading at low tem-	
peratures	190
Kudashov D.V., Ioffe A.V., Naumenko V.V., Muntin A.V.,	
Udod K.A., Kovtunov S.V. Corrosion resistance of	
welded tubing of L80 strength group of different chemi-	
cal composition	200

### ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

Пилипенко С.С., Потапенков А.П., Вакуленко А.И., Янко Я.Ю. Разработка и исследование многоступенчатого гидравлического редукторно-мультипликаторного привода металлургических прессов ........ 216

К 90-летию Алексея Варнавьевича Егорова ...... 224

### INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS

Pilipenko S.S., Potapenkov A.P., Vakulenko A.I., Yanko Ya.Yu. Development and research of a multistage hydraulic gear-multiplier drive for metallurgical presses .. 216

To the 90th Anniversary of Aleksei Varnav'evich Egorov .. 224

### СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ / SUPERDUTY STEEL



*Обзорная статья* УДК 620.193.27:669.018.293 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-154-162



### Методы коррозионных испытаний, применяемые при разработке и промышленном освоении новых судостроительных сталей и сплавов и технологий их производства. Обзор. Часть II. Испытания на коррозионное растрескивание и натурные морские испытания

А. А. Альхименко<sup>1</sup>, А. Д. Давыдов<sup>1</sup>, А. А. Харьков<sup>1</sup>, С. Ю. Мушникова<sup>2</sup>, О. А. Харьков<sup>2</sup>, О. Н. Парменова<sup>2</sup>, А. А. Яковицкий<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» (Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

Аннотация. В обзоре изложены методы испытаний на коррозионное растрескивание, которые реализуют различные условия нагружения образцов: при постоянной статической нагрузке или деформации; при постоянной или возрастающей нагрузке образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной; с постоянной малой скоростью деформирования образцов в условиях растяжения. Проведение подобных испытаний необходимо для определения сопротивления судостроительных материалов, которые должны эксплуатироваться в составе нагруженных судовых конструкций, соприкасающихся с морской водой. Приведены краткие представления о механизме коррозионного растрескивания сталей и сплавов. Указана необходимость проведения стендовых испытаний сталей и их сварных соединений, а также моделей, имитирующих отдельные узлы и элементы конструкций. На данном этапе обеспечиваются условия, максимально приближенные к условиям эксплуатации за счет экспозиции в различных климатических зонах Мирового океана (вариации температуры, концентрации хлоридов, количества растворенного кислорода, степени биообрастания и их одновременное воздействие). Показано, что в ходе натурных испытаний (завершающий этап комплексных обязательных сдаточных испытаний) новые материалы, перспективные для использования в морских условиях, проходят окончательную оценку коррозионной стойкости в виде элементов судовых конструкций и систем в условиях эксплуатации судна.

*Ключевые слова:* коррозия, коррозионное растрескивание, условия нагружения, условия эксплуатации, усталостная трещина, натурные испытания, испытания с постоянной малой скоростью деформации

Финансирование: Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению «Передовые цифровые технологии» СПбПУ (соглашение № 075-15-2020-934 от 17.11.2020).

Для цитирования: Альхименко А.А., Давыдов А.Д., Харьков А.А., Мушникова С.Ю., Харьков О.А., Парменова О.Н., Яковицкий А.А. Методы коррозионных испытаний, применяемые при разработке и промышленном освоении новых судостроительных сталей и сплавов и технологий их производства. Обзор. Часть II. Испытания на коррозионное растрескивание и натурные морские испытания // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 154–162. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-154-162

#### **Review** article

### METHODS OF CORROSION TESTING USED FOR DEVELOPMENT AND COMMERCIAL EXPLOITATION OF NEW SHIPBUILDING STEELS AND ALLOYS. REVIEW. PART II. CORROSION CRACKING AND FIELD MARINE TESTS

### A. A. Al'khimenko<sup>1</sup>, A. D. Davydov<sup>1</sup>, A. A. Khar'kov<sup>1</sup>, S. Yu. Mushnikova<sup>2</sup>,

O. A. Khar'kov<sup>2</sup>, O. N. Parmenova<sup>2</sup>, A. A. Yakovitskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (29 Politekhnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation)
 <sup>2</sup> Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center
 "Kurchatov Institute" (49 Shpalernaya Str., St. Petersburg 191015, Russian Federation)

*Abstract.* The review describes methods of stress corrosion cracking (SCC) tests that implement various conditions for samples loading: at a constant static load or deformation, at a constant or increasing load of samples with a previously grown fatigue crack, with a slow strain rate. Such tests shall be carried out to determine the resistance of shipbuilding materials to be used in loaded ship structures in contact with seawater. Brief descriptions of the mechanism of stress corrosion cracking of steels and alloys are given. The necessity to carry out bench tests of steels and their welded joints, as well as models simulating individual units and elements of structures, is indicated. At this stage, conditions are ensured as close to operating conditions as possible due to exposure in various climatic zones of the world's oceans (variations in temperature, chloride concentration, amount of dissolved oxygen, degree of biofouling, and their simultaneous impact). It is shown that during verification field tests (final stage) new materials promising for operation in marine conditions pass the final evaluation of corrosion resistance in the form of elements of ship structures and systems in the conditions of ship operation.

Keywords: corrosion, stress corrosion cracking, loading conditions, operating conditions, fatigue crack, field tests, slow strain rate testing

- *Funding:* The research was partially funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of World-Class Research Center program: Advanced Digital Technologies (contract No. 075-15-2020-934 dated 17.11.2020).
- For citation: Al'khimenko A.A., Davydov A.D., Khar'kov A.A., Mushnikova S.Yu., Khar'kov O.A., Parmenova O.N., Yakovitskii A.A. Methods of corrosion testing used for development and commercial exploitation of new shipbuilding steels and alloys. Review. Part II. Corrosion cracking and field marine tests. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 154–162. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-154-162

### Введение

Коррозионное растрескивание (КР) является одним из наиболее опасных видов коррозионных повреждений, которые приводят к серьезным разрушениям нагруженных конструкций не только в судостроении, но также в авиации, тепловой и атомной энергетике, строительстве, химической, нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности [1]. На вызываемые КР разрушения приходится около 30 % материального ущерба от коррозии [2]. Коррозионному растрескиванию могут подвергаться металлические материалы в коррозионной среде только при воздействии растягивающих механических напряжений.

В судостроительной промышленности КР могут подвергаться корпусные конструкции, соприкасающиеся с морской водой, в местах сосредоточения наиболее высоких механических нагрузок, которыми служат, как правило, сварные соединения. Для глубоководной морской техники напряжения в конструкции возникают за счет гидравлического давления, создаваемого при погружении [3 – 8].

При внедрении в проектирование и строительство кораблей, судов и морских сооружений новых корпусных сталей и сплавов обязательным является оценка их склонности к КР [3, 8]. В течение многих десятилетий для этой цели применялись испытания с гладкой поверхностью при постоянной нагрузке или деформации [1, 9-13]. При использовании метода с постоянной нагрузкой в образцах создают напряжения определенной величины и выдерживают в синтетической морской воде или 3,5 %-ном растворе хлорида натрия до разрушения или до заданной временной базы. По результатам испытаний серии образцов строится кривая длительной коррозионной прочности в координатах «напряжение – время до разрушения». Метод испытаний с постоянной деформацией заключается в создании напряженного состояния с помощью фиксированной деформации и контроле появления трещин в процессе испытаний. Считается, что при таком методе испытаний имитируются напряжения, возникающие при изготовлении конструкций (остаточные сварочные, сборочные) [12].

Недостатками испытаний при постоянной нагрузке или деформации является необходимость в большом количестве образцов и испытательных машин, при этом длительность испытаний составляет тысячи часов. Переход на более ускоренные испытания позволил получать больший объем информации при значительно меньших затратах металла и времени.

Тем не менее, испытания на КР при постоянной нагрузке или деформации выполняются на стадии проверки коррозионных свойств судостроительных материалов в природной морской воде. Морские стендовые испытания стали проводиться с 1946 г. по инициативе Г.В. Акимова, когда под его руководством были построены специальные коррозионные станции в Баренцевом море (Дальние Зеленцы) и Черном море (Геленджик). В следующие десятилетия были созданы морские коррозионные станции в Севастополе, Одессе и Владивостоке.

Морские испытания материалов выполняются с целью определения их стойкости к общей или локальной коррозии (язвенной, щелевой, контактной). Напряжения в образцах для проведения испытаний на КР создают за счет образования сварных швов или наплавок.

Завершающим этапом оценки коррозионной стойкости новых материалов для судостроения являются натурные испытания, которые проводятся на эксплуатируемых судах. Например, для оценки коррозионной стойкости новых корпусных сталей во время постройки или докового ремонта судна образцы закрепляют на подводной части корпуса так, чтобы они были полностью электрически изолированы от корпуса для исключения контактной коррозии [14].

### Испытания на коррозионное растрескивание

Явлению КР конструкционных сталей и сплавов уделяется большое внимание многими исследователями [1, 2, 8–19]. Предложен механизм КР в морской воде, представляющий последовательное протекание повторяющихся процессов в вершине коррозионной трещины, а именно:

– локального анодного растворения металла;

 – гидролиза продуктов коррозии, вызывающего образование дополнительных ионов водорода;

 водородного охрупчивания металла под действием растягивающих напряжений и возникающих у вершины трещины локальных зон пластической деформации.

Установлены факторы, влияющие на сопротивляемость КР, к которым относятся металлургическое качество стали, уровень катодной поляризации при применении электрохимической защиты, величина внешних и внутренних напряжений, в том числе сварочных. Показано, что первостепенное значение в сопротивлении материалов КР имеет уровень прочности [20 – 28].

В настоящее время в судостроении для определения стойкости сталей и сплавов к КР широкое распространение получили различные варианты испытаний, основанные на двух методах:

 метод испытаний образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной (основанный на принципах механики разрушения) при различных способах нагружения [29 – 36];

– метод испытаний образцов при постоянной малой скорости деформации (SSRT – *Slow strain rate testing*) [13, 29, 37 – 41].

Основанием для применения образцов с усталостной трещиной является предположение о наличии трещиноподобных дефектов в реальных конструкциях в виде литейных пор, дефектов прокатки, ковки или при сварке и сборке изделий, а также вследствие образования поверхностных локальных коррозионных повреждений при эксплуатации. Это может сократить или исключить стадию образования трещины. Склонность к КР устанавливается с помощью аппарата линейной механики разрушения (ЛМР) по силовому критерию КІ (коэффициенту интенсивности напряжений или вязкости разрушения), который определяет напряженное состояние у вершины трещины. Рост трещины в коррозионной среде начинается при  $K_1 = K_1$ scc, на воздухе при  $K_{1C}$ . Чем больше различие между  $K_1$ scc и  $K_{1C}$ , тем выше склонность к КР [42-46]. Для испытаний на КР используются образцы, которые приведены в ГОСТ 25.506, ГОСТ 9.903, ASTM E 1681. Применение методов ЛМР позволяет оценивать скорость роста трещины, что впервые экспериментально определил Браун [47].

Для современных конструкционных материалов, обладающих при высокой прочности значительной пластичностью, реализация условий ЛМР при испытаниях на КР становится недостижимой. Это привело к развитию методов нелинейной механики разрушения [30 – 32], при применении которых определяют *J*-интеграл (аналог  $K_1$ ), раскрытие у вершины трещины ее берегов  $\delta$  или СТОВ (*Crack tip open displacement*). Для определения этих величин строятся *R*-кривые путем многократного нагружения и разгружения образца и измерения с помощью экстензометра раскрытия трещины (рис. 1).

Опыт проведения испытаний на КР образцов с трещиной в судостроении выявил их существенные ограничения. К ним можно отнести:

 трудоемкость изготовления образцов сложной геометрической формы;

 необходимость нанесения трещины на специальном оборудовании;

 выход из строя датчиков раскрытия трещины из-за воздействия коррозионной среды;

 искажение результатов расчета параметров разрушения при ветвлении трещины или ее прохождении по определенным структурным составляющим металла.

О возможности проведения испытаний на КР при растяжении образца исследуемого материала с постоянной малой скоростью деформации впервые появились публикации около полувека назад [14, 33]. Незначительные по сравнению со статическими испытаниями сроки их проведения, а также установленное соответствие получаемых обоими методами данных по склонности сталей к воздействию коррозионной среды [48] делают применение метода SSRT наиболее предпочтительным при сравнительных испытаниях различных материалов.

Рекомендованные существующими стандартами скорости деформации при проведении испытаний сталей и сплавов находятся в пределах  $10^{-7} - 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> [49, 50]. В работе [40] установлено, что судостроительные корпусные стали в наибольшей степени проявляют чувствительность к КР в морской воде при скорости деформации  $\epsilon = 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>. Уменьшение скорости деформации до  $10^{-7}$  с<sup>-1</sup> практически не влияло на характеристики



Рис. 1. Определение δ методом упругой податливости путем построения *R*-кривой





Рис. 2. Диаграмма «напряжение σ – относительная деформация ε», полученная при испытании стали D40S на коррозионное растрескивание методом растяжения с малой постоянной скоростью деформации при различных условиях испытаний: *l* – 3,5 % NaCl, катодная поляризация; *2* – 3,5 % NaCl; *3* – воздух

Fig. 2. Stress σ – strain ε diagram obtained at corrosion
 cracking test of D40S steel by low constant strain rate stretching
 under different test conditions:
 1 – 3.5 % NaCl, cathodic polarization; 2 – 3.5 % NaCl; 3 – air

склонности стали к КР, но увеличивало длительность эксперимента в 10 раз. При испытании с малой скоростью деформации нагружение начинают от нулевой нагрузки до разрушения образца с построением диаграммы растяжения в координатах «напряжение – деформация». Чтобы определить влияние коррозионной среды, для сравнения аналогичную диаграмму исследуемого материала строят в инертной среде (рис. 2).

По окончании испытаний измеряются относительное удлинение б и относительное сужение ψ образцов, осматривается поверхность образца (на наличие коррозионных трещин) и проводятся фрактографические исследования изломов с помощью оптического и электронного микроскопа. Сопоставление диаграмм растяжения и значений  $\epsilon_{\kappa p}$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $\delta$ ,  $\psi$ , полученных на воздухе и в испытательной среде, позволяет определить склонность материала к КР.

Более точным критерием, получаемым из диаграммы, который определяет степень склонности материала к КР, является относительная деформация, при которой начинается разрушение образца в коррозионной среде (є, ). Другим критерием может служить напряжение, при котором начинается рост трещины ( $\sigma_{rn}$ ) [40, 41]. Это напряжение определяется по точке расхождения кривых для инертной и коррозионной среды. Также можно использовать отношение  $\varepsilon_{kp}$  и  $\sigma_{kp}$  к относительной деформации и разрушающему напряжению, полученным при испытании в инертной среде. Деформационный критерий, зависящий от среды, температуры и свойств материала, может характеризовать его состояние в условиях статического, квазистатического и циклического нагружения. По сравнению с силовым критерием он лучше отражает физическую природу коррозионно-механического разрушения и влияние на него внешних и внутренних факторов, а силовой критерий удобен в качестве непосредственных характеристик при расчетах работоспособности изделий и конструкций [2, 25 – 26, 51 – 54].

Важным этапом определения коррозионной стойкости судостроительных материалов являются стендовые испытания в природной морской воде или морской атмосфере, максимально приближенные к реальным условиям эксплуатации. Образцы устанавливаются на длительный срок (не менее одного года), в течение которого проводятся промежуточные осмотры с фиксацией коррозионных поражений с учетом стандарта ASTM [55]. Экспозиция металлических образцов в различных районах Мирового океана позволяет оценить их коррозионную стойкость в зависимости от изменяющихся параметров: температуры морской воды, солености, количества растворенного кислорода и степени биообрастания [56, 57].



Рис. 3. Натурные испытания при погружении образцов в морскую воду с использованием кассеты

Fig. 3. Field tests for immersing samples in seawater using a cassette

На рис. 3 представлен стенд в виде кассеты с закрепленными в ней образцами различных судостроительных сталей, в том числе со сварными швами, размером  $350 \times 250 \times (4 \div 20)$  мм перед началом испытаний и в момент погружения [49].

В качестве примера крупногабаритных сварных образцов корпусных сталей на рис. 4 показана модель сварного соединения с дополнительно наплавленным контуром. На таких образцах, помимо стойкости к общей коррозии, оценивается склонность к КР под действием остаточных сварочных напряжений.

Как правило, заключительной стадией проверки коррозионной стойкости материала являются натурные испытания, которые проводят на элементах судовых конструкций и систем, выполненных из исследуемого материала, в условиях эксплуатации судна. Натурные испытания длятся от одного года до нескольких лет. По ним окончательно оценивается коррозионная стойкость стали или сплава.

После проведения натурных испытаний принимается окончательное решение о возможности использования нового материала в судостроении в составе конструкций, работающих в морской воде, и, при необходимости, о применении средств защиты от коррозии, а также определяется срок эксплуатации до очередного планового ремонта.

### Выводы

Сварные корпусные конструкции морских судов и стационарных сооружений одновременно испытывают воздействие морской воды и механических напряжений, что приводит к необходимости оценки их сопротивления коррозионному растрескиванию.

В настоящее время в судостроении для определения стойкости сталей и сплавов к КР широкое распростра-



Рис. 4. Модельные сварные конструкции для испытаний при полном погружении в морскую воду

Fig. 4. Model welded structures for tests at full immersion in seawater

нение получили различные варианты испытаний, основанные на двух методах:

 метод испытаний образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной, основанный на принципах механики разрушения, при различных способах нагружения;

 метод испытаний образцов при постоянной малой скорости деформации (SSRT).

Морские стендовые испытания сварных образцов и конструкций и натурные испытания в составе действующих судовых систем позволяют принять окончательное решение о возможности использования новых материалов в судостроении.

### Список литературы / References

- 1. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. Киев: Наукова думка, 1977. 265 с.
- Вороненко Б.И. Коррозионное растрескивание сталей (обзор) // Защита металлов. 1997. Т. ЗЗ. № 2. С. 132–143.
- Горынин И.В., Грищенко Л.В., Соколов Б.В. Проблемы выбора материалов и технологий сварки при строительстве ледостойких платформ // Регистр СССР: Научно-технический сборник. 1977. Т. 1. Вып. 20. С. 120–134.
- Соколов О.Г., Малышевский В.А., Легостаев Ю.Л., Грищенко Л.В. Современные свариваемые судостроительные стали в России и за рубежом // Сварочное производство. 1995. № 5. С. 19–21.
- Горынин И.В, Малышевский В.А., Легостаев Ю.Л. Высокопрочные свариваемые стали // Вопросы материаловедения. 1999. № 3(20). С. 21–29.
- 6. Малышевский В.А, Семичева Т.Г., Владимиров Н.Ф., Хлусова Е.И. Хладостойкие стали для судостроения и морской техники // Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства. 2004. № 27. С. 134–149.
- Легостаев Ю.Л. Освоение морского пути по Северному Ледовитому океану и создание корпусных материалов и средств их

- 1. Vasilenko I.I., Melekhov R.K. *Corrosion Cracking of Steels*. Kiev: Naukova dumka, 1977, 265 p. (In Russ.).
- 2. Voronenko B.I. Corrosion cracking of steels (Review). Zashchita metallov. 1997, vol. 33, no. 2, pp. 132–143. (In Russ.).
- Gorynin I.V., Grishchenko L.V., Sokolov B.V. Problems of choice of materials and welding technologies in construction of ice-resistant platforms. *Registr SSSR: Nauchno-tekhnicheskii sbornik.* 1977, vol. 1, no. 20, pp. 120–134. (In Russ.).
- Sokolov O.G., Malyshevskii V.A., Legostaev Yu.L., Grishchenko L.V. Modern welded shipbuilding steels in Russia and abroad. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1995, no. 5, pp. 19–21. (In Russ.).
- Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Legostaev Yu.L. High strength welded steels. *Voprosy materialovedeniya*. 1999, no. 3(20), pp. 21–29. (In Russ.).
- Malyshevskii V.A., Semecheva T.G., Vladimirov N.F., Khlusova E.I. Cold-resistant steels for shipbuilding and marine equipment. Nauchno-tekhnicheskii sbornik Rossiiskogo morskogo registra sudokhodstva. 2004, no. 27, pp. 134–149. (In Russ.).
- 7. Legostaev Yu.L. Development of sea route along the Arctic Ocean and creation of shell materials and their corrosion-erosion protec-

коррозионно-эрозионной защиты при эксплуатации ледоколов и стационарных морских ледостойких буровых установок // Вопросы материаловедения. 2012. № 2(70). С. 224–226.

- Материалы для судостроения и морской техники. Справочник в 2-х томах / Под ред. И.В. Горынина. Т. 1. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2009. 776 с.
- Newman R.C. Stress-Corrosion Cracking Mechanisms // Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / Markus P., Oudar J. eds. USA: Marcel Dekker, 1995. P. 311–368.
- Ramamurthy S., Atrens A. Stress corrosion cracking of highstrength steels // Corrosion Reviews. 2013. Vol. 31. No. 1. P. 1–31. https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0018
- 11. Brown B.F. Stress Corrosion Cracking in High Strength steel and in Aluminium and Titanium Alloys. NRL, 1972.
- **12.** Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. Москва: Металлургия, 1974. 256 с.
- Коррозия: Справочное издание / Под ред. Л.Л. Шрайера. Москва: Металлургия, 1981. 632 с.
- Scully J.R., Moran P.J. Influence of strain on the environmental hydrogen-assisted cracking of a high strength steel in sodium chloride solution // Corrosion. 1988. Vol. 44. No. 3. P. 176–185. https://doi.org/10.5006/1.3583922
- 15. Богорад И.Я., Гоман Г.М., Климова В.А. Исследование коррозионной стойкости корпусных сталей в натурных условиях // Технология судостроения. 1967. № 6. С. 19–25.
- Prosek T., Iversen A., Taxen C., Thierry D. Low temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in presence of chloride deposits // Corrosion. 2009. Vol. 65. No. 2. P. 105–117. https://doi.org/10.5006/1.3319115
- Малышев В.Н. Коррозионное растрескивание стали X18H10T в однонормальном растворе соляной кислоты при комнатной температуре, инициируемое наводороживанием // Вопросы материаловедения. 2010. № 1. С. 117–125.
- 18. Сергеев Н.Н., Кутепов С.Н., Гвоздев А.Е., Агеев Е.В. Механизмы водородного растрескивания металлов и сплавов, связанные с усилением дислокационной активности // Известия Юго-Западного государственного университета. Курск. 2017. Т. 21. № 2. С. 32–42. https://doi.org/10.21869/2223-1560-2017-21-2-32-47
- Oryshchenko A.S., Mushnikova S.Y., Kharkov A.A., Kalinin G.Y. Study of stress corrosion cracking of austenitic steels in sea water // Proceedings of the European Corrosion Congress EUROCORR 2010. September 13–17. 2010. Moscow, P. 334.
- 20. Wang S., Martin M.L., Sofronis P., Ohnuki S., Hashimoto N., Robertson I.M. Hydrogen-induced intergranular failure of iron // Acta Mater. 2014. Vol. 69. P. 275–282. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.060
- Novak P., Yuan R., Somerday B.P., Sofronis P., Ritchie R.O. A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2010. Vol. 58. No. 2. P. 206–226. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.005
- Маричев В.А. Современные представления о водородном охрупчивании при замедленном разрушении // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 5. С. 531–543.
- 23. Bulloch J.H. Same effect of yield strength on the stress corrosion cracking behaviour of low alloy steels in aqueous environments at ambient temperatures // Engineering Failure Analysis. 2004. Vol. 11. No. 6. P. 843–856. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.03.006
- Kobayashi K., Omura T., Ueda M., Nakamura K. Effect of testing temperature on SSC properties of low alloy steel // Corrosion 2006, Houston, TX. NACE, 2006. Paper no. 06127.
- 25. Ravindranath K., Tanoli N., Al-Wakaa D. Effect of long-term service exposure on the localized corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of type 347 stainless steel // Corrosion. 2018. Vol. 74. No. 3. P. 350–361. https://doi.org/10.5006/2612
- 26. Guo X., Gao W., Chen K., Shen Z., Zhang L. Corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of type 347h stainless steel in supercritical water // Corrosion. 2018. Vol. 74. No. 1. P. 83–95. https://doi.org/10.5006/2459

tion during the operation of icebreakers and stationary marine iceresistant drilling rigs. *Voprosy materialovedeniya*. 2012, no. 2(70), pp. 224–226. (In Russ.).

- 8. *Materials for Shipbuilding and Marine Engineering. Handbook in 2 vols.* Gorynin I.V. ed. Vol. 1. St. Petersburg: Professional, 2009, 776 p. (In Russ.).
- Newman R.C. Stress-Corrosion Cracking Mechanisms. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Markus P., Oudar J. eds. USA: Marcel Dekker, 1995, pp. 311–368.
- Ramamurthy S., Atrens A. Stress corrosion cracking of highstrength steels. *Corrosion Reviews*. 2013, vol. 31, no. 1, pp. 1–31. https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0018
- 11. Brown B. F. Stress Corrosion Cracking in High Strength steel and in Aluminium and Titanium Alloys. NRL, 1972.
- 12. Azhogin F.F. Corrosion Cracking and Protection of High-Strength Steels. Moscow: Metallurgiya, 1974, 256 p. (In Russ.).
- 13. Corrosion. Shraier L.L. ed. Butterworths and Co Publishers Ltd., Canada, 1976.
- Scully J.R., Moran P.J. Influence of strain on the environmental hydrogen-assisted cracking of a high strength steel in sodium chloride solution. *Corrosion*. 1988, vol. 44, no. 3, pp. 176–185. https://doi.org/10.5006/1.3583922
- **15.** Bogorad I.Ya., Goman G.M., Klimova V.A. Study of corrosion resistance of shell steels in field conditions. *Tekhnologiya sudostroeniya*. 1967, no. 6, pp. 19–25. (In Russ.).
- 16. Prosek T., Iversen A., Taxen C., Thierry D. Low temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in presence of chloride deposits. *Corrosion*. 2009, vol. 65, no. 2, pp. 105–117. https://doi.org/10.5006/1.3319115
- Malyshev V.N. Corrosion cracking of Cr18Ni10Ti steel in single normal solution of hydrochloric acid at room temperature initiated by hydrogen-charging. *Voprosy materialovedeniya*. 2010, no. 1, pp. 117–125. (In Russ.).
- Sergeev N.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Ageev E.V. Dislocation induced mechanisms of hydrogen embrittlement of metals and alloys. *Proceedings of the Southwest State University*. 2017, vol. 21, no. 2, pp. 32–47. (In Russ.) https://doi.org/10.21869/2223-1560-2017-21-2-32-47
- Oryshchenko A.S., Mushnikova S.Y., Kharkov A.A., Kalinin G.Y. Study of stress corrosion cracking of austenitic steels in sea water. Proceedings of the European Corrosion Congress EUROCORR 2010, September 13–17, 2010, Moscow, Russia, p. 334.
- 20. Wang S., Martin M.L., Sofronis P., Ohnuki S., Hashimoto N., Robertson I.M. Hydrogen-induced intergranular failure of iron. *Acta Materialia*. 2014, no. 69, pp. 275–282. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.060
- Novak P., Yuan R., Somerday B.P., Sofronis P., Ritchie R.O. A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2010, vol. 58, no. 2, pp. 206–226. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.005
- Marichev V.A. Modern notions of hydrogen embrittlement in delayed destruction. *Zashchita metallov*. 1980, vol. 16, no. 5, pp. 531–543. (In Russ.).
- 23. Bulloch J.H. Same effect of yield strength on the stress corrosion cracking behaviour of low alloy steels in aqueous environments at ambient temperatures. *Engineering Failure Analysis*. 2004, vol. 11, no. 6, pp. 843–856. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.03.006
- Kobayashi K., Omura T., Ueda M., Nakamura K. Effect of testing temperature on SSC properties of low alloy steel. *Corrosion 2006, Houston, TX.* NACE, 2006, paper no. 06127.
- Ravindranath K., Tanoli N., Al-Wakaa D. Effect of long-term service exposure on the localized corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of type 347 stainless steel. *Corrosion*. 2018, vol. 74, no. 3, pp. 350–361. *https://doi.org/10.5006/2612*
- 26. Guo X., Gao W., Chen K., Shen Z., Zhang L. Corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of type 347H stainless steel in supercritical water. *Corrosion*. 2018, vol. 74, no. 1, pp. 83–95. https://doi.org/10.5006/2459

- 27. Ogawa Y., Takakuwa O., Okazaki S., Okita K., Funakoshi Y., Matsunaga H., Matsuoka S. Pronounced transition of crack initiation and propagation modes in the hydrogen-related failure of a Nibased superalloy 718 under internal and external hydrogen conditions // Corrosion Science. 2019. Vol. 161. Article 108186. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108186
- 28. Ma H.C., Liu Z.Y., Du C.W., Wang H.R., Li X.G., Zhang D.W., Cui Z.Y. Stress corrosion cracking of E690 steel as a welded joint in a simulated marine atmosphere containing sulphur dioxide // Corrosion Science. 2015. Vol. 100. P. 627–641. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.039
- Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. Москва: Наука, 1974. 640 с.
- 30. Разрушение. Т. 2: Математические основы теории разрушения / Под ред. Г. Либовица. Москва: Мир, 1975. С. 204–335.
- 31. Ильин А.В., Филин В.Ю. Применение расчетных оценок прочности с использованием механики разрушения для сварных конструкций глубоководной техники // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 2. С. 9–15.
- 32. Zhu X.-K., Joyce J.A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization // Engineering Fracture Mechanics. 2012. Vol. 85. P. 1–46. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.02.001
- 33. Паркинс Р.Н., Маца Ф., Ройела Ж.Ж. Методы испытания на коррозию под напряжением // Защита металлов. 1973. Т. 1. № 3. С. 515–540.
- 34. Костин С.К. Коррозионное растрескивание в морской воде высокопрочных сталей различного структурно-фазового состава: Автореферат диссертации ... кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 2018. 24 с.
- **35.** Mushnikova S.Y., Kalinin G.Y., Kharkov A.A. Corrosion resistance problems of low magnetic shipbuilding steels // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. No. 7. P. 892–898. https://doi.org/10.1134/S2075113316060113
- Scully J.C. The interaction of stress corrosion cracking of austenitic steels in seawater // Corrosion Science. 1980. Vol. 20. P. 997–1016.
- Serebrinsky S.A., Duffo G.S., Galvele J.R. Effect of strain rate on stress corrosion crack velocity: Difference between intergranular and transgranular cracking // Corrosion Science. 1999. Vol. 41. No. 1. P. 191–195. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00118-8
- 38. Toshinori O., Juichi I. Stress corrosion cracking susceptibility and cracking criteria of 13 Cr martensitic stainless steels in neutral chloride solution at room temperature // Tetsu-To-Hagane / Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 1989. Vol. 75. No. 7. P. 1201–1216. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.75.7\_1201
- 39. Леонов В.П., Щербинин В.Ф., Паноцкий Д.А., Малинкина Ю.Ю. Определение критической скорости нагружения при испытаниях на коррозионно-механическую прочность титановых сплавов // Сборник докладов Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013». Москва. 28 февраля – 01 марта 2013. Москва: ВИАМ, 2013. С. 20.
- 40. Харьков А.А., Немчикова Л.Г., Михневич А.П., Билина С.Ю. Оценка склонности сталей к коррозионному растрескиванию при испытании с медленной скоростью деформирования // Технология судостроения. 1990. № 3. С. 10–13.
- 41. Мушникова С.Ю., Харьков О.А., Костин С.К. Методы оценки коррозионно-механической прочности конструкционных материалов и стенды для их испытаний // Сборник докладов Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013». Москва, 28 февраля – 01 марта 2013. Москва: ВИАМ, 2013. С. 18.
- 42. Case R., Bezensek B. Fracture toughness assessment of the susceptibility for sulfide stress corrosion cracking in high strength carbon steels: A review // Corrosion. 2021. Vol. 77. No. 1. P. 48–59. https://doi.org/10.5006/3610
- 43. Ali M., Pargeter R. Techniques for determining the effect of a sour environment on fracture toughness of steel // Steely Hydrogen. 2nd Int. Conf. on Metals and Hydrogen. May 5 – 7, 2014, Gent,

- 27. Ogawa Y., Takakuwa O., Okazaki S., Okita K., Funakoshi Y., Matsunaga H., Matsuoka S. Pronounced transition of crack initiation and propagation modes in the hydrogen-related failure of a Nibased superalloy 718 under internal and external hydrogen conditions. *Corrosion Science*. 2019, vol. 161, article 108186. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108186
- Ma H.C., Liu Z.Y., Du C.W., Wang H.R., Li X.G., Zhang D.W., Cui Z.Y. Stress corrosion cracking of E690 steel as a welded joint in a simulated marine atmosphere containing sulphur dioxide. *Corrosion Science*. 2015, vol.100, pp. 627–641. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.039
- **29.** Cherepanov G.P. *Brittle Fracture Mechanics*. Moscow: Nauka, 1974, 640 p. (In Russ.).
- **30.** Fracture. Vol. 2: Mathematical Methods in Fracture Mechanics. Libovits G. ed. Moscow: Mir, 1975, pp. 204–335. (In Russ.).
- Il'in A.V., Filin V.Yu. Application of design strength estimates using fracture mechanics for welded structures of deep-sea machinery. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2012, no. 2, pp. 9–15. (In Russ.).
- 32. Zhu X.-K., Joyce J.A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization. *Engineering Fracture Mechanics*. 2012, vol. 85, pp. 1–46. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.02.001
- **33.** Parkins R.N., Matsa F., Roiela Zh.Zh. Stress corrosion test methods. *Zashchita metallov*. 1973, vol. 1, no. 3, pp. 515–540. (In Russ.).
- **34.** Kostin S.K. Corrosion cracking in seawater of high-strength steels of different structural-phase composition: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss. St. Petersburg, 2018, 24 p. (In Russ.).
- **35.** Mushnikova S.Y., Kalinin G. Y., Kharkov A.A. Corrosion resistance problems of low magnetic shipbuilding steels. *Inorganic Materials: Applied Research.* 2016, no. 7, pp. 892–898. https://doi.org/10.1134/S2075113316060113
- Scully J.C. The interaction of stress corrosion cracking of austenitic steels in seawater. *Corrosion Science*. 1980, vol. 20, pp. 997–1016.
- 37. Serebrinsky S.A., Duffo G.S., Galvele J.R. Effect of strain rate on stress corrosion crack velocity: Difference between intergranular and transgranular cracking. *Corrosion Science*. 1999, vol. 41, no. 1, pp. 191–195. *https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00118-8*
- 38. Toshinori O., Juichi I. Stress corrosion cracking susceptibility and cracking criteria of 13 Cr martensitic stainless steels in neutral chloride solution at room temperature. *Tetsu-To-Hagane / Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1989, vol. 75, no. 7, pp.1201–1216.https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.75.7\_1201
- 39. Leonov V.P., Shcherbinin V.F., Panotskii D.A., Malinkina Yu.Yu. Determination of critical loading rate during tests for corrosion-mechanical strength of titanium alloys. In: *II All-Russ. Conf. on Tests and Research of the Materials Properties "TestMat-2013", February 28 March 1, 2013, Moscow.* Moscow: VIAM, 2013, p. 20. (In Russ.).
- 40. Khar'kov A.A., Nemchikova L.G., Mikhnevich A.P., Bilina S.Yu. Evaluation of the tendency of steels to corrosion cracking during testing with a slow deformation rate. *Tekhnologiya sudostroeniya*. 1990, no. 3, pp. 10–13. (In Russ.).
- 41. Mushnikova S.Yu., Khar'kov O.A., Kostin S.K. Methods of evaluation of corrosion-mechanical strength of structural materials and benches for their testing. In: *II All-Russ. Conf. on Tests and Research of the Materials Properties, February 28 March 1, 2013, Moscow.* Moscow: VIAM, 2013, p. 18. (In Russ.).
- 42. Case R., Bezensek B. Fracture toughness assessment of the susceptibility for sulfide stress corrosion cracking in high strength carbon steels: A review. *Corrosion*. 2021, vol. 77, no. 1, pp. 48–59. https://doi.org/10.5006/3610
- **43.** Ali M., Pargeter R. Techniques for determining the effect of a sour environment on fracture toughness of steel. In: *Steely Hydrogen.* 2<sup>nd</sup> *Int. Conf. on Metals and Hydrogen, May* 5–7, 2014, *Gent, Belgium.*

Belgium. Available at URL: https://www.twi-global.com/technicalknowledge/published-papers/techniques-for-determining-the-effect-of-a-sour-environment-on-fracture-toughness-of-steel

- Cravero S., Bravo R., Ernst H. A simplified transient approach for modeling crack growth in DCB specimen testing // CORROSION 2010, Houston, TX. NACE International. 2010. Paper no. 10321.
- 45. Hadley I., Karger S.A. Effect of crack tip constraint on fracture toughness of A533B steel and validation of the sintap constraint procedure. Ainsworth R. ed. Gloucester, UK: Nuclear Electric Ltd, 1999. Available at URL: http://www.eurofitnet.org/sintap\_TWI-012.pdf
- 46. Thébault F., Gomes C., Millet J., Oliveira J., Kemtchou S. Sulfide stress cracking fracture toughness of 125 ksi grade in mild sour service conditions // NACE – International Corrosion Conference Series. 2017. Vol. 2. P. 1106–1112.
- **47.** Brown B.F. Stress corrosion cracking: A perspective review of the problem. Naval Research Laboratory. Report 7130. 1970. 27 p.
- 48. Альхименко А.А., Харьков А.А., Шемякинский Б.А., Шапошников Н.О. Разработка методики ускоренных испытаний трубных сталей нефтяного сортамента на коррозионное растрескивание // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 9. С. 70–76.

https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-70-76

- **49.** ASTM G 129-21. Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2021. 7 p.
- GB 15970.7-2000. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing – Part 7: Slow Strain Rate Testing. National Standard of China. 2000. 50 p.
- Mustapha A., Charles E.A., Hardie D. Evaluation of environmentassisted cracking susceptibility of a grade X100 pipeline steel // Corrosion Science. 2012. Vol. 54. P. 5–9. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.030
- Omura T., Kobayashi K., Ueda M. SSC resistance of high strength low alloy steel OCTG in high pressure H<sub>2</sub>S environments // NACE – International Corrosion Conference Series. 2009. Paper no. 09102.
- 53. Jiao Y., Mahmood J., Zheng W., Singh P.M., Kish J.R. Effect of thermal aging on the intergranular stress corrosion cracking susceptibility of type 310S stainless steel // Corrosion. 2018. Vol. 74. No. 4. P. 430–443. https://doi.org/10.5006/2544
- 54. Wu L., Takeda Y., Shoji T., Yamashita M., Izumi S. Effect of reversed austenite on the stress corrosion cracking of modified 17-4PH stainless steel. // Corrosion. 2017. Vol. 73. No. 6. P. 704–712. https://doi.org/10.5006/2232
- **55.** ASTM G 52-00. Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2020. 4 p.
- 56. Карпов В.А, Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. Москва: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 156 с.
- Melchers R.F., Jiffrey R. Influence of water velocity on marine immersion corrosion of mild steel // Corrosion. 2004. Vol. 60. No. 1. P. 84–94. https://doi.org/10.5006/1.3299235

Available at URL: https://www.twi-global.com/technical-know-ledge/published-papers/techniques-for-determining-the-effect-of-a-sour-environment-on-fracture-toughness-of-steel

- 44. Cravero S., Bravo R., Ernst H. A simplified transient approach for modeling crack growth in DCB specimen testing. In: *CORROSION* 2010, Houston, TX. NACE International, 2010, paper no. 10321.
- **45.** Hadley I., Karger S.A. *Effect of crack tip constraint on fracture toughness of A533B steel and validation of the sintap constraint procedure*. Ainsworth R. ed. 1999. Available at URL: http://www.eurofitnet.org/sintap\_TWI-012.pdf
- **46.** Thébault F., Gomes C., Millet J., Oliveira J., Kemtchou S. Sulfide stress cracking fracture toughness of 125 ksi grade in mild sour service conditions. *NACE International Corrosion Conference Series*. 2017, vol. 2, pp. 1106–1112.
- **47.** Brown B.F. Stress corrosion cracking: A perspective review of the problem. *Naval Research Laboratory*. 1970, report 7130, 27 p.
- Al'khimenko A.A., Khar'kov A.A., Shemyakinskii B.A., Shaposhnikov N.O. Development of the methodology of accelerated testing of oil-gas pipe steels for stress corrosion cracking. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2020, vol. 86, no. 9, pp. 70–76. (In Russ.). https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-70-76
- **49.** ASTM G 129-21. Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2021, 7 p.
- GB 15970.7-2000. Corrosion of Metals and Alloys Stress Corrosion Testing – Part 7: Slow Strain Rate Testing. National Standard of China, 2000, 50 p.
- Mustapha A., Charles E.A., Hardie D. Evaluation of environmentassisted cracking susceptibility of a grade X100 pipeline steel. *Corrosion Science*. 2012, vol. 54, pp. 5–9. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.030
- Omura T., Kobayashi K., Ueda M. SSC resistance of high strength low alloy steel OCTG in high pressure H<sub>2</sub>S environments. *NACE – International Corrosion Conference Series*, 2009, paper no. 09102.
- 53. Jiao Y., Mahmood J., Zheng W., Singh P.M., Kish J.R. Effect of thermal aging on the intergranular stress corrosion cracking susceptibility of type 310S stainless steel. *Corrosion*. 2018, vol. 74, no. 4, pp. 430–433. *https://doi.org/10.5006/2544*
- 54. Wu L., Takeda Y., Shoji T., Yamashita M., Izumi S. Effect of reversed austenite on the stress corrosion cracking of modified 17-4PH stainless steel. *Corrosion*. 2017, vol. 73, no. 6, pp. 704–712. https://doi.org/10.5006/2232
- **55.** *ASTM G 52-20. Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater.* West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020, 4 p.
- Karpov V.A., Koval'chuk Yu.L., Poltarukha O.P., Il'in I.N. Integrated Approach to Protection against Marine Fouling and Corrosion. Moscow: Tovarishchestvo nauchnykh izdanii KMK, 2007, 156 p.
- Melchers R.F., Jiffrey R. Influence of water velocity on marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion*. 2004, vol. 60, no. 1, pp. 84–94. https://doi.org/10.5006/1.3299235

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS** 

#### Сведения об авторах

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

Артем Дмитриевич Давыдов, инженер-исследователь Научнотехнологический комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

*ORCID:* 0000-0001-6288-5703 *E-mail:* davydov\_ad@spbstu.ru

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

Artem D. Davydov, Research Engineer of the Scientific and Technological Complex "New Technologies and Materials", Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University ORCID: 0000-0001-6288-5703 E-mail: davydov\_ad@spbstu.ru Александр Аркадьевич Харьков, к.т.н., заместитель директора Научно-исследовательского и образовательного центра «Везерфорд-Политехник», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого *E-mail:* a.a.harkov@mail.ru

Светлана Юрьевна Мушникова, к.т.н., начальник сектора, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *E-mail:* nnpk3@crism.ru

Олег Александрович Харьков, к.т.н., старший научный сотрудник, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *E-mail:* npk3@crism.ru

Ольга Николаевна Парменова, к.т.н., старший научный сотрудник, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *E-mail:* npk3@crism.ru

Алексей Андреевич Яковицкий, инженер 1 категории, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: npk3@crism.ru

Aleksandr A. Khar'kov, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Research and Educational Center "Weatherford-Polytechnic", Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University E-mail: a.a.harkov@mail.ru

Svetlana Yu. Mushnikova, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Sector, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail*: nnpk3@crism.ru

*Oleg A. Khar'kov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher,* Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* npk3@crism.ru

*Ol'ga N. Parmenova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher,* Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* npk3@crism.ru

*Aleksei A. Yakovitskii, Engineer of the 1st Category,* Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* npk3@crism.ru

### ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

*А. А. Альхименко* – идея работы, формирование основной концепции обзора.

*А. Д. Давыдов* – написание текста рукописи, подбор иллюстраций, доработка текста, редактирование финальной версии обзора.

*А. А. Харьков* – научное руководство, написание текста рукописи, подбор информации, поиск и анализ опубликованных источни-ков.

*С. Ю. Мушникова* – написание текста рукописи, анализ данных. *О. А. Харьков* – написание текста рукописи, анализ данных.

*О. Н. Парменова* – подготовка текста, обзор публикаций по теме статьи, доработка текста.

А. А. Яковицкий – поиск данных для анализа.

A. A. Al'khimenko – formation of the review main concept.

*A. D. Davydov* – writing and revising the text, selection of illustrations, editing the review final version.

*A. A. Khar'kov* – scientific leadership, writing, selection of information, search and analysis of published sources.

*S. Yu. Mushnikova* – writing the text, data analysis.

**O. A. Khar'kov** – writing the text, data analysis.

**O. N. Parmenova** – preparation of the text, publications review, revising the text.

A. A. Yakovitskii - search of the data for analysis.

Поступила в редакцию 09.06.2021 После доработки 27.09.2021 Принята к публикации 27.01.2020 Received 09.06.2021 Revised 27.09.2021 Accepted 27.01.2022 **МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАLLURGICAL TECHNOLOGIES** 



### Оригинальная статья

УДК 621.744.21 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-163-169



### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ ДЛИННЫХ ОПРАВОК ТРЕХВАЛКОВОГО РАСКАТНОГО СТАНА

### Н. М. Вавилкин, А. С. Будников

#### Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Разработана методика численного анализа теплового состояния длинных оправок трехвалкового раскатного стана с использованием современных программных средств компьютерного моделирования. Определены начальные и граничные условия, учитывающие особенности раскатки в трехвалковом стане винтовой прокатки на длинной оправке. Проведена качественная оценка теплового состояния длинной оправки, посредством визуализированного представления установлена его существенная неоднородность. Выявлено влияние температуры раскатки и диаметра длинной оправки. Оправки малого диаметра разогреваются до более высоких температур (577 °C) при существенно меньшем градиенте между осевой зоной и поверхностью. Увеличение диаметра оправки до 154 мм снижает температуру наружной поверхности до 530 °C и увеличивает температурный градиент в приповерхностных слоях до 18 °C/мм. Температура в приповерхностных слоях для оправки 154 мм на расстоянии 10 − 15 мм от поверхности снижается с 530 до 315 °C. Установлены особенности температурного поля в поперечном сечении с учетом теплового взаимодействия гильзы с оправкой в зоне контакта с горячим металлом и в зазорах между валками. Температура приповерхностных слоев в зоне контакта на 30 °C выше, чем в зазорах. Определены зависимости температуры характерных точек поперечного сечения от времени раскатки. Установлено, что в первые две секунды наблюдается интенсивный рост по параболическому, а далее по линейному закону. Температура центральных слоев радиусом 50 мм увеличивается с гораздо меньшей интенсивностью, примерно на 100 °C за весь период раскатки, тогда как за тоже время приповерхностные слои разогреваются на 300 − 400 °C.

*Ключевые слова:* винтовая прокатка, температура, длинная оправка, раскатка, бесшовная труба, трехвалковый стан, тепловое состояние, температурное поле

Для цитирования: Вавилкин Н.М., Будников А.С. Исследование теплового состояния длинных оправок трехвалкового раскатного стана // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 163–169. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-163-169

### **Original article**

### INVESTIGATION OF THERMAL STATE OF LONG MANDRELS ON THREE-ROLL ROLLING MILL

### N. M. Vavilkin, A. S. Budnikov

National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

*Abstract*. A technique was developed for the numerical analysis of the thermal state of long mandrels of a three-roll rolling mill using modern computer simulation software. The initial and boundary conditions were determined taking into account the peculiarities of rolling in a three-roll screw rolling mill on a long mandrel. The authors carried out a qualitative assessment of the thermal state of a long mandrel by means of visualized representation and established its significant inhomogeneity. Influence of the rolling temperature and diameter of the long mandrel were revealed. Small diameter mandrels are heated to higher temperatures (577 °C) with a significantly lower gradient between the axial zone and the surface. An increase in the mandrel diameter to 154 mm lowers the temperature of the outer surface to 530 °C and increases temperature gradient in the near-surface layers up to 18 °C/mm. So the temperature in the near-surface layers for a mandrel of 154 mm at a distance of 10 – 15 mm from the surface decreases from 530 °C to 315 °C. Features of the temperature field in the cross section were established taking into account thermal interaction of the sleeve with the mandrel in the zone of contact with hot metal and in gaps between the rolls. Temperature of the near-surface layers in the contact zone is 30 °C higher than in the gaps. Dependences of temperature of the cross-section characteristic points on the rolling time were determined, it has been established that in the first two seconds there is an intense growth according to the parabolic, and then according to the linear laws. Temperature of the central layers with a radius of 50 mm increases with a much lower intensity, by about 100 °C during the entire period of rolling, while during the same time, the near-surface layers are heated by 300 – 400 °C.

Keywords: screw rolling, temperature, long mandrel, rolling, seamless pipe three-roll rolling mill, thermal state, temperature field

For citation: Vavilkin N.M., Budnikov A.S. Investigation of thermal state of long mandrels on three-roll rolling mill. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 163–169. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-163-169

### Введение

Трубопрокатные агрегаты (ТПА) с трехвалковым раскатным станом являются значимой составляющей трубопрокатного производства, обеспечивающего изготовление точных бесшовных труб из углеродистых и среднелегированных сталей.

Длинные оправки раскатных станов являются важнейшим элементом рабочего инструмента ТПА, в значительной мере влияющим на издержки производства и себестоимость бесшовных труб. Они подвергаются циклическому тепловому воздействию при нагреве в период взаимодействия с горячим прокатываемым металлом и охлаждении после раскатки и транспортировки [1-3]. При этом величина и характер распределения температуры в оправках, влияющей на механические свойства их материала и величину термических напряжений, в значительной степени зависят от технологических факторов и, в конечном счете, существенно влияют на износостойкость. Постоянное увеличение требований к качеству внутренней поверхности труб, необходимость расширения сортамента изделий обуславливают повышенное внимание к их тепловому состоянию и делают его исследование весьма актуальным [4, 5].

### Постановка задачи и методика исследования

Многочисленные и систематические исследования теплового состояния раскатных оправок, результаты которых приведены в работах [6 – 9], свидетельствуют о высокой эффективности метода конечных разностей (МКР) [10]. Вторым из наиболее распространенных численных способов исследования термических задач является метод конечных элементов (МКЭ) [11 – 14], реализуемый большинством современных программных средств компьютерного моделирования, таких как QForm, DEFORM, SolidWorks, COSMOSWorks и другие, является весьма привлекательным для решения задач исследования теплового состояния инструмента [15 – 19]. В связи с этим, для оценки теплового состояния длинной цилиндрической оправки, работающей в плавающем режиме на ТПА с трехвалковым раскатным станом, был выбран МКЭ. Проверка адекватности и верификация модели методом конечных элементов для процесса раскатки труб при решении температурного поля оправки представлена в работе [6], а также [20], где приведены сравнения экспериментальных и расчетных данных.

Исследование теплового поля осуществлялось в четырех поперечных сечениях, расположенных на расстоянии 2, 4, 6 и 9 м от наконечника оправки, а так же на заднем конце и для трех точек на расстоянии 50, 60 и 70 мм по радиусу от оси оправки.

Для оценки теплового состояния длинных оправок, работающих в «плавающем» режиме, был выбран раскатной стан ТПА 160 АО «Первоуральский новотрубный завод», техническая характеристика которого и исходные данные представлены в таблице.

При исследовании теплового состояния длиной оправки в процессе горячей винтовой прокатки гильзы в черновую трубу учитываются следующие характерные особенности:

 – деформация гильзы производится на трехвалковом стане винтовой прокатки с применением длинной цилиндрической оправки;

 – оправка перемещается вдоль очага деформации со скоростью гильзы;

 в зоне очага деформации и за ней теплообмен осуществляется через слой окалины и смазки;

 контакт оправки с горячим металлом в очаге деформации осуществляется с учетом зазоров между

#### Условия моделирования

#### Simulation conditions

Техническая характеристика раска	тного стана	Исходные данные			
Диаметр рабочих валков, мм	440, 360, 490	Материал оправки	35XH2Φ		
Количествово оборотов, об/мин	75 - 300	Температура гильзы, °С	1100 - 1150		
Угол подачи максимальный, град.	12	Машинное время раскатки, с	8		
Угол раскатки, град.	-7	Скорость, м/с	4,6		
Диаметр оправки, мм	42 - 154	Начальная температура оправки, °С	100		
Длина оправки, м	9,5 - 10,5	_	10,5		
Диаметр гильзы, мм	105 - 231	_	40; 140; 154		
Толщина стенки гильзы, мм	20,5 - 35	_	20,5; 31; 35		
Диаметр черновой трубы, мм	78 - 207	_	78,9; 198,3; 207		
Толщина стенки черновой трубы, мм	18 - 25	_	18; 21; 25		
	_	Смазка	Графитовая		
_	_	Коэффициент теплопередачи смазки [21]	3000 Вт/м <sup>2</sup> К		

внутренней поверхностью гильзы и наружной поверхностью оправки в межвалковом пространстве.

При решении задачи принимаются следующие допущения:

– внутренняя теплота пластической деформации  $q_{_{\text{деф}}}$  равномерно выделяется по всему объему с постоянной мощностью;

 теплота трения q<sub>тр</sub> выделяется непрерывно и постоянно по времени на середине слоя смазки контактных поверхностей с оправкой [22 – 23].

Таким образом можно сформулировать следующую задачу: два цилиндрических тела, оправка и гильза, с начальной температурой  $T_0$  и  $T_r$  в начальный момент времени вступают в тепловое взаимодействие. В процессе раскатки происходит обжатие гильзы по диаметру и толщине стенки. Теплообмен между телами на недеформирующемся участке (в зазоре между валками) осуществляется через воздушный зазор, а на деформирующимся – через слой окалины и смазки. После охлаждения оправки водой тепловое воздействие на нее циклически повторяется.

Математическое описание теплопроводности представляется дифференциальным уравнением нестационарной теплопроводности в виде:

$$k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + q_{\rm BH} + q_{\rm AT} = \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau}, \qquad (1)$$

где k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м<sup>2</sup>·K); T – температурное поле;  $q_{\rm вн}$  – мощность внешнего источника тепла, которая характеризуется тепловым взаимодействием между гильзой и оправкой через воздушный слой технологического зазора, Вт/м<sup>2</sup>;  $q_{\rm дт}$  – плотность теплового потока, обусловленного выделением теплоты при пластической деформации  $q_{\rm neb}$  и за счет работы сил

трения  $q_{\rm тр}$ , Вт/м<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $\tau$  – время цикла взаимодействия оправки с гильзой. В качестве объекта исследования использовалась длинная оправка диаметром 140 мм, как наиболее массово применяемая на ТПА рассматриваемого типа. Решение тепловой задачи осуществлялось в программе SolidWorks. Сначала была построена трехмерная модель длинной оправки, а далее устанавливались требуемые граничные и начальные условия задачи, которые были представлены ранее.

### Результаты исследований и их обсуждение

В начале была проведена качественная оценка по средствам визуализированного представления температурного поля оправки диаметром 140 мм, как наиболее массово применяемой на ТПА-160.

Качественная оценка температурного поля в поперечном сечении середины оправки (на расстоянии 6 м от наконечника) для процесса раскатки гильзы с исходной температурой 1150 и 1100 °С представлена на рис. 1. Выбранные температуры соответствуют большинству режимов раскатки труб из шарикоподшипниковой и углеродистой марок стали. Тепловые поля поперечных сечений оправки (см. рис. 1) отличаются только значениями температур в наиболее разогретых приповерхностных слоях. На глубине 5-6 мм от поверхности наблюдается максимальная температура, которая в зависимости от условия теплового взаимодействия с гильзой составляет 480 – 530 °C. На расстоянии 10-15 мм от поверхности оправки температура снижается до 315 °C, а на 20 – 25 мм и в середине составляет 210-100 °C соответственно. Температурный градиент по радиусу оправки в приповерхностных слоях на глубине 10 мм наибольший и равен 18 °С/мм, на



Рис. 1. Визуализированное представление температурного поля раскатной плавающей оправки при исходной температуре гильзы, °C:  $a - 1100; \, \delta - 1150$ 

Fig. 1. Visualized representation of temperature field of rolled floating mandrel at sleeve initial temperature of:  $a - 1100 \text{ °C}; \delta - 1150 \text{ °C}$ 

расстоянии от 10 до 20 мм от поверхности оправки – 15 °С/мм, а на 50 мм – 3,3 °С/мм. В осевой зоне радиусом 20 мм температура оправки практически не изменяется и составляет около 100 °С. Таким образом, наблюдается квазистационарное состояние температурного поля в осевой зоне. Если сравнить полученные результаты с данными, представленными в работе [22], где максимальная температура на поверхности оправки составляет около 700 °С с максимальным градиентом 40 °С/мм, то установленные значения температуры и градиента в данном случае существенно ниже и не создают значительных термических напряжений, которые могли бы привести к разрушению инструмента, что подтверждается и длительной практикой применения рассмотренных оправок.

Значительный интерес представляет оценка температурного поля в зависимости от условий теплового взаимодействия с гильзой в зоне контакта с разогретым металлом и в зазорах между рабочими валками. Наибольшая разность температур оправки в этих зонах наблюдается на глубине 5-6 мм от поверхности оправки и составляет около 30 °C, что следует из рис. 2. На расстоянии 10 – 15 мм от поверхности эта разность уменьшается до 10 °C, а на 20 мм и более становится незначительной. В трех остальных поперечных сечениях центральной части длинной оправки наблюдается подобная картина температурного поля. Разность между значениями температур зоны контакта с металлом и в зазоре между валками в поперечных сечениях незначительна (см. рис. 2), однако наблюдается тенденция к ее увеличению на концевых участках оправки на расстоянии 2 м от переднего и заднего торцов. Так, раз-



Рис. 2. Распределение температуры по длине оправки в характерных точках: *I* – на расстоянии 70 мм от оси оправки; *2* – на расстоянии 60 мм от оси оправки; *3* – на расстоянии 50 мм от оси оправки;
– в зоне контакта с металлом; – – – в зазорах между валками Fig. 2. Temperature distribution along the length of mandrel

at characteristic points: 1 – at a distance of 70 mm from the mandrel axis; 2 – at a distance of 60 mm from the mandrel axis; 3 – at a distance of 50 mm

from the mandrel axis; **--** - in the zone of contact with metal; --- - in gaps between the rolls ность между температурами на заднем конце составляет 50 °C.

На рис. 3 представлены кривые разогрева оправки в процессе раскатки в течение 8 с. На первых двух секундах закономерность изменения температуры приповерхностных слоев имеет параболический характер, а далее – линейный. Температура центральных слоев радиусом 50 мм увеличивается с гораздо меньшей интенсивностью, примерно на 100 °C за весь период раскатки, тогда как за то же время приповерхностные слои разогреваются на 300 – 400 °C.

На рис. 4 представлены температурные поля для оправки диаметром 42 и 154 мм.

Как видно из рис. 4, *a*, температура наружных слоев оправки меньшего диаметра составляет 577 °C, а внутренних на расстоянии 10 - 15 мм от поверхности – 275 °C. За время раскатки центральная часть оправки успевает прогреться на 175 °C, это существенно снижает температурный градиент в поперечном сечении. Разность между максимальной температурой на поверхности оправки и минимальной в осевой зоне составляет 302 °C. Как видно, оправка диаметром 157 мм имеет температурное поле, подобное оправке диаметром 140 мм. На поверхности из-за воздействия внутренних непрогретых слоев ее температура чуть меньше и составляет 525 °C, а в осевой зоне остается практически постоянной. В целом, разность между максимальной и минимальной температурой составляет 425 °C.

### Выводы

С применением МКЭ проведен численный анализ температурного поля длинных оправок, работающих в условиях ТПА с трехвалковым раскатным станом, которое является существенно неоднородным. Максимальное значение температуры для оправок малого



Рис. 3. Зависимость температуры оправки от времени раскатки: *I* – на расстоянии 70 мм от оси прокатки; *2* – на расстоянии 60 мм от оси прокатки; *3* – на расстоянии 50 мм от оси прокатки

Fig. 3. Dependence of mandrel temperature on rolling time: I - at a distance of 70 mm from the rolling axis; 2 - at a distance of 60 mm from the rolling axis; 3 - at a distance of 50 mm from the rolling axis



Рис. 4. Температурное поле в поперечном сечении оправок диаметром: a - 42 мм;  $\delta - 154$  мм

Fig. 4. Temperature field in cross-section of mandrels with a diameter of:  $a - 42 \text{ mm}; \delta - 154 \text{ mm}$ 

диаметра (577 °C) и большого (530 °C) наблюдается в приповерхностных слоях на глубине 5 – 6 мм. В осевой зоне оправок большого диаметра на расстоянии 10 мм от оси температурное поле имеет квазистационарный характер.

Установлена разность температур в зазорах между валками и в зоне контакта с разогретым металлом, кото-

### Список литературы References

- Вавилкин Н.М., Бухмиров В.В. Прошивная оправка. Москва: МИСиС, 2000. 128 с.
- Goncharuk A.V., Fadeev V.A., Kadach M.V. Seamless pipes manufacturing process improvement using mandreling // Solid State Phenomena. 2021. Vol. 316. P. 402–407.
- Орлов Д.А., Гамин Ю.В., Гончарук А.В., Романцев Б.А. Разработка и исследование процесса прошивки с использованием охлаждаемых направляющих линеек // Металлург. 2021. № 4. С. 26–32.
- 4. Mashekov S.A., Absadykov B.N., Mashekova A.S. Investigation of the kinematics of rolling ribs and pipes on a continuous radialshifting mill of a new construction // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. 2018. Vol. 3. No. 430. P. 98–109.
- Wang F.X., Du F.S., Yu H. The thermal-mechanical coupled fem analysis on 3-roll continual tube rolling PQF deformation process // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 193. P. 1670–1674. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.1670
- Вавилкин Н.М., Грачев М.В. Особенности теплового состояния коротких оправок обкатного стана // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. 2019. № 10. С. 12–16.
- Yin Y.D., Li S.Z., Kang Y.L., Hu L.W. Analysis of metal flow and deformation features during continuous tube rolling process with mandrel mill // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 193. P. 2376–2381.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.2376

Гамин Ю.В., Романцев Б.А., Пашков А.Н., Патрин П.В., Быстров И.А., Фомин А.В., Кадач М.В. Получение полых полуфабрикатов изделий из медных сплавов электротехнического назна-

рая в приповерхностных слоях составляет около 30 °C, а в осевой зоне незначительна.

Проведенная оценка закономерности разогрева оправки при раскатке показала параболический характер изменения температуры в течение двух секунд в приповерхностных слоях и линейный в остальное время.

- Vavilkin N.M., Bukhmirov V.V. *Piercing Mandrel*. Moscow: MISiS, 2000, 128 p. (In Russ.).
- Goncharuk A.V., Fadeev V.A., Kadach M.V. Seamless pipes manufacturing process improvement using mandreling. *Solid State Phenomena*. 2021, vol. 316, pp. 402–407.
- Orlov D.A., Gamin Yu.V., Goncharuk A.V., Romantscev B.A. Development and investigation of piercing process using cooled guide shoes. *Metallurgist*. 2021, no. 65, pp. 389–399. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01168-z
- 4. Mashekov S.A., Absadykov B.N., Mashekova A.S. Investigation of the kinematics of rolling ribs and pipes on a continuous radialshifting mill of a new construction. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences.* 2018, vol. 3, no. 430, pp. 98–109.
- Wang F.X., Du F.S., Yu H. The thermal-mechanical coupled fem analysis on 3-roll continual tube rolling PQF deformation process. *Advanced Materials Research*. 2011, vol. 193, pp. 1670–1674. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.1670
- Vavilkin N.M., Grachev M.V. Features of thermal state of rolling mill short mandrels. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka metallov davleniem.* 2019, no. 10, pp. 12–16. (In Russ.).
- Yin Y.D., Li S.Z., Kang Y.L., Hu L.W. Analysis of metal flow and deformation features during continuous tube rolling process with mandrel mill. *Advanced Materials Research*. 2011, vol. 193, pp. 2376–2381.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.2376

Gamin Yu.V., Romantsev B.A., Pashkov A.N., Patrin P.V., Bystrov I.A., Fomin A.V., Kadach M.V. Obtaining hollow semifinished products based on copper alloys for electrical purposes by means of

чения способом винтовой прокатки // Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 1. С. 27–38.

- 9. Гончарук А.В., Гамин Ю.В., Шарафаненко И.К., Алещенко А.С. Особенности прошивки заготовок в стане с направляющими дисками // Технология металлов. 2020. № 3. С. 57–63.
- Amirgaliyev Y., Wójcik W., Ospanova T., Jetpisov K. 3D modelling of distribution of temperature field in the rolling mill // Journal of Ecological Engineering. 2017. Vol. 18. No. 6. P. 1–7. http://doi.org/10.12911/22998993/76895
- Орлов Д.А., Гончарук А.В., Кобелев О.А., Комарницкая О.Г., Буниц Н.С. Анализ особенностей процесса прошивки труб на ТПА 70-270 с применением метода конечных элементов // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 10. С. 848–855. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-848-855
- 12. Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radialshear rolling of high-strength aluminum alloys: finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties // Materials Science and Engineering: A. 2020. Vol. 786. Article 139424. http://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139424
- **13.** Cao Q., Hua L., Qian D. Finite element analysis of deformation characteristics in cold helical rolling of bearing steel-balls // Journal of Central South University. 2015. Vol. 22. No. 4. P. 1175–1183. https://doi.org/10.1007/s11771-015-2631-6
- Rout M., Pal S.K., Singh S.B. Finite element simulation of a cross rolling process // Journal of Manufacturing Processes. 2016. Vol. 24. Part 1. P. 283–292. http://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.09.012
- 15. Deng G.Y., Zhu H.T., Tieu A.K., Zhu Q., Su L.H., Reid M., Wei P.T., Zhang L., Wang H., Zhang J., Li J.T., Ta T.D., Wu Q. Numerical evaluation of a high speed steel work roll during hot strip rolling process // Material Science Forum. 2017. Vol. 904. P. 55–60. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.904.55
- Gao J.F., Li Q., Zhao W. Thermal stress analysis for local heating variable cross-section roll forming // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 683. P. 599–603.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.683.599

- Domazet Ž., Lukša F. Influence of rolling temperature on fatigue life of calibrated rolls // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 742. P. 482–487. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.742.482
- 18. Кошмин А.Н., Зиновьев А.В., Часников А.Я., Грачев Г.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния и трансформации микроструктуры медных электротехнических шин в очаге деформации при непрерывном прессовании // Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 1. С. 36–48.
- Fadeev V., Kondrushin A. Special aspects of determining parameters for continuous deformation of pipe billets for the specified pipes size range // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 38. Part 4. P. 1322–1325. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.093
- 20. Калинина В.В., Иванченко А.Б. Моделирование теплового состояния оправки непрерывного раскатного стана трубопрокатного производства // Вестник магистратуры. 2014. № 4. С. 45–52.
- Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи: Учебное пособие для вузов. 3-е издание, репринтное. Москва: ООО «ИД "БАСТЕТ"», 2010. 344 с.
- 22. Вавилкин Н.М., Красиков А.В. Исследование и совершенствование режимов работы длинных оправок непрерывных трубных станов // Черные металлы. 2012. № 4. С. 13–17.
- 23. Zeng B., Wu J., Zhang H. Numerical simulation of multi-pass rolling force and temperature field of plate steel during hot rolling // Journal of Shanghai Jiaotong University (Science). 2011. Vol. 16. No. 2. P. 141–144. https://doi.org/10.1007/s12204-011-1109-4

screw rolling. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020, vol. 61, no. 2, pp. 162–171. https://doi.org/10.3103/S1067821220020054

- 9. Goncharuk A.V., Gamin Yu.V., Sharafanenko I.K., Aleshchenko A.S. Piercing of a billet in a mill with guide disks. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020, no. 13, pp. 1637–1642. https://doi.org/10.1134/S003602952013011X
- Amirgaliyev Y., Wójcik W., Ospanova T., Jetpisov K. 3D modelling of distribution of temperature field in the rolling mill. *Journal of Ecological Engineering*. 2017, vol. 18, no. 6, pp. 1–7. http://doi.org/10.12911/22998993/76895
- Orlov D.A., Goncharuk A.V., Kobelev O.A., Komarnitskaya O.G., Bunits N.S. Analysis of pipe piercing on PRP 70-270 with FEM modeling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 10, pp. 848–855. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-848-855
- Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radialshear rolling of high-strength aluminum alloys: finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A.* 2020, vol. 786, article 139424. http://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139424
- 13. Cao Q., Hua L., Qian D. Finite element analysis of deformation characteristics in cold helical rolling of bearing steel-balls. *Journal of Central South University*. 2015, vol. 22, no. 4, pp. 1175–1183. https://doi.org/10.1007/s11771-015-2631-6
- Rout M., Pal S.K., Singh S.B. Finite element simulation of a cross rolling process. *Journal of Manufacturing Processes*. 2016, vol. 24, part 1, pp. 283–292. http://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.09.012
- 15. Deng G.Y., Zhu H.T., Tieu A.K., Zhu Q., Su L.H., Reid M., Wei P.T., Zhang L., Wang H., Zhang J., Li J.T., Ta T.D., Wu Q. Numerical evaluation of a high speed steel work roll during hot strip rolling process. *Material Science Forum*. 2017, vol. 904, pp. 55–60. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.904.55
- Gao J.F., Li Q., Zhao W. Thermal stress analysis for local heating variable cross-section roll forming. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 683, pp. 599–603.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.683.599

- Domazet Ž., Lukša F. Influence of rolling temperature on fatigue life of calibrated rolls. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 742, pp. 482-487. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.742.482
- Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Chasnikov A.Ya., Grachev G.N. Investigation of the stress-strain state and microstructure transformation of electrotechnical copper buses in the deformation zone during continuous extrusion. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021, vol. 62, no. 1, pp. 179–189. https://doi.org/10.3103/S1067821221020085
- Fadeev V., Kondrushin A. Special aspects of determining parameters for continuous deformation of pipe billets for the specified pipes size range. *Materials Today: Proceedings*. 2020, vol. 38, part 4, pp. 1322-1325. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.093
- Kalinina V.V., Ivanchenko A.B. Simulation of thermal state of the mandrel of a continuous rolling mill for pipe rolling production. *Vestnik magistratury*. 2014, no. 4, pp. 45–52. (In Russ.).
- **21.** Mikheev M.A., Mikheeva I.M. *Fundamentals of Heat Transfer. Manual for Universities*. Moscow: OOO "ID "BASTET", 2010, 344 p. (In Russ.).
- **22.** Vavilkin N.M., Krasikov A.B. Research and improvement of operating modes of long mandrels for continuous pipe mills. *Chernye metally.* 2012, no. 4, pp. 13–17. (In Russ.).
- 23. Zeng B., Wu J., Zhang H. Numerical simulation of multi-pass rolling force and temperature field of plate steel during hot rolling. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*. 2011, vol. 16, no. 2, pp. 141–144. https://doi.org/10.1007/s12204-011-1109-4

Сведения об авторах	INFORMATION ABOUT THE AUTHORS
Николай Михайлович Вавилкин, д.т.н., профессор кафедры «Об- работка металлов давлением», Национальный исследовательс- кий технологический университет «МИСиС» <i>E-mail:</i> vavilkin.nm@misis.ru	Nikolai M. Vavilkin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Metal Forming", National University of Science and Technology "MISIS" E-mail: vavilkin.nm@misis.ru
Алексей Сергеевич Будников, к.т.н., доцент кафедры «Обработ- ка металлов давлением», Национальный исследовательский тех- нологический университет «МИСиС» E-mail: budnikov.as@misis.ru	Aleksei S. Budnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metal Forming", National University of Science and Technology "MISIS" E-mail: budnikov.as@misis.ru
Поступила в редакцию 29.11.2021 После доработки 17.01.2022 Принята к публикации 24.02.2022	Received 29.11.2021 Revised 17.01.2022 Accepted 24.02.2022

Экология и рациональное Ecology and rational use природопользование of natural resources



удк 669.162.275.8 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-170-178

Оригинальная статья



### Термодинамическое моделирование восстановления цинка из шламов черной металлургии

### М. В. Клеоновский<sup>1</sup>, О. Ю. Шешуков<sup>1, 2</sup>, М. А. Михеенков<sup>2</sup>,

### Е.Ю.Лозовая<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. Предприятия черной металлургии непрерывно наполняют отвалы сталеплавильными и доменными шламами с повышенным содержанием цинка. Шламы, занимающие значительные территории предприятий, не вовлечены в производство и наносят вред окружающей среде. Поскольку цинк приводит к образованию настылей в доменной печи, производители не могут вовлечь данные шламы в аглодоменный передел. Кроме того, работа со шламами может привести к таким проблемам, как уменьшение содержания железа в агломерате, снижение производительности агломашин, увеличение колебания химического состава агломерата. При этом цинкосодержащие шламы могут стать ценным вторичным продуктом. Цинк остается дефицитным металлом, что побуждает разрабатывать технологии переработки цинкосодержащих материалов. Извлечение цинка из шламов затруднено, поскольку он находится не в оксидной, а в сульфатной или сульфидной форме. В работе дана оценка возможности извлечения цинка из шламов с использованием программного пакета FactSage. Представлены результаты термодинамических расчетов возможности извлечения цинка из четырех типов шламов двух Российских комбинатов черной металлургии – АО «ЕВРАЗ НТМК» и ПАО «МЕЧЕЛ». Представлены данные химического и фазового анализов этих шламов, а также смоделированные графики зависимостей извлечения цинка из них. Графики строились на основе получаемых данных из пакета FactSage. Варьировалась добавка восстановителя в шлам, а также температура происходящего процесса. Кроме того, была оценена возможность отказа от углерода в роли восстановителя. Для экономии восстановителя подбиралась оптимальная смесь шламов предприятия, при которой можно минимизировать расход кокса.

Ключевые слова: цинк, шламы, металлизация, извлечение цинка, FactSage, сульфиды, фазовый состав, термодинамический анализ, вторичные ресурсы, переработка отходов

Для цитирования: Клеоновский М.В., Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Лозовая Е.Ю. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из шламов черной металлургии // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 170–178. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-170-178

**Original** article

### THERMODYNAMIC MODELING OF ZINC RECOVERY FROM FERROUS METALLURGY SLUDGE

M. V. Kleonovskii<sup>1</sup>, O. Yu. Sheshukov<sup>1, 2</sup>, M. A. Mikheenkov<sup>2</sup>,

E. Yu. Lozovaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

*Abstract.* Ferrous metallurgy enterprises continuously fill dumps with steelmaking and blast furnace sludge with high zinc content. Sludge occupying significant territories of enterprises is not involved in production and harms the environment. Since zinc leads to the formation of deposits in the blast furnace, manufacturers cannot involve this sludge in sinter processing. In addition, working with sludge can lead to problems such as decrease in iron content in the sinter, decrease in productivity of sintering machines, and increase in fluctuations in the sinter chemical composition. At the same time, zinc-containing sludge can become a valuable secondary product. Zinc remains a scarce metal, which encourages the development of technologies for processing zinc-containing materials. Extraction of zinc from sludge is difficult because it is not in oxide, but in sulfate or sulfide forms. In this paper, the possibilities of zinc extraction from sludge using the FactSage software package are evaluated. The authors present results of thermodynamic calculations of the possibility of zinc extraction from four types of sludge from two Russian ferrous metallurgical plants – EVRAZ NTMK and MECHEL. The data of chemical and phase analyses of this sludge are considered, as well as simulated graphs of zinc extraction dependencies from

them. The graphs were built on basis of the received data from FactSage package. Addition of the reducing agent to the sludge varied, as well as temperature of the process. In addition, the possibility of abandoning carbon as a reducing agent was evaluated. To save the reducing agent, an optimal mixture of the company's sludge was selected, in which coke consumption can be minimized.

Keywords: zinc, sludge, metallization, zinc extraction, FactSage, sulfides, phase composition, thermodynamic analysis, secondary resources, waste processing

For citation: Kleonovskii M.V., Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Lozovaya E.Yu. Thermodynamic modeling of zinc recovery from ferrous metallurgy sludge. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 170–178. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-170-178

### Введение

В настоящее время на территории ряда предприятий черной металлургии накоплено большое количество доменных и сталеплавильных шламов с повышенным содержанием цинка. Шламы, занимающие значительные территории предприятий, не вовлечены в производство и наносят вред окружающей среде. Производители не могут вовлечь данные шламы в доменный передел, поскольку они содержат большое количество цинка, который приводит к образованию настылей в колошниковой зоне доменной печи [1-2]. Соединения цинка встречаются в пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП) и в колошниковой пыли доменных печей [3-5]. В данных видах пыли цинк находится, в основном, в оксидной форме (ZnO) [6-8] и для его извлечения используется вельц-процесс, реализуемый во вращающихся печах [9-11]. В условиях вельц-процесса в сырьевую смесь добавляется углесодержащий материал, который обеспечивает восстановление оксида цинка и его возгон при температуре около 1100 °C. В работах [12-13] показано, что цинк в пыли металлургических агрегатов может находиться не в чистой оксидной форме, а в виде твердых растворов сложных железосиликатных соединений. В медных шлаках цинк может находиться в виде прочной шпинели франклинита ( $ZnO \cdot Fe_2O_2$ ) [14]. В некоторых техногенных образованиях, таких как шлаки от конвертации медных руд, и шламах от производства синтетических волокон цинк находится в сульфидной форме (ZnS) [15 – 16]. Извлечение цинка из таких техногенных образований при помощи вельц-процесса затруднено. Для успешного извлечения цинка из сульфидной формы необходим анализ физико-химических особенностей извлечения цинка из обеих форм и разработка технологии извлечения цинка из сульфидной формы, а также преобразования продуктов обжига в ценные товарные продукты. Так в работах [17 – 18] сульфидный цинк преобразуют в оксидный при окислительном обжиге. Также оценена возможность карботермического восстановления сульфида цинка известняком с образованием сульфида кальция CaS [19].

### Термодинамическая оценка

Вельц-процесс основан на восстановлении оксида цинка до металлического цинка с помощью углеродсодержащего материала [20 – 21] по реакции

$$2ZnO + C = 2Zn\uparrow + CO_2\uparrow.$$
 (1)

В шламах цинк может находиться как в сульфатной, так и в сульфидной форме. В присутствии углерода при нагреве сульфат цинка ZnSO<sub>4</sub> преобразуется в сульфид [22 – 25] по реакции

$$ZnSO_4 + 2C = ZnS + 2CO_2\uparrow$$
 (2)

$$ZnSO_4 + 4C = ZnS + 4CO\uparrow.$$
 (3)

Оценка термодинамической возможности протекания реакций осуществлялась путем расчета свободной энергии Гиббса. Термодинамический анализ реакций (2) и (3) приведен в табл. 1.

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что реакция (2) может протекать при комнатной температуре, а реакция (3) протекает при температуре выше 200 °С. В любом случае, при нагреве в восстановительных условиях выше температуры 200 °С в шламах будет присутствовать только сульфидная форма цинка. Восстановление цинка из сульфидной формы возможно по реакции

$$2ZnS + C = 2Zn\uparrow + CS_2.$$
<sup>(4)</sup>

Таблица 1

Результаты термодинамического анализа реакций преобразования сульфатной формы цинка в сульфидную

или

Table 1. Results of thermodynamic analysis of reactions of zinc sulfate form conversion to sulfide

Doorgung	Свободная энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °С							
геакция	0	50	100	150	200			
$ZnSO_4 + 2C = ZnS + 2CO_2\uparrow$	-109,4	-127,6	-145,7	-163,7	-181,7			
$ZnSO_4 + 4C = ZnS + 4CO\uparrow$	139,4	103,6	67,7	31,8	-3,9			

Оценка термодинамической возможности извлечения цинка по реакции (4) осуществлялась путем расчета свободной энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Они свидетельствуют, что энергия Гиббса реакции (4) становится отрицательной только при температуре выше 2000 °С. Для реализации на практике подобной технологии потребуется использование специальных высокотемпературных агрегатов (например, дуговых печей), что экономически не целесообразно. Осуществление обменных реакций с преобразованием сульфидной формы цинка в оксидную возможно с металлами, находящимися в ряду напряжений металлов левее цинка (металлы, имеющие большее сродство к электрону: Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn).

Наиболее привлекательными для преобразования сульфидной формы цинка в оксидную с экономической точки зрения являются соли Са и Mg, встречающиеся в природе в виде известняка, магнезита и доломита. При использовании известняка для разложения сульфида цинка и возгона цинка протекает реакция

$$2ZnS + 2CaCO_3 + C = 2Zn\uparrow + 2CaS + 3CO_2\uparrow.$$
 (5)

Данная реакция при нагревании проходит в несколько стадий. Разложение известняка начинается при нагреве до температуры 720 °C

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \tag{6}$$

и завершается при температуре 920 °С. Выше этой температуры протекает обменная реакция

$$ZnS + CaO = CaS + ZnO.$$
 (7)

При появлении оксида цинка с ним начинает взаимодействовать углерод и завершает разложение оксида цинка по реакции (1).

Оценка термодинамической возможности извлечения цинка по реакции (5) осуществлялась путем расчета энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Результаты расчетов свидетельствуют, что термодинамически протекание реакции (5) возможно выше температуры 1100 °С, при которой энергия Гиббса становится отрицательной. Также результаты расчетов показывают, что термодинамическое предпочтение данной реакции при температуре 1100 °С в 3 раза выше, чем реакции (1).

### Материал и методика исследования

Исследования проводились с использованием пакета FactSage – программы, заслужившей мировое признание в моделировании термодинамических металлургических процессов. Так, в более ранних публикациях коллег, с его помощью уже изучалось поведение соединений цинка [26] и меди [27 – 28]. В работах [29 – 30] моделировалось превращение фаз при тепловой обработке, а также были получены данные о фазовых равновесиях [31 – 33]. Авторами настоящей работы проведены исследования возможности переработки цинкосодержащих шламов черной металлургии. В частности, для расчетов взяты данные химического (табл. 4) и фазового (табл. 5) анализов шламов предприятий АО «ЕВРАЗ НТМК» и ПАО «МЕЧЕЛ».

С помощью исследования совокупных данных химического и фазового анализов, полученных в лаборатории, проведена оценка полного фазового состава

Таблица 2

Результаты термодинамического анализа возможности извлечения цинка по реакции (4)

Table 2. Results of thermodynamic analysis of the possibility of zinc extraction by reaction (4)

Decrement	Энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °C							
геакция	0	500	1000	1500	2000			
$2ZnS + C = 2Zn\uparrow + CS_2$	660,5	483,0	306,5	133,1	-32,1			

Таблица З

#### Результаты термодинамического анализа возможности извлечения цинка по реакции (5)

Table 3. Results of thermodynamic analysis of the possibility of zinc extraction by reaction (5)

Decoming	Энергия Гиббса $\Delta G,$ к Дж/моль, при температуре, °C						
<i>геакция</i>	0	800	900	1000	1100		
$2ZnS + 2CaCO_3 + C = 2Zn\uparrow + 2CaS + 3CO_2\uparrow$	742	152	82	12	-56		

Таблица 4

### Химический состав шламов, % (по массе)

### Table 4. Chemical composition of sludge (mass. %)

Шлам	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Zn	S	С
Доменный	6,9	6,2	0,30	2,20	0,37	0,700	55,2	5,10	1,10	9,8
Мартеновский	0,9	0,7	0,45	1,10	1,40	0,100	73,9	5,50	0,40	0
Конвертерный	14,9	1,6	0,10	2,24	0,70	0,054	52,2	0,35	0,18	1,2
ЦВС	6,5	11,4	4,30	1,90	0,40	0,050	36,0	2,55	0,74	17,7

### Таблица 5

#### Фазовый состав шламов, % (по массе)

#### Table 5. Phase composition of sludge (mass. %)

Фара	Химическая	ая Шлам						
Фаза	формула	доменный	мартеновский	конвертерный	ЦВС			
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,6	33,2	42,84	21,56			
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17,5	17,9	29,03	36,08			
Кальция карбонат	CaCO <sub>3</sub>	8,8	_	13,50	42,36			
Углерод	CaCO <sub>3</sub>	9,6	_	_	—			
Сульфат цинка	$Zn_3O(SO_4)_2$	10,5	11,0	_	_			
Магнезиоферрит	$Mg_xFeO_y$	—	37,9	_	—			
Кварц	SiO <sub>2</sub>	—	_	14,63	_			
Итого:		100,0	100,0	100,00	100,00			

Таблица б

#### Полный фазовый состав шламов

Table 6. Complete phase composition of sludge

Шлам	CaO	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Zn_3(SO_4)_2$	ZnO	С
Мартеновский	1,03	-	0,80	0,52	1,26	1,60	0,11	55,00	29,66	2,78	7,23	0
Доменный	_	12,38	6,23	0,30	2,21	0,37	0,70	41,80	13,65	6,70	5,82	9,84
Конвертерный	20,29	_	2,18	0,14	3,05	0,95	0,07	42,37	28,71	_	0,59	1,63
ЦВС	7,98	_	14,00	5,28	2,33	0,49	0,06	16,54	27,68	_	3,90	21,74

шламов, используемых в моделировании процесса (табл. 6). Химический анализ шламов получен на рентгенофлуоресцентном спектрометре «S4 Explorer» (Bruker AXS GmbH, Германия), количественный рентгенофазовый анализ – на дифрактометре STADI-P (STOE, Германия). Съемка производилась в Си *Ка*-излучении (40 кВ, 30 мА), графитовый монохроматор, в диапазоне углов рассеяния  $2\theta = 10 - 70$  град., с шагом 0,02 град. и выдержкой 2 с. Анализ результатов выполнен с использованием базы данных PDF-2 (Release 2008 RDB 2.0804).

### Результаты и их обсуждение

Проведенные расчеты показали, что в случаях с конвертерным шламом и шламом ЦВС при нагреве до 1300 °С цинк полностью восстанавливается и удаляется в газовую фазу. В шламе ЦВС высокое содержание углерода, поэтому добавок восстановителя не требуется. В свою очередь, в конвертерном шламе высокое содержание СаО, который частично снижает расход восстановителя при извлечении цинка. Содержание цинка в данном шламе низкое, что также приводит к полному восстановлению. Таким образом, шламы «ПАО МЕЧЕЛ» достаточно нагреть до 1300 °С для полного удаления цинка.

Процесс можно сделать более экономически выгодным, снизив рабочую температуру до 1100 °С. При данной температуре цинк из шлама ЦВС попрежнему полностью восстанавливается, однако для достижения такого же результата с конвертерным шламом необходима добавка углерода. На рис. 1 представлена зависимость восстановления цинка из шлама ККЦ от добавки углерода. Так, для полного восстановления цинка, необходимо ввести 0,15 кг углерода сверх массы 100 кг шлама. Добавки углерода можно избежать, смешав конвертерный шлам со шламом ЦВС, в котором углерод содержится в избытке. На рис. 2 представлена зависимость количества восстановленного цинка от соотношения шламов ККЦ и ЦВС в смеси. Для успешного восстановления цинка достаточно ввести в шлам ККЦ более 0,8 % (по массе) шлама ЦВС.



Рис. 1. Зависимость количества восстановленного цинка из конвертерного шлама при 1100 °С от добавки углерода

Fig. 1. Dependence of the amount of reduced zinc from converter sludge at 1100 °C on carbon addition



Рис. 2. Зависимость количества восстановленного цинка от соотношения шламов ККЦ и ЦВС в смеси при 1100 °С



Картина несколько иная в случае со шламами «ЕВ-РАЗ НТМК». Доменный шлам содержит высокое количество углерода и цинк полностью восстанавливается при нагреве до 1300 °C без каких-либо добавок. Однако в мартеновском шламе углерод отсутствует. Соответственно требуется добавка восстановителя, что приводит к удорожанию процесса. На рис. 3 представлена зависимость количества восстановленного цинка от добавки углерода. Для экономии углерода и снижения затрат будет целесообразно смешивать доменный и мартеновский шламы АО «ЕВРАЗ НТМК». На рис. 4 представлена зависимость количества восстановленного цинка от соотношения доменного и мартеновского шлама в смеси. Таким образом, для достижения полного удаления цинка из смеси шламов необходимо добавить не менее 55 % доменного шлама к мартеновскому. В таких пропорциях можно успешно перерабатывать шламы АО «ЕВРАЗ НТМК». Однако, при необходимости соотношение можно сместить, добавив 2 кг углерода на 100 кг смеси шла-



Рис. 3. Зависимость количества восстановленного цинка из мартеновского шлама при 1300 °С от добавки углерода

Fig. 3. Dependence of the amount of reduced zinc from open-hearth furnace sludge at 1300  $^{\circ}\mathrm{C}$  on carbon addition



Рис. 4. Зависимость количества восстановленного цинка от соотношения доменного и мартеновского шлама в смеси: l – без C; 2 – с добавкой 2 кг C

 Fig. 4. Dependence of the amount of reduced zinc on the ratio of blast and open-hearth furnaces sludge in the mixture:
 *I* – without carbon; *2* – with addition of 2 kg of carbon



Рис. 5. Зависимость количества восстановленного цинка из мартеновского шлама при 1100 °С от добавки углерода

Fig. 5. Dependence of the amount of reduced zinc from open-hearth furnace sludge at  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  on carbon addition

мов. В этом случае для полного восстановления цинка долю доменного шлама можно сократить до 35 %.

Кроме того, для шламов АО «ЕВРАЗ НТМК» также построены графики зависимостей восстановления цинка от добавки углерода при 1100 °С (рис. 5, 6). Для полного удаления цинка из мартеновского шлама необходимо ввести 18 кг углерода сверх массы 100 кг шлама, в случае с доменным эта величина составляет 7 кг. В обоих случаях из-за высокой стоимости кокса процесс не является целесообразным. Стоит отметить, что на этих двух графиках ярко выражены зоны, в которых степень восстановления цинка не повышается с увеличением добавки углерода. Такие плато можно заметить на всех графиках зависимости степени восстановления цинка от количества введенного углерода. Происходит это из-за очередности восстановления соединений, находящихся в шламах. Для того, чтобы извлечь цинк из прочного соединения сульфида цинка (ZnS), необходимо полностью восстановить вюстит (FeO) до металлического железа.



Рис. 6. Зависимость количества восстановленного цинка из доменного шлама при 1100 °С от добавки углерода

Fig. 6. Dependence of the amount of reduced zinc from blast furnace sludge at 1100  $^{\rm o}{\rm C}$  on carbon addition

### Выводы

С помощью пакета FactSage смоделированы условия восстановления цинка из шламов двух предприятий – ПАО «МЕЧЕЛ» и АО «ЕВРАЗ НТМК». Согласно полученным данным, процессы успешно протекают в диапазоне температур 1100 – 1300 °С. В зависимости от химического и фазового составов шлама необходима соответствующая температура и добавка восстановителя. Проведенные расчеты показали возможность эффективной переработки шламов с высоким содержанием цинка. Однако построенные зависимости могут значительно отличаться от реальных процессов. Поэтому их следует рассматривать как предварительные расчеты перед началом проведения экспериментов. Опираясь на полученные данные, планируется провести серию экспериментов по восстановлению цинка и спроектировать максимально эффективную технологию переработки цинкосодержащих шламов металлургических предприятий.

### Список литературы / References

- Козлов П.А., Паньшин А.М., Дюбанов В.Г., Селиванов Е.Н. Разработка и промышленная реализация комплексной и ресурсоэнергосберегающей технологии и аппаратуры для утилизации техногенных отходов черной и цветной металлургии с извлечением цинка, свинца, олова, меди и железа в товарные продукты // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Труды научно-практической конференции с международным участием. Екатеринбург, 2015. С. 29–32.
- Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: Полиграфист, 2007. 503 с.
- McClelland J.M., Metius G.E. Recycling ferrous & nonferrous waste streams with FASTMET // JOM. 2003. Vol. 55. No. 8. P. 30–34. https://doi.org/10.1007/s11837-003-0101-3
- Ma N. Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in process separation of zinc from the dust // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 112. P. 4497–4504. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.009
- 1. Kozlov P.A., Pan'shin A.M., Dyubanov V.G., Selivanov E.N. Development and industrial implementation of complex and resourcesaving technology and equipment for the disposal of technogenic waste of ferrous and non-ferrous metallurgy with the extraction of zinc, lead, tin, copper and iron into commercial products. In: *Prospects for the Ddevelopment of Metallurgy and Mechanical Engineering Using Completed Fundamental Research and R&D: Proceedings of the Sci. and Pract. Conf. with Inter. Participation. Yekaterinburg, 2015*, pp. 29–32. (In Russ.).
- 2. Lotosh V.E. *Recycling of Environmental Management Waste*. Yekaterinburg: Poligrafist, 2007, 503 p. (In Russ.).
- McClelland J.M., Metius G.E. Recycling ferrous & nonferrous waste streams with FASTMET. JOM. 2003, vol. 58, no. 8, pp. 30–34. https://doi.org/10.1007/s11837-003-0101-3
- Ma N. Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in process separation of zinc from the dust. *Journal of Cleaner Production*. 2016, vol. 112, pp. 4497–4504. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.009

- Аксельрод Л.М., Мальцев В.А., Меламуд С.Г., Баранов А.П. Экологические и иные проблемы переработки цинксодержащих пылей дуговых сталеплавильных печей // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2012. № 7. С. 91–96.
- 6. Баранов А.П., Федосов И.Б., Тлехугов Н.В., Woolett А., Wynter В.Р. Практика переработки цинксодержащей пыли электрометаллургического производства стали по новейшей технологии английской компании Zincox Resources Pls в республике Корея // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2014. № 11. С. 71–76.
- 7. Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И., Козлов П.А. Исследование процесса разложения феррита цинка в ходе прокалки пыли электроплавки стали в присутствии извести // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов: Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых. Екатеринбург: Институт металлургии Уро РАН, 2017. С. 182–184.
- 8. Алпатова А.А., Симонян Л.М., Исакова Н.Ш. Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве оцинкованной стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 5. С. 293–299. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-5-293-299
- Симонян Л.М., Алпатова А.А. Прогнозирование поведения цинка и свинца при выплавке электростали // Металлург. 2016. № 7. С. 36–37.
- 10. Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Деревянченко И.В., Кучеренко О.Л., Бондаренко М.Ю. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей // Электрометаллургия. 2009. № 8. С. 29–36.
- Рожков А.И., Логвин В.В. Анализ химического состава пыли дуговых сталеплавильных печей // Вестник КИГИТ. 2012. № 10 (28). С. 45–47.
- Селиванов Е.Н., Тюшняков С.Н., Панкратов А.А. Формы нахождения цинка в пыли доменных печей // Металлург. 2018. № 3. С. 35–39.
- Тюшняков С.Н., Селиванов Е.Н., Панкратов А.А. Формы нахождения цинка в пыли газоочистки электросталеплавильных печей // Металлург. 2018. № 6. С. 8–13.
- 14. Mast R.E., Kent G.H. Fuming furnaces recover zinc and lead from copper slag // Journal of Metals. 1955. No. 8. P. 877–884.
- Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Muratbek T. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment // International Journal of Mineral Processing. 2013. Vol. 124. P. 145–149. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009
- 16. Chai L.-Y., Ke Y., Zhou B.-S., Xue K., Chen J. Separation and recovery of ZnS from sulfidized neutralization sludge via the hydration conversion of CaSO<sub>4</sub> into bulk CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O crystals // Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 154. P. 76–81. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.029
- Halli P., Hamuyuni J., Leikola M., Lundstrom M. Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching // Minerals Engineering. 2018. Vol. 124. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.011
- 18. Мунц В.А., Ивакина С.А., Чойнзонов Д.Б. Изучение кинетики окисления сульфидного цинкового концентрата в печи кипящего слоя // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. 2017. Том 17. № 3. С. 34–42.
- 19. Толокнов Д.А., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И. Термодинамические закономерности восстановления сульфида меди и цинка в среде монооксида углерода // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. Курган: Курганский государственный университет, 2012. С. 48–50.
- Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Егиазарьян Д.К. Особенности переработки клинкера вельц-процесса

- Axel'rod L.M., Mal'tsev V.A., Melamud S.G., Baranov A.P. Ecological and other problems of processing zinc-containing dusts of arc steelmaking furnaces. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2012, no. 7, pp. 91–96. (In Russ.).
- Baranov A.P., Fedosov I.B., Tlekhugov N.V., Woolett A., Wynter B.P. Practice of processing zinc-containing dust of electrometallurgical steel production using the latest technology of the English company Zincox Resources Pls in the Republic of Korea. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information.* 2014, no. 11, pp. 71–76. (In Russ.).
- Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A. Investigation of zinc ferrite decomposition during calcination of dust of electric steel melting in presence of lime. In: *Fundamental Research and Applied Development of Processing and Utilization of Technogenic Formations. Ural Market of Scrap, Industrial and Municipal Waste: Proceedings of the Congress with Int. Participation and Conf. of Young Scientists.* Yekaterinburg: Institute of Metallurgy of the UB RAS, 2017, pp. 182–184. (In Russ.).
- Alpatova A.A., Simonyan L.M., Isakova N.Sh. The study of dust formation during arc melting of zinc-coated steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 5, pp. 293–299. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-5-293-299
- Simonyan L.M., Alpatova A.A. Prediction of zinc and lead behavior during steel electric smelting. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 7–8, pp. 676–678. https://doi.org/10.1007/s11015-016-0350-3
- Stovpchenko A.P., Kamkina L.V., Proidak Yu.S., Derevyanchenko I.V., Kucherenko O.L., Bondarenko M.Yu. Theoretical and experimental studies of composition and recoverability of dust of arc steelmaking furnaces. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 8, pp. 29–36. (In Russ.).
- Rozhkov A.I., Logvin V.V. Analysis of chemical composition of dust of arc steelmaking furnaces. *Vestnik KIGIT*. 2012, no. 10 (28), pp. 45–47. (In Russ.).
- Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N., Pankratov A.A. Forms of zinc occurrence in blast-furnace dust. *Metallurgist*. 2018, vol. 62, no. 3–4, pp. 225–230. https://doi.org/10.1007/s11015-018-0649-3
- Tyushnyakov S.N., Selivanov E.N., Pankratov A.A. Forms of zinc found in electric steel smelting furnace gas cleaning dust. *Metallurgist*. 2018, vol. 62, no. 5–6, pp. 485–492. https://doi.org/10.1007/s11015-018-0685-z
- 14. Mast R.E., Kent G.H. Fuming furnaces recover zinc and lead from copper slag. *Journal of Metals*. 1955, no. 8, pp. 877–884.
- Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Muratbek T. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing*. 2013, vol. 124, pp. 145–149. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009
- 16. Chai L.-Y., Ke Y., Zhou B.-S., Xue K., Chen J. Separation and recovery of ZnS from sulfidized neutralization sludge via the hydration conversion of CaSO<sub>4</sub> into bulk CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O crystals. *Separation and Purification Technology*. 2015, vol. 154, pp. 76–81. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.029
- Halli P., Hamuyuni J., Leikola M., Lundstrom M. Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching. *Minerals Engineering*. 2018, vol. 124, pp. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.011
- Munts V.A., Ivakina S.A., Choinzonov D.B. Kinetics of oxidation of sulfide zinc concentrate in a fluidized bed furnace. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Energetika*. 2017, vol. 17, no. 3, pp. 34–42. (In Russ.).
- 19. Toloknov D.A., Selivanov E.N., Gulyaeva R.I. Thermodynamic regularities of copper and zinc sulfide recovery in carbon monoxide environment. In: *Computer Modeling of Physico-Chemical Properties of Glasses and Melts: Proceedings of the 11<sup>th</sup> Russ. Seminar.* Kurgan: Kurgan State University, 2012, pp. 48–50. (In Russ.).
- Mikheenkov M.A., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K. Features of processing clinker welz-process sludge con-

шлама, содержащего сульфид цинка // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья. Материалы Международной научно-практической конференции, приуроченной к 90-летию со дня основания института "Уралмеханобр", 2019. С. 394–396.

- Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Lobanov D.A. Zinc technogenic formations: physico-chemical features of its extraction // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 299. P. 1139–1151. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1139
- Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Egiazaryan D.K. Features of zinc extraction from sulfide forms // Materials Science Forum. 2020. Vol. 989. P. 228–234.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.228

- 23. Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Некрасов И.В., Егиазарьян Д.К. Оценка возможности извлечения сульфатных форм цинка из шламов АО «ЕВРАЗ НТМК» и получения металлофлюса после извлечения цинка из шламов // Международная научно-техническая конференция «Промышленное производство и металлургия». Нижний Тагил, 18–19 июня, 2020. С. 327–329.
- 24. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Егиазарьян Д.К. Особенности извлечения сульфидных форм цинка из техногенных образований // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья. Материалы Международной научно-практической конференции, приуроченной к 90-летию со дня основания института «Уралмеханобр», 2019. С. 387–389.
- 25. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Егиазарьян Д.К. Оценка возможности комплексной переработки техногенных образований, содержащих сульфид цинка // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «Техноген-2019», 2019. С. 368–372.
- 26. Han J., Liu W., Zhang T., Xue K., Li W., Jiao F., Qin W. Mechanism study on the sulfidation of zno with sulfur and iron oxide at high temperature // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 425–436. https://doi.org/10.1038/srep42536
- 27. Banerjee A., Mohanty A., Das Biswas R., Chakravarty S., Mishra P.R., Sahu R., Chakravarty K. Distribution of mineral species in different coal seams of talcher coalfield and its transformation behavior at varying temperatures // International Journal of Coal Science and Technology. 2016. Vol. 3. No. 2. P. 97–103. https://doi.org/10.1007/s40789-016-0127-0
- Zhang B.J., Niu L.P., Zhang T.A., Li Z.Q., Zhang D.L., Zheng C. Alternative reduction of copper matte in reduction process of copper slag // ISIJ International. 2017. Vol. 57. No. 5. P. 775–781. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-631
- 29. Kostov A., Živković D., Friedrich B. Thermodynamic predicting of Si–Me (Me = Ti, Al) binary systems // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2007. Vol. 43. No. 1. P. 29–38. https://doi.org/10.2298/JMMB0701029K
- 30. Qiu G., Chen L., Zhu J., Lv X., Bai C. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on viscosity and structure of ti-bearing blast furnace slag // ISIJ International. 2015. Vol. 55. No. 7. P. 1367–1376. https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1367
- Myers P.D., Goswami D.Y. Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics // Applied thermal engineering. 2016. Vol. 109. P. 889–900.

https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.046

- 32. Jiang M., Fan X., Liu H., Wang Z. Predicting gaseous pollution of sintered brick preparation from yellow phosphorus slag // Polish Journal of Environmental Studies. 2019. Vol. 28. No. 3. P. 1719–1725. https://doi.org/10.15244/pjoes/89900
- 33. Набиева А.А., Куленова Н.А., Мамяченков С.В. Термодинамическое моделирование процесса грубого обезмеживания с использованием программного продукта FactSage // Вестник Восточно-казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. 2019. № 2. С. 43–47.

taining zinc sulfide. In: Current Trends in the Theory and Practice of Mining and Processing of Mineral and Man-Made Raw Materials. Materials of the Int. Sci. and Pract. Conf. dedicated to the 90<sup>th</sup> Anniversary of the Founding of the Uralmekhanobr Institute. 2019, pp. 394–396. (In Russ.).

- Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Lobanov D.A. Zinc technogenic formations: physico-chemical features of its extraction. *Solid State Phenomena*. 2020, vol. 299, pp. 1139–1151. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1139
- 22. Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Egiazaryan D.K. Features of zinc extraction from sulfide forms. *Materials Science Forum*. 2020, vol. 989, pp. 228–234. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.228
- 23. Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K. Assessment of the possibility of extracting zinc sulfate forms from the sludge of EVRAZ NTMK JSC and obtaining metalloflux after zinc extraction from the sludge. In: *Int. Sci. and Tech. Conf. "Industrial Production and Metallurgy" Nizhny Tagil, June 18–19, 2020*, pp. 327–329. (In Russ.).
- 24. Mikheenkov M.A., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K. Features of extracting zinc sulfide forms from technogenic formations. In: *Current Trends in the Theory and Practice of Mining* and Processing of Mineral and Man-Made Raw Materials. Materials of the Int. Sci. and Pract. Conf. dedicated to the 90<sup>th</sup> Anniversary of the Founding of the Uralmekhanobr Institute. 2019, pp. 387–389. (In Russ.).
- 25. Mikheenkov M.A., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K. Assessment of the possibility of complex processing of technogenic formations containing zinc sulfide. In: *Fundamental Research and Applied Development of Processing and Utilization of Technogenic Formations "TECHNOGEN-2019"*. 2019, pp. 368–372. (In Russ.).
- 26. Han J., Liu W., Zhang T., Xue K., Li W., Jiao F., Qin W. Mechanism study on the sulfidation of zno with sulfur and iron oxide at high temperature. *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, pp. 425-436. https://doi.org/10.1038/srep42536
- 27. Banerjee A., Mohanty A., Das Biswas R., Chakravarty S., Mishra P.R., Sahu R., Chakravarty K. Distribution of mineral species in different coal seams of talcher coalfield and its transformation behavior at varying temperatures. *International Journal of Coal Science and Technology*. 2016, vol. 3, no. 2, pp. 97–103. https://doi.org/10.1007/s40789-016-0127-0
- Zhang B.J., Niu L.P., Zhang T.A., Li Z.Q., Zhang D.L., Zheng C. Alternative reduction of copper matte in reduction process of copper slag. *ISIJ International*. 2017, vol. 57, no. 5, pp. 775–781. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-631
- Kostov A., Živković D., Friedrich B. Thermodynamic predicting of Si–Me (Me = Ti, Al) binary systems. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2007, vol. 43, no. 1, pp. 29–38. https://doi.org/10.2298/JMMB0701029K
- 30. Qiu G., Chen L., Zhu J., Lv X., Bai C. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on viscosity and structure of ti-bearing blast furnace slag. *ISIJ International*. 2015, vol. 55, no. 7, pp. 1367-1376. https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1367
- Myers P.D., Goswami D.Y. Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics. *Applied Thermal Engineering*. 2016, vol. 109, pp. 889-900. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.046
- 32. Jiang M., Fan X., Liu H., Wang Z. Predicting gaseous pollution of sintered brick preparation from yellow phosphorus slag. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2019, vol. 28, no. 3, pp. 1719–1725. https://doi.org/10.15244/pjoes/89900
- 33. Nabieva A.A., Kulenova N.A., Mamyachenkov S.V. Thermodynamic modeling of rough decontamination using the FactSage software product. *Vestnik Vostochno-kazakhstanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. D. Serikbaeva.* 2019, no. 2, pp. 43–47. (In Russ.).

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Михаил Витальевич Клеоновский,* аспирант кафедры «Металлургия железа и сплавов», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина *ОRCID:* 0000-0002-8874-9061 *E-mail:* kleonovskiy@yandex.ru

Олег Юрьевич Шешуков, д.т.н., профессор, директор Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, главный научный сотрудник лаборатории порошковых, композиционных и нано-материалов, Институт металлургии УрО РАН *E-mail:* o.j.sheshukov@urfu.ru

*Михаил Аркадьевич Михеенков,* д.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов, Институт металлургии УрО РАН

*Елизавета Юрьевна Лозовая,* к.т.н., доцент кафедры «Металлургия железа и сплавов», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина *E-mail:* e.yu.lozovaya@urfu.ru Mikhail V. Kleonovskii, Postgraduate of the Chair "Metallurgy of Iron and Alloys", Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin ORCID: 0000-0002-8874-9061 E-mail: kleonovskiy@yandex.ru

Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Chief Researcher of the Laboratory of Powder, Composite and Nano-Materials, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences **E-mail:** o.j.sheshukov@urfu.ru

*Mikhail A. Mikheenkov, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals",* Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

*Elizaveta Yu. Lozovaya, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metallurgy of Iron and Alloys",* Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin *E-mail:* e.yu.lozovaya@urfu.ru

### ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

*М. В. Клеоновский* – написание текста рукописи, получение и анализ данных, обзор публикаций по теме статьи, получение данных для анализа.

*О. Ю. Шешуков* – научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования.

*М. А. Михеенков* – получение данных для моделирования, доработка текста.

Е. Ю. Лозовая – анализ данных, содействие в написании статьи.

*M. V. Kleonovskii* – writing the text, obtaining and analyzing data for analysis, reviewing publications on the article topic, obtaining data.

**O. Yu. Sheshukov** – scientific guidance, formation of the basic concept, goals and objectives of the study.

M. A. Mikheenkov - obtaining data for modeling, revision of the text.

E. Yu. Lozovaya - data analysis, assistance in writing the text.

Поступила в редакцию 08.12.2021	Received 08.12.2021
После доработки 27.01.2022	Revised 27.01.2022
Принята к публикации 24.02.2022	Accepted 24.02.2022

 PHYSICO-CHEMICAL BASICS
 Φι

 OF METALLURGICAL PROCESSES
 MI

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



Original article

UDK 52.334.4:669.35-404 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-179-187



### THERMODYNAMIC STABILITY

### **OF MICROHETEROGENOUS STATES IN Fe – Mn – C MELTS**

### N. I. Sinitsin<sup>1</sup>, O. A. Chikova<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

<sup>2</sup> Ural State Pedagogical University (26 Kosmonavtov Ave., Yekaterinburg 620017, Russian Federation)

Abstract. The probability of the existence of microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts has been analyzed in accordance with the concepts of chemical thermodynamics. The microheterogeneous state of a chemically heterogeneous Fe-Mn-C melt was understood as the presence of dispersed Fe-C particles in it. These are suspended in the Mn-C medium and separated from it by an interface. The microheterogeneous state in Fe-Mn-C melts is destroyed as a result of heating to a temperature specific for each composition. The hypothesis of the microheterogeneous state of Fe-Mn-C melts is supported by a wide range of numerous experimental data on their thermodynamic and physical properties. The identification of anomalies in temperature dependences of physical properties of Fe-Mn-C melts has allowed for temperature values above which the melt superheating treatment (MST) causes destruction of microheterogeneity to be determined, i.e., liquid - liquid structure transition (LLT) in the melt. LLT is understood by the authors as a structural transition "microheterogeneous melt - homogeneous solution". This is expressed as the destruction of the microheterogeneous state when the Fe-Mn-C melt is heated to a temperature specific for each composition (MST). The authors have previously analyzed the effect of LLT in Fe-Mn-C melts on the microstructure, crystal structure and mechanical properties of solid metal in submicrovolumes. This paper describes a method of theoretical determination of the temperature range where the microheterogeneous state of the Fe-Mn-C melt is thermodynamically stable. The thermodynamic stability of dispersed Fe-C particles in the Mn-C medium has been estimated according to the equations proposed by G. Kaptay for a regular solution. It was assumed that the interface between the dispersed particle (Fe-C) and the dispersion medium (Mn-C) is enriched with carbon. The paper demonstrates the possibility of existence in the Fe-Mn-C melt of dispersed Fe-C particles with sizes from 2 to 34 nm, distributed in the Mn-C dispersion medium and separated from it by an interface with increased carbon content. The estimated result is consistent with the data on the size of structural units of a viscous flow, obtained earlier within the framework of the theory of absolute reaction rates.

Keywords: Fe-Mn-C, melts, liquid - liquid structure transition, melt superheating treatment, microheterogenity, thermodynamic stability

For citation: Sinitsin N.I., Chikova O.A. Thermodynamic stability of microheterogenous states in Fe-Mn-C melts. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 179–187. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-179-187

### <sup>Оригинальная статья</sup> Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe – Mn – С

Н. И. Синицин<sup>1</sup>, О. А. Чикова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

<sup>2</sup> Уральский государственный педагогический университет (Россия, 620017, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26)

Аннотация. Проведен анализ возможности существования микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C согласно представлениям химической термодинамики. Под микрогетерогенным состоянием химически неоднородного расплава Fe-Mn-C понималось наличие в нем дисперсных частиц Fe-C, которые взвешены в окружающей среде Mn-C и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние в расплавах Fe-Mn-C разрушается в результате нагрева до определенной для каждого состава температуры. В пользу гипотезы о микрогетерогенном состоянии расплавов Fe-Mn-C свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные об их термодинамических и физических свойствах. Выявление аномалий температурных зависимостей физических свойства расплавов Fe-Mn-C позволило определить значения температур, перегрев расплава (*Melt Superheating Treatment*, MST) свыше которых приводит к разрушению микрогетерогенности, т. е. структурному переходу «жидкость – жидкость» (*Liquid – liquid structure transition*, LLT) в расплаве. Термин LLT понимается авторами как структурный переход «микрогетерогенный расплав – однородный раствор» и выражается в разрушении микрогетерогенного состояния при нагреве расплава Fe-Mn-C до определенной для каждого состава температуры (MST). Авторами ранее проведен анализ влияния LLT в расплавах Fe-Mn-C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства твердого металла в субмикрообъемах. В данной работе описан метод теоретического определения диапазона температуру, где микрогетерогенное состояние расплава Fe-Mn-C термодинамически устойчиво. Проведена оценка термодинамической устойчивости расплава Fe-C в среде Mn-C в формализме Гиббса по уравнениям, предложенным Г. Каптаем для регулярного

раствора. Сделано предположение, что граница раздела дисперсная частица (Fe-C) и дисперсионная среда (Mn-C) обогащена углеродом. Показана возможность существования в расплаве Fe-Mn-C дисперсных частиц Fe-C, имеющих размеры от 2 до 34 нм, распределенных в дисперсионной среде Mn-C и отделенных от нее межфазной границей с повышенным содержанием углерода. Результат оценки согласуется с данными о размере структурных единиц вязкого течения, полученными ранее в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций.

*Ключевые слова:* Fe-Mn-C, расплавы, структурный переход «жидкость – жидкость», обработка расплава перегревом, микрогетерогенность, термодинамическая устойчивость

Для цитирования: Синицин Н.И., Чикова О.А. Термодинамическая устойчивость микрогетерогенных состояний в расплавах Fe-Mn-C // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 180–187. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-179-187

### INTRODUCTION

The Fe-Mn-C melts are used widely in the industry as structural materials with high strength. However, almost all studies aimed at improving the strength properties of Fe-Mn-C melts are reduced to the temperature effect on the crystallized metal. The actual objective is to study the structural state of Fe-Mn-C melts for their preparation for casting and crystallization, in order to ensure a consistently high level of strength properties of finished products. The key factor for the implementation of this method of melt preparation is the information relating to structure transitions in the superliquid part (the "liquid" zone) of the Fe-Mn-C system state diagram [1].

The concepts of physical chemistry relating to the liquid-liquid structure transition (LLT) in multicomponent melts are consistent with the concept of the microheterogeneous state, formulated and developed by P.S. Popel. The microheterogeneous state of a chemically heterogeneous Fe-Mn-C melt is understood as the presence of dispersed particles rich in one of the components in it, suspended in a medium of another composition and separated from it by an interface [2]. The microheterogeneous state is destroyed as a result of energetic impact on the melt, such as heating to a temperature specific for each composition. After the irreversible destruction of the microheterogeneous state, the melt transforms into a molecular solution state and its crystallization conditions change. This is reflected in the microstructure, crystal structure and mechanical properties of the crystallized metal. The concept of the microheterogeneous state of liquid multicomponent melts has been substantiated experimentally. P.S. Popel, U. Dahlborg and M. Calvo-Dahlborg, using the method of small-angle neutron scattering in Pb-Sn and Al-Si eutectic melts, detected regions enriched in one of the elements and separated from the rest of the liquid melt by a transition layer. Two families of particles have been identified: small particles sized 10 - 40 Å; and large particles sized up to 90 Å. As the temperature increases, the particles dissolve and recombine into smaller ones [3]. The use of LLT as a strategy for creating materials with predetermined properties has proven to be practical and effective. LLT appeared not only to control the nucleation rate of crystals, but

also to control the structure of crystallites, determining the mechanical and thermal properties of the material [4, 5].

The concept of microheterogeneity of liquid multicomponent melts also agrees with the concepts of Melt Superheating Treatment (MST) as a method of improving the mechanical properties of castings. The effect of MST of the Fe – 12 % wt. Mn – 1 % wt. C melt on the ingot microstructure has been studied in detail. It was established that the MST of this melt causes an increase in austenite grains (solid solution of carbon in iron) and decrease in the number of precipitating carbides during subsequent cooling and crystallization. This can be explained by a decrease in the number of crystallization centers with increasing temperature [6].

Previously, the authors have found anomalies of temperature dependences of kinematic viscosity and specific electrical resistivity of Fe – (5.0 - 25.0) % wt. Mn – (0.4 - 2.2) % wt. C melts, interpreted as an evidence of irreversible destruction of microheterogeneity. The values of temperatures  $T^*$  at which the microheterogeneous state of the Fe-Mn-C melt of specific chemical composition is destroyed have also been determined [7, 8].

This article discusses the theoretical justification of the possibility of existence of thermodynamically stable microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts at temperatures close to liquidus in the framework of the chemical thermodynamics concepts. The identification of anomalies in temperature dependences of melts physical properties allowed for temperature values above which MST causes destruction of microheterogeneity to be determined, i.e., LLT in the melt. The effect of LLT in the Fe-Mn-C melt on the microstructure, crystal structure and mechanical properties of a solid metal in submicrovolumes has been analyzed. Theoretical determination of the temperature range where the microheterogeneous state of the Fe-Mn-C melt is thermodynamically stable is the purpose of this work.

### EXPERIMENTAL EVIDENCE OF MICROHETEROGENEITY OF FE – Mn – C MELTS

The hypothesis of the possibility of microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts is supported by the data

of the diagram of states and the results of measurements of thermodynamic properties. The diagram of states of the system, including isothermal and polythermal sections, has been studied in detail [9 - 11]. According to experimental data of thermodynamic properties of Fe-Mn, Fe-C, Mn-C melts on the distribution of Mn and between liquid ferrite and austenite, isothermal sections of the diagram of the Fe-Mn-C state at temperatures of 1760 and 1750 K have been built by calculation [9]. The polythermal sections of the diagram of the Fe-Mn-C system states appeared to have zones with the  $\varepsilon$ -phase: four-phase eutectic-peritectic  $\gamma + L + C + \varepsilon$  at 1430 K; and eutectoid-peritectoid  $\alpha + \gamma + C + \varepsilon$  at 840 [10]. The possibility of the existence of manganese carbide  $Mn_7C_3$  in the system has been demonstrated by means of calculation. The weak dependence of the chemical composition of carbide phases (cementite and  $\varepsilon$ -phase) on temperature has been established. Taking this into account, the cementite contains  $\sim 30$  % Mn and 25 % C, and the  $\epsilon\text{-phase}$  contains  ${\sim}37.5$  % Mn and 30 % C. It has been demonstrated that the manganese distribution coefficient between the melt and austenite  $(K_{Mn}^{L-\gamma} = 1.32)$ and between the melt and ferrite  $(K_{Mn}^{L-\alpha} = 1.36)$  in the temperature range of 1470 - 1500 °C depends on temperature weakly [9].

The results of analysis of the calculated isothermal [9] and polythermal [10] sections of the Fe-Mn-C states diagram allow the structure formation in manganese- and high-manganese steels to be judged. In the process of cooling, a specific component from a mixture of austenite and carbides with laminar morphology is formed in the structure of high-manganese steels. It has been demonstrated that during very slow cooling dense clusters of carbide plates are formed in some isolated areas, resembling a pearlitic structure. A transition to thin-plate pearlite occurs at the edges of these areas bordering the unconverted austenite [11]. A study of regularities in the formation of the Fe-Mn-C melts microstructure and the morphology of austenitic dendrites showed that the introduction of carbon into the Fe-Mn melt causes an increase in the lateral dimension of primary branches of dendrites. It also changes the size of secondary branches by increasing the interphase energy at the crystallization front [12]. It can be assumed that destruction of the microheterogeneous state during subsequent cooling and crystallization will cause a decrease in the interphase energy at the crystallization front. This is due to destruction of the dispersed particles in turn being destroyed and transition of the melt to the molecular solution state. This will eventually change the microstructure and the crystal structure of the ingot significantly.

The hypothesis about the possibility of a microheterogeneous state of Fe-Mn-C melts is supported by a significant deviation of the system from the ideal: enthalpy of the Fe-Mn-C liquid melt is negative and decreases with the increasing Mn and C content [13]. Evaluation of the thermodynamic properties of Fe-C and Fe-Mn melts showed the presence of strong interparticle interaction, causing short-range ordering [14, 15]. Fe-Mn melts have a negative enthalpy of mixing, confirming strong interparticle interaction [16]. The Mn-C melts are also characterized by a negative enthalpy of mixing [15]. In the process of crystallization, the Mn<sub>3</sub>C compound precipitates together with cementite Fe<sub>3</sub>C at the austenite grains boundaries [17]. Carbon dissolves well (up to ~17 % (at.)) in liquid iron [18]. In Fe-Mn-C melts, the solubility of carbon increases with increasing manganese content [19]. On the basis of this it can be assumed that in Fe-Mn-C melts all carbon will be either dissolved in iron or bound by manganese compounds.

The hypothesis of the possibility of microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts is supported by experimental data on their physical properties. Anomalies of temperature dependences of kinematic viscosity and specific electrical resistance of Fe – (5.0 - 25.0) % Mn – (0.4 - 2.2) % C melts observed at temperatures  $T^*$ specific for each composition have also been interpreted by the authors as indirect evidence of destruction of the Fe-Mn-C melts microheterogeneity during heating to  $T^*$  [7, 8].

A.A. Wertman and A.M. Samarin were the first to develop a hypothesis of colloidal microheterogeneity of Fe-C melts on the basis of sedimentation experiment data. Experiments by A.A. Wertman, A.M. Samarin and A.M. Jacobson on the centrifugation of liquid cast iron show that the radius of carbon atoms groupings is close to 10 nm [20]. In their papers, A.A. Wertman and A.M. Samarin linked colloidal microheterogeneity of the melt with the presence of a nonequilibrium dispersed phase which gradually dissolves in the dispersion medium [21]. Such dynamic (fluctuational) microheterogeneity has an inherited short-range order of solid eutectic phase structure. Its lifetime is commensurate with the relaxation time in the atomic arrangement. According to the ideas of A.A. Wertman and A.M. Samarin, colloidal microheterogeneity is attained only in the limit case of solutions with strong covalent interaction of atoms of one of the components. In other eutectic systems, microheterogeneity is of a fluctuational nature. The study of the microheterogeneous (colloidal) state of liquid cast irons leads A.A. Wertman and A.M. Samarin to consider the nonequilibrium nature of such a state. This would explain the branching of temperature dependences of their physical properties obtained in the modes of heating and subsequent cooling of the melt [22]. The ironcarbon melt was also considered as a nonequilibrium system with a particular temporal colloidal heterogeneity, in which all the carbon is in the form of disperse graphite particles [23]. Subsequently, the concepts of the microheterogeneous state of iron-carbon melts were

developed. They were considered a temporary, nonequilibrium state gradually passing into the equilibrium state of a molecular solution. V.M. Zalkin understood eutectic Fe-C melts in a liquid state as a thermodynamically stable two-phase state (microemulsion) preconditioned by the delayed dissolution of one of the components and gradually passing to a molecular (homogeneous) solution state. In other words the Fe-C melts were understood as lyophilic two-phase systems [24]. Transition from the microemulsion state in this case is reversible. When a homogeneous solution cools, the initial microheterogeneity is restored. The existence of a stable twophase region leads to objections by A.A. Wertman due to the violation of the phase rule in the eutectic point [21]. However, the invalidity of this assertion was pointed out even by J.I. Fraenkel [25]. If dispersion of one of the phases to the colloidal scale occurs, an additional degree of freedom, such as pressure inside disperse particles or their radius appears [26]. With regard to the structure of the iron-carbon system melt, V.M. Zalkin assumes a limited solubility of carbon in liquid iron, not exceeding 6.5 - 8.5 % (at.) [24]. At higher concentrations of carbon in the melt, the spontaneous formation of carbon-enriched ordered groupings of dissimilar atoms, similar in structure to cementite and separate phases, occurs. The formation of disperse cementite particles in liquid alloys at this temperature range occurs during melting of alloys with both cementite and graphite in the initial structure, as well as during dissolution of graphite in liquid iron. An increase in the carbon content in the melt to more than 12.4 - 14.2 % (at.) results in the appearance of submicrogroups of carbon atoms ordered by the graphite type [23]. P.S. Popel formulated the hypothesis of metastability of the melts microheterogeneous state in systems with eutectics and monotectics. The issue of metastability of the microheterogeneous state caused a heated dispute between V.M. Zalkin, who rejected the idea of metastability of microheterogeneous states, and P.S. Popel on the pages of scientific journals [27 - 30]. In order to substantiate this hypothesis, P.S. Popel analyzed the stability of a disperse particle in the surrounding melt in the framework of the gradient approximation of the thermodynamics of heterogeneous systems thermodynamics [31]. This paper presents the result of evaluation of the thermodynamic stability for microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts, i.e., the fundamental probability of such states in these melts was evaluated and the corresponding temperature and composition range was determined. The authors performed calculations for the different models of the Fe-Mn-C microheterogeneous melt: Mn-C particles in the Fe-C medium and Fe-C particles in the Mn-C medium. In both cases it was assumed that the "particle - medium" interface is represented by a saturated solution of carbon in iron. As a result of the calculation, the possibility of thermodynamically stable microheterogeneous states

in Fe-Mn-C melts was demonstrated only for the case when disperse particles (Fe-C) were in the dispersion medium (Mn-C) and the "particle – medium" interface was represented by a saturated solution of carbon in iron.

## Result of evaluation of thermodynamic STABILITY FOR MICROHETEROGENEOUS STATES IN FE – MN – C MELTS

Considering Fe-Mn-C melt as a microheterogeneous system, let us then denote the amounts (mol) of iron, manganese, and carbon as  $n_{\rm Fe}$ ,  $n_{\rm Mn}$ ,  $n_{\rm C}$  and assume that  $n_{\rm Fe} > n_{\rm Mn} > n_{\rm C}$ . Then considering liquid Fe and Mn as mutually insoluble phases at fixed temperature T and fixed standard pressure  $p_o = 1$  bar, let carbon have limited solubility in both liquid iron and liquid manganese. The mutual exchange energy ( $\Omega$ , J/mol) between dissimilar iron, carbon, and manganese atoms is positive which is essential in the regular solution model. Thus supposing suppose there are disperse Fe-C particles in the Mn-C melt medium, we can express the volume equilibrium condition for carbon in such a heterogeneous system as

$$G_{\rm C}^{\circ} + RT \ln \left( X_{{\rm C(Fe, b)}} \right) + \Omega_{{\rm Fe} - {\rm C}} \left( 1 - X_{{\rm C(Fe, b)}} \right)^2 =$$
  
=  $G_{\rm C}^{\circ} + T \ln \left( X_{{\rm C(Mn, b)}} \right) + \Omega_{{\rm Mn} - {\rm C}} \left( 1 - X_{{\rm C(Mn, b)}} \right)^2, \quad (1)$ 

where  $G_{\rm C}$  (J/mol) is the standard Gibbs energy of pure carbon;  $X_{{\rm C}({\rm Fe}, b)}$  (dimensionless) is the volume mole fraction of carbon in the Fe-C solution; and  $X_{{\rm C}({\rm Mn}, b)}$  (dimensionless) is the volume mole fraction of carbon in the Mn-C solution.

In general, equation (1) is solved numerically relative to  $x_{C (Fe, b)}$  as a function of  $x_{C (Mn, b)}$  at a fixed value of Tand taking into account the parameters of the model – interchange energy of  $\Omega_{Fe-C}$  and  $\Omega_{Mn-C}$ . If carbon forms dilute solutions in both iron and manganese, the solution of equation (1) can be written approximately as

$$X_{\mathcal{C}(\mathrm{Fe}, b)} \cong KX_{\mathcal{C}(\mathrm{Mn}, b)},\tag{2}$$

where K – is the coefficient of carbon distribution between the Mn-C medium and disperse Fe-C particles:

$$K \equiv \exp\left(\frac{\Omega_{\rm Mn-C} - \Omega_{\rm Fe-C}}{RT}\right).$$
 (3)

Let us assume that liquid iron and manganese are mutually insoluble. The free surface energy at the melt interface ( $\sigma_{Fe/Mn}$ ) will be much greater than the free surface energy at the interface of carbon and manganese ( $\sigma_{C/Mn}$ ) and pure carbon and iron ( $\sigma_{C/Fe}$ ). Therefore, the following ratio is met:  $\sigma_{Fe/Mn} \gg \sigma_{C/Mn}$ ,  $\sigma_{C/Fe}$ . Consequently,

carbon will be a surface-active component at the interface of a disperse particle (Fe-C) and dispersion medium (Mn-C). Let us assume that the interface between a disperse particle (Fe-C) and dispersion medium (Mn-C) is enriched in carbon, then we find the mole fraction of carbon in the dispersion medium  $X_{C(Mn,b)}$  using formula [32]

$$X_{C(Mn, b)} \cong \frac{n_{C} - \frac{3,24}{r} n_{Fe} \frac{V_{m, Fe}^{\circ}}{\omega_{Fe - C}^{\circ}}}{n_{Mn} + K n_{Fe}},$$
 (4)

where  $n_i$  is the number of moles of the *i*-th component;  $V_{m, Fe}^{\circ}$  is the molar volume of iron; and  $\omega_{Fe-C}^{\circ}$  is the area of the molar surface of the "particle – medium" transition layer.

During the dispersion of particles their radius r decreases, thus according to equation (4)  $X_{C(Mn, b)}$  decreases as well. However, the mole fraction of  $X_{C(Mn, b)}$  cannot be a negative value. Consequently, the minimum particle size at which  $X_{C(Mn, b)} = 0$  can be obtained from equation (4) is

$$r_{\rm min} = 3,24 \frac{n_{\rm Fe} V_{m, \rm Fe}^{\circ}}{n_{\rm C} \omega_{\rm Fe-C}^{\circ}}.$$
 (5)

The Gibbs energy of a dispersed system is calculated using the following formulas [32]:

+

$$G_{em} = n_{\rm Fe} \left( 1 + \frac{X_{\rm C(Fe, b)}}{1 - X_{\rm C(Fe, b)}} \right) G_{m, b, \rm Fe-C} + n_{\rm Mn} \left( 1 + \frac{X_{\rm C(Mn, b)}}{1 - X_{\rm C(Mn, b)}} \right) G_{m, b, \rm Mn-C} + 4\pi r^2 N\sigma; \quad (6a)$$

$$G_{m, b, Fe - C} = RT \Big[ X_{C(Fe, b)} \ln \Big( X_{C(Fe, b)} \Big) + \\ + \Big( 1 - X_{C(Fe, b)} \Big) \ln \Big( 1 - X_{C(Fe, b)} \Big) \Big] + \\ + \Omega_{Fe - C} X_{C(Fe, b)} \Big( 1 - X_{C(Fe, b)} \Big);$$
(6b)

$$G_{m, b, Mn - C} = RT \Big[ X_{C(Mn, b)} \ln \Big( X_{C(Mn, b)} \Big) + \\ + \Big( 1 - X_{C(Mn, b)} \Big) \ln \Big( 1 - X_{C(Mn, b)} \Big) \Big] + \\ + \Omega_{Mn - C} X_{C(Mn, b)} \Big( 1 - X_{C(Mn, b)} \Big);$$
(6c)

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ} - \frac{RT}{\omega_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ}} \ln \left( X_{\text{C(Fe, b)}} \right) - \frac{\Omega_{\text{Fe}-\text{C}}}{\omega_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ}} =$$
$$= \sigma_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ} - \frac{RT}{\omega_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ}} \ln \left( X_{\text{C(Mn, b)}} \right) - \frac{\Omega_{\text{Mn}-\text{C}}}{\omega_{\text{Fe}-\text{C}}^{\circ}}, \qquad (6d)$$

where  $G_{em}$  is the Gibbs energy of a dispersed system;  $G_{m, b, Fe-C}$  is the contribution to the Gibbs energy of a dispersed system of  $G_{em}$  disperse particles;  $G_{m, b, Mn-C}$  is the contribution to the Gibbs energy of a dispersed system of  $G_{em}$  dispersion medium;  $\sigma$  is excess free energy of the transition layer at the disperse particle and medium interface.

The total number of disperse particles per unit volume N is calculated by the formula

$$N \cong \frac{3n_{\rm Fe} V_{m, \rm Fe}^{\circ}}{4\pi r^3} \left( 1 + \frac{X_{\rm C(Fe, b)}}{1 - X_{\rm C(Fe, b)}} \right).$$
(7)

Let us determine the Gibbs energy of a dispersed system with a particle size of  $r \gg r_{\min}$  (calculation by formula (5)), consisting of three macroscopic phases (a phase with high manganese content, a phase with high iron content, and a phase with high carbon content with a negligibly small interface area between them):

$$G_{no\ em} = n_{\rm Fe} \left[ 1 + \frac{X_{\rm C(Fe,\ b,\ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe,\ b,\ eq)}} \left( 1 - \frac{n_{\rm C(C-Mn-Fe)}}{n_{\rm Fe}} \right) \right] \times \\ \times G_{m,\ b,\ Fe-C,\ eq} + n_{\rm Mn} \left[ 1 + \frac{X_{\rm C(Mn,\ b,\ eq)}}{1 - X_{\rm C(Mn,\ b,\ eq)}} \times \right] \\ \times \left( 1 - \frac{n_{\rm C(C-Mn-Fe)}}{n_{\rm Mn}} \right) \right] G_{m,\ b,\ Mn-C,\ eq} + n_{\rm C-Mn-Fe} G_{m,\ b}, (8)$$

where  $X_{i(j, b, eq)}$  is the mole fraction of substance *i* in the saturated solution in substance *j*;  $G_{m, b, Fe-C, eq}$  (J/mol) is the molar Gibbs energy of the saturated Fe-C solution calculated by substituting  $X_{C(Fe, b, eq)}$  into equation (6b) for  $G_{m, b, Fe-C}$  instead of  $X_{C(Fe, b)}$ ;  $G_{m, b, Mn-C}$  (J/mol) is the molar Gibbs energy of the Mn-C saturated solution, calculated by substituting  $X_{C(Mn, b, eq)}$  into equation (6c) for  $G_{m, b, Mn-C}$  instead of  $X_{C(Mn, b)}$ ;  $G_{m, b}$  is the molar Gibbs energy for the carbon-enriched region; and  $n_{Fe}$  and  $n_{Mn}$  are the number of iron and manganese moles, respectively.

In the carbon-enriched regions of the dispersed system (the transition layer between a disperse particle and dispersion medium), we calculated the following quantities:

- the number of carbon moles

$$n_{C(C - Mn - Fe)} = n_{C} - n_{Fe} \frac{X_{C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{C(Fe, b, eq)}} - n_{Mn} \frac{X_{C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{C(Mn, b, eq)}};$$
(9)

- the total number of moles

$$n_{\rm C-Mn-Fe} = n_{\rm C(C-Mn-Fe)} \times \left(1 + \frac{X_{\rm C(Fe, b, eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, b, eq)}} + \frac{X_{\rm C(Mn, b, eq)}}{1 - X_{\rm C(Mn, b, eq)}}\right);$$
(10)
- the mole fractions of carbon, manganese and iron

$$\begin{split} X_{\rm C(C)} &= \frac{1}{1 + \frac{X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}} + \frac{X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}, \\ X_{\rm Mn(C)} &= \frac{\frac{X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}}{1 + \frac{X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}} + \frac{X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}, \end{split}$$
(11)
$$X_{\rm Fe(C)} &= \frac{\frac{X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}} + \frac{X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Mn, \ b, \ eq)}}}{1 + \frac{X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}{1 - X_{\rm C(Fe, \ b, \ eq)}}}; \end{split}$$

- the molar Gibbs energy

$$\begin{split} G_{m, b} &= RT \Big[ X_{\mathrm{C(C)}} \ln \Big( X_{\mathrm{C(C)}} \Big) + X_{\mathrm{Mn(C)}} \ln \Big( X_{\mathrm{Mn(C)}} \Big) + \\ &+ X_{\mathrm{Fe(C)}} \ln \Big( X_{\mathrm{Fe(C)}} \Big) \Big] + X_{\mathrm{C(C)}} X_{\mathrm{Fe(C)}} \Omega_{\mathrm{Fe-C}} + \\ &+ X_{\mathrm{C(C)}} X_{\mathrm{Mn(C)}} \Omega_{\mathrm{Mn-C}}. \end{split}$$

The values of parameters  $n_{\rm Fe} = 9$ ,  $n_{\rm Mn} = 0.95$ ,  $n_{\rm C} = 0.04$ ,  $V_{m, \rm Fe}^{\circ} = 7.92 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_{m, \rm C}^{\circ} = 5.2 \cdot 10^{-6}$ , T = 1900 K,  $\Omega_{\rm Fe-C} = = 90,000$  J/mol,  $\Omega_{\rm Mn-C} = 65,000$  J/mol were determined according to the authors [33]. The dependence of excess free energy of the transition layer at the interface of a disperse particle and medium on the disperse particle radius  $\sigma(r)$  for the Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt, calculated by formula (6*d*) at T = 1900 K, is presented in Figure 1. It is worth noting that at  $r > 7 \cdot 10^{-9}$  m the excess free energy of the transition layer at the interface of a disperse particle and medium is  $\sigma < 0$ , According to [32] this is a condition of spontaneous dispersion of the system, i.e. disperse particles with radius  $r > 7 \cdot 10^{-9}$  m are thermodynamically unstable.

Figure 2 shows the dependence of the Gibbs free energy of a dispersed system on the disperse particle radius G(r) for the Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt, calculated at T = 1900 K with formula (8), with due regard to the transition layer at the disperse particle and medium interface, and with no regard to it.

The Gibbs free energy of a dispersed system G(r), calculated with due regard to the transition layer at the disperse particle and medium interface (saturated solution of carbon in iron) appeared to be less than the Gibbs energy of a dispersed system G(r), calculated with no regard to the transition layer, if the disperse particle radius is  $(7.1 - 13.6) \cdot 10^{-9}$  m (Figure 2).

Thus, the Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt at T = 1900 K can be represented as a dispersed system consisting of disperse particles (Fe – C)  $(7.1 - 13.6) \cdot 10^{-9}$  m in size and

dispersion medium (Mn–C), where the "particle – medium" interface is represented by the saturated solution of carbon in iron. The critical radius of a disperse particle is  $6.7 \cdot 10^{-9}$  m.

Previously, when studying the temperature dependences of kinematic viscosity and specific electrical resistance of Fe – (5.0 - 25.0) % Mn – (0.4 - 2.2) % C melts, indirect evidence of their microheterogeneity at temperatures close to liquidus was found [7, 8]. Analysis of temperature dependences of kinematic viscosity in the framework of the theory of absolute reaction rates gave an estimate



Figure 1. Dependence of excess free energy of the transition layer at the interface of a disperse particle and medium on the disperse particle radius  $\sigma(r)$ for the Fe - 10 % Mn - 0.9 % C melt at T = 1900 K

Рис. 1. Зависимость избыточной свободной энергии переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды от радиуса дисперсной частицы σ(*r*) для расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % С при *T* = 1900 K



Figure 2. Dependence of Gibbs free energy in a dispersed system on the disperse particle radius G(r)for the Fe – 10 % Mn – 0.9 % C melt, calculated at T = 1900 K with due regard to the transition layer at the disperse particle and medium interface (1) and with no regard to the transition layer (2)

Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса дисперсной системы от радиуса дисперсной частицы *G*(*r*) для расплава Fe – 10 % Mn – 0,9 % C, рассчитанная при *T* = 1900 K с учетом переходного слоя на границе дисперсной частицы и среды (*I*) и без учета наличия переходного слоя (*2*)

of the size of structural units of the Fe-Mn-C microheterogeneous melts viscous flow as 34-5 nm [7]. This agrees with the estimate of the size of thermodynamically stable disperse particles in this paper.

### CONCLUSION

The study evaluated thermodynamic stability of microheterogeneous states in Fe-Mn-C melts at temperatures close to the liquidus. The Fe-Mn-C melt was considered as a microheterogeneous system. This assumed the existence of disperse particles (Fe-C) in dispersion

medium (Mn-C), where the "particle – medium" interface is represented by a saturated solution of carbon in iron. The thermodynamic possibility of disperse particles (Fe-C) existence in dispersion medium (Mn-C), where the "particle – medium" interface is represented by a saturated solution of carbon in iron at T = 1900 K is demonstrated. Values of the size of a thermodynamically stable disperse particle concur with the data of the estimate of size of the viscous flow structural unit from the analysis of temperature dependences of the Fe-Mn-C melts kinematic viscosity within the framework of concepts of the absolute reaction rates theory.

### **REFERENCES** Список литературы

- Chikova O.A. Structural transitions in complexly alloyed melts. *Iz-vestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3–4, pp. 261–270. (In Russ.). http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270
- 2. Popel P.S. Metastable microheterogenicity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on the alloy structure after solidification. *Rasplavy.* 2005, no. 1, pp. 22–48. (In Russ.).
- Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 550, pp. 9–22. http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.086
- He Y., Li J.-Sh., Wang J., Beaugnon E. Liquid–liquid structure transition in metallic melt and its impact on solidification: A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020, vol. 30, no. 9, pp. 2293–2310. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8
- Kurita R., Tanaka H. Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2019, vol. 116, no. 50, pp. 24949–24955. http://doi.org/10.1073/pnas.1909660116
- Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. Effect of melting temperature on microstructure evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 2018, vol. 25, no. 12, pp. 1431–1438. http://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1
- Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Viscosity of Fe–Mn–C Melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021, vol. 95, no. 2, pp. 244-249. http://doi.org/10.1134/S0036024421020084
- Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. Resistivity of Fe–Mn–C Melts. *Inorganic Materials*. 2021, vol. 57, no. 1, pp. 86-93. http://doi.org/10.1134/S002016852101012X
- 9. Sil'man G.I. Phase diagram of alloys of the Fe-C-Mn system and some structural effects in this system. Part 2. Calculation and construction of isothermal sections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 3–4, pp. 123–130. http://doi.org/10.1007/s11041-005-0040-4
- **10.** Sil'man G.I. Phase diagram of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system: Part 3. Polythermal sections and projections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 9–10, pp. 397–401.

http://doi.org/10.1007/s11041-006-0001-6

- 11. Sil'man G.I. Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2006, vol. 48, no. 1–2, pp. 3–8. http://doi.org/10.1007/s11041-006-0033-y
- Rezende J., Senk D., Hüttenmeister D. Phase-field modeling of the dendrite growth morphology with influence of solid–liquid interface effects. *Steel Research International*. 2015, vol. 86, no. 1, pp. 65–72. http://doi.org/10.1002/srin.201300398

- Чикова О.А. О структурных переходах в сложнолегированных расплавах // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 261–270. http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270
- Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. № 1. С. 22–48.
- Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550. P. 9–22. http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.086
- He Y., Li J.-Sh., Wang J., Beaugnon E. Liquid–liquid structure transition in metallic melt and its impact on solidification: A review // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. Vol. 30. No. 9. P. 2293–2310. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8
- Kurita R., Tanaka H. Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2019. Vol. 116. No. 50. P. 24949–24955. http://doi.org/10.1073/pnas.1909660116
- Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. Effect of melting temperature on micro structural evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 2018. Vol. 25. No. 12. P. 1431–1438. http://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1
- Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Viscosity of Fe–Mn–C Melts // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. Vol. 95. No. 2. pp. 244–249. http://doi.org/10.1134/S0036024421020084
- Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. Resistivity of Fe–Mn–C Melts // Inorganic Materials. 2021. Vol. 57. No. 1. P. 86–93. http://doi.org/10.1134/S002016852101012X
- Sil'man G.I. Phase diagram of alloys of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system. Part 2. Calculation and construction of isothermal sections of the diagram // Metal Science and Heat Treatment. 2005. Vol. 47. No. 3–4. P. 123–130. http://doi.org/10.1007/s11041-005-0040-4
- Sil'man G.I. Phase diagram of the Fe–C–Mn system and some structural effects in this system: Part 3. Polythermal sections and projections of the diagram // Metal Science and Heat Treatment. 2005. Vol. 47. No. 9–10. P. 397–401.

http://doi.org/10.1007/s11041-006-0001-6

- Sil'man G.I. Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels // Metal Science and Heat Treatment. 2006. Vol. 48. No. 1–2. P. 3–8. http://doi.org/10.1007/s11041-006-0033-y
- Rezende J., Senk D., Hüttenmeister D. Phase-field modeling of the dendrite growth morphology with influence of solid–liquid interface effects // Steel Research International. 2015. Vol. 86. No. 1. P. 65–72. http://doi.org/10.1002/srin.201300398

- Miettinen J., Visuri V.-V., Fabritius T. Thermodynamic Description of the Fe–Al–Mn–Si–C System for Modelling Solidification of Steels. Oulu, Finland: University of Oulu, 2019, 704 p.
- Shubhank K., Kang Y.-B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system. *Calphad*. 2014, vol. 45, pp. 127–137. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.002
- 15. Paek M.-K., Pak J.-J., Kang Y.-B. Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling. *Calphad.* 2014, vol. 46, pp. 92–102. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.02.007
- Witusiewicz V.T., Sommer F., Mittemeijer E.J. Enthalpy of formation and heat capacity of Fe–Mn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2003, vol. 34, no. 2, pp. 209–223. http://doi.org/10.1007/s11663-003-0008-y
- Kim H., Suh D.-W., Kim N.J. Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013, vol. 14, no. 1, article 014205. http://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014205
- Naraghi R., Selleby M., Ågren J. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system. *Calphad*. 2014, vol. 46. pp. 148–158. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.03.004
- Chipman J., Alfred R.M., Gott L.W., etc. The solubility of carbon in molten iron, and in iron – silicon and in iron – manganese alloys. *Transactions of American Society of Metallurgists*. 1952, vol. 44, pp. 1215–1231.
- Vertman A.A., Samarin A.M., Yakobson A.M. On structure of liquid eutectic. *Izvestiya AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo.* 1960, no. 3, pp. 17–21. (In Russ.).
- **21.** Vertman A.A. Microheterogenicity of metal melts regulation of castings properties. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1967, no. 3, pp. 132–141. (In Russ.).
- 22. Vertman A.A., Samarin A.M., Turovskii B.M. Structure of liquid alloys of iron-carbon system. *Izvestiya AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo.* 1960, no. 6, pp. 123–129. (In Russ.).
- 23. Vertman A.A., Samarin A.M. *Properties of Iron Melts*. Moscow: Nauka, 1969, 217 p. (In Russ.).
- Zalkin V.M. Nature of Eutectic Alloys and Effect of Contact Melting. Moscow: Metallurgiya, 1987, 152 p. (In Russ.).
- **25.** Frenkel' Ya.I. *Statistical Physics*. Moscow: Iz-vo AN SSSR, 1948, 760 p. (In Russ.).
- Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N. *Physical Phenomena* in Ultrafine Media. Moscow: Energoatomizdat, 1984, 224 p. (In Russ.).
- Popel' P.S. Metastable microheterogenicity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on alloy structure after solidification. *Rasplavy*. 2005, no. 1, pp. 22–48. (In Russ.).
- Zalkin V.M. On structure of eutectic melts. *Rasplavy*. 2008, no. 6, pp. 95–96. (In Russ.).
- **29.** Zalkin V.M. On equilibrium of colloidal structure of melts in eutectic systems. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1991, vol. 65, no. 8, pp. 2295–2298. (In Russ.).
- Popel' P.S. On the article of V. M. Zalkin "On equilibrium of colloidal structure of melts in eutectic systems". *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 1992, vol. 66, no. 2, pp. 1990–1993. (In Russ.).
- **31.** Popel' P.S., etc. Irreversible changes in density of Al–Si melts at high temperatures. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1987, vol. 25, no. 3, pp. 487–491. (In Russ.).
- 32. Kaptay G. On the negative surface tension of solutions and on spontaneous emulsification. *Langmuir*. 2017, vol. 33, no. 40, pp. 10550–10560. http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01968
- Alpatov A.V., Paderin S.N. Models and calculations of liquid metallic solutions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, vol. 2009, no. 5, pp. 386–393. http://doi.org/10.1134/S0036029509050048

- Miettinen J., Visuri V.-V., Fabritius T. Thermodynamic description of the Fe–Al–Mn–Si–C system for modelling solidification of steels. Oulu, Finland: University of Oulu, 2019. 704 p.
- Shubhank K., Kang Y.-B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system // Calphad. 2014. Vol. 45. P. 127–137. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.002
- Paek M.-K., Pak J.-J., Kang Y.-B. Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modeling // Calphad. 2014. Vol. 46. P. 92–102. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.02.007
- 16. Witusiewicz V.T., Sommer F., Mittemeijer E.J. Enthalpy of formation and heat capacity of Fe–Mn alloys // Metallurgical and Materials Transactions B. 2003. Vol. 34. No. 2. P. 209–223. http://doi.org/10.1007/s11663-003-0008-y
- 17. Kim H., Suh D.-W., Kim N.J. Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties // Science and Technology of Advanced Materials. 2013. Vol. 14. No. 1. Article 014205. http://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014205
- Naraghi R., Selleby M., Ågren J. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system // Calphad. 2014. Vol. 46. P. 148–158. http://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.03.004
- Chipman J., Alfred R.M., Gott L.W., etc. The solubility of carbon in molten iron, and in iron – silicon and in iron – manganese alloys // Transactions of American Society of Metallurgists. 1952. Vol. 44. P. 1215–1231.
- Вертман А.А., Самарин А.М., Якобсон А.М. О строении жидких эвтектик // Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 3. С. 17–21.
- Вертман А.А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок // Физика и химия обработки материалов. 1967. № 3. С. 132–141.
- 22. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.М. Строение жидких сплавов системы железо-углерод // Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 6. С. 123–129.
- Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. Москва: Наука, 1969. 217 с.
- 24. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. Москва: Металлургия, 1987. 152 с.
- Френкель Я.И. Статистическая физика. Москва: Издательство АН СССР, 1948. 760 с.
- Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
- Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. № 1. С. 22–48.
- Залкин В.М. О строении эвтектических расплавов // Расплавы. 2008. № 6. С. 95–96.
- 29. Залкин В.М. О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2295–2298.
- 30. Попель П.С. По поводу статьи В.М. Залкина «О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах» // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 1990–1993.
- Попель П.С. и др. Необратимые изменения плотности расплавов Al–Si при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 3. С. 487–491.
- 32. Kaptay G. On the negative surface tension of solutions and on spontaneous emulsification // Langmuir. 2017. Vol. 33. No. 40. P. 10550–10560. http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01968
- Алпатов А.В., Падерин С.Н. Модели и расчеты жидких металлических растворов // Металлы. 2009. № 5. С. 21–29.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS	Сведения об авторах
Nikolai I. Sinitsin, Junior Researcher, Postgraduate of the Chair of Phy-	Николай Иванович Синицин, младший научный сотрудник, ас-
sics, Ural Federal University named after the first President of Russia	пирант кафедры физики, Уральский федеральный университет
B.N. Yeltsin	имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-6264-6523	ORCID: 0000-0002-6264-6523
E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru	E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru
<i>Ol'ga A. Chikova, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. of the Chair of Physics,</i> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yel- tsin; <i>Chief Researcher,</i> Ural State Pedagogical University <i>E-mail:</i> chik63@mail.ru	Ольга Анатольевна Чикова, д.фм.н., профессор кафедры физи- ки, Уральский федеральный университет имени первого Прези- дента России Б.Н. Ельцина; <i>главный научный сотрудник</i> , Уральс- кий государственный педагогический университет <i>E-mail:</i> chik63@mail.ru
Received 02.08.2021	Поступила в редакцию 02.08.2021
Revised 14.09.2021	После доработки 14.09.2021
Accepted 25.12.2021	Принята к публикации 25.12.2021

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES



Краткое сообщение

УДК 544.015.4:536 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-188-189



# Исследование фазовых превращений и термодинамических свойств оксидных систем

## М. С. Деревянко, А. В. Кондратьев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Новый подход к получению аморфных оксидов исследован как теоретически, так и экспериментально с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD) и электронно-зондового микроанализа (EPMA). В работе традиционный золь-гель метод модифицирован добавлением яблочной кислоты в качестве окислителя и успешно применен для получения двух оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с аморфной структурой. Сравнение результатов, полученных модифицированным золь-гель методом, с результатами, полученными при термическом разложении соответствующих солей, показало преимущество усовершенствованной методики. Термическая стабильность аморфных оксидов исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Обнаружено, что аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стабилен до 790 – 810 °C, в то время как аморфный Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рекристаллизуется примерно при 160 – 180 °C в зависимости от скорости нагрева.

Ключевые слова: золь-гель процесс, оксид алюминия (III), оксид железа (III), аморфная структура

Для цитирования: Деревянко М.С., Кондратьев А.В. Исследование фазовых превращений и термодинамических свойств оксидных систем // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 188–189. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-188-189

Short report

## PHASE TRANSFORMATIONS

## AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF OXIDE SYSTEMS

### M. S. Derevyanko, A. V. Kondrat'ev

National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

**Abstract**. A new approach to obtain amorphous oxides was investigated both theoretically and experimentally using X-ray diffraction (XRD) and electron probe microanalysis (EPMA) techniques. In this work, the conventional sol-gel method was modified by the addition of malic acid as an oxidizing agent and successfully applied to obtain two oxides  $Al_2O_3 \& Fe_2O_3$  with the amorphous structure. The results of the modified sol-gel method were compared to those obtained by thermal decomposition of corresponding salts, and the advantage of new technique was clearly demonstrated. Thermal stability of the obtained amorphous oxides was examined by the differential scanning calorimetry (DSC). It was found that amorphous  $Al_2O_3$  is stable up to  $790 - 810 \degree$ C, while amorphous  $Fe_2O_3$  recrystallises at about  $160 - 180 \degree$ C, depending on the heating rate.

Keywords: sol-gel process, aluminum oxide (III), iron oxide (III), amorphous structure

For citation: Derevyanko M.S., Kondrat'ev A.V. Phase transformations and thermodynamic properties of oxide systems. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 188–189. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-188-189

Хорошо известно, что золь-гель метод используется во многих областях современной химии для получения материалов из растворов, важным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса [1]. Часто для получения соединений этим методом необходимо использовать относительно дорогие реагенты (например, алкоголяты металлов [2]). Однако существуют универсальные методы получения различных соединений с использованием более дешевых и доступных реагентов, которые дают ожидаемые результаты, но более простым и менее затратным способом. В работе предложено усовершенствование зольгель метода, заключающееся в добавлении яблочной кислоты для получения оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  [3] аморфной структуры, которые далее исследуются методами калориметрии для получения температур фазовых переходов и измерения термодинамических свойств.

Высокотемпературный α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или корунд [4] является единственной термодинамически стабильной формой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид железа (III) имеет одну кристаллическую модификацию, имеющую температуру плавления порядка 1600 °C<sup>1</sup>, что упрощает работу с ним на оборудовании с различным температурным диапазоном. В настоящем исследовании получены рентгеноаморфные модификации оксидов алюминия и железа, которые практически не изучены.

Соответствующие оксиды получены как усовершенствованным золь-гель методом, так и термическим разложением нитратов алюминия и железа для сравнения и выявления различий, имеющихся у продуктов этих двух реакций. Рентгенофазовый анализ показал, что данные соединения имеют действительно рентгеноаморфную структуру. Путем микрорентгеноструктурного анализа доказана чистота соединений и проверен их химический состав.

Фазовые превращения в исследуемых оксидах изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оксида алюминия получена температура перехода из аморфного состояния в кристаллическое (температура девитрификации) порядка 800 °С. Аналогичные исследования проведены и для оксида

<sup>1</sup> SDS of Iron (III) oxide. KJLC. England: Kurt J. Lesker Company Ltd. 2012-01-05. Retrieved 2014-07-12. URL: https:// www.lesker.com/msds/pdfs/cd72f997d54d3bc42d09a34d6bdca5 6ebf2ea7fd3a31f08843ec5bd413.pdf железа, его температура фазового перехода сосредоточена в районе 170 °С. Также обнаружено, что при более высокой температуре синтеза можно получить  $\gamma$ -модификацию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а рентгеноаморфная структура Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть получена при низкотемпературном спекании порядка 80 °С.

Дальнейшие исследования будут связаны с изучением термодинамических свойств данных соединений, в частности, измерением теплоемкости рентгеноаморфных модификаций оксидов алюминия и железа (III) методом дифференциального термического анализа. Также будет исследована температура девитрификации перехода из аморфного в кристаллическое состояние в зависимости от скорости нагрева образца.

### Выводы

Установлено, что аморфные структуры амфотерных оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  могут быть синтезированы модифицированным золь-гель методом с использованием яблочной кислоты в качестве окислителя. Разработанный подход позволяет получать чистые продукты реакции при небольших количествах стадий, что также значительно сокращает время синтеза.

Chen W., Mofarah S., Hanaor D.A.H., Koshy P., Chen H.-K., Ji-

ang Y., Sorrell C.C. Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and

chemical homogeneity in TiO2 nanoparticles through sol-gel ver-

sus Pechini syntheses. Inorganic Chemistry. 2018, vol. 57, no. 12,

Turova N., Turevskaya E., Kessler V., Yanovskaya M. The Che-

mistry of Metal Alkoxides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers,

Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous

Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M. Corundum. Hand-

book of Mineralogy. III Halides, Hydroxides, Oxides. US: Minera-

pp. 7279-7289. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00926

solids. Nature. 1991, vol. 354, no. 6353, pp. 445-452.

https://doi.org/10.1038/354445a0

logical Society of America, 1997.

### Список литературы References

1.

2.

3.

4.

- Chen W., Mofarah S., Hanaor D.A.H., Koshy P., Chen H.-K., Jiang Y., Sorrell C.C. Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and chemical homogeneity in TiO<sub>2</sub> nanoparticles through sol–gel versus Pechini syntheses // Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 57. No. 12. P. 7279–7289. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00926
- Turova N., Turevskaya E., Kessler V., Yanovskaya M. The Chemistry of Metal Alkoxides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids // Nature. 1991. Vol. 354. No. 6353. P. 445–452. https://doi.org/10.1038/354445a0
- Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M. Corundum. Handbook of Mineralogy. III Halides, Hydroxides, Oxides. US: Mineralogical Society of America, 1997.

### Сведения об авторах / Information about the authors

2002.

*Максим Сергеевич Деревянко,* аспирант кафедры физической химии, инженер научно-исследовательского центра «Термохимия материалов», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

### *E-mail:* maksim.derevyanko.96@mail.ru

Александр Владимирович Кондратьев, к.т.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского центра «Термохимия материалов», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» *E-mail:* a\_kondratiev@misis.ru

> Поступила в редакцию 24.12.2021 После доработки 27.12.2021 Принята к публикации 28.12.2021

Maksim S. Derevyanko, Postgraduate of the Chair "Physical Chemistry", Engineer of the Scientific Research Center "Thermochemistry of Materials", National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) *E-mail:* maksim.derevyanko.96@mail.ru

Aleksandr V. Kondrat'ev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Scientific Research Center "Thermochemistry of Materials", National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) *E-mail*: a\_kondratiev@misis.ru

Received 24.12.2021 Revised 27.12.2021 Accepted 28.12.2021

### Материаловедение / Material science



*Оригинальная статья* УДК 669.018.8:539.2 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-190-199



# Хладостойкость новой литейной Cr – Mn – Ni – Mo – N стали. Часть 2. Исследование фактора частиц неметаллических включений при статическом и ударном нагружении при пониженных температурах

М. В. Костина<sup>1, 2</sup>, А. Э. Кудряшов<sup>1</sup>, Л. Г. Ригина<sup>1, 3</sup>, С. О. Мурадян<sup>1</sup>, О. С. Антонова<sup>1</sup>, В. С. Костина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49) <sup>2</sup> Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4)

<sup>3</sup> Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» (Россия, 115088, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

Аннотация. Новая литейная аустенитная Cr−Ni−Mn сталь с 0,5 % N (марка 05Х21АГ15Н8МФЛ) во всем интервале климатических температур превосходит по ударной вязкости литую сталь сравнения типа 18Cr – 10 Ni. В статье уделено внимание частицам неметаллических включений (HB) в литом металле азотистой стали как фактору, способному влиять на механические свойства при статическом и ударном нагружении при пониженных температурах. Неметаллические включения в лабораторном металле представляют собой глобулярные оксисульфиды с оксидами SiO<sub>2</sub> в центральной части и наружным слоем, сформированным сульфидом марганца MnS, со средним размером ~75 % частиц до 4 мкм. Установлено, что при испытаниях литой стали на ударный изгиб при –160 °C эти HB не служат источником зарождения трещин и не способствуют их распространению, находясь в изломе в изолированных ямках. В условиях растяжения при –110 °C предел текучести азотистой стали возрастает более, чем в 1,7 раза по сравнению со свойствами при +20 °C, пластичность при охлаждении до –110 °C не снижается. При этом частицы HB сильно деформируются за счет развития в их оксидной части трещин и даже при выходе на поверхность образца в рабочей части в зоне шейки они не служат источником зарождения трещин. Трещины на границе HB – деформирующийся металл не образуются. Даже при случайном расположении частиц в виде цепочек вдоль оси приложения растягивающей нагрузки на расстоянии 5 – 20 мкм друг от друга не происходит формирования пор вокруг частии и их слияния в зародыш трещины. Полученные результаты коррелируют с литературными данными о том, что в пластичных сталях HB могут действовать как релаксаторы напряжений.

Ключевые слова: литая аустенитная сталь, хладостойкость, азот, неметаллические включения, излом, трещины, деформация

Для цитирования: Костина М.В., Кудряшов А.Э., Ригина Л.Г., Мурадян С.О., Антонова О.С., Костина В.С. Хладостойкость новой литейной Cr – Mn – Ni – Mo – N стали. Часть 2. Исследование фактора частиц неметаллических включений при статическом и ударном нагружении при пониженных температурах // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 190–199. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-191-199

**Original article** 

## COLD RESISTANCE OF NEW CAST

# Cr – Mn – Ni – Mo – N STEEL. PART 2. STUDYING NON-METALLIC INCLUSION PARTICLES UNDER STATIC AND IMPACT LOADING AT LOW TEMPERATURES

M. V. Kostina<sup>1, 2</sup>, A. E. Kudryashov<sup>1</sup>, L. G. Rigina<sup>1, 3</sup>, S. O. Muradyan<sup>1</sup>,

O. S. Antonova<sup>1</sup>, V. S. Kostina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

<sup>2</sup> Moscow Aviation Institute (National Research University) (4 Volokolamskoe Route, Moscow 125993, Russian Federation)
 <sup>3</sup> JSC Russian State Research Center "CNIITMASH" (4 Sharikopodshipnikovskaya Str., Moscow 115088, Russian Federation)

*Abstract.* New cast austenitic Cr–Ni–Mn steel with 0.5 % N (grade 05Kh21AG15N8MF) surpasses cast steel of 18 Cr – 10 Ni type used for comparison in terms of the impact strength in the entire range of climatic temperatures. This part of the paper will pay attention to particles of non-metallic inclusions (NMI) in cast nitrogen-containing steel as a factor which affects mechanical properties under static and impact loading at low temperatures. NMI in laboratory metal consist of globular oxysulfides, with SiO<sub>2</sub> oxides in the central part and an outer layer formed by manganese sulfide MnS, with an average particle size of ~75 % up to 4 μm. During the steel impact bend test at –160 °C, these NMI do not initiate cracking and do not contribute to crack propagation as a fracture in isolated pits. Under tensile conditions at –110 °C, the yield strength of nitrogen-containing steel increases by more than 1.7 times in comparison with the properties at +20 °C. Ductility does not decrease when cooled to –110 °C. In this case, NMI particles are strongly deformed due to the development of cracks in their oxide part. Even when NMI reach the surface of a sample in the working part in the neck zone, they do not initiate cracking. Cracks at the "NMI/deforming metal" interface are not formed. Even with a random arrangement of particles in the form of chains along the axis of application of the tensile load, at a distance of 5 – 20 μm from each other, pores do not form around the particles or merge into a crack nucleus. The results obtained correlate with the literature data that NMI can act as stress relaxers in ductile steels.

Keywords: cast austenitic steel, cold resistance, nitrogen, non-metallic inclusions, fracture, cracks, deformation

For citation: Kostina M.V., Kudryashov A.E., Rigina L.G., Muradyan S.O., Antonova O.S., Kostina V.S. Cold resistance of new cast Cr-Mn-Ni-Mo-N steel. Part 2. Studying non-metallic inclusion particles under static and impact loading at low temperatures. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 191–199. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-191-199

### Введение

В первой части данной статьи было показано [1], что новая литейная аустенитная Cr-Ni-Mn сталь с 0,5 % N (марка 05Х21АГ15Н8МФЛ) превосходит по ударной вязкости литую сталь сравнения типа 18Cr – 10Ni во всем интервале климатических температур и перспективна как коррозионностойкий литейный материал для конструкций, работающих в условиях Арктики и Сибири. Там же было продемонстрировано, что наличие дендритных кристаллов δ-феррита в стали 05Х21АГ15Н8МФЛ негативно сказывается на ее ударной вязкости при –160 °С. В данной части статьи рассматривается такой фактор, способный влиять на механические свойства сталей при пониженных температурах, как частицы неметаллических включений (HB) в литом металле.

Теоретическим и экспериментальным исследованиям влияния HB на разрушение при ударном изгибе и других видах испытаний уделено внимание, в том числе, в монографиях [2-4], обзорах [5-8], работах [9-12]. Отмечалось, что во время ударного нагружения при низких температурах частицы HB могут инициировать трещины скола либо из-за своего разрушения, либо из-за декогезии границы раздела частиц с матрицей. Влияние НВ на механические свойства стали зависит от их состава, морфологии, размера, количества и распределения в металле, а также физико-механических свойств материала металлической матрицы. Зачастую более важную роль играет тип НВ, чем их общее количество [13]. Например, ударная энергия развития трещин в металле низколегированной закаленной стали для винтов 35B2+Cr не зависит от общего содержания НВ. При этом оксиды на нее не влияют, сульфиды в волокнистой форме с осью, перпендикулярной надрезу, а также нитриды увеличивают ее, а крупные экзогенные HB<sup>1</sup> снижают [14].

С учетом изложенного, в данной работе представляло интерес идентифицировать частицы HB в новой литейной азотосодержащей стали и проанализировать их возможное влияние на зарождение, либо распространение трещин при испытаниях при пониженных температурах на ударный изгиб и при растяжении. Ранее [15] методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в аустените стали 05Х21АГ15Н8МФЛ присутствуют наноразмерные (~4 нм) частицы нитридов CrN, образованных легирующими элементами. Они не рассматриваются в качестве НВ, в данной работе речь идет именно о выявляемых на шлифах и в изломах частицах, обусловленных наличием примесей и характеризующих металлургическое качество сталей.

### Материал и методика исследования

Исследования стали 05Х21АГ15Н8МФЛ проводили на металле лабораторной отливки, отожженном при 1100 °С и затем охлажденном в воде. Сталь выплавляли в открытой индукционной печи на чистых шихтовых материалах и заливали в форму из холоднотвердеющей смеси. Масса плиты с литниковой системой составляла ~70 кг. Химический состав стали представлен в табл. 1.

Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 11150-84 на 10-т установке Instron 3382. Скорость растяжения во всех случаях составляла 1 мм/мин.

Испытания на ударный изгиб проводились по ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 22848-77 на установке Amsler RKP 450 Zwick/Roell с энергией удара копра 450 Дж.

Микростуруктуру выявляли с использованием травителя: З части HCl + 1 часть HNO<sub>3</sub> + 1 часть глицерина. Исследование микроструктуры шлифов осуществляли на световом микроскопе Olympus GX51 и сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300. Этот же микроскоп использовали для фрактографического анализа.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> К ним относят частицы шихты, экзотермических смесей, шлаков, поврежденной футеровки агрегатов для выплавки и разливки стали.

Таблица 1

### Химический состав сталей 05Х21АГ15Н8МФЛ, % (по массе), Fe - основа

Сталь	С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	Ti	V	S	Р	Ν
05Х21АГ15Н8МФЛ	0,04	14,40	0,24	22,00	7,60	1,12	_	0,22	0,010	0,011	0,47

Table 1. Chemical composition of 05Kh21AG15N8MFL steels (mass. %), Fe - base

Для оценки количества, размера, морфологии HB и их распределения в литой стали был проведен анализ нетравленых шлифов (60 панорамных изображений размером 700×530 мкм, с общей площадью 22,26 мм<sup>2</sup>).

### Результаты исследований

Исследования панорамных изображений нетравленых шлифов показали, что НВ в литом металле распределены неравномерно. Имеются достаточно обширные участки, практически свободные от выделений (рис. 1, *a*), и участки значительно загрязненного металла (рис. 1, в). Основная часть метала содержит НВ в умеренном количестве (рис. 1, б). Количество участков типа а, б, в на рис. 1 можно описать нормальным распределением по Гауссу, где участки типа а и в - в ниспадающих частях этой кривой. Распределение включений по размерам: минимальный размер ~0,8 мкм, максимальный (у отдельных редких включений) 20-40 мкм. Для уточнения доминирующего размера частиц НВ использовались изображения изломов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены результаты анализа распределения частиц по размерам на специально выбранном участке излома ударного образца, полученного в результате испытаний при -70 °С, в котором присутствует много частиц НВ (рис. 3). Для каждой группы указан средний размер частиц, стрелками отмечена доля частиц малого размера от общего количества частиц в изломе. Как видно из рис. 2, доля частиц со средним размером до 2 мкм включительно составляет 50 %; до 4 мкм -75 %.

Ранее фрактографический анализ образцов стали 05X21AГ15H8МФЛ, испытанных на ударный изгиб при температуре -70 °C, близкой к температуре вязкохрупкого перехода ( $T_{\text{вхп}} = T_{\text{DBT}} = -75$  °C), показал, что изломы этой стали сохраняют вязкий характер, наблюдается их значительная утягивающая деформация по сравнению с изломом Cr-Ni стали [1]. Как видно из рис. 3, а, НВ в таком изломе имеют овальную, либо глобулярную форму и находятся в изолированных ямках, разделенных гребнями отрыва, не сливающихся при ударном разрушении в единые поры. Все не глобулярные включения раскололись под воздействием ударной разрушающей нагрузки, что должно было способствовать релаксации напряжений. По данным микрорентгеноспектрального анализа состава частиц в изломе (рис. 3, a) и на нетравленом шлифе (рис. 3,  $\delta$ ), в их состав входят марганец, сера, кремний, небольшое количество алюминия и кислород (табл. 2). Аналогичные данные о химическом составе частиц получены и при



Рис. 1. Характерные для литой стали 05Х21АГ15Н8МФЛ участки с разным типом загрязненности неметаллическими включениями: *a* – чистый металл; *б* и *в* – умеренная и высокая степень загрязненности НВ соответственно

Fig. 1. Typical for casting steel 05Kh21AG15N8MFL areas with different types of contamination with NMI:  $a - pure metal; \delta$  and e - moderate and high degree of NMI contamination, respectively



Рис. 2. Распределение частиц, видимых в изломе на рис. 3, *a*, по размерам, мкм: I - <1; 2 - 1,0 - 1,5; 3 - 1,5 - 2,5; 4 - 2,5 - 3,5; 5 - 3,5 - 4,5; 6 - 4,5 - 5,5; 7 - 5,5 - 6,5; 8 - 6,5 - 8,5; 9 - 8,5 - 12,0;N - количество частиц в каждой из девяти групп размеров

Fig. 2. Distribution of particles visible in the fracture in Fig. 3, *a*, by size: l = <1; 2 = 1.0 = 1.5; 3 = 1.5 = 2.5; 4 = 2.5 = 3.5; 5 = 3.5 = 4.5; 6 = 4.5 = 5.5; 7 = 5.5 = 6.5; 8 = 6.5 = 8.5; 9 = 8.5 = 12.0;*N* = number of particles in each of the nine size groups

анализе НВ в других полях зрения на шлифах и изломах. Методом световой микроскопии нетравленого шлифа было подтверждено предположение о многофазном составе частиц НВ (рис. 3, *в*, на котором собраны наиболее крупные частицы с нескольких изображений микроструктуры). Строение частиц и их химический состав позволяют заключить, используя известные данные о видах и типах НВ [4], что это оксисульфиды с оксидами SiO<sub>2</sub> в центральной части и наружным слоем, сформированным сульфидом марганца MnS (рис. 3, *в*).

Ранее было установлено [1], что критериальные значения КСV для стали 05Х21АГ15Н8МФЛ, содержащей до ~8 % δ-феррита, составляют 39 – 49 Дж/см<sup>2</sup>. Определенная критериальным методом для этой стали критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не рекомендуется к использованию,  $T_{\rm k}$ составила –110 °С. При этой температуре сталь имеет уровень КСV = 68 – 83 Дж/см<sup>2</sup>, а при –160 °С образцы стали характеризовались ударной вязкостью не выше 0,39 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4). В значительной мере охрупчиванию металла способствовали столбчатые кристаллы δ-феррита, находящегося при –160 °С за порогом хладноломкости [1].

Следует также учитывать вывод, сделанный в работе [16] на основе исследований стали Fe – 18Cr – 15Mn – – 2Mo – 66 % N методом просвечивающей электронной микроскопии. Согласно [16], уменьшение энергии дефекта упаковки высокоазотистой аустенитной нержавеющей стали с понижением температуры может способствовать двойникованию и плоскостному проскальзыванию и, таким образом, привести к хрупкому разрушению при криогенных температурах. Исследование излома после испытаний при –160 °C (ниже критической температуры хрупкости) показало, что и при более хрупком состоянии аустенитной матрицы оксисульфидные частицы не служат источником зарожде-



Рис. 3. Включения в стали 05Х21АГ15Н8МФЛ:

*a* – участок излома с большим количеством НВ после испытаний при −70 °С; б – частицы НВ на нетравленом шлифе этой же стали; *s* – строение частиц НВ (нетравленый шлиф, ×1000, подборка крупных частиц)

Fig. 3. Inclusions in steel 05Kh21AG15N8MFL:

*a* – fracture site with large amount of NMI after testing at -70 °C;  $\delta$  – NMI particles on non-etched section of the same steel;

e – structure of NMI particles (non-etched section, ×1000, selection of large particles)

Таблица 2

Концентрация элементов,	% (ат.)	в составе	частиц	в изломе і	и на шлифе
литой	стали (	)5X21АГ1	<b>5Н8МФ</b> Ј	Ι	

Рисунок	Спектр	S	0	Si	Mn	Fe	Cr	Другие элементы
2 (100001)	1	_	61.28	13.82	24.90	_	_	—
5, а (излом)	2	2,27	59,53	14,2	23,98	_	_	_
	1	1,44	63,54	9,98	23,24	_	_	0,77 (Ce); 1,04 (Mo)
	2	2,93	56,86	8,96	24,97	3,30	2,14	0,84 (Ce)
	3	3,52	58,17	7,80	23,93	3,37	1,73	1,48 (Al)
3, б (шлиф)	4	2,81	64,10	8,63	24,46	_	_	—
	5	3,88	50,49	12,64	32,03	_	_	0,96 (Ce)
	6	2,41	41,37	5,85	24,77	12,77	11,02	1,81 (Al)
	7	2,60	51,03	6,44	20,81	12,82	6,30	_

# Table 2. Concentration of elements (at. %) in composition of particles in the fracture and on the thin section of casting steel 05Kh21AG15N8MFL

ния трещин и не способствуют их распространению (рис. 5). Участок излома с микротрещиной на рис. 5, *в* (обведен рамкой) – единственный выявленный для этой стали пример микротрещины, связанной с частицей.

Проведенные испытания стали 05Х21АГ15Н8МФЛ на растяжение при пониженных температурах позволили оценить возможное влияние частиц НВ, идентифицированных как оксисульфиды, на поведение литого металла в условиях статической одноосной деформации. Как видно из табл. 3, сталь при температуре испытания –110 °С заметно упрочняется по сравнению с свойствами при +20 °С: предел текучести возрастает более, чем в 1,7 раза; предел прочности – более, чем в 1,6 раза; пластичность при охлаждении до –110 °С не снижается.



Рис. 4. Температура вязко-хрупкого перехода ( $T_{\text{DBT}}$ ) и критическая температура хрупкости ( $T_{\kappa}$ ) стали 05Х21АГ15Н8МФЛ, содержащей до ~8 %  $\delta$ -феррита

Исследования микроструктуры продольного шлифа рабочей части разрывного образца, испытанного при  $T_{\rm k} = -110$  °C (рис. 6), выявили следующие особенности.

• Включения, выходящие на поверхность образца в рабочей части рядом с зоной шейки, а также в зоне шейки, не служат источником зарождения трещин (см. участки поверхности рабочей части разрывного образца, обведенные кружком на рис. 6, *a*, *б*).

• Частицы НВ в зоне локализации напряжений (шейке) сильно деформируются. Если в отсутствие растягивающих напряжений частицы, видимые на дне ямок в изломах и на шлифе, имели в основном форму, близкую к сфероидальной (рис. 3, *a*, 5), то в зоне шейки разрывного образца отношение ширины частиц к их длине составляло ~1:2 (рис. 6, a - d).

• Вытягивание оксисульфидных частиц происходит за счет того, что в оксидной части относительно крупных НВ при максимальных напряжениях развиваются трещины (рис. 6, *г* с изображениями частиц из разных участков зоны шейки), а окружающая оксид оболочка сульфида MnS деформируется. При этом трещины на границе HB – деформирующийся металл не образуются, что, очевидно, связано как с высокой пластичностью матричного аустенита, так и с наличием вокруг оксида пластичной сульфидной оболочки.

• Даже в том случае, если группа близкорасположенных НВ образует внутри металла цепочку вдоль оси растягивающих напряжений, они не служат источником зарождения трещины по известному механизму, описанному, в том числе, в работе [4]: «происходят локализация деформации во включениях и в матрице вблизи включений, зарождение полостей (пор) вокруг частиц → полости (поры) вытягиваются до определенного критического размера → поры объединяются в одну длинную полость – зародыш трещины, происходит распространение трещины от включения в матри-

Fig. 4. Ductile-brittle transition temperature  $(T_{\rm DBT})$  and critical brittleness temperature  $(T_{\rm k})$  of steel 05Kh21AG15N8MFL containing up to ~8% of  $\delta$ -ferrite



Рис. 5. Оксисульфидные частицы в изломе стали 05Х21АГ15Н8МФЛ после испытаний на ударный изгиб при −160 °С

Fig. 5. Oxysulfide particles in the fracture of steel 05Kh21AG15N8MFL after impact bending tests at -160 °C

цу с образованием магистральной трещины» (рис. 6, e, увеличенное изображение выделенного прямоугольной рамкой участка на рис. 6,  $\delta$ ).

• На стадии долома образца отрыв может происходить и через треснувшие частицы (рис. 6,  $\partial$ ), и по границам НВ – металл (рис. 6, e).

Из рис. 6, *а* также видно, что границы зерен аустенита часто проходят по межфазным границам аустенит – феррит и что частицы НВ играют определенную роль в сдерживании этих границ.

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ВЛИЯНИЮ НВ НА ХЛАДОСТОЙКОСТЬ В СРАВНЕНИИ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ ДЛЯ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

В феррито-перлитных трубных сталях повышенной прочности (материале другого структурного класса) НВ оказывают существенное влияние на хладостойкость. Испытания этих сталей при пониженных клима-

Таблица 3

Механические свойства литейной стали 05Х21АГ15Н8МФЛ при растяжении при +20 ... –110 °С

*Table 3.* Mechanical properties of casting steel 05Kh21AG15N8MFL under tension at +20 ... -110 °C

Механические	Темі	Температура испытаний, °С								
свойства	-110	-90	-70	-40	+20					
σ <sub>0,2</sub> , МПа	716	—	558	533	402					
σ <sub>в</sub> , МПа	1011	_	871	862	684					
δ, %	46	_	_	53	41					

тических температурах показывают, что НВ в них могут служить очагами зарождения хрупких трещин, как показано на рис. 5, *a*, где источником скола послужило включение TiN [17].

Имеющиеся в аустенитной матрице литой стали 05X21AГ15H8МФЛ оксисульфидные включения не вызывают подобных последствий при испытаниях вплоть до -160 °C. В том числе не наблюдаются очаги скола, инициированные частицами HB, подобные представленному на рис. 5, *a*. Ни одно из испытаний на ударный изгиб в интервале от +20 до -160 °C (рис. 4) не показало отклонений более, чем на 30 Дж/см<sup>2</sup> в значениях ударной вязкости от среднего значения (описываемого кривой ударной вязкости на данном рисунке), которые объяснялись бы негативным влиянием частиц HB.

К обсуждению полученных результатов можно привлечь данные, полученные для литейной аустенитной стали 07Х13Г28Н3Л с высокой ударной вязкостью при низких температурах [12]. Исследуя эту сталь, авторы заключили, что мелкие ямки в изломах снижают вязкость и пластичность, крупные ямки ответственны за повышение пластических свойств. Высокую ударную вязкость стали демонстрируют в том случае, если при наличии большого числа ямок небольшого размера наибольшую площадь в изломе занимают ямки размером не менее 10-15 мкм с глобулярными включениями не более 8 мкм. Отмечалось также, что помимо наличия подобного ямочного рельефа в изломе ударных образцов признаком высокой вязкости металла является пластичность самих ямок (серпантинный характер скольжения на их стенках, достаточная глубина ямок и отсутствие их трещиноватости) [18]. Указанные при-



Рис. 6. Неметаллические включения в рабочей части разрывного образца (испытания при –110 °C) рядом с зоной шейки (*a*) и в зоне шейки (*б* – *e*), в том числе выходящие на поверхность зоны долома (*д*, *e*)



знаки вязкого разрушения присущи изученной литой стали 05X21AГ15H8МФЛ, в том числе глубокие ямки со следами серпантинного скольжения и частицами <8 мкм (см. характерные изображения ямок, отмеченные стрелкой на рис. 5,  $\delta$ ). Кроме того, полученные результаты подтверждают заключения [18] на основе анализа изломов:

 не выявлено «практически ни одного случая, когда бы хрупкая трещина начиналась исключительно от включений или распространялась от включения и далее бы переходила в вязкое течение»;

– «...в пластичных сталях, в отличие от высокопрочных, НВ способны быть релаксаторами напряжений за счет реализации пластической деформации задолго до подхода трещины. Таким образом, НВ не способствуют образованию хрупкого излома». Второе заключение коррелирует с представлениями, изложенными в работе [4] о том, что разрушение матрицы вблизи включения есть результат двух конкурирующих процессов: накопления в ходе пластического деформирования внутренних напряжений из-за торможения движения дефектов кристаллического строения и их пластической релаксации.

В монографии [4] изложены различные варианты разрушения межфазных границ включение – матрица при деформации сталей, разрушения НВ при пластической деформации стали и его возможного влияния на переход трещины в матрицу для разных типов сложных гетерофазных НВ. Для включений, состоящих из тутоплавкой фазы «ф2», окруженной сульфидной оболочкой «ф-о1», как в представленной авторами работе, в качестве характерной особенности отмечалось образование трещин по



Рис. 7. Влияние неметаллических включений на хладостойкость трубных сталей при испытаниях на ударный изгиб. Стрелки указывают на излом образцов трубной стали К60-А после испытания при -20 °C с очагом скола, содержащим НВ [17]

Fig. 7. Effect of NMI on cold resistance of pipe steels during impact bending tests. Arrows indicate fracture fracture of K60-A pipe steel samples after testing at -20 °C, with a cleavage center containing NMI [17]

межфазным границам ф-о1 – ф2, поскольку эти границы способствуют локализации деформации во включении.

Обсуждая вклад НВ в механическое поведение изученной стали, следует учитывать, что границы НВ – матрица, также, как и границы зерен [19, 20], представляют собой источники решеточных дислокаций.

Принципиальным положительным отличием металла изученной литейной стали от подобного ей по составу, но горячедеформированного, являются форма большинства НВ, близкая к глобулярной, и отсутствие строчечных скоплений НВ, поскольку вблизи глобулярных включений концентрация деформации ниже, чем у пластинчатых, и определяется размером включения [4]. В работе [21] отмечалось, что для горячекатаного металла близкой к изученной по составу стали 04X20H6Г11М2АФБ с 0,47 и 0,50 % N относительно низкая (по сравнению с другими сталями аустенитного класса) пластичность в Z-направлении проката:

 может быть обусловлена высокой прочностью матрицы в сочетании с наличием скоплений НВ неблагоприятной формы;

зависит как от общей загрязненности частицами
 HB, так и от строчечной морфологии их скоплений.

При этом из трех видов выявленных HB (сложные нитриды, содержащие Nb; оксиды алюминия; сульфиды) наиболее заметно ухудшали свойства металла плоские скопления оксидов алюминия и указанных нитридов.

### Выводы

В лабораторном металле литейной высокопрочной аустенитной стали 05Х21АГ15Н8МФЛ, содержащей до ~8 % феррита, упрочненной за счет легирования азотом, неметаллические включения представляют собой оксисульфиды с оксидами SiO<sub>2</sub> в центральной части и наружным слоем, сформированным сульфидом марганца MnS. Частиц нитридов, видимых в изломе или на шлифе, субмикронного, либо микронного размера, не выявлено.

Форма оксисульфидных НВ глобулярная или овальная. Доля частиц со средним размером до 2 мкм включительно ~50 %; до 4 мкм ~75 %. Отдельные частицы могут достигать размеров до ~20 мкм. Частицы НВ в литом металле распределены неравномерно, имеются достаточно обширные участки, практически свободные от выделений, и участки значительно загрязненного металла. Основная часть метала содержит НВ в умеренном количестве.

При испытаниях литой стали на ударный изгиб при –160 °C оксисульфидные частицы:

 не служат источником зарождения трещин и не способствуют их распространению;

 находятся в изломе в изолированных ямках, разделенных гребнями отрыва, не сливающихся при ударном разрушении в единые поры.

Все не глобулярные включения раскалываются под воздействием ударной разрушающей нагрузки.

В условиях статической одноосной деформации при температуре -110 °C предел текучести возрастает более, чем в 1,7 раза по сравнению со свойствами при +20 °C, пластичность при охлаждении до -110 °C не снижается. При этом частицы HB:

 – выходящие на поверхность образца в рабочей части в зоне шейки не служат источником зарождения трещин;

– находящиеся в шейке сильно деформируются с отношением ширины частиц к их длине ~1:2 за счет развития в их оксидной части трещин, не находящих продолжения в металле аустенитной матрицы.

Трещины на границе HB – деформирующийся металл не образуются. Даже при случайном расположении частиц в виде цепочек вдоль оси приложения растягивающей нагрузки, на расстоянии 5 – 20 мкм друг от друга, не происходит формирования пор вокруг частиц и их слияния в зародыш трещины.

Полученные результаты коррелируют с литературными данными о том, что в пластичных сталях НВ могут действовать как релаксаторы напряжений.

### Список литературы / References

 Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Блинов В.М., Мурадян С.О., Костина В.С. Хладостойкость новой литейной Cr-Mn-Ni-Mo-N стали с 0,5 % N. Часть 1 // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 11. С. 894–906. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

Kostina M.V., Polomoshnov P.Yu., Blinov V.M., Muradyan S.O., Kostina V.S. Cold resistance of new casting Cr – Mn – Ni – Mo – N steel with 0.5 % of N. Part. 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 894–906. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

- Gladman T., Holmes B., Pickering F.B. Work hardening of lowcarbon steels // The Journal of the Iron and Steel Institute. 1970. Vol. 208. No. 2. P. 172–183.
- **3.** Pickering F.B. Physical Metallurgy and the Design of Steels. London: Applied Science Publisher Ltd, 1978. 104 p.
- Губенко С. Неметаллические включения и прочность сталей. Физические основы прочности сталей. Saarbrücken: OmniScriptum Marketing DEU GmbH, 2015. 274 с.
- 5. Knott J.F. Fundamentals of Fracture Mechanics. London: Butterworth, 1973. 273 p.
- Da Costa e Silva A.L.V. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. No. 2. P. 2408–2422. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.009
- You D., Michelic S.K., Presoly P., Liu J., Bernhard C. Modeling inclusion formation during solidification of steel: A review // Metals. 2017. Vol. 7. No. 11. Article 460. https://doi.org/10.3390/met7110460
- Park J.H., Kang Y. Inclusions in stainless steels A review // Steel Research International. 2017. Vol. 88. No. 12. P. 1700–2130. https://doi.org/10.1002/srin.201700130
- Speich G.R., Spitzig W.A. Effect of volume fraction and shape of sulfide inclusions on through-thickness ductility and impact energy of high-strength 4340 plate steels // Metallurgical Transactions A. 1982. Vol. 13. No. 12. P. 2239–2258. https://doi.org/10.1007/BF02648395
- Singh V. Inclusion Modification in Steel Castings Using Automated Inclusion Analysis: Masters Theses. Missouri University of Science and Technology, 2009. 80 p.
- Srivastava A., Ponson L., Osovski S., Bouchaud E., Tvergaard V., Needleman A. Effect of inclusion density on ductile fracture toughness and roughness // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2014. Vol. 63. P. 62–79. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.10.003
- Tervo H., Kaijalainen A., Pikkarainen T., Mehtonen S., Porter D. Effect of impurity level and inclusions on the ductility and toughness of an ultra-high-strength steel // Materials Science and Engineering: A. 2017. Vol. 697. P. 184–193.
  - https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.013
- Thornton P.A. The influence of nonmetallic inclusions on the mechanical properties of steel: A review // Journal of Materials Science. 1971. Vol. 6. P. 347–356. https://doi.org/10.1007/PL00020378
- 14. Krawczyk J., Pawlowski B. The effect of non-metallic inclusions on the crack propagation impact energy of toughened 35B2+Cr steel // Metallurgy and Foundry Engineering. 2008. Vol. 34. No. 2. P. 115–124. https://doi.org/10.7494/mafe.2008.34.1.115
- 15. Костина М.В., Мурадян С.О., Хадыев М.С., Корнеев А.А. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // Металлы. 2011. № 5. С. 33-48.
- Wang W., Yan W., Yang K., Shan Y., Jiang Z. Temperature dependence of tensile behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steel // Journal of Materials Engineering and Performance. 2010. Vol. 19. P. 1214–1219. https://doi.org/10.1007/s11665-010-9603-7
- Судьин В.В. Исследование особенностей разрушения низколегированных сталей и их сварных соединений в интервале вязкохрупкого перехода: Дис... канд. физ.-мат. наук. Москва: ИМЕТ РАН, 2021. 189 с.
- 18. Горобченко С.Л., Кривцов Ю.С., Андреев А.К., Солнцев Ю.П. Конкурентоспособность арматурного литья за пределами ударной вязкости или применение нового комплексного метода для подтверждения надежности аустенитных сталей для криогенной арматуры // ТПА. Трубопроводная арматура и оборудование [Электронный ресурс]. URL: http://www.valverus.info/ popular/3219-konkurentosposobnost-armaturnogo-litya.html (дата обращения 20.12.2021)
- Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. Москва: Металлургия, 1987. 214 с.

- Gladman T., Holmes B., Pickering F.B. Work hardening of lowcarbon steels. *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1970, vol. 208, no. 2, pp. 172–183.
- **3.** Pickering F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. London: Applied Science Publisher Ltd, 1978, 104 p.
- 4. Gubenko S. *Non-Metallic Inclusions and Strength of Steels. Physical Bases of Strength of Steels*. Saarbrücken: OmniScriptum Marketing DEU GmbH, 2015, 274 p. (In Russ.).
- Knott J.F. Fundamentals of Fracture Mechanics. London: Butterworth, 1973, 273 p.
- Da Costa e Silva A.L.V. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, vol. 8, no. 2, pp. 2408–2422. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.009
- You D., Michelic S.K., Presoly P., Liu J., Bernhard C. Modeling inclusion formation during solidification of steel: A review. *Metals*. 2017, vol. 7, no. 11, article 460. https://doi.org/10.3390/met7110460
- Park J.H., Kang Y. Inclusions in stainless steels A review. Steel Research International. 2017, vol. 88, no. 12, pp. 1700–2130. https://doi.org/10.1002/srin.201700130
- Speich G.R., Spitzig W.A. Effect of volume fraction and shape of sulfide inclusions on through-thickness ductility and impact energy of high-strength 4340 plate steels. *Metallurgical Transactions A*. 1982, vol. 13, no. 12, pp. 2239–2258. https://doi.org/10.1007/BF02648395
- Singh V. Inclusion Modification in Steel Castings Using Automated Inclusion Analysis: Masters Theses. Missouri University of Science and Technology, 2009, 80 p.
- Srivastava A., Ponson L., Osovski S., Bouchaud E., Tvergaard V., Needleman A. Effect of inclusion density on ductile fracture toughness and roughness. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2014, vol. 63, pp. 62–79. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.10.003
- 12. Tervo H., Kaijalainen A., Pikkarainen T., Mehtonen S., Porter D. Effect of impurity level and inclusions on the ductility and toughness of an ultra-high-strength steel. *Materials Science and Engineering: A.* 2017, vol. 697, pp. 184-193. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.013
- Thornton P.A. The influence of nonmetallic inclusions on the mechanical properties of steel: A review. *Journal of Materials Science*. 1971, vol. 6, pp. 347–356. https://doi.org/10.1007/PL00020378
- Krawczyk J., Pawlowski B. The effect of non-metallic inclusions on the crack propagation impact energy of toughened 35B2+Cr steel. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2008, vol. 34, no. 2, pp. 115–124. https://doi.org/10.7494/mafe.2008.34.1.115
- **15.** Kostina M.V., Muradyan S.O., Khadyev M.S., Korneev A.A. Effect of heat treatment on structure, phase composition and mechanical properties of a new cast high-nitrogen corrosion-resistant Cr-Mn-Ni-Mo-N steel. *Metally.* 2011, no. 5, pp. 33–48. (In Russ.).
- Wang W., Yan W., Yang K., Shan Y., Jiang Z. Temperature dependence of tensile behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2010, vol. 19, pp. 1214–1219. https://doi.org/10.1007/s11665-010-9603-7
- Sud'in V.V. Investigation of the features of destruction of low-alloy steels and their welded joints in the interval of ductile-brittle transition: Cand. Tech. Sci. Diss. Moscow: IMET RAS, 2021, 189 p. (In Russ.).
- 18. Gorobchenko S.L., Krivtsov Yu.S., Andreev A.K., Solntsev Yu.P. Competitiveness of rebar casting beyond impact strength or the use of a new integrated method to confirm the reliability of austenitic steels for cryogenic rebar. *TPA. Truboprovodnaya armatura i oborudovanie* [Electronic resource]. Available at URL: http://www.valverus.info/popular/3219-konkurentosposobnost-armaturnogo-litya. html (Accessed 20.12.2021). (In Russ.).
- 19. Kaibyshev O.A., Valiev R.Z. Grain Boundaries and Properties of Metals. Moscow: Metallurgiya, 1987, 214 p. (In Russ.).

- **20.** Орлов А.Н., Переверзенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. Москва: Металлургия, 1980, 156 с.
- 21. Смирнов Л.А., Бурмасов С.П., Беликов С.В., Жиляков А.Ю., Орыщенко А.С., Калинин Г.Ю., Соловьев И.В., Житлухина М.Е. Влияние морфологии неметаллических включений на разрушение перспективной высокопрочной коррозионностойкой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ // Черная металлургия. Бюллетень научнотехнической и экономической информации. 2020. Т. 76. № 4. С. 372–381. https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-4-372-381
- Orlov A.N., Pereverzentsev V.N., Rybin V.V. Grain Boundaries in Metals. Moscow: Metallurgiya, 1980, 156 p. (In Russ.).
- Smirnov L.A., Burmasov S.P., Belikov S.V., Zhilyakov A.Yu., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Yu., Solov'ev I.V., Zhitlukhina M.E. Effect of nonmetallic inclusions morphology on destruction of a perspective high strength corrosion-resistant steel 04KH20N6G11M2AFB. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information.* 2020, vol. 76, no. 4, pp. 372–381. (In Russ.). https:// doi.org/10.32339/0135-5910-2020-4-372-381

### Сведения об авторах / Information about the authors

Мария Владимировна Костина, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; профессор, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) *ORCID*: 0000-0002-2136-5792 *E-mail*: myk@imet.ac.ru

*Александр Эдуардович Кудряшов, инженер-исследователь,* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *E-mail:* al.kudriashov@mail.ru

Людмила Георгиевна Ригина, к.т.н., ведущий научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» *E-mail*: LGRigina@cniitmash.com

*Саркис Ованесович Мурадян,* к.т.н., научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *E-mail:* muradianso@gmail.com

**Ольга Станиславовна Антонова,** младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Валентина Сергеевна Костина, к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0001-7956-499X

E-mail: vskostina@yandex.ru

Вклад авторов

*М. В. Костина* – научное руководство и формирование основной концепции, цели и задачи исследования, подготовка и доработка текста, формирование выводов.

*А. Э. Кудряшов* – выполнение исследований микроструктуры методом оптической микроскопии, в том числе разработка состава травителя, обработка и анализ результатов микроструктурных исследований, оформление статьи по правилам редакции.

*Л. Г. Ригина* – выплавка стали, анализ результатов по включениям.

*С. О. Мурадян* – проведение механических испытаний на растяжение и ударный изгиб, в том числе при пониженных температурах, анализ результатов механических испытаний.

**О. С. Антонова** – проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии, в том числе фрактографический и микрорентгеноспектральный анализ.

*В. С. Костина* – подбор литературы для вводной части и обсуждения результатов, работа с рисунками.

> Поступила в редакцию 01.03.2022 После доработки 11.03.2022 Принята к публикации 13.03.2022

*Mariya V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, Head of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Prof., Moscow Aviation Institute (National Research University)* 

*ORCID:* 0000-0002-2136-5792 *E-mail:* mvk@imet.ac.ru

*Aleksandr E. Kudryashov, Research Engineer,* Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences *E-mail:* al.kudriashov@mail.ru

*Lyudmila G. Rigina*, *Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher*, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; JSC Russian State Research Center "CNIITMASH" *E-mail:* LGRigina@cniitmash.com

*Sarkis O. Muradyan, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences* 

E-mail: muradianso@gmail.com

**Ol'ga S. Antonova,** Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

Valentina S. Kostina, Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-7956-499X E-mail: vskostina@yandex.ru

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

*M. V. Kostina* – scientific guidance and formation of the main concept, goals and objectives of the study, preparation and revision of the text, formation of conclusions.

*A. E. Kudryashov* – microstructure studies by optical microscopy, incl. development of the etchant composition; processing and analysis of the results of microstructural studies, preparation of the article.

L. G. Rigina – steel smelting, analysis of the results by inclusions.

*S. O. Muradyan* – mechanical tests for tension and impact bending (incl. at long temperatures) and their analysis.

**O. S. Antonova** – studies by scanning electron microscopy, incl. fractographic analysis and X-ray microspectral analysis.

*V. S. Kostina* – selection of literature data for the introduction and the results discussion, preparation of the figures.

Received 01.03.2022 Revised 11.03.2022 Accepted 13.03.2022 Физико-химические основы металлургических процессов

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES



*Оригинальная статья* УДК 669.15-194.591:622.279.51 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-200-208



# Исследование коррозионной стойкости сварных насосно-компрессорных труб группы прочности L80 различного химического состава

## Д. В. Кудашов<sup>1, 2</sup>, А. В. Иоффе<sup>3</sup>, В. В. Науменко<sup>1, 2</sup>, А. В. Мунтин<sup>1, 4</sup>,

## К. А. Удод<sup>1</sup>, С. В. Ковтунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>**ОАО** «Выксунский металлургический завод» (Россия, 607060, Нижегородская обл., Выкса, ул. Бр. Баташевых, 45) <sup>2</sup> Выксунский филиал НИТУ «МИСиС» (Россия, 607060, Нижегородская обл., Выксунский район, п.г.т. Шиморское, ул. Калинина, 206)

<sup>3</sup>ООО «ИТ-Сервис» (Россия, 443001, Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, 52/55)

<sup>4</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Россия, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5/1)

Аннотация. Для производства хладостойких и стойких к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением электросварных насосно-компрессорных труб (НКТ) перспективно использование низкоуглеродистых сталей с бейнитной закаливаемостью, легированных хромом, молибденом и другими карбонитридообразующими элементами. Насосно-компрессорные трубы часто эксплуатируются в CO,-содержащих коррозионно-активных средах, поэтому определение стойкости стали к этому виду коррозии является актуальной задачей. Известно, что добавка хрома в сталь повышает не только ее закаливаемость, но и стойкость к углекислотной коррозии. Влияние других легирующих элементов неочевидно. Для проведения лабораторного эксперимента разработано девять вариантов химического состава сталей для производства сварных НКТ. Проведены исследования проката опытных сталей. Выполнены сравнение результатов испытаний коррозионной стойкости исследуемых сталей, а также оценка влияния основных легирующих элементов на стойкость к CO,-коррозии. Исследованы стали с различным содержанием Cr, Mo, V, Mn, Zr на стойкость к углекислотной коррозии при разных температурах. Установлено, что химический состав стали и условия проведения испытаний определяют состав продуктов СО,-коррозии, влияют на процесс формирования и роста продуктов коррозии, и, соответственно, на коррозионную стойкость. Повышение содержания хрома в стали в диапазоне 0-1% приводит к снижению скорости коррозии. Уменьшение скорости коррозии легированных хромом сталей можно связать с защитными свойствами формирующихся при испытании продуктов коррозии. Проведенные лабораторные испытания на стойкость к CO<sub>2</sub>-коррозии при повышенной температуре 65 °C и последующие исследования сформировавшихся продуктов коррозии выявили положительное влияние хрома и молибдена на скорость общей коррозии по механизму образования плотных продуктов коррозии, выполняющих защитную функцию.

*Ключевые слова:* насосно-компрессорные трубы, НКТ, сварные трубы, СО<sub>2</sub> коррозия, локальная коррозия, продукты коррозии, коррозионная стойкость

Для цитирования: Кудашов Д.В., Иоффе А.В., Науменко В.В., Мунтин А.В., Удод К.А., Ковтунов С.В. Исследование коррозионной стойкости сварных насосно-компрессорных труб группы прочности L80 различного химического состава // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 200–208. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-200-208

## Original article CORROSION RESISTANCE OF WELDED TUBING

## **OF L80 STRENGTH GROUP OF DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITION**

D. V. Kudashov<sup>1, 2</sup>, A. V. Ioffe<sup>3</sup>, V. V. Naumenko<sup>1, 2</sup>, A. V. Muntin<sup>1, 4</sup>,

## K. A. Udod<sup>1</sup>, S. V. Kovtunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> JSC "Vyksa Metallurgical Plant" (45 Br. Batashevykh Str., Vyksa, Nizhny Novgorod Region 607060, Russian Federation)
 <sup>2</sup> Vyksa Branch of the National University of Science and Technology "MISIS" (206 Kalinina Str., Shimorskoe, Vyksa District, Nizhny Novgorod Region 607060, Russian Federation)

<sup>3</sup>LLC "IT-Servis" (52/55 Ul'yanovskaya/Yarmarochnaya Str., Samara 443001, Russian Federation)

<sup>4</sup> Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU) (5/1 Baumanskaya 2-ya Str., Moscow 105005, Russian Federation)

Abstract. In previous publications, it was shown that the use of low-carbon steels with bainite hardenability alloyed with chromium, molybdenum and other carbonitride-forming elements is promising for the production of cold-resistant and SCC (sulfide stress corrosion cracking)-resistant electric-

welded tubing (tubing). Tubing is often operated in  $CO_2$ -containing corrosive environments, therefore, determining the steel resistance to this type of corrosion is an urgent task. It is known that the addition of chromium to steel increases not only its hardenability, but also its resistance to  $CO_2$ corrosion. Influence of other alloying elements is not obvious. For the laboratory experiment, nine variants of the chemical composition of steels for the production of welded tubing were developed. The rolled test steels were investigated. Results of the studies of corrosion resistance of these steels are shown and compared. The authors made an assessment of influence of the main alloying elements on resistance to  $CO_2$  corrosion. The steels with different contents of Cr, Mo, V, Mn, Zr were studied for resistance  $CO_2$  corrosion at different temperatures. It has been established that the steel chemical composition and the test conditions determine the composition of  $CO_2$  corrosion products, affect the process of formation and growth of corrosion products, thereby affecting corrosion resistance. Decrease in the corrosion tests for resistance to  $CO_2$  corrosion at an elevated temperature of 65 °C and subsequent studies of the formed corrosion products revealed a positive effect of chromium and molybdenum on the rate of general corrosion by mechanism of formation of dense corrosion products that perform a protective function.

Keywords: tubing, welded pipes, CO, corrosion, localized corrosion, corrosion products, corrosion resistance

For citation: Kudashov D.V., Ioffe A.V., Naumenko V.V., Muntin A.V., Udod K.A., Kovtunov S.V. Corrosion resistance of welded tubing of L80 strength group of different chemical composition. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 200–208. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-200-208

### Введение

Насосно-компрессорные трубы (НКТ) являются востребованным товаром на рынке трубной продукции. К НКТ предъявляются серьезные требования ввиду условий их эксплуатации. Металл труб должен обладать достаточным уровнем прочностных и пластических свойств, хладостойкостью, стойкостью к растрескиванию в сероводородсодержащих средах, удовлетворяющих действующей отраслевой документации (API Spec 5CT, ГОСТ 633 и др.). Часто к металлу предъявляют дополнительные требования стойкости к углекислотной коррозии.

Углекислотная коррозия развивается в нефтепромысловых средах, содержащих растворенный в водной фазе углекислый газ. Скорость такой коррозии весьма значительна. Например, для месторождений Западной Сибири она может достигать 7 - 8 мм/год [1 - 3]. На скорость углекислотной коррозии влияет целый ряд факторов, связанных как с характеристиками среды (температура, парциальные давления CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, содержание и состав водной фазы, ее pH при реальных термобарических условиях, свойства углеводородной фазы и др.), так и со свойствами стали [4 - 6]. Для низко- и среднелегированных сталей, которые обычно используют для HKT, на стойкость к CO<sub>2</sub>-коррозии будут влиять:

- химический состав;

 структурное состояние и вид термической обработки;

- внутренние напряжения;

- загрязненность неметаллическими включениями и др.

Влияние перечисленных свойств на кинетику углекислотной коррозии во многом определяется составом, структурой и свойствами продуктов коррозии, формирующихся на поверхности стали. Например, добавка в сталь небольшого количества хрома [4, 7] приводит к его накоплению в продуктах коррозии, что меняет их структуру и повышает защитные свойства. По данным работы [6], на скорость углекислотной коррозии могут влиять и другие элементы: ванадий, кремний, молибден, медь и др.

Наибольшая опасность углекислотной коррозии заключается в развитии локальных повреждений – язвенная (питтинговая) и мейза-коррозия. Максимальная скорость локальной коррозии оборудования нефтедобывающих скважин может достигать десятков миллиметров в год [1, 8]. Именно локальная углекислотная коррозия является основным видом повреждения лифтовых колонн [4, 9].

Механизм возникновения локальной формы также связан с продуктами коррозии и является следствием периодического возникновения и удаления продуктов коррозии на отдельных участках корродирующего металла [10, 11].

Участки металла, свободные от продуктов коррозии, становятся анодами, а катодами являются объемы сохранившихся продуктов коррозии. На поверхности металла образуются активные коррозионные макропары, приводящие к растворению анодов с высокими скоростями [12].

Основные факторы, определяющие переход от общей к локальной форме коррозии и скорость развития мейза-коррозии, приведенные и описанные в работах [2, 8, 13]:

 – химический состав среды и морфология минеральных осадков, образующихся на поверхности металла в результате коррозии;

- скорость газожидкостного потока;

- химический состав водной фазы;

 – химический состав стали, микроструктура и вид термообработки.

Перечисленные факторы, влияющие на форму проявления коррозии, кроме свойств металла, характеризуют месторождение и технологию добычи. Повлиять на указанные факторы достаточно трудно. Наиболее доступными для изменения являются химический состав и микроструктура сталей [14].

В настоящей работе приведены результаты определения стойкости к углекислотной коррозии металла ряда лабораторных плавок, изготовленного в рамках НИР по подбору перспективных составов сталей, предназначенных для изготовления электросварных НКТ на производственных мощностях АО «Выксунский металлургический завод». За базовую была принята сталь 05ХГБ, разработанная для производства электросварных нефтегазопроводных труб [15, 16] классов прочности К48-К56. Для изготовления НКТ необходимо повысить прочность стали, что было достигнуто за счет дополнительного легирования одним или несколькими элементами (Mn, Cr, Nb, Mo, N и Zr), а также проведения закалки и отпуска металла. В результате выявлены наиболее перспективные композиции с точки зрения получения группы прочности L80, обладающие хладостойкостью и стойкостью к сульфидному корозионному растрескиванию под напряжением [17].

### Материал и методика исследований

Коррозионную стойкость оценивали для ряда лабораторных и промышленных плавок стали с различным содержанием основных элементов: Mn, Cr, Nb, Mo, N и Zr. В качестве базовой взята выплавленная в лаборатории низкоуглеродистая сталь системы C-Cr-Mn-Nb, состав которой выбран на основе стали 05ХГБ (условное обозначение – Сталь А). Лабораторную выплавку сталей проводили методом вакуумно-индукционного переплава в вакуумной печи ВИАМ 100 в лабораторных условиях ОАО «НПО «ЦНИИТМАШ» [17].

Фактический химический состав всех исследуемых сталей приведен в таблице.

В качестве базы сравнения выбрана сталь 09Г2С. Данная сталь нашла широкое применение в нефтяной промышленности, хорошо изучена и не содержит в своем составе элементов, оказывающих существенное воздействие на протекание углекислотной коррозии. Содержание углерода в стали 09Г2С близко к его концентрации в исследуемых материалах.

С целью исключения влияния структурного фактора на стойкость к углекислотной коррозии, перед проведением испытаний образцы всех исследуемых сталей были подвергнуты термической обработке. Режим термической обработки включал закалку от 920 °C, охлаждение в раствор полимера и последующий отпуск при 400 °С. При данной температуре в структуре стали не должны выделиться спецкарбиды основных легирующих элементов. Применение раствора полимера в качестве закалочной среды обусловлено необходимостью приближения лабораторных условий закалки образцов к промышленным [17].

Лабораторные испытания на стойкость сталей к СО<sub>2</sub>-коррозии проводились по двум методикам. Обе методики подразумевают выдержку образцов в минерализованной водной среде, насыщенной СО<sub>2</sub> в статических условиях. Скорость коррозии определялась гравиметрически. Первая методика ЗАО «НИПЦ «НефтеГазСервис» была разработана для воспроизведения в лаборатории условий, близких к условиям эксплуатации трубопроводов месторождений Западной Сибири. Среды этих месторождений обычно имеют невысокую температуру, поэтому для упрощения методики температура испытаний принята комнатной (20 °C). Модельная среда содержала, г/л: 17 NaCl, 2 CaCl, и 0,2 MgCl<sub>2</sub>, что соответствует минерализации типичной для данных условий подтоварной воды. Продолжительность экспозиции образцов в среде составляла 100 ч. При относительной простоте реализации данная методика имеет существенный недостаток: из-за низкой температуры за время испытаний слой продуктов коррозии на поверхности образцов не успевает сформироваться [18]. Таким образом, данная методика не позволяет смоделировать один из основных факторов, определяющих стойкость данной стали к углекислотной коррозии, а именно, структуру и состав слоя продуктов коррозии.

Вторая методика лабораторных испытаний разработана в ООО «ИТ-Сервис» и заключается в выдержке стальных образцов в емкости с испытательной средой при повышенной температуре (65 °С). Увеличение температуры приводит к тому, что на поверхности образцов формируется слой продуктов коррозии, состав и структура которого зависят от состава стали. Более легкое формирование слоя можно объяснить тем, что повышение температуры испытаний снижает значение произведения растворимости для карбоната железа. Ранее было

	Химический со	став лабораторн	ых плавок, %	(по массе)
--	---------------	-----------------	--------------	------------

Chemical composition of laboratory heats (% mass.)

Система легирования	С	Mn	Si	Cr	S	Р	Nb	V	Mo	Zr	N	Fe
Сталь А	0,07			0,600			0,025	0,005	0,010	_	0,0014	
Сталь A + Cr	0,04			0,940			0,024	0,011	0,016	_	0,0020	
Сталь А + Cr + Мо	0,05	0,66 - 0,71	0.24 0.21	0,950	<0.004	<0.002	0,026	0,012	0,270	_	0,0030	
Сталь $A + Cr + Mo + N + Zr$	0,06		0,24 - 0,51	0,930	≥0,004	≥0,003	0,026	0,011	0,290	0,012	0,0096	Осн.
Сталь $A + C + Cr + V$	0,08			0,980			0,034	0,090	0,020	_	_	
Сталь А + Мп	0,06	0,98		0,620			0,023	0,009	0,020	_	_	
09Г2С	0,08	1,48	0,59	0,003	0,004	0,013	0,003	0,001	0,030	_	—	

показано [19], что продукты коррозии, формирующиеся при лабораторных испытаниях, подобны тем, что образуются в реальных промысловых условиях.

Среда в течение всего испытания постоянно насыщается  $CO_2$ , что обеспечивает его концентрацию в интервале 1,1 – 1,3 г/л. На всем протяжении лабораторных испытаний поддерживалась температура среды 65 °C, давление 1,1 атм., парциальное давление  $CO_2$  1,1 атм. Продолжительность испытаний составляла 210 ч. Схематическое изображение экспериментальной установки приведено на рис. 1, подробнее установка описана в работе [19].

После окончания испытаний образцы извлекали из испытательных емкостей, промывали и взвешивали на аналитических весах. Поверхность испытанных образцов исследовали при помощи оптического и электронного микроскопов для подтверждения однородности и равномерности коррозионных процессов во время испытания.

Далее один из трех образцов использовали для изготовления микрошлифа, предназначенного для изучения морфологии слоя продуктов коррозии, оценки толщины слоя и глубины локальных повреждений.

Оставшиеся образцы подвергали очистке от продуктов коррозии щадящими методами, чтобы исключить возможность удаления металла с их поверхности. После очистки от продуктов коррозии образцы взвешивали и рассчитывали скорость коррозии по потере массы.

Таким образом, достоинством методики ООО «ИТ-Сервис» по сравнению с методикой ЗАО «НИПЦ «НефтеГазСервис» является возможность вырастить в лабораторных условиях слой продуктов коррозии, близкий по составу и свойствам к реальным. Это позволяет оценить влияние легирующих элементов на скорость коррозии. Недостатком данной методики являются аномально высокие показатели скоростей коррозии, которые превышают 1 мм/год даже для хромсодержащих сталей, что связано с высокой температурой испытательной среды.



Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

Fig. 1. Schematic representation of the experimental installation

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены результаты испытаний различных вариантов легирования стали А на стойкость к CO<sub>2</sub>-коррозии по методике ООО «ИТ-Сервис» при повышенной температуре испытания.

Видно, что наибольшая скорость коррозии наблюдается для стали сравнения 09Г2С. Скорость коррозии стали 05ХГБ заметно (на 0,5 - 0,6 мм/год) ниже, как для образцов, изготовленных в условиях цеха, так и для образцов, выплавленных в лаборатории. Добавка в сталь 05ХГБ хрома, молибдена и ванадия дополнительно снижает скорость коррозии на 0,4 - 0,7 мм/год. Ожидаемо, хром в наибольшей степени снижает скорость углекислотной коррозии стали. Следует отметить, что ни один из легирующих и микролегирующих элементов, добавленных в сталь для повышения прочности, не ухудшил ее стойкость к коррозии.

Различие в коррозионной стойкости исследованных сталей можно связать с составом и структурой формирующихся при испытаниях продуктов коррозии. На стали 09Г2С (рис. 3, *a*) сформировались крупные кристаллы карбоната железа  $FeCO_3$ . Слой продуктов коррозии с подобной структурой характеризуется плохими защитными свойствами. Добавка в сталь хрома меняет структуру продуктов коррозии (типичный их вид приведен на рис. 3,  $\delta$ ). Крупные кристаллы исчезают, что связано с обогащением продуктов коррозии легирующими элементами, образующими при испытаниях плохо растворимые в испытательной среде соединения. Наиболее заметно обогащение продуктов коррозии хромом и молибденом.

Подробнее структуру и состав продуктов коррозии можно исследовать на металлографических шлифах. Типичный вид сечения слоя отложений на исследуемых сталях приведен на рис. 4. Показано, что образцы хромсодержащих сталей покрыты тонким (не бо-



Рис. 2. Скорость к общей коррозии в модельной СО<sub>2</sub>-содержащей среде при 65 °С: *l* – 09Г2С; *2* – 05ХГБ; *3* – А; *4* – А + Мп; *5* – А + Сг; *6* – А + Сг + Мо; *7* – А + Сг + Мо + N + Zг; *8* – А + Сг + Мо + V

Fig. 2. General corrosion rate in a model  $\rm CO_2\text{-}containing environment$  at 65  $^{\rm o}\rm C$  :

$$\label{eq:logarstar} \begin{split} I-09\text{G2S};\, 2-05\text{KhGB};\, 3-\text{A};\, 4-\text{A}+\text{Mn};\, 5-\text{A}+\text{Cr};\\ 6-\text{A}+\text{Cr}+\text{Mo};\, 7-\text{A}+\text{Cr}+\text{Mo}+\text{N}+\text{Zr};\, 8-\text{A}+\text{Cr}+\text{Mo}+\text{V} \end{split}$$



Maara aayana	Химический состав, %									
место замера	C	0	Si	Al	Nb	Мо	Cr	Fe		
Область 1	11,36	36,09	-	-	-	-	-	Ост.		
Основной металл	0,08	-	0,59	-	-	0,03	0,09	Ост.		
Область 2	2,74	32,17	_	2,18	0,81	5,10	36,65	Ост.		
Основной металл	0,06	_	0,32	_	0,026	0,29	0,93	Ост.		

Рис. 3. Вид поверхности образцов из сталей 09Г2С (a) и A + Cr + Mo + N + Zr (б) после 210 ч выдержки в CO<sub>2</sub> насыщенной среде при 65 °C

Fig. 3. Surface of 09G2S (a) and Cr + Mo -	+ N + Zr ( $\delta$ ) samples after 210 hours of	f exposure in a CO2-saturated environment at 65 °C
--	--	--



Maata aawana	Химический состав, %								
место замера	0	Cr	Мо	V	Nb	Mn	Fe		
Область 1	15,36	1,77	—	-	0,78	0,13	Ост.		
Область 2	10,43	10,49	4,76	-	-	-	Ост.		
Область 3	17,23	01,80	-	01,27	-	-	Ост.		
Область 4	29,88	-	-	-	-	1,56	Ост.		

Рис. 4. Сечение образцов из сталей: A (*a*); A + Cr + Mo + N + Zr (*δ*); A + C + Cr + V (*в*); 09Г2С (*г*) после 210 ч выдержки в CO<sub>2</sub> насыщенной среде при 65 °C

Fig. 4. Cross-section of A (*a*), A + Cr + Mo + N + Zr ( $\delta$ ), A + C + Cr + V (*e*) and 09G2S (*z*) samples after 210 hours of exposure in a CO<sub>2</sub>-saturated environment at 65 °C



Рис. 5. Скорость общей коррозии в модельной СО<sub>2</sub>-содержащей среде (гравиметрия):

$$1 - A + Mn; 2 - A + C + Cr; 3 - A + C + Cr + V;$$
  
 $4 - A + C + Cr + Mo + N + Zr; 5 - 09\Gamma 2C$ 

Fig. 5. General corrosion rate in a model CO<sub>2</sub>-containing environment (gravimetry):

*l* - A + Mn; *2* - A + C + Cr; *3* - A + C + Cr + V; *4* - A + C + Cr + Mo + N + Zr; *5* - 09G2S

лее 50 мкм) однородным слоем продуктов коррозии. Слой отложений равномерный по толщине, локальных язвенных поражений не выявлено. Граница раздела «металл – продукты коррозии» неровная для всех исследуемых сталей, однако влияние структурных составляющих стали на развитие фронта коррозии не выявлено.

В результате выдержки в CO<sub>2</sub>-содержащей среде образцов из сталей, легированных хромом, произошло обогащение слоя продуктов коррозии до 35 % Сг. Если в составе стали присутствует молибден, то продукты коррозии обогащаются до 5 % Мо.

Продукты коррозии на стали 09Г2С состоят из крупных кристаллов карбонатов, средний диаметр которых составляет около 20 мкм. Толщина слоя отложений на стали 09Г2С превышает 100 мкм. Такие продукты коррозии обладают худшими защитными свойствами, чем продукты коррозии на хромистых сталях. Это можно связать с наличием пор и трещин на границах отдельных кристаллов, что облегчает доступ среды к корродирующей поверхности стали.

Следует отметить, что как на стали 09Г2С, так и на хромистых сталях в объеме продуктов коррозии хорошо просматривается карбидная структура (цементит), унаследованная от основного металла. Можно предположить, что строение карбидной фазы также может влиять на защитные свойства продуктов коррозии.

Таким образом, проведенные лабораторные коррозионные испытания на стойкость к CO<sub>2</sub>-коррозии при повышенной температуре 65 °С и последующие исследования сформировавшихся продуктов коррозии выявили положительное влияние хрома и молибдена на скорость общей коррозии по механизму образования плотных продуктов коррозии, выполняющих защитную функцию. Аналогичные закономерности морфологии продуктов коррозии в зависимости от химического состава стали отмечены в работах [20, 21].

На рис. 5 представлены результаты испытаний на стойкость к CO<sub>2</sub>-коррозии при комнатной температуре по методике ЗАО «НИПЦ «НефтеГазСервис». Полученные значения скорости коррозии значительно ниже, чем после испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис». Исследуемые хромсодержащие стали имеют очень близкие значения, не превышающие 0,25 мм/год. Скорость коррозии стали 09Г2С значительно выше и составляет 0,45 мм/год.

На рис. 6 приведен сравнительный вид поверхности образцов после испытания при комнатной температуре. Видно, что слой продуктов коррозии не сформировался. С этим можно связать отсутствие взаимосвязи скорости коррозии с химическим составом исследованных хромистых сталей.



Рис. 6. Вид поверхности образцов из сталей 09Г2С (a) и А + Сr + Мо + N + Zr (б) после 100 ч выдержки в СО<sub>2</sub> насыщенной среде при 20 °С

Fig. 6. Surface of 09G2S (a) and Cr + Mo + N + Zr (b) samples after 100 hours of exposure in a CO<sub>2</sub>-saturated environment at 20 °C

### Выводы

Скорость коррозии в  $CO_2$ -содержащей среде максимальна для стали 09Г2С. Повышение содержания хрома в стали в диапазоне 0 – 1 % приводит к снижению скорости коррозии. Влияние на скорость остальных использованных для упрочнения легирующих элементов (Mo, Mn, V, Nb, Zr) незначительно.

Состав и структура продуктов коррозии на стали 09Г2С и на хромсодержащих сталях существенно различаются. На стали 09Г2С образуется крупнокристаллический FeCO<sub>3</sub>, на хромистых сталях – обогащенный хромом плотный, вероятно, аморфный слой продуктов коррозии без ярко выраженной кристаллической

структуры. Слой также обогащен молибденом и ванадием в случае, если данные элементы присутствуют в стали.

Снижение скорости коррозии легированных хромом сталей можно связать с защитными свойствами формирующихся при испытании продуктов коррозии.

Снижение температуры лабораторных испытаний с 65 до 20 °С приводит к уменьшению скорости коррозии. При пониженной температуре за стандартное время испытаний слой продуктов коррозии на образцах не успевает сформироваться. Отсутствие защитного слоя продуктов коррозии приводит к тому, что зависимость скорости коррозии от химического состава стали не успевает проявиться.

### Список литературы References

- 1. Маркин А.Н., Подкопай А.Ю., Низамов Р.Э. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 1995. № 5. С. 30–33.
- Маркин А.Н., Низамов Р.Э. СО<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования. Москва: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. 188 с.
- Выбойщик М.А., Зырянов А.О., Грузков И.В., Федотова А.В. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H<sub>2</sub>S и Cl // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 2 (48). С. 6–17.
- Ikeda A., Mukai S., Ueda M. Prevention of CO<sub>2</sub> corrosion of line pipe and oil country tubular goods // Corrosion'84. Article 289.
- Lopez D.A., Perez T., Simison S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal // Materials & Design. 2003. Vol. 24. No. 8. P. 561–575.

https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00158-4

- Kermani M.B., Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium // Corrosion. 2003. Vol. 59. No. 8. P. 659–683. https://doi.org/10.5006/1.3277596
- Nyborg R., Dugstad A. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5% chromium steel // NACE – International Corrosion Conference Series. 1998. Article 135864.
- Burke P.A., Hausler R.H. Assessment of CO<sub>2</sub>-corrosion in the cotton valley limestone trend // Materials Performance. 1985. Vol. 24. No. 8. P. 26–35.
- Videm K., Dugstad A. Film covered corrosion, film breakdown and pitting attack of carbon steels in aquous CO<sub>2</sub> // Corrosion'88. Article 186.
- Schmitt G., Gudde T., Strobel-Effertz E. Fracture mechanical properties of CO<sub>2</sub> corrosion product scales and their relation to localized corrosion // NACE – International Corrosion Conference Series. 1996. Article 135862.
- Fajardo V., Brown B., Young D., Nesic S. Study of the solubility of iron carbonate in the presence of acetic acid using an EQCM // NACE – International Corrosion Conference Series. 2013. Article 98665.
- Muraki T., Nose K., Asahi H. Development of 3% chromium linepipe steel // NACE – International Corrosion Conference Series. 2003. Article 135912.
- Cross D. Mesa-type CO<sub>2</sub> corrosion and its control // NACE International Corrosion Conference Series. 1993. Article 93118.
- Morris C. Place, Jr. Handbook of Corrosion Detection and Corrosion Alleviation Systems for Oil and Gas Production. Champion Technologies Houston, Texas, 2008. 82 p.
- **15.** Кудашов Д.В., Семернин Г.В., Пейганович И.В. и др. Современная высокотехнологичная сталь 05ХГБ, предназначенная для

- Markin A.N., Podkopai A.Yu., Nizamov R.E. Corrosion damage of tubing in the deposits of Western Siberia. *Neftyanoe khozyaistvo*. 1995, no. 5, pp. 30–33. (In Russ.).
- Markin A.N., Nizamov R.E. CO<sub>2</sub>-Corrosion of Oilfield Equipment. Moscow: JSC VNIIOENG, 2003, 188 p. (In Russ.).
- Vyboishchik M.A., Zyryanov A.O., Gruzkov I.V., Fedotova A.V. CO<sub>2</sub> corrosion of oil field pipes in H<sub>2</sub>S and Cl -saturated environments. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2019, no. 2 (48), pp. 6–17. (In Russ.).
- Ikeda A., Mukai S., Ueda M. Prevention of CO<sub>2</sub> corrosion of line pipe and oil country tubular goods. *Corrosion* '84. 1984, paper 289.
- Lopez D.A., Perez T., Simison S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal. *Materials & Design*. 2003, vol. 24, no. 8, pp. 561–575. https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00158-4

 Kermani M.B., Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium. *Corrosion*. 2003, vol. 59, no. 8, pp. 659–683. *https://doi.org/10.5006/1.3277596*

- Nyborg R., Dugstad A. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5% chromium steel. *NACE – International Corrosion Conference Series*. 1998, article 135864.
- Burke P.A., Hausler R.H. Assessment of CO<sub>2</sub>-corrosion in the cotton valley limestone trend. *Materials Performance*. 1985, vol. 24, no. 8, pp. 26–35.
- Videm K., Dugstad A. Film covered corrosion, film breakdown and pitting attack of carbon steels in aquous CO<sub>2</sub>. *Corrosion* '88. 1988, article 186.
- Schmitt G., Gudde T., Strobel-Effertz E. Fracture mechanical properties of CO<sub>2</sub> corrosion product scales and their relation to localized corrosion. *NACE International Corrosion Conference Series*. 1996, article 135862.
- Fajardo V., Brown B., Young D., Nesic S. Study of the solubility of iron carbonate in the presence of acetic acid using an EQCM. *NACE – International Corrosion Conference Series*. 2013, article 98665.
- **12.** Muraki T., Nose K., Asahi H. Development of 3% chromium linepipe steel. *NACE International Corrosion Conference Series*. 2003, article135912.
- Cross D. Mesa-type CO<sub>2</sub> corrosion and its control. NACE International Corrosion Conference Series. 1993, article 93118.
- 14. Morris C. Place, Jr. *Handbook of Corrosion Detection and Corrosion Alleviation Systems for Oil and Gas Production*. Published by Champion Technologies Houston, Texas, 2008, 82 p.
- 15. Kudashov D.V., Semernin G.V., Peiganovich I.V., etc. Modern hightech steel 05KhGB intended to produce electric-welded oil and

изготовления электросварных нефтегазопроводных труб повышенной эксплуатационной надежности // Инженерная практика. 2015. № 5. С. 50–56.

- 16. Кудашов Д.В., Пейганович И.В., Степанов П.П. и др. Современная высокотехнологичная сталь 05ХГБ, предназначенная для изготовления электросварных нефтегазопроводных труб повышенной стойкости к сероводородной и углекислой коррозии // В книге: Развитие технологий производства стали, проката и труб на Выксунской производственной площадке. Сборник трудов. / Под общей редакцией А.М. Барыкова. Москва: Металлургиздат, 2016. С. 293–305.
- 17. Кудашов Д.В., Иоффе А.В., Науменко В.В., Мунтин А.В., Удод К.А., Чистопольцева Е.А. Проблемы выбора стали для производства сварных НКТ группы прочности L80 // Сталь. 2021. № 1. С. 55–61.
- 18. Казадаев Д.С. Влияние температуры испытаний на структуру и свойства продуктов углекислотной коррозии // Доклад на V научно-технической конференции «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности». Самара, 2021. Режим доступа: https://corr-conf.ru/upload/iblock/0ba/0ba81d92cf3f15bd3c86bf6b 25018e6d.pdf
- 19. Kazadaev D. Laboratory simulation of carbon dioxide corrosion, influence of alloying elements and hydrochloric acid on the structure and protective properties of corrosion products // E3S Web of Conferences. 2021. Vol. 225. Article 01014. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501014
- Hua Y., Mohammed S., Barker R., Neville A. Comparisons of corrosion behaviour for X65 and low Cr steels in high pressure CO<sub>2</sub>-saturated brine // Journal of Materials Science and Technology. 2020. Vol. 41. P. 21–32. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.050
- Clara Escrivà-Cerdán, Steve W. Ooi, Gaurav R. Joshi etc. Effect of tempering heat treatment on the CO<sub>2</sub> corrosion resistance of quenchhardened Cr-Mo low-alloy steels for oil and gas applications // Corrosion Science. 2019. Vol. 154. P. 36–48. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.036

pipeline tubes with increased operational reliability. *Inzhenernaya* praktika. 2015, no. 5, pp. 50–56. (In Russ.).

- 16. Kudashov D.V., Peiganovich I.V., Stepanov P.P., etc. Modern hightech steel 05KhGB, intended to produce electric-welded oil and gas tubes with increased resistance to hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion. In: *Development of Technologies for Production of Steel, Rolled Products and Pipes at the Vyksa Plant. Coll. of Papers* Barykov A.M. ed. Moscow: Metallurgizdat, 2016, pp. 293–305. (In Russ.).
- Kudashov D.V., Ioffe A.V., Naumenko V.V., Muntin A.V., Udod K.A., Chistopol'tseva E.A. Steel choice for fabricating welded L80 grade tubing pipes. *Steel in Translation*. 2021, vol. 51, no. 1, pp. 57–64. https://doi.org/10.3103/S0967091221010058
- 18. Kazadaev D.S. Influence of test temperature on the structure and properties of CO<sub>2</sub> corrosion products. *The 5<sup>th</sup> Sci. and Tech. Conf. "Corrosion in Oil and Gas Industry", Samara, 2021.* Available at URL: https://corr-conf.ru/upload/iblock/0ba/0ba81d92cf3f15bd3c8 6bf6b25018e6d.pdf (In Russ.).
- 19. Kazadaev D. Laboratory simulation of carbon dioxide corrosion, influence of alloying elements and hydrochloric acid on the structure and protective properties of corrosion products. *E3S Web of Conferences*. 2021, vol. 225, article 01014. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501014
- 20. Hua Y., Mohammed S., Barker R., Neville A. Comparisons of corrosion behaviour for X65 and low Cr steels in high pressure CO<sub>2</sub>-saturated brine. *Journal of Materials Science and Technology*. 2020, vol. 41, pp. 21–32. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.050
- Clara Escrivà-Cerdán, Steve W. Ooi, Gaurav R. Joshi, etc. Effect of tempering heat treatment on the CO<sub>2</sub> corrosion resistance of quenchhardened Cr-Mo low-alloy steels for oil and gas applications. *Corrosion Science*. 2019, vol. 154, pp. 36–48. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.036

Сведения об авторах / Ілго	RMATION ABOUT THE AUTHORS
----------------------------	---------------------------

**Дмитрий Викторович Кудашов**, к.т.н., главный специалист по инновациям, ОАО «Выксунский металлургический завод»; директор, Выксунский филиал НИТУ «МИСиС» **E-mail:** kudashov\_dv@vsw.ru

Андрей Владиславович Иоффе, д.т.н., руководитель департамента специального материаловедения, ООО «ИТ-Сервис» ORCID: 0000-0003-1378-7749 *E-mail:* ioffeav@its-samara.com

Виталий Владимирович Науменко, к.т.н., начальник отдела по исследованиям и разработкам Центра исследовательских лабораторий, ОАО «Выксунский металлургический завод»; доцент, Выксунский филиал НИТУ «МИСиС» E-mail: naumenko\_vv@vsw.ru

Александр Вадимович Мунтин, начальник отдела ИТЦ, ОАО «Выксунский металлургический завод»; к.т.н., доцент кафедры «Оборудование и технологии прокатки», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана ORCID: 0000-0002-8926-0110 E-mail: muntin\_av@omk.ru

Кирилл Анатольевич Удод, к.т.н., главный специалист отдела по исследованиям и разработкам, ОАО «Выксунский металлургический завод»

*E-mail:* udod\_ka@omk.ru

Станислав Владимирович Ковтунов, специалист отдела по исследованиям и разработкам, ОАО «Выксунский металлургический завод»

E-mail: kovtunov\_sv@omk.ru

Dmitrii V. Kudashov, Cand. Sci. (Eng.), Chief Innovation Specialist, JSC "Vyksa Metallurgical Plant"; Director, Vyksa Branch of the National University of Science and Technology "MISIS" *E-mail:* kudashov\_dv@vsw.ru

Andrei V. Ioffe, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Special Materials Science, LLC "IT-Servis" ORCID: 0000-0003-1378-7749 E-mail: ioffeav@its-samara.com

Vitalii V. Naumenko, Cand. Sci. (Eng.), Head of Division of the Research and Development Department of the Center of Research Laboratories, JSC "Vyksa Metallurgical Plant"; Assist. Prof., Vyksa Branch of the National University of Science and Technology "MISIS" *E-mail*: naumenko\_vv@vsw.ru

Aleksandr V. Muntin, Head of the Department of the Engineering and Technology Center, JSC "Vyksa Metallurgical Plant"; Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Rolling Equipment and Technologies", Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU) ORCID: 0000-0002-8926-0110 E-mail: muntin\_av@omk.ru

Kirill A. Udod, Cand. Sci. (Eng.), Chief Specialist of the Research and Development Department, JSC "Vyksa Metallurgical Plant" *E-mail*: udod\_ka@omk.ru

Stanislav V. Kovtunov, Specialist of the Research and Development Department, JSC "Vyksa Metallurgical Plant" E-mail: kovtunov\_sv@omk.ru

Вклад авторов 🦯	CONTRIBUTION OF THE AUTHORS
<ul> <li>Д. В. Кудашов – формирование основной идеи исследований, разработка методологии работы.</li> <li>А. В. Иоффе – анализ результатов исследований, подготовка материалов для статьи.</li> <li>В. В. Науменко – разработка плана исследований.</li> <li>А. В. Мунтин А.В. – постановка задач, анализ результатов исследований.</li> <li>К. А. Удод – сбор данных исследований, анализ результатов исследований.</li> <li>С. В. Ковтунов – сбор данных исследований, анализ результатов исследований.</li> </ul>	<ul> <li>D. V. Kudashov – formation of the research main idea, development of the work methodology.</li> <li>A. V. Ioffe – analysis of the research results, preparation of materials for the article.</li> <li>V. V. Naumenko – development of the research plan.</li> <li>A. V. Muntin – setting tasks, analysis of the research results.</li> <li>K. A. Udod – collection of the research data, analysis of the research results.</li> <li>S. V. Kovtunov – collection of the research data, analysis of the research results.</li> </ul>
Поступила в редакцию 09.11.2021 После доработки 09.02.2022 Принята к публикации 22.02.2022	Received 09.11.2021 Revised 09.02.2022 Accepted 22.02.2022

Материаловедение / Material science



Оригинальная статья

УДК 669.539.382:669.17:625.1 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-209-215



# Трансформация структурно-фазовых состояний в головке рельсов при экстремально длительной эксплуатации

Р. В. Кузнецов<sup>1</sup>, В. Е. Кормышев<sup>1</sup>, В. Е. Громов<sup>1</sup>,

### Ю. Ф. Иванов<sup>2</sup>, Ю. А. Шлярова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН (Россия, 634055, Томск, Академический пр., 2/3)

Аннотация. На макро-, микро- и наномасштабном уровне методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выявлены количественные преобразования структуры на глубине 0, 2, 5, 10 мм по центральной оси и оси симметрии выкружки головки длинномерных дифференцированно закаленных рельсов после экстремально длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 1770 млн т брутто). На макромасштабном уровне на поверхности рабочей выкружки наблюдаются многочисленные неглубокие параллельные трещины контактной усталости, а на поверхности нерабочей выкружки – мелкие выкрашивания. Боковой износ рельса составил 2,5 мм, а вертикальный – 2 мм. Микроструктура металла головки рельса соответствует требованиям стандарта и техническим условиям РЖД. На микромасштабном уровне установлена трансформация пластин цементита путем его разрезания движущимися дислокациями и растворения с уходом углерода на линии дислокаций, мало- и большеугловые границы. Отмечается уменьшение дисперсности микроструктуры по мере удаления от поверхности катания. На наномасштабном уровне формирующаяся в поверхностных слоях субзеренная структуры (размер субзерен 110 – 200 мкм) содержит наноразмерные частицы цементита (25 – 60 нм), локализованные в стыках и вдоль границ субзерен. Высказано предположение, что данный тип структуры формируется как результат динамической рекристаллизации при мегапластической деформации, реализуемой в процессе экстремально длительной эксплуатации рельсов. Содержание субзеренной структуры в слое выкружки в пять раз превышает содержание в поверхностном слое поверхности катания. Установлено, что в процессе экспремально длительной эксплуатации рельсов. Содержание субзеренной структуры в слое выкружки в пять раз превышает содержание в поверхностном слое поверхности катания. Установлено, что в процессе эксплуатации преобразование пластинчатого перлита по центральной оси головки протекает медленнее, чем по оси симметрии выкружки.

Ключевые слова: масштабные уровни, структура, эволюция, рельсы, поверхность катания, выкружка

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-32-60001.

Благодарности: Выражаем благодарность Е.В. Полевому за предоставленные образцы и А.Е. Корочкину за обсуждение результатов работы.

Для цитирования: Кузнецов Р.В., Кормышев В.Е., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Трансформация структурно-фазовых состояний в головке рельсов при экстремально длительной эксплуатации // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 209–215. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-209-215

# Original article TRANSFORMATION OF STRUCTURAL-PHASE STATES IN RAIL HEAD AT EXTREMELY LONG-TERM OPERATION

R. V. Kuznetsov<sup>1</sup>, V. E. Kormyshev<sup>1</sup>, V. E. Gromov<sup>1</sup>,

Yu. F. Ivanov<sup>2</sup>, Yu. A. Shlyarova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)
 <sup>2</sup> Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/3 Akademicheskii Ave., Tomsk 634055, Russian Federation)

*Abstract.* Quantitative transformations of the structure at a depth of 0, 2, 5, 10 mm along the central and symmetry axis of the fillet of long differentially quenched rails head after extremely long-term operation (passed tonnage of 1770 mln. gross tons) were identified at macro-, micro- and nanoscale levels by methods of optical, scanning and transmission electron diffraction microscopy. At a macroscale level, the numerous shallow parallel cracks of contact fatigue are detected on the surface of working fillet, and on the surface of inoperative fillet there are only small spallings. The lateral wear of the rail was 2.5 mm and the vertical wear was 2 mm. Microstructure of the rail head metal corresponds to the requirements of standards and specifications of the Russian Railways. At microscale level, the transformation of cementite plates was established by cutting it with moving

dislocations and dissolving with the escape of carbon to the dislocation lines, low- and high-angle boundaries. A decrease in microstructure dispersion is noted with a distance from the tread surface. At the nanoscale level, subgrain structure formed in the surface layers (subgrain size  $110 - 200 \mu m$ ) contains nanosized cementite particles (25 - 60 nm) localized at the joints and along the subgrain boundaries. It is supposed that this type of structure is formed as a result of dynamic recrystallization under megaplastic deformation in the process of extremely long-term operation of rails. The content of subgrain structure in the fillet layer is five-fold higher than that in surface layer of the tread surface. It was established that during operation, the transformation of lamellar perlite along the central axis of the head proceeds more slowly than along the symmetry axis of the fillet.

Keywords: scale levels, structure, evolution, rails, tread surface, fillet

Funding: The work was supported by the grant of RFBR (No. 19-32-60001).

Acknowledgements: The authors express their gratitude to E.V. Polevoi for the samples provided, and A.E. Korochkin for discussing the research results.

For citation: Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Shlyarova Yu.A. Transformation of structural-phase states in rail head at extremely long-term operation. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 209–215. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-209-215

### Введение

Срок службы рельсов определяется многими факторами: чистотой металла, структурой, фазовым составом, условиями эксплуатации, технологией термообработки и т.д. В рельсах при современных скоростях движения железнодорожных составов и высоких контактных давлениях уже при сравнительно небольшом пропущенном тоннаже в поверхностных слоях наблюдается сильное изменение структуры, отмечается аномально высокая микротвердость и явление распада цементита. В процессе длительной эксплуатации в рельсах накапливаются многочисленные дефекты, индуцируются сегрегационные, релаксационные, гомогенизационные и рекристаллизационные процессы; фазовые переходы, что может сопровождаться ухудшением физико-механических свойств и являться причинами выхода рельсов из строя [1].

Анализ исследований по проблеме формирования структурно-фазовых состояний в рельсах при длительной эксплуатации позволяет констатировать, что эта проблема является одной из ключевых для физики конденсированного состояния [2].

В работах [1, 2] сформирован банк данных о закономерностях формирования структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры, распределения атомов углерода в головке длинномерных дифференцированно закаленных рельсов по центральной оси и по выкружке после длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 691 и 1411 млн т брутто). К настоящему времени партия рельсов ДТ350, выпущенных в 2013 году на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», достигла беспрецедентной в российской практике наработки 1770 млн т брутто пропущенного тоннажа на Экспериментальном кольце АО «ВНИИЖТ».

В зарубежной литературе исследователи ограничиваются изучением структуры и свойств рельсов после незначительного объема пропущенного тоннажа [3, 4], анализируют формирование белого слоя [5 – 8], механизмы формирования наноструктуры в поверхностном слое рельса [9], контактно-усталостной трещины и распределения неровностей поверхности катания [10 – 11]. Целью настоящей работы является исследование на различных масштабных уровнях изменения структуры и фазового состава в головке 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов после экстремальной эксплуатации на железной дороге (пропущенный тоннаж 1770 млн т брутто).

### Материал и методики исследования

В качестве материала исследования были использованы пробы, отобранные от рельса типа Р65 категории ДТ350 из стали марки Э76ХФ, изъятого из пути на Экспериментальном полигоне г. Щербинка. Рельс изъят из пути после пропуска 1770 млн т брутто по дефекту, классифицированному в соответствии с инструкцией [12] по коду 11.2 (трещины и выкрашивания металла на боковой рабочей выкружке или на средней части головки, возникшие изнутри от местных скоплений неметаллических включений, вытянутых вдоль направления прокатки в виде дорожекстрочек или возникшие от наружной поверхности рельса из-за недостаточной контактно-усталостной прочности рельсового металла). Химический состав металла исследуемого рельса, определенный спектральным и химическим методами, а также требования ТУ 0921-276-01124323 – 2012 для стали марки Э76XФ приведены в таблице.

Макроструктуру металла выявляли методом глубокого травления в 50 %-ном водном растворе соляной кислоты на расстоянии приблизительно 40 мм от зоны выкрашивания. Исследования микроструктуры металла рельсов проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на шлифах, вырезанных вне дефектной зоны в соответствии с требованиями ТУ 0921-276-01124323 – 2012. Дефектную субструктуру металла изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) [13 – 17]. Как и в работах [1, 2], объекты исследования для просвечивающего электронного микроскопа готовили путем утонения пластинок, вырезанных из объемной заготовки на расстоянии 2 и 10 мм от поверхности рельса (поверхность катания и рабочая

### Химический состав металла рельса категории ДТ350

Материал	Содержание, % (по массе)												
	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	Mo	V	
Проба	0,73	0,75	0,58	0,012	0,007	0,42	0,07	0,13	0,002	0,003	0,006	0,04	
Требования ТУ	0,71 – 0,82	0,75 – 1,25	0,25 – 0,60	не б 0,020	олее 0,020	0,20 – 0,80	при сум доле не б ≤0,20	марной олее 0,27 ≤0,20	не более 0,004	не более 0,010	_	0,03 – 0,15	

#### Chemical composition of metal of the rail of DT350 category

выкружка), а также из пластинки, примыкающей к поверхности рельса.

### Результаты исследования и их обсуждение

Макроструктура металла исследуемой пробы по осевой ликвации, точечной неоднородности, ликвационным полоскам и трещинам изучали на макротемплете. В результате выполненных исследований каких-либо внутренних дефектов, а также нарушений сплошности не выявлено. Боковой износ рельса составил 2,5 мм, вертикальный – 2 мм. На поверхности рабочей выкружки головки выявлены многочисленные параллельные трещины контактной усталости, на поверхности нерабочей выкружки выявлены мелкие выкрашивания, проходящие полосой шириной до 5 мм по тонким извилистым трещинам. По месту многочисленных параллельных поверхностных трещин контактной усталости, а также по месту мелких выкрашиваний на макротемплете с поверхности головки наблюдаются несплошности глубиной приблизительно до 0,5 мм.

Исследования микроструктуры металла рельсов выявили зерна пластинчатого перлита и в небольшом количестве участки феррита; бейнит в микроструктуре отсутствует (рис. 1). Таким образом, микроструктура основного металла в головке исследуемого рельса соответствует требованиям стандарта.

Анализ микроструктуры металла исследуемого рельса на глубине 2, 5 и 10 мм от поверхности катания по вертикальной оси и вдоль радиуса скругления поверхности выкружки показал, что по мере удаления от поверхности дисперсность микроструктуры уменьшается.

Более детальные исследования микроструктуры металла головки рельса методами сканирующей электронной микроскопии показали, что микроструктура металла сформирована зернами высокодисперсного перлита с незначительными участками структурно-свободного феррита (рис. 2). Основная доля перлита – регулярные колонии с правильным чередованием цементитных и ферритных пластинок. В зоне выкружки и средней части головки рельса в микроструктуре наблюдается значительное количество перлитных колоний с изогнутыми (волнистыми) и разрушившимися пластинами цементита, а также участки вырожденного перлита.

Исследования структуры металла головки методами ПЭМ позволили детализировать структурно-фазовое состояние перлита в исследуемой пробе. Было установлено, что независимо от направления исследования (по



Рис. 1. Микроструктура металла в головке исследуемого рельса на глубине 2 (*a*), 5 (б) и 10 мм (*в*) от поверхности катания по вертикальной оси

Fig. 1. Microstructure of metal in the head of investigated rail at a depth of 2 (a), 5 ( $\delta$ ) and 10 mm (s) from tread surface along vertical axis



Рис. 2. Микроструктура металла в головке исследуемого рельса на глубине 2 мм. Сканирующая электронная микроскопия травленого шлифа

Fig. 2. Microstructure of metal in the head of investigated rail at a depth of 2 mm. Scanning electron microscopy of etched strip

радиусу скругления выкружки или вдоль центральной оси головки) в стали присутствует несколько структурных состояний перлита, которые по морфологическому признаку классифицированы следующим образом:

 во-первых, это структура перлита пластинчатой морфологии с чередованием параллельно расположенных пластин цементита и феррита (рис. 3, *a*);

 во-вторых, перлит разрушенный, в котором отсутствуют протяженные пластины цементита. Они раздроблены и сдвинуты относительно исходной осевой линии (рис. 3, б). Такая структура формируется в результате среза и сдвига пластин цементита движущимися дислокациями [18, 19];

 в-третьих, феррито-карбидная смесь (вырожденный перлит), в которой в зернах феррита частицы цементита различной формы и размеров расположены хаотично (рис. 3, *в*).

– в-четвертых, зерна феррита, в объеме которых наблюдается полосовая субструктура, организованная малоугловыми границами (рис. 3, *г*). Цементит в таких зернах присутствует в виде частиц округлой формы, расположенных вдоль малоугловых границ.

На поверхностях катания и рабочей выкружки наблюдаются зерна феррита с фрагментированной (субзеренной) структурой (рис. 4). В стыках и вдоль границ субзерен размерами 110 – 200 нм располагаются частицы цементита округлой формы размерами 25 – 60 нм. Можно предположить, что данный тип структуры сформировался в результате динамической рекристаллизации стали при интенсивной пластической деформации и циклическом нагружении металла рельсов в процессе длительной эксплуатации [20].

Относительное содержание выявленных морфологических разновидностей структуры металла с использованием методов стереологии приведено на рис. 5.

Видно, что преобразование структуры перлита пластинчатой морфологии относительно центральной оси в процессе эксплуатации протекает существенно медленнее по сравнению с изменением структуры относительно радиуса скругления рабочей выкружки. Субзеренная структура формируется преимущественно в поверхностном слое рельса. Относительное



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры металла головки рельса

Fig. 3. Electron microscopic image of metal structure of the rail head



Рис. 4. Фрагментированная (субзеренная) структура, формирующаяся в поверхностном слое металла головки рельса

Fig. 4. Fragmented (subgrain) structure formed in surface layer of the rail head metal

содержание субзеренной структуры в поверхностном слое рабочей выкружки в пять раз выше, чем в поверхностном слое поверхности катания. Вышеизложенное свидетельствует о значительно более высоком уровне преобразования структуры металла вдоль радиуса рабочей выкружки по сравнению с металлом вдоль центральной оси.

### Выводы

Методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проведены на различных структурно-масштабных уровнях исследования структуры и фазового состава в головке длинномерных дифференцированно закаленных рельсов после пропущенного тоннажа 1770 млн т. На макроуровне выявлено формирование износа рельса (бокового в слое толщиной 2,5 мм, вертикального – 2 мм). На поверхности рабочей выкружки головки выявлены многочисленные параллельные трещины контактной усталости, на поверхности нерабочей выкружки выявлены мелкие выкрашивания, проходящие полосой шириной до 5 мм по тонким извилистым трещинам. По месту многочисленных параллельных поверхностных трещин контактной усталости, а также по месту мелких выкрашиваний на макротемплете с поверхности головки наблюдаются несплошности глубиной до 0,5 мм.

На микроуровне выявлено существенное преобразование структурно-фазового состояния зерен пластинчатого перлита, сопровождающееся разрушением пластин цементита путем их разрезания движущимися дислокациями и растворения с уходом углерода из решетки цементита на линии дислокаций, малоугловые и большеугловые границы. На наноразмерном уровне выявлено формирование субзеренной структуры, содержащей наноразмерные частицы цементита, расположенные в стыках и вдоль границ субзерен. Размеры субзерен изменяются в пределах от 110 до



Рис. 5. Относительное содержание различных типов структуры металла головки рельса, выявленных вдоль центральной оси (относительно поверхности катания) (*a*) и вдоль радиуса скругления рабочей выкружки (*б*).

Кривые: *1* – относительное содержание типов структуры в слое, расположенном на глубине 10 мм; *2* – в слое, расположенном на глубине 2 мм; *3* – в поверхностном слое.

Типы структуры: 1 – перлит пластинчатой морфологии; 2 – перлит разрушенный; 3 – вырожденный перлит (феррито-карбидная смесь); 4 – зерна феррита, в объеме которых наблюдается полосовая субструктура; 5 – зерна феррита с фрагментированной (субзеренной) структурой

Fig. 5. Relative content of various types of structure of the rail head metal identified along the central axis (relative to the tread surface) (*a*) and along the radius of rounding of the working fillet ( $\delta$ ).

Curve 1 – relative content of structure types in the layer located at a depth of 10 mm; 2 – in the layer located at a depth of 2 mm; 3 – in the surface layer.

Types of structure: *l* – perlite of lamellar morphology; *2* – destroyed perlite; *3* – degenerate perlite (ferrite-carbide mixture); *4* – ferrite grains, in the volume of which a strip sub-structure is observed; *5* – ferrite grains with fragmented (subgrain) structure

200 нм, размеры частиц цементита – от 25 до 60 нм. Высказано предположение, что данный тип структуры формируется в результате динамической рекристаллизации стали при циклическом нагружении в процессе длительной эксплуатации рельсов. Установлено, что преобразование структуры перлита пластинчатой морфологии относительно центральной оси головки протекает медленнее по сравнению с изменением структуры относительно радиуса скругления рабочей выкружки. Относительное содержание субзеренной структуры, формирующейся в поверхностном слое рабочей выкружки, в пять раз выше, чем в поверхностном слое поверхности катания.

### Список литературы References

- Yuriev A.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation. Materials Research Forum LLC, 2021. 193 p.
- Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kormyshev V.E., Yuriev A.A., Semin A.P., Rubannikova Yu.A. Change in structural-phase states and properties of lengthy rails during extremely long-term operation // Progress in Physics of Metals. 2020. Vol. 21. No. 4. P. 527–553. https://doi.org/10.15407/ufm.21.04.527
- **3.** Ivanisenko Yu., Fecht H.J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: Effect of high strain rate deformation // Steel Tech. 2008. Vol. 3. No. 1. P. 19–23.
- Ivanisenko Yu., Maclaren I., Sauvage X., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Shear-induced α→γ transformation in nanoscale Fe–C composite // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. No. 6. P. 1659–1669. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.034
- Wu J., Petrov R.H., Kölling S., Koenraad P., Malet L., Godet S., Sietsma J. Micro and nanoscale characterization of complex multilayer-structured white etching layer in rails // Metals. 2018. Vol. 8. No. 10. P. 749–761. https://doi.org/10.3390/met8100749
- Zhang H.W., Ohsaki S., Mitao S., Ohnuma M., Hono K. Microstructural investigation of white etching layer on pearlite steel rail // Material Science and Engineering: A. 2006. Vol. 421. No. 1–2. P. 191–199. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.033
- Takahashi J., Kawakami K., Ueda M. Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a rail track surface // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. No. 10. P. 3602–3612. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.030
- Newcomb S.B., Stobbs W.M. A transmission electron microscopy study of the white-etching layer on a rail head // Material Science and Engineering. 1984. Vol. 66. No. 2. P. 195–204. https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90180-0
- Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Gierlotka S., Zielleski W., Fecht H.-J. Nanostructure formation on the surface of railway tracks // Material Science and Engineering: A. 2001. Vol. 303. No. 1–2. P. 197–208. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01947-X
- Wild E., Wang L., Hasse B., Wroblewski T., Goerigk G., Pyzalla A. Microstructure alterations at the surface of a heavily corrugated rail with strong ripple formation // Wear. 2003. Vol. 254. No. 9. P. 876–883. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00239-4
- 11. Ishida M. Rolling contact fatigue (RCF) defects of rails in Japanese railways and its mitigation strategies // Electronic Journal of Structural Engineering. 2013. Vol. 13. No. 1. P. 67–74.
- Инструкция «Дефекты рельсов. Классификация, каталог и параметры дефектных и остродефектных рельсов». Москва: Распоряжение ОАО «РЖД» № 2499 от 23.10.2014.
- 13. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer, 2014. 717 p.
- Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer International Publishing, 2016. 518 p.
- **15.** Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing, 2016. 196 p.
- Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. Москва: Наука, 1983. 320 с.
- Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Москва: Мир, 1968. 574 с.
- 18. Гаврилюк В.Г., Герцрикен Д.С., Полушкин Ю.А., Фальченко В.М. Механизм распада цементита при пластической деформации стали // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 51. № 1. С. 147–152.

- Yuriev A.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. *Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation*. Materials Research Forum LLC, 2021, 193 p.
- Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kormyshev V.E., Yuriev A.A., Semin A.P., Rubannikova Yu.A. Change in structural-phase states and properties of lengthy rails during extremely long-term operation. *Progress in Physics of Metals*. 2020, vol. 21, no. 4, pp. 527–553. https://doi.org/10.15407/ufm.21.04.527
- **3.** Ivanisenko Yu., Fecht H.J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: Effect of high strain rate deformation. *Steel Tech.* 2008, vol. 3, no. 1, pp. 19–23.
- Ivanisenko Yu., Maclaren I., Sauvage X., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Shear-induced α→γ transformation in nanoscale Fe–C composite. *Acta Materialia*. 2006, vol. 54, no. 6, pp. 1659–1669. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.034
- Wu J., Petrov R.H., Kölling S., Koenraad P., Malet L., Godet S., Sietsma J. Micro and nanoscale characterization of complex multilayer-structured white etching layer in rails. *Metals*. 2018, vol. 8, no. 10, pp. 749–761. https://doi.org/10.3390/met8100749
- Zhang H.W., Ohsaki S., Mitao S., Ohnuma M., Hono K. Microstructural investigation of white etching layer on pearlite steel rail. *Material Science and Engineering: A.* 2006, vol. 421, no. 1–2, pp. 191–199. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.033
- Takahashi J., Kawakami K., Ueda M. Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a rail track surface. *Acta Materialia*. 2010, vol. 58, no. 10, pp. 3602–3612. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.030
- Newcomb S.B., Stobbs W.M. A transmission electron microscopy study of the white-etching layer on a rail head. *Material Science and Engineering*. 1984, vol. 66, no. 2, pp. 195–204. https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90180-0
- Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Bürkle G., Gierlotka S., Zielleski W., Fecht H.-J. Nanostructure formation on the surface of railway tracks. *Material Science and Engineering: A.* 2001, vol. 303, no. 1–2, pp. 197–208. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01947-X
- Wild E., Wang L., Hasse B., Wroblewski T., Goerigk G., Pyzalla A. Microstructure alterations at the surface of a heavily corrugated rail with strong ripple formation. *Wear*. 2003, vol. 254, no. 9, pp. 876–883. *https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00239-4*
- 11. Ishida M. Rolling contact fatigue (RCF) defects of rails in Japanese railways and its mitigation strategies. *Electronic Journal of Structural Engineering*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 67–74.
- **12.** Rail defects. Classification, catalog and parameters of defective and acute-defective rails. Instruction. Moscow: Order of the Russian Railways no. 2499 of 10.23.2014. (In Russ.).
- 13. Kumar C.S.S.R. *Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials*. New York: Springer, 2014, 717 p.
- Carter C.B., Williams D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing, 2016, 518 p.
- **15.** Egerton F.R. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing, 2016, 196 p.
- Tomas G., Goringe M.J. Transmission Electron Microscopy of Materials. New York-Chichester-Brisbane-Toronto, John Wiley Sons, 1979, 320 p. (Russ. ed.: Tomas G., Goringe M. Prosvechivayushchaya elektronnaya mikroskopiya materialov. Moscow: Nauka, 1983, 320 p.).
- Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R., Pashley D.W., Whelan M.J. *The Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths, 1965, 549 p. (Russ. ed.: Hirsh P., Howie R., Nicholson R. *Elektronnaya mikroskopiya tonkikh kristallov*. Moscow: Mir, 1968, 574 p.). https://doi.org/10.1107/S0365110X66003256
- Gavrilyuk V.G., Gertsriken D.S., Polushkin Yu.A., Fal'chenko V.M. Mechanism of cementite decomposition during plastic deformation of steel. *Physics of Metals and Metallography*. 1981, vol. 51, no. 1, pp. 125–129.

- Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г. Распад цементита при пластической деформации стали // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 3. С. 74–87.
- **20.** Глезер А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2007. Т. 71. № 12. С. 1764–1772.
- Gridnev V.N., Gavrilyuk V.G. Cementite decomposition in steel under plastic deformation (A review). *Physics of Metals (English Translation of Metallofizika)*. 1982, vol. 4, no. 3, pp. 531–551.
- 20. Glezer A.M. On the nature of ultrahigh plastic (Megaplastic) strain. Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2007, vol. 71, no. 12, pp. 1722–1730. http://doi.org/10.3103/S106287380712012X

Сведения об авторах	INFORMATION ABOUT THE AUTHORS
<b>Роман Вадимович Кузнецов,</b> соискатель степени к.т.н. кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Си- бирский государственный индустриальный университет <b>E-mail:</b> mail@kuzmash.com	<b>Roman V. Kuznetsov,</b> Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial Uni- versity <b>E-mail:</b> mail@kuzmash.com
Василий Евгеньевич Кормышев, к.т.н., старший научный сотрудник Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет ОRCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: 89236230000@mail.ru	Vasilii E. Kormyshev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Depart- ment of Scientific Researches, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: 89236230000@mail.ru
Виктор Евгеньевич Громов, д.фм.н., профессор, заведующий ка- федрой естественнонаучных дисциплин им. В.М. Финкеля, Сибирс- кий государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru	Viktor E. Gromov, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Head of the Chair of Sci- ence named after V.M. Finkel, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru
<i>Юрий Федорович Иванов,</i> д.фм.н., главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники СО РАН <i>ORCID:</i> 0000-0001-8022-7958 <i>E-mail:</i> yufi55@mail.ru	Yurii F. Ivanov, Dr. Sci. (PhysMath.), Chief Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0001-8022-7958 E-mail: yufi55@mail.ru
<i>Юлия Андреевна Шлярова,</i> аспирант кафедры естественнона- учных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский госу- дарственный индустриальный университет <i>ORCID</i> : 0000-0001-5677-1427 <i>E-mail</i> : rubannikova96@mail.ru	Yuliya A. Shlyarova, Postgraduate of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0001-5677-1427 E-mail: rubannikova96@mail.ru
Вклад авторов	CONTRIBUTION OF THE AUTHORS
<ul> <li>Р. В. Кузнецов – проведение оптической микроскопии образцов рельсовой стали.</li> <li>В. Е. Кормышев – анализ результатов, написание текста рукописи.</li> <li>В. Е. Громов – концепция работы, анализ ПЭМ изображений, написание текста рукописи.</li> <li>Ю. Ф. Иванов – проведение электронно-микроскопических исследований, анализ результатов.</li> <li>Ю. А. Шлярова – обзор литературы по структурно-фазовым состояниям в рельсовой стали, оформление статьи.</li> </ul>	<ul> <li><i>R. V. Kuznetsov</i> – optical microscopy of rail steel samples.</li> <li><i>V. E. Kormyshev</i> – analysis of the results, writing the article.</li> <li><i>V. E. Gromov</i> – concept of work, analysis of TEM images, writing the article.</li> <li><i>Yu. F. Ivanov</i> – conducting electron microscopic studies, analysis of the results.</li> <li><i>Yu. A. Shlyarova</i> – review of the literature on structural-phase states in rail steel, design of the article.</li> </ul>

Инновации в металлургическом промышленном и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах / INNOVATION IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS



*Оригинальная статья* УДК 669.02.09:62-82 DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-216-223



# Разработка и исследование многоступенчатого гидравлического редукторно-мультипликаторного привода металлургических прессов

## С. С. Пилипенко<sup>1</sup>, А. П. Потапенков<sup>1</sup>, А. И. Вакуленко<sup>1</sup>, Я. Ю. Янко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Норильский государственный индустриальный институт (Россия, 663310, Красноярский край, Норильск, ул. 50 лет Октября, 7)

<sup>2</sup> ООО «НОРИЛЬСКНИКЕЛЬРЕМОНТ» (Россия, 663319, Красноярский край, Норильск, ул. Орджоникидзе, 6-а)

Аннотация. В работе представлена разработка одного из решений снижения установочной мощности и повышения коэффициента полезного действия гидравлического насосного привода прессового оборудования большой мощности, используемого на металлургических заводах. Разработан и исследован многоступенчатый редукторно-мультипликаторный насосный гидропривод на базе блочного редукторамультипликатора. Плунжеры всех цилиндров образуют подвижный блок, цилиндры – неподвижный. Режим функционирования (редукция, мультипликация) обеспечивается сочетанием выходных цилиндров, подающих жидкость в силовой цилиндр, путем переключения части из них на слив. Представлен анализ четырехступенчатого привода с трехступенчатым редуктором-мультипликатором в сравнении с простым насосным приводом. Четырехступенчатый привод с двумя выходными цилиндрами обеспечивает редукторную и две мультипликаторные ступени, с которыми сочетается ступень подачи жидкости в силовой цилиндр напрямую от насосов (насосная ступень). Силовые и кинематические параметры привода определяются силовым нагружением при рабочем ходе и скоростным режимом в течении рабочего цикла: прямой (холостой и рабочий) и обратный ход. Многоступенчатый привод целесообразно использовать при плавно возрастающей нагрузке на всей величине рабочего хода (операции осадки, вытяжки). Выполнен анализ базового и дополнительного сочетания ступеней для линейно возрастающей силовой нагрузки, которую определяют давление в начале Po и максимальное давление в конце рабочего хода Р<sub>тау</sub>. При базовом варианте последовательно сочетаются редукторная ступень (холостой ход), насосная и две мультипликаторные (рабочий ход). При дополнительном сочетании редукторная ступень перекрывает холостой ход и начальную часть рабочего хода. Анализ выполнен при условиях равенства давления и мощности насосов по ступеням и равенства времени прямого хода сравниваемых приводов. Проведена оценка соотношения мощностей насосов. Получены зависимости основных параметров разработанного привода, коэффициенты редукции и мультипликации. При принятых исходных данных возможно снижение давления и мощности насосов разработанного привода (по сравнению с простым) на 28 – 37 % при дополнительном сочетании ступеней (увеличивается с увеличением холостого хода). Для базового сочетания - на 5 - 9 % ниже (снижение больше при меньших величинах холостого хода). Использование дополнительного сочетания ограничивается соотношением  $P_0/P_{\rm max} \le 0/4$ .

Ключевые слова: гидропривод, редуктор-мультипликатор, давление, мощность, редукция, мультипликация

Для цитирования: Пилипенко С.С., Потапенков А.П., Вакуленко А.И., Янко Я.Ю. Разработка и исследование многоступенчатого гидравлического редукторно-мультипликаторного привода металлургических прессов // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 216–223. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-216-223

### Original article

## **DEVELOPMENT AND RESEARCH**

# OF A MULTISTAGE HYDRAULIC GEAR-MULTIPLIER DRIVE FOR METALLURGICAL PRESSES

S. S. Pilipenko<sup>1</sup>, A. P. Potapenkov<sup>1</sup>, A. I. Vakulenko<sup>1</sup>, Ya. Yu. Yanko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Norilsk State Industrial Institute (7 50 Let Oktyabrya Str., Norilsk, Krasnoyarsk Territory 663310, Russian Federation)
 <sup>2</sup>LLC "NORILSKNIKEL'REMONT" (6-a Ordzhonikidze Str., Norilsk, Krasnoyarsk Territory 663319, Russian Federation)

*Abstract.* The paper presents one of the solutions to reduce the installed power and increase efficiency of hydraulic pump drive of high power pressing equipment used in metallurgical plants. The authors have developed a multistage hydraulic drive based on a block gear-multiplier. Plungers of all cylinders form a movable block, the cylinders – a stationary one. The mode of operation (reduction, multiplication) is provided by a combination of output cylinders supplying fluid to the power cylinder by switching some of them to drain. Analysis of a four-stage drive with a three-stage multiplier gearbox is presented in comparison with a simple pump drive. A four-stage drive with two output cylinders provides a reduction gear and two multiplier

stages, with which a stage of fluid supply to the power cylinder directly from the pumps (pump stage) is combined. Power and kinematic parameters of the drive were determined by the power loading during the working stroke and speed mode during the working cycle (forward (idle and working stroke) and reverse stroke). It is advisable to use a multi-stage drive with a smoothly increasing load over the entire length of the working stroke (upsetting, drawing operations). Analysis of the basic and additional combination of stages for linearly increasing power load, which was determined by the pressure at the beginning of  $P_0$ , and the maximum pressure at the end of the working stroke  $P_{max}$  was carried out. In the basic version, a gear stage (idle stroke), pump stage and two multiplier stages (working stroke) are sequentially combined. With an additional combination, the reduction stage covers idle stroke and initial part of the working stroke time of the compared drives. The ratio of pump capacities was estimated. Dependences of the main parameters of the developed drive, reduction and multiplication factors were obtained. With the accepted initial data, it is possible to reduce the pressure and power of the developed drive pumps (in comparison with the simple one) by 28 - 37 % with an additional combination of stages (increases with an increase of an idle stroke). It is lower for the basic combination by 5 - 9 % (reduction is greater at lower idle stroke values). The use of an additional combination is limited by the ratio  $P_0/P_{max} \leq 0/4$ .

Keywords: hydraulic drive, gear-multiplier, pressure, power, reduction, multiplication

For citation: Pilipenko S.S., Potapenkov A.P., Vakulenko A.I., Yanko Ya.Yu. Development and research of a multistage hydraulic gear-multiplier drive for metallurgical presses. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 216–223. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-216-223

В настоящее время на металлургических заводах, например, при прессовании профилей и труб используются прессы большой мощности с гидравлическим насосным приводом [1 – 6]. Существенным недостатком такого привода является значительная установочная мощность насосов [7 – 10]. Основное направление совершенствования приводов – снижение данного показателя. Достигается это, в частности, приближением режима нагружения насоса к характеристике так называемого «идеального» насоса, для которого  $P_{\rm H}Q_{\rm H}$  = const, где  $P_{\rm H}$  – давление насосов;  $Q_{\rm H}$  – подача насоса [7, 11 – 15]. При ступенчатом приближении эффективность решения этой задачи будет возрастать с увеличением числа ступеней.

Известен вариант использования для ступенчатого регулирования давления насосов при их постоянной подаче режимов мультипликации и редуцирования, что делает простой привод редукторно-мультипликаторным [9, 16, 17]. Режим мультипликации на участках высокой нагрузки снижает давление насосов и скорость, а режим редуцирования на участках низкой нагрузки увеличивает эти показатели [16, 17]. В настоящее время разработаны и исследованы двухи трехступенчатый редукторно-мультипликаторные приводы [18, 19].

Для повышения эффективности работы редукторномультипликаторных приводов разработана конструкция многоступенчатого блочного редуктора-мультипликатора и на его основе – схемы многоступенчатых редукторно-мультипликаторных приводов [19, 20].

На рис. 1 приведена схема четырехступенчатого гидропривода на базе трехступенчатого блочного редуктора-мультипликатора. Привод включает силовой цилиндр *1*; насосную станцию *2*; реверсивный золотник *3*; редукторно-мультипликаторный блок *4*, состоящий из редуктора-мультипликатора *5* и двух переключающих золотников *9* и *10*; золотник *6* переключения ступеней давления; два отсечных золотника *7*, *8*.

Все ступени давления осуществляются при переключении золотника *3* в позицию *A* (прямой ход). На первой ступени давления (редукторная) жидкость от насоса через золотник 6 (в позиции A) поступает во входной цилиндр D редуктора-мультипликатора 5и вытесняется из его выходных цилиндров  $d_1$  и  $d_2$  через



Рис. 1. Схема четырехступенчатого гидравлического привода

Fig. 1. Scheme of four-stage hydraulic drive

золотники 7, 9 и 10 (в позиции А) в поршневую полость силового цилиндра 1. Коэффициент редукции  $K_p$  при этом определяется как

$$K_{\rm p} = \frac{D^2}{d_1^2 + d_2^2} < 1.$$
 (1)

Скорость движения поршня силового цилиндра  $V_{\rm p}$ и давление насоса $P_{\rm HP}$ при этом составляют

$$V_{\rm p} = \frac{Q_{\rm H}}{S_{\rm n}K_{\rm p}} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm p}}, \ P_{\rm HP} = \frac{P_{\rm x}}{K_{\rm p}}$$

где  $V_{\rm H} = \frac{Q_{\rm H}}{S_{\rm H}}$  – насосная скорость;  $P_{\rm x}$  – давление в сило-

вом цилиндре при холостом ходе.

На второй ступени (насосная) жидкость от насоса через золотник 6 (в позиции B) по трубопроводу 11поступает в цилиндр 1. При этом скорость поршня  $V_{\rm H}$ и давление насоса  $P_{\rm H}$ .

Последующие две (третья и четвертая) мультипликаторные ступени осуществляются с использованием золотника 6 (в позиции A). Жидкость от насоса поступает во входной цилиндр D и вытесняется сначала из цилиндра  $d_2$  ( $d_2 > d_1$ ), а затем из цилиндра  $d_1$  в силовой цилиндр. Соответственно сначала цилиндр  $d_1$ , а затем цилиндр  $d_2$  отключаются путем переключения золотников 9 и 10 в позицию B и последовательно обеспечивается мультипликаторный режим с коэффициентами мультипликации ( $K_{\rm M1}$  и  $K_{\rm M2}$ ):

$$K_{\rm M1} = \frac{d_2^2}{D^2} \ \text{if } K_{\rm M2} = \frac{d_1^2}{D^2}.$$
 (2)

Соответственно изменяются скорости  $V_{\rm _{M1}}, V_{\rm _{M2}}$ и давление насоса $P_{\rm _{HM1}}, P_{\rm _{HM2}}:$ 

$$V_{\rm M1} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm M1}}, \ V_{\rm M2} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm M2}}, \ P_{\rm HM1} = \frac{P_{\rm M1}}{K_{\rm M1}}, \ P_{\rm HM2} = \frac{P_{\rm M2}}{K_{\rm M2}}$$

где  $P_{\rm HM1}$ ,  $P_{\rm HM2}$  – максимальное давление в силовом цилиндре при осуществлении соответствующей мультипликаторной ступени.

Блочная компоновка цилиндров редуктора-мультипликатора определяет взаимозависимость коэффициентов *K*<sub>p</sub> и *K*<sub>M</sub>. С учетом (1) и (2)

$$K_{\rm p} = \frac{K_{\rm M1} K_{\rm M2}}{K_{\rm M1} + K_{\rm M2}}.$$
 (3)

Обратный ход осуществляется при переключении реверсивного золотника в позицию B. Жидкость от насоса поступает в штоковую полость силового цилиндра по трубопроводу 12 и перетекает из поршневой полости в выходные цилиндры  $d_1$  и  $d_2$  редуктора-мультипликатора. Жидкость из входного цилиндра D сливается через золотник 6 (в позиции A).

Объем жидкости в поршневой полости силового цилиндра в конце прямого хода (в начале обратного хода) может превышать объем выходных цилиндров редуктора-мультипликатора или может быть меньше этого объема. При первом соотношении объемов первым в исходное положение выходит блок плунжеров редуктора-мультипликатора, при втором соотношении – поршень силового цилиндра. С учетом этого обратный ход заканчивается по одному из двух вариантов:

 при первом варианте золотник 6 переключается в позицию В и остаток жидкости из силового цилиндра сливается по трубопроводу 11 через золотники 6 и 3;

– при втором варианте отсечные золотники 7 и 8 переключаются в позицию B, золотник 6 – в позицию A, жидкость от насоса через золотник 8 заполняет полости выходных цилиндров редуктора-мультипликатора, золотник 7 отсекает поршневую полость силового цилиндра от напорной магистрали.

Силовые и кинематические параметры привода определяются графиком силового нагружения при рабочем ходе и скоростным режимом в течение рабочего цикла, который состоит из прямого (холостой и рабочий ход) и обратного хода. Многоступенчатый привод целесообразно использовать при плавно возрастающей нагрузке на всей величине рабочего хода. Примерами такой нагрузки могут быть операции осадки, вытяжки [7]. Силовую нагрузку в этом случае можно представить линейной зависимостью (рис. 2) давления в поршневой полости силового цилиндра от перемещения поршня P = f(s). Кривая проходит через точки начального давления  $P_0$  и максимального давления  $P_{max}$  рабочего хода.

Исследуем базовый вариант использования ступеней давления рассматриваемого привода: редукторная ступень – при холостом ходе; насосная и мультипликаторная ступени – последовательно при рабочем ходе (рис. 2).

Исходными условиями анализа работы привода принимаем равенство мощностей на всех ступенях давления и равенство времени прямого хода при использовании данного привода  $(t_2)$  и простого насосного привода  $(t_1)$ . При этом оцениваем соотношение мощностей (n) простого  $(N_1)$  и рассматриваемого  $(N_2)$  приводов. Эти условия имеют следующий вид:

$$N_2 = N_p = N_{\rm H} = N_{\rm M1} = N_{\rm M2}; \ t_1 = t_2; \ n = \frac{N_2}{N_1}.$$
 (4)

Для универсальности результатов анализа введем параметры относительного перемещения  $\left(a = \frac{S_x}{S_n} - c$ тупень холостого хода;  $e = \frac{S_H}{S_n} - h$ асосная ступень;  $d_1 = \frac{S_{M1}}{S_n}, d_2 = \frac{S_{M2}}{S_n} - мультипликаторные ступени и от-$ 



носительной нагрузки  $\left(b = \frac{P_x}{P_{\text{max}}} - \text{давление холостого}\right)$ хода;  $b_0 = \frac{P_0}{P_{\text{max}}}$  - начальное давление рабочего хода;  $b_{\text{H}} = \frac{P_{\text{H}}}{P_{\text{max}}}$  - максимальное давление насосной ступени;  $b_1 = \frac{P_{\text{M}1}}{P_{\text{max}}}$  и  $b_2 = \frac{P_{\text{M}2}}{P_{\text{max}}}$  - максимальное давление первой

и второй мультипликаторной ступени соответственно.

Для простого насосного привода давление насосов  $(P_{\rm H})$ , мощность насосов  $(N_{\rm I})$ , скорость прямого хода  $(V_{\rm H})$  и время прямого хода  $(t_{\rm I})$  определяются зависимостями [1, 2]

$$P_{\rm H} = \frac{R_{\rm p}}{F_{\rm n}}; N_{\rm l} = P_{\rm max}Q_{\rm H}; V_{\rm H} = \frac{Q_{\rm H}}{F_{\rm n}}; t_{\rm l} = \frac{s_{\rm n}}{V_{\rm H}}, \qquad (5)$$

где  $R_p$  – рабочее усилие;  $F_n$  – площадь поршня;  $P_{max}$  – максимальное давление;  $Q_n$  – подача насосов;  $s_n$  – величина прямого хода.

При использовании рассматриваемого привода прямой ход происходит с четырьмя ступенями скорости и давления: редукторная ступень  $(V_p; P_{hp})$ ; насосная ступень  $(V_h; P_h)$ ; мультипликаторные ступени  $(V_{M1}; P_{HM1}; V_{M2}; P_{HM2})$ :

$$V_{\rm p} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm p}}; V_{\rm M1} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm M1}}; V_{\rm M2} = \frac{V_{\rm H}}{K_{\rm M2}}; P_{\rm Hp} = \frac{P_{\rm x}}{K_{\rm p}};$$

$$P_{\rm H} = P_{\rm p}; P_{\rm HM1} = \frac{P_{\rm M1}}{K_{\rm M1}}; P_{\rm HM2} = \frac{P_{\rm M2}}{K_{\rm M2}}.$$
(6)

С учетом исходных условий (4) и приведенных выше соотношений (6) можно записать:

$$N_2 = \frac{P_{\rm x}}{K_{\rm p}}Q_{\rm H} = P_{\rm H}Q_{\rm H} = \frac{P_{\rm M1}}{K_{\rm M1}}Q_{\rm H} = \frac{P_{\rm M2}}{K_{\rm M2}}Q_{\rm H}$$

или в относительных величинах

\_

$$\frac{b}{K_{\rm p}} = b_{\rm H} = \frac{b_{\rm l}}{K_{\rm M1}} Q_{\rm H} =$$

$$\frac{1}{K_{\rm M2}} \left( K_{\rm p} = b K_{\rm M2}; \ K_{\rm M1} = b_{\rm l} K_{\rm M2}; \ b_{\rm H} = \frac{1}{K_{\rm M2}} \right).$$
(7)

В соответствии с графиком скорости (рис. 2)

$$t_2 = \frac{s_x}{V_p} + \frac{s_H}{V_H} + \frac{s_{M1}}{V_{M1}} + \frac{s_{M2}}{V_{M2}}$$

С учетом зависимостей (6) в относительных величинах можно записать:

$$t_2 = \frac{S_{\rm II}}{V_{\rm H}} \Big( aK_{\rm p} + c + d_1 K_{\rm M1} + d_2 K_{\rm M2} \Big).$$
Таким образом, с учетом зависимости (5) из условия равенства  $t_1 = t_2$  запишем:

$$aK_{\rm p} + d_1K_{\rm M1} + d_2K_{\rm M2} = 1 - c.$$
(8)

Используя соотношения (7) преобразуем данное уравнение при следующем допущении: принимаем равенство мультипликаторных ступеней, т.е.  $d_1 = d_2 = d$ . Тогда при условии

$$d_1 + d_2 = (1 - a - c); \ d = \frac{1 - a - c}{2}$$
(9)

и при условии

$$b_1 = \frac{b_{\rm H} + 1}{2} = \frac{1 + K_{\rm M2}}{2K_{\rm M2}} \ \text{i} \ K_{\rm M1} = \frac{1 + K_{\rm M2}}{2} \tag{10}$$

в итоге получаем

$$d_1 K_{\rm M1} + d_1 K_{\rm M2} = \frac{(1-a-c) + 3(1-a-c)K_{\rm M2}}{4}.$$
 (11)

Принимая во внимание (3) и (10)

$$K_{\rm p} = \frac{1 + K_{\rm M2}}{1 + 3K_{\rm M2}} K_{\rm M2}.$$
 (12)

С учетом полученных соотношений (11) и (12) уравнение (8) примет вид:

$$\left[4a\frac{1+K_{_{\rm M2}}}{1+3K_{_{\rm M2}}}+3(1-a)-3c\right]K_{_{\rm M2}}=(3+a)-3c.$$

Для дальнейшего анализа упрощаем это уравнение

$$[4ab_{p} + 3(1-a) - 3c]K_{M2} = (3+a) - 3c, \qquad (13)$$

где  $b_{\rm p} = \frac{1 + K_{\rm M2}}{1 + 3K_{\rm M2}}.$ 

Решение уравнения имеет вид:

$$K_{\rm M2} = \frac{(3+a) - 3c}{4ab_{\rm p} + 3(1-a) - 3c},$$
(14)

при этом  $K_{M1} = b_1 K_{M2}, K_p = b_p K_{M2}.$ 

Величину *a*, входящую в расчетные зависимости, определяет рабочий процесс. Величину  $b_p$  назначаем ориентировочно (повторно уточняем). Первоначальное значение  $b_p \approx 0,455$  (исходя из среднего возможного значения величины  $K_{\rm M2} \leq 1,5$ ). Возможные пределы  $0,45 \leq b_p \leq 0,47$  при  $0,3 \geq a \geq 0,1$ .

Величину  $c_1$  при известных значениях a и  $b_0$  определяем из равенства номинального давления насоса, соответствующего двум условиям:

– точка давления находится на линии графика P = f(s) (рис. 2, кривая проходит через точки  $P_0(b_0)$  и  $P_{max}(1)$ );

– давление  $P_{\rm H}$  определяет мультипликаторная ступень с коэффициентом  $K_{\rm M2}$ , зависимость (6), т.е.  $\frac{1}{K_{\rm M2}} = b_0 + \frac{1-b_0}{1-a}c.$ 

Преобразуя с учетом (14), получаем уравнение вида  $c^2 - 2Ac + B = 0$ , решение которого  $c = A - \sqrt{A^2 - B}$ , где

$$A = \frac{3-a}{3}; B = \frac{1-a}{3(1-b_0)} \Big[ 4ab_p + 3(1-a) - (3+a)b_0 \Big]$$

обобщенные параметры.

В табл. 1 приведены результаты расчетов основных параметров рассматриваемого четырехступенчатого привода с базовым сочетанием ступеней. Расчеты показывают, что в приведенном сочетании исходных данных возможно снижение давления и установочной мощности насосов на 19 - 32% по сравнению с простым насосным приводом. Степень снижения увеличивается с ростом величины холостого хода (увеличивается *a*) и незначительно – с уменьшением начального давления рабочего хода (величина  $b_0$ ).

Таблица 1

#### Результаты расчетов основных параметров четырехступенчатого привода с базовым сочетанием ступеней

#### Table 1. Calculation results of the main parameters of a four-stage drive with basic stages combination

Исходные данные			Расчетные параметры								
$b_0$	b	а	С	К <sub>м2</sub>	К <sub>м1</sub>	K <sub>p</sub>	b <sub>p</sub>	<i>b</i> <sub>1</sub>	п	Р	V <sub>p</sub>
0,3	0,47	0,1	0,657	1,231	1,115	0,584	0,475	0,906	0,812	0,81P <sub>max</sub>	1,71V <sub>н</sub>
	0,46	0,2	0,506	1,346	1,173	0,626	0,465	0,871	0,743	$0,74P_{\text{max}}$	1,60V <sub>н</sub>
	0,45	0,3	0,389	1,448	1,204	0,663	0,458	0,845	0,691	0,69P <sub>max</sub>	1,51V <sub>н</sub>
0,2	0,47	0,1	0,69	1,259	1,129	0,595	0,473	0,897	0,794	0,79P <sub>max</sub>	1,68V <sub>н</sub>
	0,46	0,2	0,535	1,371	1,185	0,636	0,464	0,864	0,729	0,73P <sub>max</sub>	1,57V <sub>н</sub>
	0,45	0,3	0,418	1,476	1,238	0,673	0,456	0,539	0,677	0,68P <sub>max</sub>	1,46V <sub>н</sub>

Расчетная величина  $b_p$ , определяющая относительную величину давления редукторной ступени, значительно превышает реальное относительное давления холостого хода ( $b \approx 0, 1 \div 0, 2$  [9]), а также относительное начальное давление рабочего хода ( $b_0$ ). С учетом этого, зону редукторной ступени, используемую при холостом ходе (рис. 2), можно расширить на начальную часть рабочего хода (дополнительное сочетание ступеней давления) (рис. 3).

При принятой линейной зависимости нагрузки рабочего хода относительная величина расширенной зоны редукторной ступени  $a_p$  (рис. 3) при известной величине  $b_p$  определяется следующим образом:

$$a_{\rm p} = \frac{b_{\rm p} - b_{\rm 0}}{1 - b_{\rm 0}} \left(1 - a\right) + a.$$

При известной величине  $a_p$  зависимость для расчета относительной величины мультипликаторных ступеней имеет вид  $(d_1 + d_2) = 2d = (1 - a_p - c)$ , т. е. обладает одинаковой структурой с базовым вариантом с заменой величины а на величину  $a_p$  (8). С учетом замен, уравнение (12) и его решение (13) справедливы и для данного сочетания ступеней давления. В итоге

$$K_{\rm M2} = \frac{(3+a_{\rm p}) - 3c}{\left[4a_{\rm p}b_{\rm p} + 3(1-a_{\rm p})\right] - 3c}$$

Сохраняется и соотношение  $K_{_{\rm M2}}$  с коэффициентами  $K_{_{\rm D}}$  и  $K_{_{\rm M1}}$ .

Величину c, входящую в расчетные зависимости, при известном  $a_p$  также определяем из равенства номинального давления насосов, соответствующего двум условиям:

– точка давления находится на линии графика P = f(s) (рис. 3);

— давление  $P_{\rm p}$ определяет мультипликаторная ступень с коэффициентом  $K_{_{\rm M2}}$  (6):

$$\frac{1}{K_{M2}} = b_0 + \frac{1 - b_0}{1 - a} (a_p - a + c).$$

При преобразовании данного равенства получаем уравнение вида  $c^2 - 2Ac + B = 0$  с решением  $c = A - \sqrt{A^2 - B}$ , где

$$A = 1 - \frac{a_p}{3};$$

$$B = \frac{\left[4a_pb_p - 3(1 - a_p)\right](1 - a)}{3(1 - b_0)} - \frac{\left[b_0(1 - a) + (1 - b_0)(a_p - a)\right](3 + a_p)}{3(1 - b_0)}$$

обобщенные параметры.



Таблица 2

#### Результаты расчетов основных параметров четырехступенчатого привода с дополнительным сочетанием ступеней давления

Table 2. Calculation results of the main	parameters of a four-stage drive with additional	pressure stages combination

Исходные данные			Расчетные параметры									
$b_0$	b	а	a <sub>p</sub>	С	К <sub>м2</sub>	К <sub>м1</sub>	K <sub>p</sub>	b <sub>p</sub>	$b_1$	п	$P_{_{\rm H}}$	V <sub>p</sub>
0,3	0,470	0,1	0,319	0,313	1,396	1,198	0,644	0,462	0,858	0,716	$0,72P_{\text{max}}$	1,55V <sub>н</sub>
	0,460	0,2	0,383	0,255	1,460	1,230	0,668	0,457	0,842	0,685	0,68P <sub>max</sub>	1,50V <sub>н</sub>
	0,450	0,3	0,45	0,202	1,530	1,265	0,692	0,452	0,827	0,654	0,65P <sub>max</sub>	1,45V <sub>н</sub>
0,2	0,460	0,1	0,414	0,241	1,469	1,235	0,67	0,457	0,84	0,68	0,68P <sub>max</sub>	1,49V <sub>н</sub>
	0,455	0,2	0,455	0,198	1,531	1,265	0,693	0,453	0,827	0,653	$0,65P_{\text{max}}$	1,44 <i>V</i> <sub>н</sub>
	0,450	0,3	0,519	0,154	1,595	1,295	0,715	0,449	0,813	0,627	0,63P <sub>max</sub>	1,40V <sub>н</sub>

В табл. 2 приведены результаты расчетов основных параметров четырехступенчатого привода с дополнительным сочетанием ступеней давления.

Расчеты показывают, что в приведенном сочетании исходных данных возможно снижение давления и установочной мощности насосов на 28 – 37 % по сравнению с простым насосным приводом. Степень снижения растет с увеличением холостого хода и с уменьшением начального давления рабочего хода.

В сравнимых сочетаниях исходных данных эффективность дополнительного сочетания ступеней давления на 5 – 9 % выше базового и увеличивается с уменьшением величины холостого хода.

#### Выводы

Перевод простого насосного привода в разряд редукторно-мультипликаторного обеспечивает снижение рабочего давления и установочной мощности насосов. Использование блочных многоступенчатых редукторов-мультипликаторов позволяет разрабатывать многоступенчатые (четыре и более ступеней) редукторно-мультипликаторные приводы. Анализ четырехступенчатого привода показал возможность снижения давления и мощности насосов на 30 % и более по сравнению с простым насосным приводом.

#### Список литературы / References

- Гидравлика, гидромашины и гидроприводы / Т.М. Башта, С.С. Руднев, Б.Б. Некрасов и др. Москва: Машиностроение, 1982. 423 с.
- 2. Навроцкий К.Л. Теория и проектирование гидро- и пневмоприводов. Москва: Машиностроение, 1991. 384 с.
- Гидравлика, гидромашины и гидропривод / Т.В. Артемьева, Т.М. Лысенко, А.П. Румянцева, С.П. Стесин; под ред. С.П. Стесина. М.: Академия, 2005. 336 с.
- Akers A., Gassman M., Smith R. Hydraulic Power System Analysis. New York: Taylor and Francis, 2006. 400 p. http://doi.org/10.1201/9781420014587
- Bhandari V.B. Design of Machine Elements. 3<sup>rd</sup> Edition. Tata Mc-Graw-Hill Education India Pvt. Ltd., 2012. P. 768–796.
- 6. Wu Y., Li S., Liu S., Dou H.-S., Qian Z. Vibration of Hydraulic Machinery. Springer, 2015. 500 p.
- 7. Бочаров Ю.А., Прокофьев В.Н. Гидропривод кузнечно-прессовых машин. Москва: Высшая школа, 1969. 247 с.
- 8. Singal R.K., Singal M., Singal R. Hydraulic Machines: Fluid Machinery. International Publishing House, 2009. 328 p.
- **9.** Добринский Н.С. Гидравлический привод прессов. Москва: Машиностроение, 1975. 222 с.
- Singh Sadhu. Fluid Machinery: Hydraulic Machines. Khanna Book Publishing Co., 2014. 478 p.
- 11. Modi P.N., Seth S.M. Hydraulics and Fluid Mechanics Including Hydraulic Machines. Rajsons Publications Pvt. Ltd., 2015. 1406 p.
- Rajput R.K. Fluid Mechanics and Hydraulic Machines. New Delhi, 2008. 1558 p.

- 1. Bashta T.M., Rudnev S.S., Nekrasov B.B., etc. *Hydraulics, Hydraulic Machines and Drives*. Moscow: Mashinostroenie, 1982, 423 p. (In Russ.).
- 2. Navrotskii K.L. *Theory and Design of Hydraulic and Pneumatic Drives*. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 384 p. (In Russ.).
- **3.** Artem'eva T.V., Lysenko T.M., Rumyantseva A.P., Stesin S.P. *Hydraulics, Hydraulic Machines and Drives*. Stesin S.P. ed. Moscow: Akademiya, 2005, 336 p. (In Russ.).
- Akers A., Gassman M., Smith R. Hydraulic Power System Analysis. New York: Taylor and Francis, 2006, 400 p. http://doi.org/10.1201/9781420014587
- Bhandari V.B. Design of Machine Elements. 3<sup>rd</sup> Edition. Tata Mc-Graw-Hill Education India Pvt. Ltd., 2012, pp. 768–796.
- 6. Wu Y., Li S., Liu S., Dou H.-S., Qian Z. Vibration of Hydraulic Machinery. Springer, 2015, 500 p.
- Bocharov Yu.A., Prokof'ev V.N. *Hydraulic Drive of Press-Forging* Machines. Moscow: Vysshaya shkola, 1969, 247 p. (In Russ.).
- Singal R.K., Singal M., Singal R. Hydraulic Machines: Fluid Machinery. International Publishing House, 2009, 328 p.
- 9. Dobrinskii N.S. *Hydraulic Press Drive*. Moscow: Mashinostroenie, 1975, 222 p. (In Russ.).
- **10.** Singh S. *Fluid Machinery: Hydraulic Machines*. Khanna Book Publishing Co., 2014, 478 p.
- Modi P.N., Seth S.M. Hydraulics and Fluid Mechanics Including Hydraulic Machines. Rajsons Publications Pvt. Ltd., 2015, 1406 p.
- 12. Rajput R.K. *Fluid Mechanics and Hydraulic Machines*. New Delhi, 2008, 1558 p.

- 13. Jathar Avinash, Kushwaha Avinash, Singh Utkarsh, Kumar Subhash. Fabrication and review of hydraulic heavy sheet metal cutting machine // Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR). 2016. Vol. 3. No. 4. P. 37-41.
- 14. Krantikumar K., Saikiran K.V.S.S., Sathish Jakkoju. Pneumatic sheet metal cutting machine // Int. Journal and Magazine of Engineering, Technology, Management and Research. 2016. Vol. 3. No. 3. P. 501-509.
- 15. Sermaraj M. Design and fabrication of pedal operator reciprocating water pump // Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2013. Vol 2 No 1 P 64-83
- 16. Нехай С.М. Проектирование гидроприводов прессов. Москва: Машгиз, 1963. 156 с.
- 17. Потапенков А.П., Пилипенко С.С., Серебренников Ю.Г., Степнов С.М., Сосновская Л.В. Разработка и исследование гидравлического редукторно-мультипликаторного привода металлургических машин // Известия вузов. Черная металлургия. 2009. T. 52. № 8. C. 54–59.
- 18. Пилипенко С.С., Байгузин М.Р., Потапенков А.П., Разработка и исследование гидравлического редукторно-мультипликаторного привода с блочными дозаторами // Известия вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 10. С. 720-726. http://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-10-720-726
- 19. Патент 2731468 РФ. Гидравлический пресс / С.С. Пилипенко, А.П. Потапенков, Я.Ю. Янко. Заявлено 21.11.2019; опубликовано 03.09. 2020. Бюллетень № 25.
- 20. Патент 2733234. РФ Гидравлический пресс / А.П. Потапенков, С.С. Пилипенко, Я.Ю. Янко. Заявлено 24.06.2019; опубликовано 30.09.2020. Бюллетень № 28.

- 13. Jathar Avinash, Kushwaha Avinash, Singh Utkarsh, Kumar Subhash. Fabrication and review of hydraulic heavy sheet metal cutting machine. Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR). 2016, vol. 3, no. 4, pp. 37-41.
- 14. Krantikumar K., Saikiran K.V.S.S., Sathish Jakkoju. Pneumatic sheet metal cutting machine. Int. Journal and Magazine of Engineering, Technology, Management and Research. 2016, vol. 3, no. 3, pp. 501-509.
- 15. Sermaraj M. Design and fabrication of pedal operator reciprocating water pump. Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2013, vol. 2, no. 1, pp. 64-83.
- 16. Nekhai S.M. Design of Presses Hydraulic Drives. Moscow: Mashgiz, 1963, 156 p. (In Russ.).
- 17. Potapenkov A.P., Pilipenko S.S., Serebrennikov Yu.G., Stepnov S.M., Sosnovskaya L.V. Development and research of hydraulic gear-multiplier drive of metallurgical machines. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2009, vol. 52, no. 8, pp. 54-59. (In Russ.).
- 18. Pilipenko S.S., Baiguzin M.R., Potapenkov A.P. Development and research of a hydraulic geared-multiplicatory drive with a sectional metering control. Izvestiva. Ferrous Metallurgy. 2016, vol. 59, no. 10, pp. 720-726. (In Russ.). http://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-10-720-726
- Pilipenko S.S., Potapenkov A.P., Yanko Ya.Yu. Hydraulic Press. 19. Patent RF no. 2731468. Byulleten' izobretenii. 2020, no. 25. (In Russ.).
- 20. Potapenkov A.P., Pilipenko S.S., Yanko Ya.Yu. Hydraulic Press. Patent RF no. 2733234. Byulleten' izobretenii. 2020, no. 28. (In Russ.).

#### Сведения об авторах **INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

Сергей Степанович Пилипенко, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование», Норильский государственный индустриальный институт *E-mail:* pilipenko@norvuz.ru

Александр Петрович Потапенков, д.т.н., профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», Норильский государственный индустриальный институт

Андрей Игоревич Вакуленко, студент кафедры «Металлургические машины и оборудование», Норильский государственный индустриальный институт E-mail: sydness@yandex.ru

Яна Юрьевна Янко, инженер-технолог, ООО «НОРИЛЬСКНИ-**КЕЛЬРЕМОНТ»** E-mail: anaconda@mail.ru

Sergei S. Pilipenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Head of the Chair "Processing Machinery and Equipment", Norilsk State Industrial Institute

E-mail: pilipenko@norvuz.ru

Aleksandr P. Potapenkov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Processing Machinery and Equipment", Norilsk State Industrial Institute

Andrei I. Vakulenko, Student of the Chair "Metallurgical Machinery and Equipment", Norilsk State Industrial Institute E-mail: sydness@yandex.ru

Yana Yu. Yanko, Engineer-Technologist, LLC "NORILSKNIKEL'REMONT" *E-mail:* anaconda@mail.ru

#### **CONTRIBUTION OF THE AUTHORS** Вклад авторов

С. С. Пилипенко – участие в разработке идеи редукторно-мультипликаторного многоступенчатого привода, написание статьи, построение графиков, анализ и расчет параметров привода. А. П. Потапенков – разработка идеи и схемного решения редукторно-мультипликаторного многоступенчатого привода. Я. Ю. Янко - компьютерная верстка статьи, выполнение рисунков.

S. S. Pilipenko - participation in development of the idea of a gearmultiplier multi-stage drive, writing the text, plotting the graphs, analysis and calculation of drive parameters. A. P. Potapenkov - development of the idea and schematic solution of

a gear-multiplier multi-stage drive.

Ya. Yu. Yanko - computer layout of the article, drawings.

Поступила в редакцию 25.10.2020	Received 25.10.2020
После доработки 10.12.2020	Revised 10.12.2020
Принята к публикации 11.12.2020	Accepted 11.12.2020

#### Поздравление Anniversary





## К 90-летию Алексея Варнавьевича Егорова



Исполнилось 90 лет профессору НИТУ «МИСиС» Егорову Алексею Варнавьевичу.

После окончания в 1950 г. с серебряной медалью московской школы № 12, Алексей Варнавьевич поступил в Институт стали им. И.В. Сталина. Учителями Алексея Варнавьевича были выдающиеся ученые-металлурги – В.С. Емельянов, А.М. Самарин, Н.В. Окороков и многие другие. После окончания с отличием института в 1955 г., Алексей Варнавьевич работал в Свердловске на машиностроительном заводе мастером плавильного отделения литейного цеха и был приглашен в аспирантуру Московского института стали к профессору Н.В. Окорокову. В 1964 г. Алексей Варнавьевич защитил кандидатскую диссертацию по проблемам тепловой работы ДСП, к чему проявил интерес, ещё работая на заводе. После защиты диссертации Алексей Варнавьевич преподавал в НИТУ «МИСиС» и передавал свои знания студентам, аспирантам, научным сотрудникам и преподавателям как в стенах института, так и на предприятиях.

Студенты НИТУ «МИСиС» всегда с большим интересом и вдохновением посещали занятия профессора А.В. Егорова, который на своих лекциях очень интересно и доступно доносил до аудитории сложные вопросы, связанные с металлургическим оборудованием, энергетическими режимами и технологическими особенностями производства.

Под руководством проф. А.В. Егорова подготовлено более 170 инженеров и 4 кандидата технических наук. Написано лично и в соавторстве порядка 25 учебных внутривузовских пособий, 14 учебников и учебных пособий по теплоэнергетике металлургических печей. Это объясняет широкую известность и авторитет юбиляра в научных кругах и среди специалистов металлургической отрасли промышленности в России и за рубежом (Германия, Индия, Латвия).

Опыт профессора А.В. Егорова и сегодня востребован ведущими металлургическими предприятиями, где решают вопросы реконструкции и перевооружения производства, для повышения квалификации ИТР и решения технических вопросов.

Редакция журнала, коллектив кафедры МЗМ, студенты НИТУ «МИСиС» всех выпусков искренне, с любовью и благодарностью поздравляют Алексея Варнавьевича Егорова с юбилеем, желают крепкого здоровья, творческих успехов и долгих лет жизни.

#### Уважаемые коллеги!

# ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

### www.fermet.misis.ru

ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

Периодичность: 12 выпусков в год

Индексируется в Scopus с 2017 г.

Метрики – Q2 (Scimago), Q3 (CiteScore, SNIP)

Журнал открытого доступа, плата с авторов не взимается. Статьи публикуются на русском и/или английском языках

*E-mail:* fermet.misis@mail.ru

Телефон: +7(495)638-44-11

Online-редакция: https://fermet.misis.ru/jour/index

**IZVESTIYA** FERROUS METALLURGY Приглашаем вас опубликовать результаты проведенных научных исследований в журнале «Известия вузов. Черная металлургия».

Публикация статьи в нашем журнале позволит расширить информацию о проведенных исследованиях, привлечь к ним внимание российской и международной аудитории и получить признание в научном мире.

Ваша рукопись, прошедшая проверку на оригинальность, получившая положительное заключение рецензентов, будет опубликована в нашем журнале и проиндексирована в международной наукометрической базе данных Scopus в 2022 году.

Статьи, получившие наиболее высокую оценку рецензентов, будут переведены на английский язык, и два варианта статьи – на русском и английском языках – параллельно и одновременно будут размещены на сайте журнала в открытом доступе (см. пример – https://fermet.misis.ru/jour/ article/view/2232). Если рукопись будет подана на английском языке, она может быть переведена на русский язык. Публикация статьи на двух языках позволит привлечь к ней как русскоязычную, так и англоязычную читательскую аудиторию, и будет способствовать повышению цитирования вашей работы. Плата за перевод статей не взимается.

Кроме индексации в Scopus, журнал также индексируется в *Russian Science Citation Index* (RSCI) на платформе *Web of Science, Chemical Abstracts,* РИНЦ, включен в Перечень ВАК.

Подать рукопись в журнал можно через online-редакцию на сайте журнала https://fermet.misis.ru/jour/index

#### Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенець В.В., верстка, иллюстрации

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.03.2022. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 14674. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС. 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4. Тел./факс: (499) 236-76-17

# **IZVESTIVA** FERROUS METALLURGY

Methods of corrosion testing used for development and commercial exploitation of new shipbuilding steels and alloys. Review. Part II. Corrosion cracking and field marine tests

INVESTIGATION OF THERMAL STATE OF LONG MANDRELS ON THREE-ROLL ROLLING MILL

THERMODYNAMIC MODELING OF ZINC RECOVERY FROM FERROUS METALLURGY SLUDGE

THERMODYNAMIC STABILITY OF MICROHETEROGENIC STATES IN Fe-Mn-C MELTS

PHASE TRANSFORMATIONS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF OXIDE SYSTEMS

Cold resistance of new casting Cr-Mn-Ni-Mo-N steel. Part 2. Investigation of the factor of nonmetallic inclusions particles under static and impact loading at low temperatures

CORROSION RESISTANCE OF WELDED TUBING OF L80 STRENGTH GROUP OF DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITION

TRANSFORMATION OF STRUCTURAL-PHASE STATES IN RAIL HEAD AT EXTREMELY LONG-TERM OPERATION

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF A MULTISTAGE HYDRAULIC GEAR-MULTIPLIER DRIVE FOR METALLURGICAL PRESSES

To the 90<sup>™</sup> Anniversary of Aleksei Varnav'evich Egorov