

ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

fermet.misis.ru

материаловедение

Обзор исследований коррозионностойких сталей на основе Fe – ~13 % Cr: термическая обработка, коррозионная- и износостойкость

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

2023 Tom 66 Nº

Исследование характеристик сферического порошка, полученного методом плазменного распыления проволоки из коррозионностойкой стали 03X17H10M2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Влияние В2О3 на вязкость высокомагнезиальных доменных шлаков



ISSN 0368-0797 eISSN 2410-2091

ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал Издается с января 1958 г. ежемесячно

2023 ™ 66 № 1

IZVESTIYA FERROUS METALLURGY

Scientific 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:



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

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

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

В. Д. Белов, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Бродов А.А., к.экон.н., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва

Е. П. Волынкина, д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

С. М. Горбатюк, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

К. В. Григорович, академик РАН, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

В. Е. Громов, д.ф.-м.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

А. Н. Дмитриев, д.т.н., академик, профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург

А. В. Дуб, д.т.н., профессор, ЗАО «Наука и инновации», г. Москва

В. И. Жучков, д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург *Р. Ф. Зингер*, д.т.н., профессор, Институт Фридриха-Александра, Геомания

М. Зиниград, д.т.н., профессор, Институт Ариэля, Израиль

В. И. Золотухин, д.т.н., профессор, ТулГУ, г. Тула

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

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

М. В. Костина, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

К. Л. Косырев, д.т.н., профессор, АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва

Ю. А. Курганова, д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

В. В. Курносов, к.ф.-м.н., доцент, НИТУ МИСИС, г. Москва

Х. Линн, 000 «Линн Хай Терм», Германия

В. И. Лысак, 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, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1 Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», *Teл.*: +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:

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

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

Л. П. Мышляев, д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

С. А. Никулин, д.т.н., профессор, чл.-корр. РАЕН, НИТУ МИСИС, г. Москва

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

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

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

И. Ю. Пышминцев, д.т.н., РосНИТИ, г. Челябинск

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

Б. А. Сивак, к.т.н., профессор, АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва

Л. М. Симонян, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Л. А. Смирнов, академик РАН, д.т.н., профессор, ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург

С. В. Солодов, к.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва

Н. А. Спирин, д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург

Г. Танг, Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай

- *М. В. Темлянцев*, д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
- *М. Р. Филонов*, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва
- *И. В. Чуманов*, д.т.н., профессор, ЮУрГУ, г. Челябинск
- **О. Ю. Шешуков**, д.т.н., профессор УрФУ, г. Екатеринбург
- *М. О. Шпайдель*, д.ест.н., профессор, Швейцарская академия материаловедения, Швейцария
- *А.Б. Юрьев*, д.т.н., ректор, СибГИУ, г. Новокузнецк
- В. С. Юсупов, д.т.н., профессор, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Индексирование: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Research Bible, Chemical Abstracts, 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.

IZVESTIYA FERROUS METALLURGY

www.fermet.misis.ru

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

Alternative title:

Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Founders:



Editor-in-Chief:

Leopol'd 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 119049, 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

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

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

Igor' Yu. Pyshmintsev, Dr. Sci. (Eng.), Russian Research Institute of the Pipe Industry, Chelyabinsk

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.), Rector, 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 (RSCI), Research Bible, Chemical Abstracts, 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. 2023; 66(1)

Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1)

СОДЕРЖАНИЕ / СОЛТЕЛТЯ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

| Костина М.В., Ригина Л.Г., Костина В.С., Кудря- |
|---|
| шов А.Э., Федорцов Р.С. Обзор исследований кор- |
| розионностойких сталей на основе Fe – ~13 % Cr: |
| термическая обработка, коррозионная- и износо- |
| стойкость 8 |
| Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Краси- |
| ков А.В., Старицын М.В., Каширина А.А. Напы- |
| ление износостойких покрытий из плакированных |
| порошков TiB ₂ /Ti и HfB ₂ /Ti 27 |
| Пышминцев И.Ю., Гизатуллин А.Б., Девятерико- |
| ва Н.А., Лаев К.А., Цветков А.С., Альхимен- |
| ко А.А., Шапошников Н.О., Куракин М.К. Пред- |
| варительная оценка возможности использования |
| труб большого диаметра из стали Х52 для транс- |
| портировки чистого газообразного водорода под |
| давлением |
| Гойхенберг Ю.Н., Полухин Д.С., Жеребцов Д.А., Бод- |
| ров Е.І. Влияние карбидов кремния на структуру |
| и свойства композитного никель-фосфорного по- |
| крытия |
| Громов В.Е., Аксёнова К.В., Иванов Ю.Ф., Кузне- |
| цов Р.В., Кормышев В.Е. Трансформация тонкой |
| структуры пластинчатого перлита при деформации |
| рельсовой стали |
| Акимов К.О., Иванов К.В., Фигурко М.Г., Овчарен- |
| ко в.е. Формирование зеренной структуры и ми- |
| кротвердости интерметаллического соединения |
| $N_{1_3}AI B pesyntate CBC-экструзий$ |
| Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Чер- |
| касова І.В., Бородин В.И. Параметры суострук- |
| туры в деформированных сплавах Cu – Mn с I ЦК |
| решеткой 02 |
| |

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Трещинообразование в брикетах из оксида магния 86

MATERIAL SCIENCE

| shov A.E., Fedortsov R.S. Corrosion-resistant steels based on Fe – ~13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and wear resistance Goshkoderya M.E., Bobkova T.I., Bogdanov S.P., Krasikov A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying of TiB₂/Ti and HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings 27 Pyshmintsev I.Yu., Gizatullin A.B., Devyaterikova N.A., Laev K.A., Tsvetkov A.S., Al'khimenko A.A., Shaposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the structure and properties of nickel-phosphorus composite coatings Gromov V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel S0 Akimov K.O., Ivanov K.V., Figurko M.G., Ovcharenko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion S7 Trishkina L.I., Klopotov A.A., Potekaev A.I., Cherkasova T.V., Bordin V.I. Parameters of substructure in | , | |
|--|---|--|
| based on Fe -~13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and wear resistance Goshkoderya M.E., Bobkova T.I., Bogdanov S.P., Krasikov A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying of TiB₂/Ti and HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings 27 Pyshmintsev I.Yu., Gizatullin A.B., Devyaterikova N.A., Laev K.A., Tsvetkov A.S., Al'khimenko A.A., Shaposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the structure and properties of nickel-phosphorus composite coatings Gromov V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel 50 Akimov K.O., Ivanov K.V., Figurko M.G., Ovcharenko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion 57 Trishkina L.I., Klopotov A.A., Potekaev A.I., Cherkasova T.V., Bordin V.I. Parameters of substructure in | sho | v A.E., Fedortsov R.S. Corrosion-resistant steels |
| wear resistance | base | ed on Fe $-\sim$ 13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and |
| Goshkoderya M.E., Bobkova T.I., Bogdanov S.P., Krasikov A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying of TiB₂/Ti and HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings | wea | r resistance 8 |
| sikov A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying of TiB₂/Ti and HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings | Goshkoa | lerya M.E., Bobkova T.I., Bogdanov S.P., Kra- |
| b) The problem of the power wear reading that coatings | sike of [| w A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying iB /Ti and HfB /Ti composite powder wear-resis- |
| Pyshmintsev I.Yu., Gizatullin A.B., Devyaterikova N.A., Laev K.A., Tsvetkov A.S., Al'khimenko A.A., Shaposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen | tant | coatings 27 |
| Jiminisev I. I.u., Orzatumi A.D., Devyaterikova I.A., Laev K.A., Tsvetkov A.S., Al'khimenko A.A., Shaposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen | Pyshmir | tsov I Vu Cizetullin A B Devveterikove N A |
| Date R.A., Isverkov A.S., AI Kinnetiko A.A., Shapposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen | T ysninin T ac | w K A Tsyetkov A S Al'khimenko A A Sha- |
| Joshinkov N.O., Kurakin W.K. Fremminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen | Day | hnikov NO Kurakin MK Draliminary assass |
| Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the structure and properties of nickel-phosphorus composite coatings Gromov V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel Kover, K.O., Ivanov K.V., Figurko M.G., Ovcharenko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion Trishkina L.I., Klopotov A.A., Potekaev A.I., Cherkasova T.V., Borodin V.I. Parameters of substructure in | pos | at of V52 large diameter pipes suitability for trans |
| Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the struc- ture and properties of nickel-phosphorus composite coatings | mor | action of processing drawn generated hydrogen |
| Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the struc- ture and properties of nickel-phosphorus composite coatings | por | ation of pressurized pure gaseous hydrogen |
| Gromov V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel | Goikhen | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., |
| tsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel | Goikhen Boo ture coa | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the struc- and properties of nickel-phosphorus composite tings |
| structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel | Goikhen Boo ture coa Gromov | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Irov E.G. Influence of silicon carbides on the struc- and properties of nickel-phosphorus composite tings |
| steel | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Irov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| Akimov K.O., Ivanov K.V., Figurko M.G., Ovcharen- ko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| ko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| of Ni ₃ Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee Akimov | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Irov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| extrusion | Goikhen Boo ture coa Gromov stru stee Akimov ko | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| Trishkina L.I., Klopotov A.A., Potekaev A.I., Cherka- sova T.V., Borodin V.I. Parameters of substructure in | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee Akimov ko of 1 | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| sova T.V., Borodin V.I. Parameters of substructure in | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee Akimov ko of 1 extr | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznev R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine cture of lamellar pearlite under deformation of rail 1 1 |
| | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee Akimov ko of 1 extr | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., lrov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |
| wrought Cu – Mn allovs with FCC lattice | Goikhen Boo ture coa Gromov tsov stru stee Akimov ko of 1 extr Trishkim | berg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Irov E.G. Influence of silicon carbides on the strucand properties of nickel-phosphorus composite tings |

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

| Zinyagin A.G., Muntin A.V., Kryuchkova M.O. Using machine learning tools to study flow stress of tube steels under laboratory conditions and according to industrial rolling data |
|--|
| Kaplan M.A., Gorbenko A.D., Ivannikov A.Yu., Konush- kin S.V., Mikhailova A.V., Kirsankin A.A., Bai- kin A.S., Sergienko K.V., Nasakina E.O., Kolma- |
| kov A.G., Sevost'yanov M.A. Properties of spherical metal powder manufactured by plasma spraying of 03Cr17Ni10Mo2 stainless steel wire |
| Debether MA Letters Ve M Debenedti LL Couch |

| Badanov N. | A., Loginov | YU.N., POIYANSKII | L.I. Crack- | |
|------------|---------------|-------------------|-------------|----|
| ing in M | IgO briquette | s | 8 | 36 |

Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1) Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1)

СОДЕРЖАНИЕ (продолжение) **СОNTENTS** (Continuation)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

По материалам Международной научной конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» им. академика А.М. Самарина, Выкса, 10 – 14 октября 2022 г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

| Абдукодиров И.Б., Варгин А.В., Левицкий И.А. Мате- | |
|--|-----|
| матическая модель нагрева сляба в печи с шагаю- | |
| щими балками | 112 |
| Леонтьев А.С., Рыбенко И.А. Опыт использования и | |
| повышения юзабилити системы математического | |
| моделирования производства на металлургическом | |
| предприятии | 119 |

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

Materials of the International Scientific Conference "PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF METALLURGICAL PROCESSES" named after Academician A.M. Samarin, Vyksa, October 10 – 14, 2022

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

| Abdukodirov I.B., Vargin A.V., Levitskii I.A. Mathemati- | |
|--|-----|
| cal model of slab heating in a furnace with walking | |
| beams | 112 |
| Leont'ev A.S., Rybenko I.A. Mathematical modelling sys- | |
| tem for metallurgical enterprise: Operation and usabi- | |
| lity enhancement | 119 |

IN THE ORDER OF DISCUSSION

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



УДК 669.018.8 **DOI** 10.17073/0368-0797-2023-1-8-26 https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2474



Обзорная статья Review article

Обзор исследований коррозионностойких сталей на основе Fe – ~13 % Cr: термическая обработка, коррозионная- и износостойкость

М. В. Костина¹^{, 2}, Л. Г. Ригина^{1, 2}, В. С. Костина¹,

А. Э. Кудряшов¹, Р. С. Федорцов¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49) ² Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» (Россия, 115088, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

💌 mvk@imet.ac.ru

Аннотация. Мартенситные нержавеющие стали с 13 % Сг широко используются во многих отраслях промышленности благодаря высокому уровню механических свойств и приемлемой коррозионной стойкости. В работе консолидирована информация о гарантированном уровне свойств и условиях термической обработки, необходимых для его реализации. Сопоставлены свойства после предлагаемых исследователями обработок с известными для промышленного металла. Проанализированы зависимости твердости закаленных сталей типа 13Сг с 0,20 - 0,50 % С от температуры аустенитизации и сопутствующих изменений структуры. Выявлены температуры, обеспечивающие максимальное упрочнение и температуры, при которых сталь перестает упрочняться. Рассмотрено влияние длительности аустенитизации, скоростей нагрева и охлаждения на свойства сталей. Рассмотрены механические свойства и коррозионная стойкость после закалки, закалки и отпуска во взаимосвязи со структурно-фазовыми состояниями сталей. Подробно рассмотрено, как вид вторичных фаз при отпуске, их количество, распределение влияют на коррозионную стойкость сталей с 13 % Сг. Она повышается с ростом температуры нагрева при аустенитизации и снижается с ростом температуры отпуска вследствие выделения карбидов Cr₂₃C₆ и обеднения матрицы хромом до концентраций ниже 12 %. Температура отпуска 500 - 550 °C признана наихудшей: из-за интенсивного выделения карбидов сталь не пассивируется, скорость коррозии максимальна. Для сталей типа 20Х13 рекомендуются закалка с низким отпуском (для сочетания высокой прочности, хорошей коррозионной стойкости и удовлетворительной пластичности), либо, чаще, закалка с высоким отпуском при ~(650 - 700) °С (хорошая пластичность, удовлетворительная коррозионная стойкость). Для сталей типа 40Х13 температура ~700 °С не рекомендуется из-за повышенной концентрации карбидов и недостаточной коррозионной стойкости. Приведены примеры повышения износостойкости сталей типа 40Х13 за счет поверхностных обработок, от азотирования до лазерной и плазменной поверхностной закалки.

Ключевые слова: сталь, хром, легирование, карбиды, мартенсит, аустенит, закалка, отжиг, механические свойства, коррозионная стойкость

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-01036.

Для цитирования: Костина М.В., Ригина Л.Г., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Федорцов Р.С. Обзор исследований коррозионностойких сталей на основе Fe – ~13 % Cr: термическая обработка, коррозионная- и износостойкость. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 8–26. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26

Corrosion-resistant steels based on Fe – \sim 13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and wear resistance. Review

M. V. Kostina¹, L. G. Rigina^{1, 2}, V. S. Kostina¹,

A. E. Kudryashov¹, R. S. Fedortsov¹

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

² JSC Russian State Research Center "CNIITMASH" (4 Sharikopodshipnikovskaya Str., Moscow 115088, Russian Federation)

💌 mvk@imet.ac.ru

Abstract. Martensitic stainless steels with 13 % Cr are widely used in many industries due to their high level of mechanical properties and acceptable corrosion resistance. The paper consolidates information on the guaranteed level of properties and heat treatment conditions required for its implementation. The properties after treatments proposed by researchers are compared with those known for industrial metal. The dependences

of the hardness of 13Cr type hardened steels with 0.20 - 0.50 % C on the austenitization temperature and the accompanying changes in structure have been analyzed. The temperatures providing maximum hardening and the temperatures at which the steel ceases to harden have been revealed. The effect of the duration of austenitization, heating and cooling rates on the properties of steels has been considered. The mechanical properties and corrosion resistance after quenching, quenching and tempering in relation to structural-phase states of steels are considered. It is discussed in detail how the type of secondary phases during tempering, their amount, and distribution affect the corrosion resistance of steels with 13 % Cr. It increases with increasing heating temperature during austenitization and decreases with increasing tempering temperature due to the precipitation of $Cr_{23}C_6$ carbides and depletion of the matrix in chromium to the concentrations below 12 %. The tempering temperature of 500 - 550 °C is recognized as the worst: due to intensive precipitation of carbides the steel is not passive, and the corrosion rate is maximum. Quenching with low tempering is recommended for 20Cr13 steels (to combine high strength, good corrosion resistance and satisfactory plasticity), or, more often, quenching with high tempering is recommended at ~(650 - 700) °C (good plasticity, satisfactory corrosion resistance). For steels of 40Cr13 type the temperature of ~700 °C is not recommended because of the increased concentration of carbides and insufficient corrosion resistance. Examples of increasing the wear resistance properties of 40Cr13 steels due to surface treatments, from nitriding to laser and plasma surface quenching, are presented.

Keywords: steel, chromium, alloying, carbides, martensite, austenite, quenching, annealing, mechanical properties, corrosion resistance, wear resistance

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-23-01036.

For citation: Kostina M.V., Rigina L.G., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Fedortsov R.S. Corrosion-resistant steels based on Fe – ~13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and wear resistance. Review. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 8–26. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26

Введение

Среднеуглеродистые высокопрочные стали мартенситного класса с 0,20 – 0,40 % С и 12 – 14 % Сг являются широко востребованным конструкционным материалом, наиболее недорогим среди коррозионностойких сталей. Их используют для изготовления нагруженных деталей, пар трения и металлических уплотнений, сосудов под давлением, гидроблоков, обсадных труб внефтегазовой отрасли, лопаток паровых турбин. Хотя они не являются новым материалом, в научной литературе им посвящено много публикаций. Эти работы направлены на:

модифицирование поверхности сталей (20 – 40)Х13
 для повышения их прочности и износостойкости,
 изучение их коррозионной стойкости;

 формирование структуры и фазового состава подобных сталей, обеспечивающих высокую прочность при сохранении технологической вязкости и обеспечении коррозионной стойкости за счет вариаций химического состава и режимов термической обработки.

В данной обзорной статье:

 приведены сведения о структуре и гарантированном уровне свойств, достигаемом в настоящее время в промышленных сталях с 0,20 – 0,40 % С и 12 – 14 % Сг;

 – рассмотрены структура и механические свойства сталей указанного типа, полученные в результате современных исследований влияния различных вариантов традиционной термической обработки таких сталей – закалке на мартенсит и различным видам отпуска (отжига);

 приведена информация о результатах исследований коррозионной стойкости этих сталей.

Свойства промышленных сталей с ≤0,20 – 0,40 % С и 12 – 14 % Cr

При нагревах свыше 800 °С в сталях с 13 % Сг появляется аустенит. Повышение концентрации углерода способствует расширению γ-области¹ [1]. В про-

цессе высокотемпературных отжигов происходит растворение частиц карбидной фазы (первичных карбидов). Охлаждение из аустенитной области фиксирует в стали мартенситную структуру. В зависимости от температуры нагрева под закалку и состава стали, в ней может присутствовать некоторое количество частиц карбидов, феррита, либо остаточного аустенита. В процессе отпуска, в зависимости от температуры и длительности процесса, могут наблюдаться возврат, полигонизация, рекристаллизация, зарождение в мартенсите вторичных дисперсных карбидов, их рост и коагуляция. Таким образом можно получить структуру, состоящую из мартенсита отпуска с карбидами, либо довести процесс до распада мартенсита на феррито-нитридную смесь.

В табл. 1 приведены стандартные марочные химические составы распространенных промышленных марок сталей с $\leq 0,20 - 0,40$ % С и 12 – 14 % Сг. В России это стали марок 20X13, 30X13 и 40X13, отличающиеся только содержанием углерода. Согласно стандарту ГОСТ РФ 5632-2014, они не содержат других металлических легирующих элементов, кроме хрома (и до 0,8 % Мп, см. табл. 1). Известно и о поставке таких сталей с наличием в их составе также и до 0,6 % Ni, до 0,2 % Ti, до 0,3 % Cu². Сталь AISI 420 является аналогом сразу всех указанных марок X13 с 0,2 – 0,4 % С, поскольку в ней содержание углерода ограничено нижним пределом 0,15 %, но верхний предел не указан³ (см. табл. 1).

С использованием справочных ресурсов²⁻⁸ авторами была обобщена информация о промышленных сталях типа X13 (13Cr – зарубежные марки):

¹ Phase diagram of Fe-Cr-0.2%C. *Wikimedia Commons*. URL: https:// upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3c/Phase_diagram_of_ Fe-Cr-0.2%25C.svg/1024px-Phase_diagram_of_Fe-Cr-0.2%25C.svg.png

² Марки стали и сплавы. Центральный металлический портал. URL: https://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov

³ Standard specification for stainless steel bars and shapes. Contractors Materials Company. URL: https://cmcmmi.com/wp-content/uploads/ASTM-A276.pdf

Химический состав, % (по массе), российских и зарубежных марок сталей с 0,20 – 0,40 % С и 12 – 14 % Сг (железо – основа) согласно ГОСТ РФ 5632-2014 и Contractors Materials Company³

Table 1. Chemical composition, % (wt.), of Russian and foreign steel grades with 0.20 – 0.40 % C and 12 – 14 % Cr (iron is the basis) according to GOST RF 5632-2014 and Contractors Materials Company³

| Марка стали | Стандарт | C | Ν | Mn | Si | Сг | Мо | Ni | S | Р | Прочие |
|-------------|-------------------|-------------|---|------|------|-----------|----|----|---------|--------|--------|
| 20X13 | TO CT | 0,16-0,25 | _ | | | | | | | | |
| 30X13 | 10CT 5632-2014 | 0,26 - 0,35 | _ | <0,8 | <0,8 | 12,0-14,0 | _ | _ | < 0,025 | <0,030 | _ |
| 40X13 | 5052-2014 | 0,36 - 0,45 | _ | | | | | | | | |
| AISI 420* | ASTM A276 | 0,15 min | _ | <1,0 | <1,0 | 12,0-14,0 | _ | _ | <0,030 | <0,040 | _ |
| * | | | | | | | | | | | |

^{*} В США это марки AISI 420, в Германии 1.4031, 1.4034, X38Cr13, X39Cr13, X40Cr13, X42Cr13, X46CM3, X46Cr13; в Японии SUS420J2; во Франции X40Cr14, Z33C13, Z38C13M, Z40C13, Z40C14, Z44C14, Z50C14; в Евросоюзе 1.4031, 1.4034, X39Cr13, X40Cr13, X41Cr13; в Китае X40Cr14, X41Cr13KU, X46Cr13

 критических точках, режимах обработки и структуре (табл. 2);

 влиянии на их механические свойства температуры отпуска после закалки (табл. 3);

 механических свойствах полуфабрикатов из этих сталей, дающих представление об их гарантированном уровне свойств, превзойти который стараются современные исследователи (табл. 4).

Из табл. 3 видно, что высокий отжиг (отпуск) при 700 °С приводит к повышению пластичности и ударной вязкости, поскольку при этой температуре в стали мартенсит преобразуется в феррит и карбиды (см. табл. 2). Предел текучести прутков и поковок варьируется в зависимости от сечения и концентрации углерода от 440 до 635 МПа, предел прочности – от 510 до 830 МПа, пластичность - от 12 до 16 %. После закалки и низкого отпуска при 200 – 300 °C эти стали обладают высокой прочностью и низкой пластичностью (см. табл. 3). Поэтому для российских промышленных полуфабрикатов после такой обработки приводятся только значения твердости (см. табл. 4), а для полуфабрикатов из стали AISI 420 приведены также и данные испытаний на разрыв. Из табл. 4 видно, что для полуфабрикатов из сталей типа X13 основной вид термообработки – закалка от температур 1000 – 1050 °С и

отпуск, преимущественно высокий, при температурах в интервале 600 – 770 °C.

Исследования влияния процессов закалки и отпуска (старения) на структуру и свойства сталей типа X13

В конце данного раздела представлена сводная табл. 5 с химическими составами всех рассмотренных здесь сталей.

Наиболее часто для оценки механических свойств сталей типа X13 используют измерения твердости, так как она коррелирует с прочностью. Немногочисленные приведенные в литературе результаты испытаний на растяжение и ударный изгиб собраны в отдельной сводной табл. 6 в конце данного раздела.

Температура нагрева под закалку (аустенитизации)

Известно, что упрочнение при закалке сталей на мартенсит обусловлено действием нескольких факторов, и прежде всего высокой плотности дислокаций и присутствия углерода в твердом растворе. Результаты исследований [2-5] влияния температур аустенитизации сталей типа X13 с 0,14 – 0,45 % С перед закалкой на их твердость и фазовый состав представлены на рис. 1. После выдержки при 800 °С [2] или прокатки при 850 °С [4] и закалки в масло сталь имеет структуру, состоящую из феррита и мелкодисперсных карбидов $Cr_{23}C_6$ ($\Phi + K$), и характеризуется минимальной твердостью. Повышение температуры нагрева под закалку до $t \ge 850$ °C приводит к частичному растворению карбидов и фиксации при закалке в стали мартенситной структуры (M(α)) [2]. С ростом температуры аустенитизации за счет интенсификации растворения карбидов происходит прирост твердости

⁴ Index of steel. Ласмет – лаборатория специальной металлургии. URL: http://www.lasmet.ru/steel

⁵ Критические точки стали. *HeatTreatment.ru – оборудование и технологии термообработки металлов*. URL: https://heattreatment. ru/kriticheskie-tochki-stali

⁶ 40X13. *MarkMet – образование, профессия, бизнес*. URL: https://markmet.ru/encyclopedia/40x13

⁷ Stainless steel 420 grade data sheet. *Atlas Steels – Australia's largest supplier of stainless steel, aluminium and specialty steel products.* URL: https://atlassteels.com.au/wp-content/uploads/2021/06/Stainless-Steel-420-Grade-Data-Sheet-28-04-21.pdf

⁸ SS420 grade AISI 420 stainless steel properties, heat treatment, hardness, magnetic. *The World Material*. URL: https://www.theworldma-terial.com/ss420-astm-aisi-420-stainless-steel-grade/

Таблица 2

Технологические параметры и структура сталей 20X13, 30X13, 40X13 (по данным^{2,4,5})

Table 2. Process parameters and structure of steels 20Cr13, 30Cr13, 40Cr13 (according to^{2,4,5})

| Xa | рактеристика | | 20X13 | 30X13 | 40X13 | | | |
|---|---|-----------------|---|---|---|--|--|--|
| | Температура начала образования аусте- нита при нагреве | Ac ₁ | 810 ⁵ ; 820 ^{2, 4} | 810 ^{2, 5} ; 820 ⁴ | 800 ² ; 810 ⁵ ; 820 ⁴ | | | |
| | Температура начала превращения аусте- нита при охлаждении | Ar ₁ | 780 ² | 710 ² | 780 ² | | | |
| Критические точки, °С | Температура конца растворения ферри- та при нагреве | Ac ₃ | 900 ⁵ ; 950 ^{2, 4} | 860 ^{2, 5} ; 860 - 880 ⁴ | 860 ⁵ | | | |
| | Температура начала выделения феррита при охлаждении | Ar ₃ | 660 ² | 660 ² | _ | | | |
| | Температура начала мартенситного прев- ращения | M _H | 3205 | 240 ^{2, 5} ; 270 ⁴ | 240 ⁵ ; 270 ⁴ | | | |
| | | | 1100 – 875 – 950 °C | 1100 - | 850 °C | | | |
| Температуры деф | ормации, условия нагр | оева | Нагрев под деформа | цию проводят медленно до температуры | | | | |
| и охлаждения | | | 780 °C | 830 | °C | | | |
| | | | После деформации за | медленное охлаждение в | песке или в печи | | | |
| Отжиг после деф | еформации обработка – закалка и от- ую твердость и коррозион- | | рмации | | 750 – 800 °С, охлаждение с печью до 500 °С | 740 – 800 °C, охлаждение 25 – 50 °C/ч до 600 | | |
| Окончательная об пуск на заданнук ную стойкость | | | Закалка с 950 – 1000 °C с охлаждением в масле или на воздухе + отпуск | Закалка с 950 – 1050 °С или на воздухе + отпусн мента: ступенчатая зака. лаждение в щелочи при | с охлаждением в масле с. Стали для мединстру- ка с 1020 – 1040 °C, ох- 350 °C | | | |
| Микроструктура | после закалки | | Мартенсит и карбиды типа $Me_{23}C_6$ | Мартенсит, карбиды тип личество остаточного ау возрастает при повышен | а $Me_{23}C_{6,}$ небольшое ко- стенита. Его количество им $t_{_{3акалки}} \ge 1050 \text{ °C}$ | | | |
| Микроструктура | после отжига | | Смесь высокохромистого феррита и карбида типа $Me_{23}C_6$ | Ферритно-карбидная см | есь | | | |
| Влияние темпера | туры отпуска | | С повышением $t_{orn} \ge 450$ °С пластичность возрастает, прочность и коррозионная стойкость значительно снижаются | В интервале температур наблюдается эффект вто занный с выделением ди | о отпуска 450 – 550 °C оричной твердости, свя- сперсных карбидов | | | |

закаленной на мартенсит стали. Это связано со значительным увеличением степени тетрагональности (*c*/*a*) кристаллической решетки мартенсита, описываемым зависимостью [6]

$$c/a = 0,45[C] + 1,00.$$
 (1)

При этом в сталях X13 параметр *с/а* с ростом содержания углерода возрастает в 2,5 раза интенсивнее, чем в аналогичных нелегированных сталях [2].

У сталей типа 20Х13 максимальные значения HV 540 – 570 достигаются после закалки от температур

1000 – 1050 °C [2 – 4]. У стали с 0,45 % С максимальный уровень HV 696 – 710 достигается после закалки от 1110 – 1130 °C [5] (см. рис. 1). В образцах, закаленных от температуры 1000 °C, фиксируется крупноигольчатый мартенсит [2]. При сравнении рентгенодифракционных спектров отожженного (α -Fe) и аустенитизированного и закаленного на мартенсит (М(α)) образцов отчетливо проявляется расширение и смещение пиков, что обусловлено напряженным состоянием мартенситной решетки из-за ее насыщения углеродом [3]. Смещение пика увеличивается с ростом температуры закалки, что свидетельствует о большей диссоциации карбидов

Таблица З

Механические свойства при 20 °C сталей 20Х13 и 40Х13⁶ и стали AISI 420⁷ после закалки и отжига при температурах от 200 до 700 °C

Table 3. Mechanical properties at 20 °C of 20Cr13 and 40Cr13⁶ and AISI 420⁷ steels after quenching and annealing at temperatures from 200 to 700 °C

| Сталь | Температура отпуска, °С | σ _{0,2} , МПа | σ _в , МПа | δ ₅ , % | ψ, % | КСU, Дж/см ² (КСV, Дж) | HRC (HB) |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------------|-------------|
| Закалка: | | | Закал | ка 1050 ° | С, воздух | | |
| | 200 | 1300 | 1600 | 13 | 50 | 81 | 46 |
| | 300 | 1270 | 1460 | 14 | 57 | 98 | 42 |
| 20X13 | 400 | 1330 | 1510 | 15 | 57 | 71 | 45 |
| (заготовки сечением 14 мм) | 500 | 1300 | 1510 | 19 | 54 | 75 | 46 |
| | 600 | 920 | 1020 | 14 | 60 | 71 | 29 |
| | 700 | 650 | 780 | 18 | 64 | 102 | 20 |
| Закалка: | | | Закал | ка 1000 ° | С, масло | | |
| | 200 | 1620 | 1840 | 1 | 2 | 19 | 52 |
| 40¥12 | 350 | 1450 | 1710 | 11 | 22 | 25 | 50 |
| 40A15 | 500 | 1390 | 1680 | 7 | 9 | 19 | 51 |
| | 700 | 500 | 780 | 35 | 59 | 71 | (217) |
| Закалка: | | Закал | ка 980 — 1 | 1035 °С, м | иасло или | и воздух ⁷ | |
| | Annealed | 345 | 655 | 25 | — | _ | (255 max) |
| | 204 1360 1600 12 - (20) (444 | | | | | | (444) |
| | 316 1365 1580 14 - (19) (4 | | | | | | (444) |
| AISI 420 (UNS S42000) | 427 | 1420 | 1620 | 10 | — | # | (461) |
| | 538 | 1095 | 1305 | 15 | — | # | (375) |
| | 593 | 810 | 1035 | 18 | — | (22) | (302) |
| | 650 | 680 | 895 | 20 | - | (42) | (262) |

Эту сталь нельзя подвергать отпуску в диапазоне 425 – 600 °C из-за вызванной им низкой ударной вязкости.





Fig. 1. Effect of austenitization temperature⁹ before quenching on hardness¹⁰ and phase composition of Cr13 steels with 0.14 – 0.45 % C: one of Cr13 [2]; one of Cr13 [2]; one of Cr13 [3]; one of Cr13 + 0.008 N [4]; vertice of Cr13 [5]; one of Cr13 [7]

¹⁰ Значения измерений в единицах HRC из работ [2, 4] переведены в значения твердости HV по шкале пересчета, приведенной в работе [8].

⁹ Выдержки при нагреве, охлаждение: [2, 3] – 30 мин, закалка в масло; [5] – 60 с, охлаждение со скоростью 2 °C/с.

Таблица 4

Механические свойства полуфабрикатов из сталей типа 4X13 по стандартам РФ и стали AISI 420⁸

Table 4. Mechanical properties of semiproducts from 4Cr13 type steels according to the RF standards and AISI 420⁸ steel

| ГОСТ | Вид полуфабриката, | Сечение, | σ _{0,2} , | σ _в , | δ ₅ , | Ψ, | KCU, | HB (HRC ₃ , |
|---------------|--|--------------|--------------------|-------------------------|------------------|----|--------------------|--------------------------|
| | режим термообработки | MM | МПа | МПа | % | % | кДж/м ² | не более) |
| | Механические с | свойства ста | али 20Х | 13 | | | 1 | F |
| ГОСТ 5949-75 | Прутки. Закалка 1000 – 1050 °С, воздух или масло. Отпуск 600 – 700 °С, воздух или масло | 60 | 635 | 830 | 10 | 50 | 59 | _ |
| | Прутки. Закалка 1000 – 1050 °С, воздух или масло. Отпуск 660 – 770 °С, воздух, масло или вода | 60 | 440 | 650 | 16 | 55 | 78 | _ |
| ГОСТ 18907-73 | Прутки шлифованные, обработанные на заданную прочность | 1-30 | _ | 510 - 780 | 14 | _ | _ | _ |
| ГОСТ 7350-77 | Листы горячекатаные или холоднока- таные. Закалка 1000 – 1050 °С, воздух. Отпуск 680 – 780 °С, воздух или печь (образцы поперечные) | Св. 4 | 372 | 509 | 20 | _ | _ | _ |
| ГОСТ 25054-81 | Поковки. Закалка 1000 – 1050 °С, воз- дух или масло. Отпуск 660 – 770 °С, воздух | 1000 | 441 | 588 | 14 | 40 | 39 | _ |
| FOCT 4086 70 | Лента холоднокатаная. Отжиг или от- | До 0,2 | _ | 500 | 8 | _ | — | _ |
| 1001 4980-79 | пуск 740 – 800 °С | 0,2-2,0 | _ | 500 | 16 | - | _ | _ |
| ГОСТ 18143-72 | Проволока термообработанная | 1,0-6,0 | _ | 490 - 780 | 14 | _ | _ | |
| | Механические с | свойства ста | али 30Х | (13 | | | | |
| ГОСТ 5949-75 | Закалка 950 – 1020 °С, масло. Отпуск 200 – 300 °С, воздух или масло | Образцы | _ | _ | _ | _ | _ | (50) |
| ГОСТ 18907-73 | Прутки шлифованные, обработанные на заданную прочность | 1 – 30 | | 530 - 780 | 12 | - | _ | _ |
| ГОСТ 25054-81 | Поковки. Закалка 1000 – 1050 °С, мас- ло. Отпуск 700 – 750 °С, воздух | До 1000 | 588 | 735 | 14 | 40 | 29 | Поверхности 235 – 277 |
| ГОСТ 18143-72 | Проволока термообработанная | 1,0-6,0 | | 490 - 830 | 12 | _ | — | _ |
| ГОСТ 5582-75 | Лист тонкий, отжиг или отпуск при 740 – 800 °C | _ | _ | 490 | 15 | _ | _ | _ |
| | Механические | свойства ста | али 40Х | (13 | | | | |
| ГОСТ 5949-75 | Прутки. Закалка 1000 – 1050 °С, масло. Отпуск 200 – 300 °С, охлаждение на воздухе или в масле | Образцы | _ | _ | _ | | _ | (≥52) |
| | Прутки: | | | | | | | |
| ГОСТ 18907-73 | – шлифованные, обработанные на заданную прочность; | 1 – 30 | _ | 590 - 810 | 10 | _ | _ | _ |
| | – отожженные | Св. 5 | _ | — | _ | _ | _ | 143 - 229 |
| ГОСТ 5582-75 | Листы тонкий, горячекатаный или холоднокатаный. Отжиг или отпуск 740 – 800 °C (образцы поперечные) | До 3,9 | _ | 550 | 15 | | _ | _ |
| ГОСТ 18143-72 | Проволока термообработанная | 1,0-6,0 | _ | 590-810 | 10 | _ | _ | _ |
| | Механические свойства | стали AISI | 420 (UN | NS S42000) ⁸ | 3 | | | |
| ASTM AISI and | Закалка от 1038 °С в масло. Отпуск при 316 °С | _ | 1482 | 1724 | 8 | 25 | 20 Дж | (≥52) |
| SAE Standards | Отожженный пруток | _ | 345 | 655 | 25 | 55 | - | 195 |
| | Отжиг, волочение | _ | 690 | 760 | 14 | 40 | _ | 228 |

хрома с температурой и увеличении насыщения мартенсита углеродом.

Заметный эффект снижения твердости после достижения ее максимума при дальнейшем повышении температуры нагрева свыше 1000 °С, отмеченный для стали 20Х13 с 0,08 % N (420U6) [4], сталей 45Х13 и 50Х13 при нагревах 1100 °С и выше [5, 7] объясняется следующим:

– в структуре этих сталей за счет интенсификации растворения карбидов и карбонитридов достигается и возрастает концентрация аустенитообразующих элементов (углерода [5, 6], углерода и азота [4]), способствующая формированию после закалки остаточного аустенита и увеличению его количества (см. рис. 1);

- ростом зерна аустенита [7].

Примечательно, что в стали 20Х13, в отсутствие в ее составе азота, стабилизации аустенита после выдержек при 1050 °С не происходило [2, 3], в отличие от стали 20Х13 с 0,08 % N [4] (см. рис. 1). Следует отметить, что в стали 50Х13, находящейся на модифицированной диаграмме Шеффлера-Делонга в мартенситно-аустенитной области рядом с границей с аустенитной областью, после аустенитизации при температурах в интервале 1000 – 1200 °С и закалки количество аустенита увеличивается с 97,5 до 100 % [7].

Не растворившиеся при тепловых выдержках зернограничные карбиды тормозят рост зерен при нагреве. Повышение температуры аустенитизации стали 20Х13 с 0,08 % N от 950 до 1100 °С (выдержки по 30 мин) приводит к снижению плотности карбидов на порядок, от ~0,053 до ~0,004 1/мкм², и их среднего диаметра от 0,57 до 0,26 мкм (рис. 2, *a*) [4]. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1150 °С уже не способствовало значимым изменениям плотности частиц и их размера. Повышение температуры аустенитизации от 950 до 1000 °С не вызывало рост зерна при выдержках 30 и 60 мин при этих температурах, размер зерна оставался на уровне 15 - 18 мкм. Увеличение температур нагрева свыше 1000 °С приводило к значительному росту зерна (рис. 2, δ). Очевидно, снижение плотности карбидов и увеличение размера зерна также вносят вклад в снижение твердости данной стали, закаленной от температур свыше 1000 °С.

У стали с более высоким содержанием углерода 45Х13 [5] в интервале температур нагрева под закалку 1000 – 1120 °С наблюдался лишь слабый рост зерна от 10 до 20 мкм, аустенитизация при 1170 и 1240 °С приводила к росту зерна до 47 и 65 мкм соответственно. Для стали Х46Сr13 (1.4034) отмечалось [9], что аустенитизация при температурах выше 1100 °С приводит к полному растворению карбидов в Х46Сr13 и оптимальному распределению хрома и углерода в смешанном кристалле. Устранение блокирующего действия карбидов и более высокая скорость диффузии ведут к значительному укрупнению зерна. Снижение температуры аустенитизации ниже 1100 °С оставляет в структуре смешанные карбиды хрома и железа, которые снижают твердость и коррозионную стойкость.

Длительность нагрева при аустенитизации (при нагреве под закалку)

Изучено влияние длительности отжигов (~950 – – 1200 °C, 30, 60 и 120 мин) стали 20Х13 с 0,08 % N на структуру и твердость [4]. Показано, что чем больше длительность выдержки при данной температуре, тем крупнее размер зерна, причем этот эффект тем значительнее, чем выше температура нагрева (рис. 2, б). При низких



Рис. 2. Влияние температуры аустенитизации стали 20Х13 с 0,08 % N на плотность (1) и средний размер карбидных частиц (2) при выдержке 30 мин (*a*) и размер зерна мартенсита (*б*) при выдержке: 3 – 30 мин; 4 – 60 мин; 5 – 120 мин [4]

Fig. 2. Effect of austenitization temperature of 20Cr13 steel with 0.08 % N on density (1) and average size of carbide particles (2) during holding for 30 min (a) and martensite grain size (6) during soaking for:

 $3 - 30 \min; 4 - 60 \min; 5 - 120 \min[4]$

Таблица 5

Химический состав рассмотренных сталей 13Cr

| Источник | С | N | Mn | Si | Cr | Мо | Ni | S | Р | Другие элементы |
|----------|-------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|---------|---------------------------------|
| [2] | 0,16-0,25 | _ | ≤0,800 | ≤0,800 | 12,00 - 14,00 | _ | ≤0,600 | ≤0,025 | ≤0,0300 | Cu ≤0,3, Ti ≤0,2 |
| [3] | 0,17 | _ | 0,700 | 0,500 | 12,20 | — | _ | 0,030 | 0,2300 | — |
| [4] | 0,14 | 0,085 | 0,590 | 0,380 | 13,78 | — | | 0,006 | 0,0270 | — |
| [5] | 0,45 | _ | 0,440 | 0,320 | 13,00 | — | 0,380 | 0,016 | 0,0300 | _ |
| [9] | 0,42 | — | 0,530 | 0,400 | 13,92 | 0,030 | 0,310 | - | _ | Cu = 0,15 |
| [10] | 0,45 | _ | 0,440 | 0,320 | 13,00 | — | 0,380 | 0,016 | 0,0300 | — |
| F117 | 0,43 | _ | 0,600 | 0,560 | 13,00 | _ | _ | _ | _ | — |
| [11] | 0,19 | - | 0,640 | _ | 12,77 | _ | _ | _ | _ | _ |
| [12] | <0,2 | <0,020 | 0,500 | 0,310 | 12,78 | <0,050 | 0,130 | 0,016 | 0,0010 | Nb + V + Ti = 0,064, Cu <1,0 |
| 11 | 0,26 - 0,35 | - | ≤1,500 | ≤1,000 | 12,00 - 14,00 | _ | _ | ≤0,030 | ≤0,0400 | Cu ≤0,3, Ti ≤0,2 |
| [13] | 0,15 | _ | 1,160 | 1,060 | 12,08 | 0,131 | 0,952 | 0,030 | 0,0400 | _ |
| [16] | 0,38 | — | 0,600 | 0,900 | 13,60 | — | — | _ | _ | V = 0,30 |
| [17] | 0,18 | _ | 0,850 | 0,300 | 12,90 | _ | _ | 0,002 | 0,0200 | _ |
| [18] | 0,347 | - | 0,332 | 0,422 | 14,11 | - | - | 0,030 | 0,0156 | _ |

Table 5. Chemical composition of 13Cr steels under study

температурах (960 и 1000 °C) длительность выдержки оказывала слабое влияние, рост зерна от уровня 15 - 20 мкм практически не отмечался. При 1200 °C эти выдержки приводили к росту зерна до 87 - 142 мкм. При всех длительностях выдержки максимум твердости наблюдался при повышении температуры аустенитизации до 1000 °C, затем она снижалась с ростом температуры. Чем длительнее была производимая выдержка в интервале 1050 - 1150 °C, тем больше было в стали остаточного аустенита и тем меньшая твердость достигалась при последующей закалке. В качестве оптимальной была выбрана обработка при 1000 °C в течение 30 мин, как обеспечивающая максимальную твердость при сохранении относительно мелкого размера зерна.

Таким образом, максимальная эффективная температура аустенитизации перед закалкой, обеспечивающая высокую твердость, составляет для сталей типа 20X13 1000 – 1020 °C, для сталей типа 45X13 – 1100 – 1120 °C.

Скорость нагрева при аустенитизации и скорость охлаждения при закалке

При закалке углеродсодержащих сталей мартенситное превращение происходит сдвиговым путем. Однако это не исключает возможности диффузионного перераспределения углерода в аустените в ходе охлаждения до температуры начала мартенситного превращения (M_н) и далее в образовавшемся мартенсите при охлаждении от M₄ до комнатной температуры [6].

Исследование [10], проведенное на стали с 0,45 % С и 13Cr (45X13), показало, что температура, необходимая для достижения полного растворения карбидов Me₂₃C₆ в аустенитной фазе с ростом скорости нагрева от 0,05 до 10 К/с увеличивается, изменяясь от 1353 до 1448 К (1080 – 1175 °C). При заданных скорости нагрева и времени выдержки (60 с) количество карбидов в закаленной микроструктуре этой стали уменьшается с ростом температуры. Выделения карбида были обнаружены при закалке от 1393 К (1120 °C) и более медленных скоростях охлаждения, чем 20 К/с. Для этих скоростей охлаждения количество выделившихся карбидов увеличивается с уменьшением скорости охлаждения. При непрерывном охлаждении при любой скорости закалки от 1333 К (1060 °C) значительных выделений карбидов не наблюдается. После отжига при оптимальных температурах, начиная со скоростей охлаждения 1 °С/с, твердость мартенситных микроструктур очень близка к максимальной. Твердость, полученная закалкой от соответствующих им оптимальных температур, достигает значений между 700 и 710 HV, при охлаждении со скоростью 1 °C/с. Для стали X45Cr13, нагретой до 1120 °C, процент площади карбидов в конечной микроструктуре после закалки при скорости охлаждения 1 °С/с составляет 3,2 %, тогда как при закалке от 1060 °C при скоростях охлаждения более 25 °С/с это 6 % [10].

Скоростной нагрев (50 °С/с) методом пропускания тока через образец проводили на образцах стали 20Х13 (длиной 100 мм, диаметром 10 мм), после чего их зака-

¹¹ X30Cr13 – Nr. 1.4028. Rodacciai. URL: https://www.rodacciai. com/UPLOAD/datasheets/420B X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf

| | | Table 6. Mechanical properties of 13Cr ste | eels after var | ious heat tre | atments | | | | | | |
|----------|----------------|--|----------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--|---------|-------|--------|---------------------|
| Источник | % С в стали | Термообработка (температура в °C) | | Номер обработки | σ _{0,2} , ΜΠa | σ _в , ΜΠа | $\delta_5, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$ | Ψ, % | Тверд | octb y | Энергия дара, Дж |
| LC 13 | 0.15 | | 200 + 200 | 1 | 780 | 1720 | I | I | Cult | 52 | 80 |
| [61] | c1,0 | закалка от 1000 + отпуск 2 ч при температурах: | 450 + 450 | 2 | 736 | 1605 | | | HKC | 51 | 87 |
| | | Закалка от 980 | | 3 | 570 | 712 | 20 | 64 | | 212 | 18* |
| [17] | 0,18 | Закалка от 1040 | 710 + 680 | 4 | 640 | 780 | 26 | 66 | BHN | 232 | 13* |
| | | Закалка от 1040 + 980 | | 5 | 620 | 752 | 27 | 66 | | 227 | 29* |
| [11] | 0,19 | Закалка 1050, 240 с + отпуск 375, 375 с | | 9 | 1 | 1515 | 7,5 | I | I | | I |
| | | | 800 | 7 | I | 579 | 29 | I | | 14 | 1 |
| | | JakaJIka | 950 | 8 | | 1530 | 4,7 | | | 45 | I |
| | | | 500 | 6 | Ι | Ι | - | Ι | | 34 | I |
| | | Закалка от 850 + отпуск 2 ч при температурах: | 600 | 10 | Ι | Ι | Ι | Ι | | 17 | I |
| [2] | 0,16-0,25 | | 700 | 11 | I | I | I | I | HRC | 12 | I |
| | | | 500 | 12 | 066 | 1010 | 1 | 4 | | 43 | |
| | | | 600 | 13 | 730 | 855 | 16 | 55 | | 33 | I |
| | | $3akaJika 01 1000 \pm 0111yck 2 4 IIpu Temilepatypax:$ | 650 | 14 | I | I | 10 | 30 | | | I |
| | | | 700 | 15 | 560 | 700 | 17 | 57 | | 19 | I |
| | | Отжиг 15 мин, охлаждение с печью | 850 | 16 | 265 | 530 | 14 | I | | 200 | |
| | | Огжиг 850 + закалка от 1000, 15 мин, охлаждение на воздухе | 200 | 17 | 755 | 989 | 15 | I | | 310 | I |
| [18] | 0,347 | + отпуск при температурах | 500 | 18 | 630 | 880 | 19 | I | ΗV | 400 | I |
| | | Отжиг + закалка + криогенная обработка + отпуск при темпе- | 200 | 19 | 440 | 664 | 15 | Ι | | 250 | I |
| | | ратурах | 500 | 20 | 650 | 933 | 40 | Ι | | 260 | Ι |
| [11] | 0,43 | Закалка 1100, 300 с + отпуск 400, 300 с | | 21 | I | 1800 | 11 | I | Ι | 1 | I |
| * образи | цы Шарпи, исп. | ытания при −10 °C | | | | | | | | | |

Механические свойства сталей 13 Сг после различных термических обработок

Таблица б

16

ливали в масле [2]. Полученные свойства сравнивали с результатами нагретого в печи и аналогично закаленного металла. Максимальное значение предела прочности 1530 МПа при нагреве в печи достигалось после закалки с температуры 950 °С, относительное удлинение не превышало 4,7 %. При скоростном нагреве это же значение прочности получали после закалки с температуры 1020 °С, относительное удлинение при этом не превышало 6,5 %. После серии экспериментов в работе [2] был сделан вывод, что скоростной нагрев приводит к смещению кривых упрочнения на 40 – 60 °С вверх по температурной шкале по сравнению с кривыми, полученными при печном нагреве.

Изучено влияние различных скоростей охлаждения (от 3 до 100 К/с) во время горячей штамповки стали X46Cr13 на твердость, прочность и пластичность стали после закалки (1100 °C, 300 с) и после дополнительного отпуска (1100 °C, 300 с) [11]. Показано, что этот фактор не влияет на твердость: она находится на уровне около 700 HV_{10} после закалки и 580 HV_{10} после отпуска. При исследовании влияния на прочность и пластичность стальные листы охлаждали до комнатной температуры со скоростью от 3 до 140 К/с, вызванной разным поверхностным давлением в инструменте и снаружи охлаждающей средой. Существенного влияния на прочность на растяжение не обнаружено, тогда как относительное удлинение при разрыве может снизиться от 11 до 6 % с увеличением скорости охлаждения. Наилучшие свойства (прочность 1800 МПа и относительное удлинение 11 %) материал имел после низкого поверхностного давления 1 МПа и скорости охлаждения 30 К/с.

Влияние режимов отпуска после закалки от различных температур

Отпуск закаленных лабораторных сталей 20X13 [2], AISI 420 с 0,17 % C [3] и <0,20 % C [12] вызывает снижение их твердости, особенно значительное в интервале температур от 400 до 780 °C (рис. 3, *a*). В интервале температур отпуска до ~600 °C более высокие значения твердости присущи сталям, закаленным от более высоких температур, у которых выше пересыщение аустенита углеродом при закалке (при этом видна значительная разница в значениях твердости для одной и той же температуры отпуска, полученная в разных исследованиях). Результаты изучения свойств после закалки и отпуска в наиболее широком интервале температур проведены для стали X30Cr13 (1.4028) с марочным содержанием 0,26 – 0,35 % С и до 1 % Si (рис. 3, δ)¹¹.

Температурный интервал отжига 710 – 780 °С в работе [12] изучали в связи с тем, что обсадные трубы из стали 13Сг используются в состоянии после закалки и отпуска при 680 – 780 °С (API-5СТ). После закалки от 975 °С сталь характеризовалась наличием реечного мартенсита и уровнем твердости 525 HV. Выдержки такого мартенсита в течение 20 мин при 710, 730, 750,

770, 780 °С показали, что отпуск при ~(710 – 730) °С приводит к укрупнению мартенсита. Он становится равноосным, в его структуре присутствуют карбиды $Cr_{23}C_6$ в виде сфер/стержней и игольчатые карбиды Cr_7C_3 (~100 нм). Отпуск при 770 °С вызывает растворение карбидов Cr_7C_3 и укрупнение сферических карбидов $Cr_{23}C_6$, происходит рекристаллизация. Твердость при таком высоком отпуске снижается (рис. 3, *a*).

Твердость стали X30Cr13 слабо снижается в интервале температур до 300 °C, далее наблюдается плато вплоть до 500 °C, а затем, в интервале 500 – 600 °C, происходит резкое снижение твердости (рис. 3, δ). Прочностные свой-





Fig. 3. Effect of annealing temperature: a -on hardness of laboratory steels of 20Cr13 type after quenching from different temperatures [2, 3, 12] ($\bigcirc -950$, $\blacksquare -975$, $\blacktriangle -1000$ and $\blacktriangledown -1050$ °C); $\delta -$ on hardness, strength, ductility and impact energy of industrial steel X30Cr13 – Nr. 1.4028 (30Kh13)¹¹ ства изменяются аналогичным образом, в том числе предел прочности снижается с 1600 до 900 МПа для отжигов в интервале 500 – 700 °С. Пластичность и ударная вязкость изменяются зеркально, при отжигах при температурах свыше 500 °С они существенно возрастают. Производитель рекомендует¹¹ для этой стали следующие температуры: для горячей деформации 900 – 1100 °С, для отжига с охлаждением на воздухе 745 – 825 °С, для закалки в масле или на воздухе 950 – 1050 °С, для отжига (после закалки от 850 °С) 625 – 675 °С.

Изучено влияние изотермических выдержек закаленной от 975 °C стали при 750 °C в течение 5 – 60 мин на процессы карбидообразования [12]. После изотермической обработки в течение 5 мин карбиды Сг23С6 образовались в основном по границам зерен и реек, карбиды Cr₇C₃ – внутри реек. Дальнейшее увеличение времени изотермического отжига приводило к растворению карбидов Cr₇C₃ и укрупнению карбидов Cr₂₃C₆. Соответственно, после выдержек 5 и 15 мин наблюдали процессы возврата, после более длительных выдержек происходили процессы рекристаллизации и роста зерен. Возврат и рекристаллизация при отпуске снижают твердость сталей до 250 HV. Выход на минимальную твердость при 750 °С происходит в течение 15-мин выдержки, при которой она снижается с 550 до 275 HV. Дальнейший нагрев при 750 °С (до 60 мин) не приводит к изменению твердости. При этом средний размер частиц увеличивается от ~45 до ~130 нм, а их плотность снижается по сравнению с максимальной в 3 раза. Плотность частиц максимальна после выдержки 5 мин, за это время выделяется около 50 % общего количества карбидной фазы за 60 мин, оцениваемого по параметру «доля площади, %».

В работе [11] для стали X20Cr13 варьировали температуры нагрева под закалку от 950 до 1150 °С и отпуска 225, 375 и 525 °С. Выдержки при этих обработках составляли 240 и 480 с. Прочность стали при этом варьировалась от 1310 до 1660 МПа, пластичность – от 3,5 до 7,5 %. Лучшее сочетание этих характеристик – прочность 1515 МПа и удлинение 7,5 % было достигнуто после закалки от 1050 °С (240 с) и отпуска при 375 °С (420 с).

В этом разделе рассмотрено только влияние отпуска на структуру и механические свойства сталей, далее в отдельном разделе уделено внимание влиянию этой обработки на коррозионную стойкость сталей с 13 % Сг.

Использование сложных термических обработок: повторная аустенитизация, двойной отжиг, захолаживание

Изучено влияние двойного отжига на структуру, твердость, прочность и ударную вязкость стали AISI 410 [13]. В исходном состоянии сталь имела структуру, состоящую из феррита и богатых хромом карбидов $Me_{23}C_6$ после отжига при 750 °C в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением внутри печи до температуры 25 °С в течение 20 ч с целью получения максимальной мягкости для формовки [13, 14]. Такие образцы подвергали нагреву в диапазоне от 900 до 1100 °С (30 мин) и закалке в масло, а затем двойному отжигу при температурах от 200 до 700 °С (сталь после отжига охлаждали, далее отжигали повторно при той же температуре). Повторные отжиги имели целью способствовать превращению остаточного аустенита в мартенсит, так как по данным работы [15] остаточный аустенит почти полностью трансформируется в результате двойного отпуска при высокой температуре.

Показано [13], что карбиды хрома $Me_{23}C_6$ растворяются в диапазоне температур от 950 °С. Варьирование температуры отпуска образцов стали, аустенитизированных при 900 °С, не приводит к эффективному изменению микроструктуры и упрочнению (рис. 4, *a*), так как карбиды $Me_{23}C_6$ не выделяются, мартенсит и феррит становятся более мягкими, а пластичность увеличивается. Структура после этой обработки представляет собой феррит в матрице реечного мартенсита отпуска с частицами карбида хрома $Me_{23}C_6$ (первичного и мелкими частицами вторичного). Наибольшие значения твердости, а также предела текучести и предела прочности при растяжении достигаются после закалки от более высокой $T_A = 1050$ °С и отпуска при 200 °С (рис. 4, *a* – *b*).

Микроструктура после отпуска при 200-650 °C состоит из островков феррита и мелких частиц сфероидальной формы из вторичного карбида хрома *Ме*₂₃С₆ в матрице крупнозернистого реечного мартенсита отпуска. Отпуск при t ≥ 550 °C приводит к повышению количества выделений по границам зерен. Удовлетворительное сочетание твердости, прочности и энергии удара достигается при двойном отпуске стали при 200 и 450 °C после закалки от 1050 °C (см. рис. 4, табл. 6) [22]. В целом, двойной отпуск не привел к существенному изменению механических свойств ни на одном из испытанных образцов, микроструктура после него все еще содержала значительное количество остаточного аустенита. Во время обычной обработки аустенитизацией растворение карбидов и рост размера зерна интенсифицировались с увеличением температуры аустенитизации, а обработка двойным отпуском способствовала образованию карбидов с незначительным увеличением размера зерна. Для сравнения, в стали типа 40Х13 (с 0,38 % С и 0,3 % V, т. е. в которой количество частиц карбидов должно быть значительно больше) выделения в образцах после однократного отпуска при 300, 500 и 650 °C представляют собой наноразмерные карбиды є-Ме₃С, богатые хромом наноразмерные карбиды Me23C6 и микронные или субмикронные карбиды $Me_{23}C_6$ соответственно [16].

Изучено влияние обработки с двойной закалкой и двойным отжигом (710 °C + 680 °C) на микроструктуру, твердость, механические свойства горячекатаной стали 13Cr с 0,2 % С [17]. Аустенитизацию с после-



Рис. 4. Влияние температуры двойного отжига на твердость (*a*), предел текучести (*б*), предел прочности (*в*) и ударную вязкость (*г*) стали AISI 410 после закалки от температур аустенитизации (T_A), °С [13]: l - 900; 2 - 950; 3 - 1000; 4 - 1050; 5 - 1100

Fig. 4. Effect of double annealing temperature on hardness (*a*), yield strength (δ), tensile strength (*e*), impact strength (*c*) of AISI 410 steel after quenching from austenitization temperatures (T_A), °C [13]: l - 900; 2 - 950; 3 - 1000; 4 - 1050; 5 - 1100

дующей закалкой (длительностью 3 ч 15 мин) проводили по режимам: 980 °C, закалка + 1040 °C, закалка; 1040 °C, закалка + 980 °C, закалка. Охлаждение при закалке и после отпуска проводили в масле. Как в случае однократной закалки при 980 °C, так и при двойной закалке (1040 °C + 980 °C), в отпущенной мартенситной микроструктуре отсутствовал дельта-феррит. После однократной термообработки в структуре присутствовали карбиды по границам зерен, отмечалось очень тонкое распределение феррита. При однократной закалке сплошные цепочки карбидов по границам зерен бывшего аустенита способствовали снижению ударной вязкости, ее значения не соответствовали требованиям спецификации. Когда эту сталь с исходной мартенситной микроструктурой, полученной при первой закалке от 1040 °C, подвергали вторичной аустенитизации при 980 °C, происходила рекристаллизация зеренной структуры из дефектной матрицы мартенситных реек, полученных при первой закалке. Модифицированная термическая обработка с двойной закалкой при 1040 °C + 980 °C обеспечила более мелкий размер зерна наряду с более высокой степенью растворения углерода в аустенитной матрице. Во время отпуска очень мелкие карбиды (имеющие значительно меньший размер по сравнению с однократным процессом термообработки) образовались в небольшом количестве на малоугловых и высокоугловых границах. Это привело после отпуска к повышению прочности и ударной вязкости по сравнению с одинарной закалкой от 980 °С (см. табл. 2).

В работе [18] сопоставлено влияние обычной термической и криогенной обработки на механические свойства стали типа AISI 420. Криогенную обработку проводили путем постепенного снижения температуры во избежание теплового удара: -20 °C, 4 ч; -70 °C, 5 ч; -196 °C, 24 ч. Последующий подогрев проходил в обратной последовательности. В исходном состоянии (отжиг при 850 °С и охлаждение с печью) сталь имела ферритокарбидную структуру с невысокими механическими свойствами. Закалка на мартенсит от 1000 °С с последующим отпуском при 200 °C обеспечила структуру мартенсита с остаточным аустенитом и нерастворенными дисперсными карбидами и сочетание прочности 989 МПа с пластичностью 15 %. Повышение температуры отпуска до 500 °C привело к огрублению карбидов Ме₂C₃ и частичному превращению в карбиды $Me_{23}C_6$, некоторому снижению прочности и повышению пластичности. Проведение ступенчатой криогенной обработки перед отпуском 500 °C позволило повысить прочностные свойства до 933 МПа и относительное удлинение до 40 % (см. табл. 6) за счет выделения мелкодисперсных карбидов. Полученное таким образом сочетание прочностных и пластических свойств для данной стали является хорошим результатом, однако недостатком такой обработки оказывается сложность криогенной обработки с использованием длительных выдержек в холодильнике, сухом льде и в жидком азоте и последующего отогрева в обратной последовательности.

Предложенные варианты термических обработок и механические свойства

Данные о химическом составе сталей типа 13Cr, рассмотренных выше, приведены в табл. 5. Механические свойства, полученные исследователями у сталей типа 13Cr при варьировании как обычных режимов закалки и отпуска, так и двойных термообработок, приведены в табл. 6. Сравнение свойств обработок №№ 1-21 из табл. 6 со свойствами промышленных сталей группы X13 (13Cr) (см. табл. 3) показывает, что при обработках № 1 и 2 для сталей типа 20Х13 и обработке № 21 для стали 40X13 был достигнут более высокий уровень прочности, чем тот, что указан в известных справочных материалах для этих сталей. После обработок № 4 и 5 у стали типа 20Х13 уровень прочности близок к таковому у этой стали после отпуска при 700 °С в табл. 3, но при этом достигнута более высокая пластичность. Результаты обработок №№ 16-20 являются новыми, в справочной литературе таких данных для стали 30Х13 не имеется.

Ниже рассмотрены публикации, посвященные изучению коррозионной стойкости и возможностям повышения износостойкости сталей группы X13.

Исследования износостойкости сталей с 13 % Сг

В российском научном сегменте выявлен ряд публикаций, рассматривающих перспективу повышения износостойкости стали 40Х13 за счет поверхностных обработок. В том числе значительное место отводится насыщению поверхностного слоя азотом при таких обработках, как:

– нитроцементация [19];

 ионно-плазменное азотирование [20, 21], в том числе термоциклическое [20];

 – азотирование в сочетании с термической обработкой [22].

Показано, что диффузионные слои на режущих поверхностях стали 40Х13, насыщенные большим количеством карбонитридов при нитроцементации, обеспечивают высокую режущую способность, самозатачиваемость и износостойкость [19]. Ионно-плазменное термоциклическое азотирование позволило получить упрочненные износостойкие поверхности, которые обладают комплексом специфических физико-механических и эксплуатационных свойств [20]. Установлено, что при высокочастотном азотировании стали 40Х13 в индуктивно-связанной плазме смеси аргона, водорода и азота в приповерхностном слое формируется трехслойная структура. Ее скорость износа тем меньше, чем выше амплитуда потенциала смещения [21]. Исследование механизма изнашивания модифицированной ионами азота стали 40Х13, подвергнутой предварительной термической обработке по различным режимам, показало, что азотированный слой представляет из себя матричную фазу α -Fe с нитридами хрома CrN. В процессе трения модифицированной азотом стали 40Х13 регистрируется ускоренное изнашивание азотированного слоя при уменьшении его толщины до определенного критического значения. При увеличении твердости подложки критическая толщина азотированного слоя уменьшается с 11 – 12 до 9 – 10 мкм [22].

Изучены возможности упрочнения стали 40Х13 за счет поверхностной лазерной и плазменной закалки [23, 24]. В том числе рассмотрена возможность эффективного поверхностного упрочнения изделий при использовании лазерного нагрева. Учтено влияние возникающих термических напряжений на температурный интервал аустенитного превращения, проанализированы зависимости твердости от плотности, мощности и скорости обработки. Работа показала, что высокая твердость достигается при нагреве до температуры на 150 – 200 К ниже температуры плавления [23]. Технология плазменной поверхностной закалки изделий из высоколегированной коррозионностойкой стали 40X13 позволяет получить на ее поверхности упрочненный мартенситный слой глубиной более 4 мм [24]. Особенность технологии – равномерно распределенные по сечению значения микротвердости, отсутствие изменений геометрической формы и структуры сердцевины детали из стали 40X13. В зоне закалки из твердой фазы наблюдается спектр структур – от структуры мартенситного типа на границе с зоной оплавления с переходом к структуре мартенситного типа с выделениями карбидов (как в теле зерна, так и по границам зерен). В переходной зоне (зоне термовлияния) структура имеет вид феррито-карбидной смеси сорбитного типа различной дисперсности. Такое распределение микроструктур по зонам характерно для традиционной закалки изделий из стали 40X13 на максимальную твердость с сохранением свойств коррозионной стойкости.

Предложена комплексная обработка стали 40Х13, состоящая из термической и механической обработок, высоковакуумного отжига и диффузионного силицирования [25]. Она обеспечивает возможность упрочнения на глубину 4,2 мм. Испытания на сопротивление разрушению и износу, оценка твердости и микрогеометрии поверхностного слоя образцов показали, что эта обработка перспективна для повышения долговечности деталей.

Представляет интерес использование стали 40X13 в качестве покрытия на стали 45 для повышения износостойкости материала [26]. Газотермическое покрытие из проволочной стали 40X13 было нанесено на пластины из стали 45 методом высокоскоростной металлизации. Дополнительно покрытие обработано ионами азота. Ионно-лучевая обработка приводит к увеличению микротвердости покрытий до значений 1000 – 1450 HV_{0,025} и возрастанию их износостойкости при трении в среде смазочного материала И-20 в 1,7 раза. На основе полученных результатов выбран температурный режим ионно-лучевого азотирования с наиболее высокими триботехническими свойствами.

Исследования коррозионной стойкости сталей с 13 % Cr

Известно, что термическая обработка является важным фактором, влияющим на склонность сплавов к коррозии. Нержавеющие стали наиболее стойки к коррозионному воздействия в состоянии обработки на твердый раствор. Отпуск в интервале температур выделения избыточных фаз (карбидов, карбонитридов, нитридов) понижает сопротивление стали межкристаллитной и питтинговой коррозии. Это связано с возникновением вокруг карбидов зон, обедненных хромом, которые имеют пониженную коррозионную стойкость. Склонность сплава к точечной коррозии тем выше, чем меньше (отрицательнее) потенциал питтингообразования. Величина потенциала питтингообразования является показателем склонности металлов к точечной коррозии.

Исследованиям влияния термической обработки на коррозионную стойкость сталей с 13 % Сг посвящены работы [7, 9, 16, 27 – 31].

В работе [7] объектом исследований была сталь с 13,7 % Сг с повышенным содержанием углерода (0,497 %), высокочистая по содержанию примесей за счет вакуумной плавки. Изучено влияние изменений микроструктуры при разных температурах аустенизации (Т_А) на различные механизмы коррозии. Поляризационное сканирование проведено в среде 0,1 М NaCl + 0,1 М фосфатный буферный раствор (pH = 7,5). Показано, что стойкость против общей коррозии возрастает с повышением $T_{\rm A}$ до 1100 °C за счет растворения карбидов и связанного с этим увеличения содержания хрома в матрице сплава. Это также приводит к лучшей пассивации и более толстому внутреннему пассивному слою, богатому хромом. Дальнейшее повышение Т, не способствует увеличению содержания хрома и стойкости к общей коррозии, так как все карбиды растворяются. С другой стороны, с повышением T_{A} до 1100 °С растет содержание углерода, что увеличивает внутреннее напряжение решетки и приводит к большей дефектности пассивного слоя, вызывая снижение стойкости к точечной коррозии. Дальнейшее повышение T_A, не влияя на содержание углерода, увеличивает размер зерна. Плотность дефектов решетки в объемном материале уменьшается, снижая дефектность пассивного слоя и повышая устойчивость к точечной коррозии. Напротив, критический потенциал показывает противоречивый ход, увеличиваясь до 1100 °С и снижаясь при более низких температурах. Более высокий потенциал точечной коррозии означает меньшую восприимчивость к точечной коррозии, в то время как более высокий критический потенциал точечной коррозии означает более медленную точечную коррозию, если она возникает. Авторы работы [7] отмечают, что:

 исследования могут показать, что существует не одна коррозионная стойкость, а несколько различных механизмов коррозии, на которые влияют различные свойства микроструктуры;

 количество углерода является критическим фактором для потенциала питтинговой коррозии;

– сплавы с более низким содержанием углерода проявляют различное поведение при питтинге и, принимая это во внимание, кажущиеся противоречивыми результаты просто относятся к разным явлениям и не являются противоречием.

Аналогичное исследование по оценке влияния температуры аустенитизации и скорости охлаждения (вода/воздух) на коррозионную стойкость было проведено также на высокоуглеродистой стали с 13,92 % Cr, 0,42 % С (X46Cr13 (1.4034)) при потенциодинамической поляризации в 0,1М H₂SO₄ [9]. Нагревы с последующим охлаждением в воде проводились при температурах: 850 °С (72 ч), 900 °С (9 ч), 950 °С (90 мин), 1000 °С (30 мин), 1050, 1100, 1150 °С (15 мин), 1200 °С (10 мин). Нагревы с последующим охлаждением на воздухе осуществлялись при 1000 °С (30 мин), 1050 и 1100 °С (15 мин). Также, как и в работе [7] отмечалось, что аустенитизация при температурах 1100 °C и выше приводит к полному растворению карбидов. Обеспечивается оптимальное распределение хрома и углерода в смешанном кристалле. Устранение блокирующего действия карбидов и более высокая скорость диффузии приводят к значительному укрупнению зерна. Снижение температуры аустенитизации ниже 1100 °С оставляет в структуре смешанные карбиды хрома и железа, которые снижают твердость и коррозионную стойкость. При медленном охлаждении на воздухе происходят зависящие от температуры диффузионные процессы. Новые карбиды образуются при охлаждении на границах зерен или в самих зернах и локально удаляют хром из матрицы. Вовторых, железо высвобождается из оставшихся смешанных карбидов хрома и железа, так как растворимость резко падает с температурой. Оба процесса приводят к обеднению хромом при охлаждении на воздухе, которое локализуется в основном на карбидах при 1100 °С и на карбидах и границах зерен при 1000 и 1050 °С. Истощение содержания хрома локально ухудшает стабильность пассивного слоя, а устойчивость к точечной коррозии значительно снижается.

В работах [16, 27 – 29] изучено влияние режимов отпуска на электрохимическую коррозию в водных растворах NaCl сталей 13Cr с различным содержанием углерода.

Эксперименты по потенциодинамической поляризации в 3,5 %-ном водном растворе NaCl низкоуглеродистой стали с 0,03 % С и 12,8 % Сг (AISI 410) проводили после закалки от температур в интервале от 950 до 1100 °C и закалки от 1050 °C с отпуском при 300 – 700 °C [27]. Скорость коррозии стали AISI 410 снижается по мере повышения температуры аустенизации. Микроструктура после аустенитизации и отпуска представлена мартенситом отпуска, остаточным аустенитом и карбидами. Наименьшая плотность тока коррозии была получена после отпуска при 300 и 400 °C, а наименьшая скорость коррозии после аустенитизации при 1050 °C, закалки и отпуска при 600 °C.

Влияние термообработки на коррозионное поведение стали AISI 420 (12,10 % Cr, 0,23 % C) в 0,5М NaCl с pH = 6,26 и электропроводностью 49,9 мСм/см изучено на образцах в четырех структурных состояниях [28]. В исходном состоянии (*A*) был рассмотрен непрерывнолитой калиброванный пруток. Обработка *B* представляла собой отжиг при 770 °C 20 мин и охлаждение с печью. Обработка C - 1000 °C, 30 мин, закалка в воде на мартенсит. Обработка D – отпуск при 700 °C, 60 мин, охлаждение на воздухе. Установлен порядок образцов по величине коррозионной стойкости от более высокой к низкой: B > C > D > A. Образец AISI 420 (*B*) наиболее устойчив к коррозии, образец *A* наиболее подвержен коррозии. Образец *C* также показал высокое поляризационное сопротивление.

Результаты исследований [16, 29] близких по химическому составу изученных сталей, режимам термической обработки и сделанным выводам обобщены в табл. 7.

Особенность исследования [30] состоит в том, что изучены эволюция микроструктуры и коррозионного поведения мартенситной нержавеющей стали типа 420 с повышенным содержанием углерода (13,7 % Сг, 0,46 % C, 0,47 % Si, 0,39 % Mn), отпуск которой после аустенитизации (950 °C, 1 ч, вода) проводили не только при 550 и 700 °C, но и при более низких температурах 250 и 400 °С (1 ч, воздух), а потенциодинамический поляризационный тест проводили не в растворе соли, а в 0,1М растворе HCl при 20 °C. После аустенитизации и закалки металл имел мартенситную структуру, большая часть карбидов Cr23C6 растворилась. После отпуска при 250 °С на границах зерен обнаружено некоторое количество карбидов Cr₂₃C₆. После отпуска при 400 °C они были крупнее и присутствовали в большем количестве, а после отпуска при 550 °С обнаружены выделения СгС, Cr₇C₃ и еще большее количество частиц Cr₂₃C₆, в том числе по границам зерен. После отпуска при 700 °С наблюдали только карбиды Cr23C6, причем рядом с карбидами отмечались локальная коррозия и зарождение ямок. После всех температур отпуска выявили появление точечной коррозии, при этом образец, подвергшийся отпуску при 250 °C, имел самую высокую коррозионную стойкость и характеризовался значением твердости намного выше 500 HV, а после обработки при 550 °C наблюдали также общую и межкристаллитную коррозию. Концентрация хрома в твердом растворе составляла после разных обработок: 200, 400 °C ->12 %, 550 °C -10,5 %, 700 °С $- \approx$ 11,5 %, т. е. после двух последних

обработок она была ниже критического уровня. Таким образом, в отличие от работ [16, 29] (см. табл. 7), для изученной стали можно отметить иной порядок появления карбидов при отпуске. В качестве наилучшего выбора температуры отпуска указана 250 °C, обеспечивающая наиболее высокую коррозионную стойкость (высокая кинетика Epit и низкая кинетика роста язв). Режимов отпуска при 550 и 700 °C следует избегать, так как коррозионная стойкость снизилась из-за большого количества крупноразмерных карбидов хрома, образующихся при указанных температурах отпуска.

Поскольку мартенситная нержавеющая сталь AISI 420 подвергается закалке и отпуску или двойному отпуску при температурах до 250 °C в случае применения в столовых приборах, для стали с 12,1 % Сг и 0,19 % С было также проведено сравнение коррозионной стойкости после однократного и двойного отпуска при 180 °C (2 ч, воздух) после аустенитизации при 1050 °C (5 мин, воздух) [31]. Потенциодинамический поляризационный тест проводили в аэрированном 3,5 % NaCl (pH = 6,0). Однократный отпуск показал твердость, близкую к закалке на воздухе, и не ухудшил стойкость к питтинговой коррозии. Двойной отпуск не повысил стойкость к точечной коррозии, а твердость после него снизилась. Рекомендовано использовать только однократный отпуск.

Выводы

Рассмотрены свойства сталей с 12 - 14 % Сг и $0,2 \le$ % С $\ge 0,4$: промышленные стали, выпускаемые с термической обработкой согласно стандартам и известные из справочной литературы, а также свойства металла лабораторных плавок, обработанных по различным режимам аустенитизации и отпуска.

В этих сталях, исходно отожженных при ~800 °C с получением феррито-карбидной структуры, при их нагревах от 800 до 1240 °С происходит растворение карбидов типа $Me_{23}C_6$, приводящее к образованию аустенита при 810-820 °C с фиксацией при закалке мартенситно-карбидной структуры. В зависимости от концентрации углерода в этих сталях растворение карбидов в них заканчивается при 950 – 1050 °C. Растворение карбидов сопровождается ростом зерна аустенита и сохранением в структуре после закалки остаточного аустенита. Поэтому с ростом температуры аустенитизации у закаленных сталей вначале наблюдается линейный прирост твердости мартенсита за счет твердорастворного упрочнения углеродом (c/a = 0.45[C] + 1.00). А затем, при достижении максимальной степени растворения карбидов, у сталей при дальнейшем нагреве твердость снижается, что связано с образованием остаточного аустенита и ростом зерна аустенита. Максимальная эффективная температура аустенитизации перед закалкой, обеспечивающая высокую твердость, составляет для сталей типа 20Х13 1000 - 1020 °С (HV ~550), для сталей типа 45Х13 - 1100 - 1120 °С (HV 700 - 750).

Таблица 7

Влияние отпуска при 300, 500 – 550 и 650 – 700 °С на коррозионную стойкость сталей с 13 % Сг и 0,31– 0,38 % С

Table 7. Effect of tempering at 300, 500-550 and 650 – 700 °C on corrosion resistance of steels with 13 % Cr and 0.31 – 0.38 % C

| Основные положения статьи | Источник [29] | Источник [16] | | | | | |
|---|---|---|--|--|--|--|--|
| Сталь | 13,3 % Cr, 0,31 % C, 0,04 % V, 0,48 % Cu | 13 % Cr, 0,38 % C, 0,3 % V | | | | | |
| Режим закалки | 1020 °С (30 мин, закалка в масле) | 1030 °С (45 мин, закалке в масле) | | | | | |
| Режим отпуска | 300, 550 и 700 °С, (2,5 ч, охлаждение на воздухе) | 300, 500 °С и 650 °С (2 ч, охлаждение на воздухе) | | | | | |
| Вид испытаний | Потенциостатические поляриза | ционные испытания | | | | | |
| Среда испытаний | 0,1 M раствор NaCl | 3,5 %-ный водный раствор NaCl | | | | | |
| Выделения в сталях при отпуске | 300 °С − наноразмерные карбиды ε- <i>Me</i> ₃ C; 500 − 550 °С − наноразмерные карбиды <i>Me</i> ₂₃ C ₆ 650 − 700 °С − микронные или субмикронные карбиды | Me ₂₃ C ₆ | | | | | |
| | Аустенитизация при 1020 – 1030 °С не привела к полному растворению карбидов | | | | | | |
| Структура после аусте- | Мелкореечной мартенсит с прослойками остаточного аустенита на границах реек, карбиды Cr ₂₃ C ₆ | Мартенсит и карбиды Cr ₂₃ C ₆ | | | | | |
| нитизации | Доля остаточного аустенита уменьшается с темпера- турой отпуска, после отпуска при 550 и 700 °C оста- точного аустенита не наблюдается | Остаточный аустенит наблюдается только после отпуска при 300 °С, после отпуска при 500 и 650 °С он отсутствует | | | | | |
| Влияние аустенити- зации и отпуска при 300 °С на коррозион- ную стойкость | В аустенитизированном состоянии образуется пассив- ная пленка, обогащенная хромом. В аустенизирован- ном и отпущенном при 300 °С образце наблюдется меньшее количество переходных процессов тока, устойчивой питтинговой коррозии не наблюдается при испытании длительностью 3 ч | Потенциал питтинговой коррозии Epit у закаленной стали выше, чем у отпущен- ных сталей, и уменьшается с повышени- ем температуры отпуска. Относительно низкотемпературный отпуск (300 °C) нем- ного снизил коррозионную стойкость по сравнению со сталью после закалки | | | | | |
| Коррозия после от- пуска при 500 – 550 °С | Отпуск уменьшил потенциал питтинга и увеличил метастабильный питтинг. Отпуск при 550 °С сделал сталь в большой степени склонной к точечной корро- зии. Ямки зарождались на границе раздела карбид – матрица из-за наличия областей обеднения хромом, связанных с массивным выделением карбида, богатого хромом. Пассивная пленка, сформированная при кор- розионном потенциале, обогащена частицами железа, она менее защитная, чем пленка после аустенитизации и при коррозионном потенциале увеличила плотность тока коррозии и не проявляла пассивности в 0,1 М растворе NaCl выше коррозионного потенциала | Образец после отпуска при 500 °С проявляет активное коррозионное поведение без пассивации. Это объяснено выделением большого количества наноразмерных карбидов $Me_{23}C_6$, богатых хромом. Большая поверхность раздела «карбид/матриц» по мере возникновения питтинга препятствовала образованию защитной пассивной пленки на поверхности стали из-за малого расстояния между карбидами | | | | | |
| Сравнение коррозион- ного поведения после отпуска при 500 – 550 и 660 – 700 °С и заклю- чительный вывод | Значение Epit выше для образца, отпущенного при 700 °C, по сравнению с образцом, отпущенным при 550 °C. Возможной причиной является повторная диффузия Cr из матрицы в обедненные области, что минимизирует несплошность межфазных областей. Приведенные выше результаты подтверждают пред- положение о том, что отпуск стали с 13 % Cr следует проводить при 700 °C, поскольку он также обеспечи- вает стойкость к точечной коррозии. | Образец 1030-650 показал лучшую коррозионную стойкость, чем образец 1030-500, несмотря на то, что содержа- ние Сг в матрице было несколько ниже, чем у образца 1030-500. Температура отпуска для сталей 13 % Сг должна быть намного ниже или выше 500 °С, чтобы избежать массивного выделения наноразмерных карбидов $Me_{23}C_6$. Ста- ли с 13 % Сг, отпущенные при 300 °С, демонстрируют сочетание высокой от- носительной твердости и высокой корро- зионной стойкости. | | | | | |

Размер зерна при аустенитизации тем крупнее, чем больше длительность выдержки при заданной температуре, причем этот эффект тем значительнее, чем выше температура нагрева. Чем длительнее производимая выдержка в интервале температур выше максимальной эффективной температуры аустенитизации, тем больше в стали остаточного аустенита и тем меньше твердость после закалки.

Температура, необходимая для достижения полного растворения карбидов $Me_{23}C_6$ в аустенитной фазе, с ростом скорости нагрева увеличивается. Скоростной нагрев приводит к смещению кривых упрочнения после закалки на 40 – 60 °С вверх по температурной шкале по сравнению с кривыми, полученными при печном нагреве.

Закалка не в воде при более медленных скоростях охлаждения, чем 20 К/с (в том числе, на воздухе) приводит к выделению некоторого количества карбидов.

Закаленные стали 20Х13 – 40Х13 характеризуются высокой прочностью и твердостью, низкой пластичностью, особенно высокоуглеродистые. Отпуск закаленных лабораторных сталей в интервале до 400 °C вызывает небольшое снижение твердости и прочности мартенсита (в мартенсите выделяется небольшое количество карбидов, он разупрочняется). В интервале 400 – 500 °C возможен небольшой подъем твердости и прочности за счет эффекта дисперсионного твердения. Далее, в интервале 500 – 780 °C, происходит значительный спад этих характеристик (интенсивное выделение карбидов → распад мартенсита на феррит и карбиды → коагуляция карбидов и их частичное растворение, рекристаллизация). При этом пластичность и ударная вязкость симметрично возрастают.

Выявлен положительный эффект проведения термической обработки с двойной закалкой при 1040 °C + 980 °C, которая обеспечила более мелкий размер зерна наряду с более высокой степенью растворения углерода в аустенитной матрице. Во время отпуска (двойного, при 710 °C + 680 °C) очень мелкие карбиды (имеющие значительно меньший размер по сравнению с однократным процессом термообработки) образовались в небольшом количестве на малоугловых и высокоугловых границах. Это привело после отпуска к повышению прочности и ударной вязкости по сравнению с одинарной закалкой от 980 °C.

Стойкость к коррозии повышается с ростом температуры нагрева при аустенитизации и снижается с ростом температуры отпуска, при котором к общей коррозии добавляются питтинговая и межкристаллитная, что связано с выделением карбидов $Cr_{23}C_6$ и обеднением матрицы хромом до концентраций ниже 12 %. В качестве рекомендуемых термообработок для сталей типа 20X13 – закалка с низким отпуском при 200 – 300 °C (сочетание высокой прочности, хорошей коррозионной стойкости и удовлетворительной пластичности), либо закалка с высоким отпуском при ~700 °C (хорошая пластичность, удовлетворительная коррозионная стойкость). Для сталей типа 40Х13 температура ~700 °С не рекомендуется. Наихудшей температурой отпуска является 500 – 550 °С из-за максимального выделения ультрадисперсных карбидов.

Показана возможность обеспечения повышенной износостойкости сталей 40X13 за счет насыщения поверхностного слоя азотом (при нитроцементации, ионно-плазенном азотировании, азотировании и термообработке), поверхностной лазерной и плазменной закалке, сочетания термической и механической обработок, высоковакуумного отжига и диффузионного силицирования.

Список литературы / References

- 1. *Metals Handbook. Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams.* 8th ed. American Society for Metals; 1973: 465.
- Ивашко В.В. Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20Х13. Вестник БарГУ. Серия: Технические науки. 2015; (3): 45–48. Ivashko V.V. Influence of heating modes on the structure and properties of stainless steel 20Kh13. Vestnik BarGU. Seriya: Tekhnicheskie nauki. 2015; (3): 45–48. (In Russ.).
- Scheuer C.J., Fraga R.A., Cardoso R.P., Brunatto S.F. Effects of heat treatment conditions on microstructure and mechanical properties of AISI 420 steel. In: 21 CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 9 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil. 2014: 5857–5867.
- Xiao Li, Yinghui Wei. Effect of austenitising heat treatment on microstructure and properties of a nitrogen bearing martensitic stainless steel. *Open Physics*. 2019; 17(1): 601–606. https://doi.org/10.1515/phys-2019-0061
- Garcia de Andrés C., Álvarez L.F., López V. Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel. *Journal of Materials Science*. 1998; 33: 4095–4100. https://doi.org/10.1023/A:1004424329556
- 6. Гринберг Е.М., Гончаров С.С., Мова Д.А., Кондаурова Е.Ю., Суровцева Е.А. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода. Известия ТулГУ. Технические науки. 2009; (3): 1–11.

Grinberg E.M., Goncharov S.S., Mova D.A., Kondaurova E.Yu., Surovtseva E.A. Effect of cooling rate during quenching on the structure and hardness of Kh13 steels with different carbon content. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki* 2009; (3): 1–11. (In Russ.).

- Bösing I., Cramer L., Steinbacher M., Werner Zoch H., Thöming J., Baune M. Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel. *AIP Advances*. 2019; 9(6): 065317. https://doi.org/10.1063/1.5094615
- 8. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. *Марочник сталей и сплавов*. М.: Машиностроение; 2003: 784.

Zubchenko A.S., Koloskov M.M., Kashirskii Yu.V., etc. *Grader of Steels and Alloys*. Moscow: Mashinostroenie; 2003: 784. (In Russ.).

- Rosemann P., Müller C., Kauss N., Halle T. Einfluss der Wärmebehandlung auf Mikrostruktur und Korrosions- verhalten kohlenstoffhaltiger nichtrostender Stähle. Werkstofftechnischen Kolloquium (Chemnitz), September, 2014: 10.
- 10. Garcia de Andrés C., Caruana G., Alvarez L.F. Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. *Materials Science and Engineering: A.* 1998; 241(1–2): 211–215. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00491-7
- Behrens B.-A., Hübner S., Sunderkötter C., Gebel L., Gnaß S., Berndt G., Trimborn C., Pfeffer C. Influence of process parameters on the hot stamping of carbon-martensitic chromium steel sheets. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 418: 012007. https://doi.org/10.1088/1757-899X/418/1/012007
- Ma Hou-Yu, He Yin-Sheng, Lee Kwon-Yeong, Shin Keesam. Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel. *Key Engineering Materials*. 2016; 727: 29–35.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.727.29

- **13.** Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad. Investigation of the effect of austenitizing temperature and multiple tempering on the mechanical properties of AISI 410 martensitic stainless steel. *The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering. Special Vol. Babylon First Int. Engineering Conf.* 2016; C: 411–435.
- 14. Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad. Estimation of austenitizing and multiple tempering temperatures from the mechanical properties of AISI 410 using artificial neural network. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018; 7(4.19): 778–787. https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.19.27997
- Balan K.P., Venugopal Reddy A., Sarma D.S. Effect of single and double austenitization treatments on the microstructure and mechanical properties of 16Cr-2Ni steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1999; 8(3): 385–393. https://doi.org/10.1361/105994999770346963
- 16. Lu S.-Y., Yao K.-F., Chen Y.-B., Wang M.-H., Liu X., Ge X. The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2015; 165: 45–55. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.038
- Kulkarni S., Srinivas P., Biswal P.K., Balachandran G., Balasubramanian V. Improvement in mechanical properties of 13Cr martensitic stainless steels using modified heat treatments. In: *Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference. Detroit*, 2015: 335–341.
- Mohameda Hareer S., Ataiwib Ali H., Dawood Jamal J. Mechanical properties of martensitic stainless steel (AISI420) subjected to conventional and cryogenic treatments. *Engineering and Technology Journal*. 2020; 38 A(8): 1096–1105. https://doi.org/10.30684/etj.v38i8A.517
- 19. Романенко Д.Н., Никулин А.А., Гадалов В.Н. и др. Перспективы использования нержавеющей стали 40Х13 для ножей мясоизмельчающего оборудования. Конструкции из композиционных материалов. 2011; (4): 59–63.

Romanenko D.N., Nikulin A.A., Gadalov V.N., etc. Prospects for the use of stainless steel 40Kh13 for knives of meat-grinding equipment. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2011; (4): 59–63. (In Russ.).

20. Рутковский А.В. Кумуржи А.Ю. Износостойкость стали 40X13 после упрочнения методом термоциклического

ионно-плазменного азотирования в условиях абразивного изнашивания. Вопросы трения и износа. 2012; 57: 240–250. https://doi.org/10.18372/0370-2197.57.3607

Rutkovskii A.V. Kumurzhi A.Yu. Wear resistance of 40Kh13 steel after hardening by thermal cyclic ion-plasma nitriding under abrasive wear. *Problems of Friction and Wear*. 2012; 57: 240–250. (In Russ.).

https://doi.org/10.18372/0370-2197.57.3607

21. Сиделев Д.В., Воронина Е.Д., Кожина О.И., Грудинин В.А., Столбовская Г.Н. Азотирование стали 40x13 в индуктивно-связанной плазме: влияние потенциала смещения образца. *Прикладная физика*. 2022; (2): 16–23. https://doi.org/10.51368/1996-0948-2022-2-16-23

Sidelev D.V., Voronina E.D., Kozhina O.I., Grudinin V.A., Stolbovskaya G.N. Nitriding of 40H13 steel in inductively coupled plasma: Role of a bias potential. *Prikladnaya fizika*. 2022; (2): 16–23. (In Russ.).

22. Кукареко В.А., Кушнеров А.В. Влияние предварительной термической обработки на износостойкость стали 40Х13, модифицированной ионами азота. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2022; 18(2): 61–65. https://doi.org/10.36652/1813-1336-2022-18-2-61-65

Kukareko V.A., Kushnerov A.V. Influence of pre-heat treatment on wear resistance of 40Kh13 steel modified with nitrogen ions. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2022; 18(2(206)): 61–65. (In Russ.).

https://doi.org/10.36652/1813-1336-2022-18-2-61-65

23. Коростелев В.Ф., Кирилина А.Н. Анализ упрочнения лезвийного инструмента из стали 40X13 в условиях лазерного нагрева. *Металловедение и термическая обра- ботка металлов.* 2011; (3(669)): 38–41.

Korostelev V.F., Kirilina A.N. Analysis of hardening of blade tools from steel 40Kh13 due to laser heating. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2011; (3(669)): 38–41. (In Russ.).

24. Белинин Д.С., Щицын Ю.Д. Особенности структурообразования при плазменной поверхностной закалке на большую глубину изделий из стали 40Х13. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012; 14(4–5): 1202–1205.

Belinin D.S., Shchitsyn Yu.D. Features of structure formation during plasma surface hardening to a great depth of products from steel 40Kh13. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*. 2012; 14(4-5): 1202–1205. (In Russ.).

25. Суслов А.Г., Шалыгин М.Г. Комплексное технологическое повышение износостойкости и статической прочности деталей из стали 40Х13. Наукоемкие технологии в машиностроении. 2018; (1(79)): 19–21.

Suslov A.G., Shalygin M.G. Comprehensive technological increase in wear resistance and static strength of parts made of steel 40Kh13. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*. 2018; (1(79)): 19–21. (In Russ.).

26. Григорчик А.Н., Белоцерковский М.А., Кукареко В.А. Износостойкость подвергнутого ионному азотированию газотермического покрытия из мартенситной стали 40Х13. В кн.: Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017): Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель, Беларусь, 27–30 июня 2017 года. Гомель, Беларусь: Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, 2017: 130.

Grigorchik A.N., Belotserkovskii M.A., Kukareko V.A. Wear resistance of an ion-nitrided gas-thermal coating of martensitic steel 40Kh13. In: *Abstracts of the Int. Sci. and Tech.Conf. "POLIKOMTRIB-2017", Gomel', 27–30.06.2017*: 130. (In Russ.).

- Rizky D., Syaiful A.M., Rusnaldy, Mabruri E. Effect of heat treatment of AISI 410 martensitic stainless steel on microstructure and corrosion resistance. *Metalurgi (Indonesia)*. 2018; 33(1): 18–24.
- Minciuna M.G., Achitei D.C., Vizureanu P., Benchea M., Sandu A.V. The effect of heat treatment and corrosion behavior of AISI 420. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 374: 012039. https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012039
- 29. Bonagani S.K., Bathula V., Kain V. Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel. *Corrosion Science*. 2018; 131: 340–354. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.012
- Zhou Y., Engelberg D.L. Accessing the full spectrum of corrosion behaviour of tempered type 420 stainless steel. *Materials and Corrosion*. 2021; 72(11): 1718–1729. https://doi.org/10.1002/maco.202112442
- 31. De Alcântara C.M., de Moura A.N., D'Azeredo Orlando M.T., da Silva Labiapari W., da Cunha M.A., de Oliveira T.R., Lopes Buono V.T. Microstructure and pitting corrosion resistance of quenched, single tempered and double tempered AISI 420 martensitic stainless steel. *Materials Research*. 2021; 24(6): 20210093.

https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0093

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 ORCID: 0000-0002-2136-5792

E-mail: mvk@imet.ac.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

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

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

Руслан Сергеевич Федорцов, инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *ORCID:* 0000-0002-5359-1161 *E-mail:* mvk@imet.ac.ru

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

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

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

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

Ruslan S. Fedortsov, Research Engineer, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-5359-1161 E-mail: mvk@imet.ac.ru

Contribution of the Authors

М. В. Костина – идея статьи, обработка и анализ литературных данных, написание статьи.

Л. Г. Ригина – поиск и анализ литературных данных по термической обработке, перевод, участие в написании раздела по термической обработке.

В. С. Костина – поиск литературных данных по коррозионной стойкости, перевод, участие в написании раздела по коррозии. *А. Э. Кудряшов* – поиск и перевод литературных данных по износостойкости, участие в написании раздела по износостойкости. *Р. С. Федорцов* – поиск и анализ литературных данных, перевод, работа со списком литературы, подготовка рисунков.

Поступила в редакцию 11.11.2022 После доработки 05.12.2022 Принята к публикации 26.12.2022

Вклад авторов

M. V. Kostina – formation of the article main idea, processing and analysis of literary data, writing the text.

L. G. Rigina – search and analysis of literary data on heat treatment, translation, participation in writing a section on heat treatment.

V. S. Kostina – search for literary data on corrosion resistance, translation, participation in writing a section on corrosion.
 A. E. Kudryashov – search and translation of literary data on wear resistance, participation in writing a section on wear resistance.
 R. S. Fedortsov – search and analysis of literary data, translation, work with the list of references, preparation of drawings.

Received 11.11.2022 Revised 05.12.2022 Accepted 26.12.2022

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



УДК 621.793.7:621.762 **DOI** 10.17073/0368-0797-2023-1-27-34



Оригинальная статья Original article

Напыление износостойких покрытий из плакированных порошков TiB₂/Ti и HfB₂/Ti

М. Е. Гошкодеря¹^e, Т. И. Бобкова¹, С. П. Богданов²,

А. В. Красиков¹, М. В. Старицын¹, А. А. Каширина¹

¹ ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» (Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Россия, 190013,

Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49)

💌 gosmike@yandex.ru

- Аннотация. В представленной работе приведены результаты по синтезу композиционных плакированных порошковых систем с типом строения «ядро-оболочка» для напыления износостойких металлокерамических покрытий. Для синтеза композиционного порошка в качестве ядра использованы порошки высокотвердых боридов TiB₂ и HfB₂, а для создания оболочки на их поверхности титан. Синтез плакирующего слоя осуществляли йодотранспортным методом. Плакирование порошка используемым методом подразумевает осаждение одного компонента на другой посредством газотранспорта, агентом которого выступает йод. Напыление композиционных плакированных порошков систем TiB₂/Ti и HfB₂/Ti осуществляли микроплазменным методом, который, в отличие от классического плазменного напыления, позволяет минимизировать фазовые превращения в композиционных порошках из-за термического воздействия. При исследовании поперечных микрошлифов напыленных покрытий определено, что в процессе микроплазменного напыления титан насыщается кислородом, образуя фазу диоксида титана. В результате плакированные композиционные порошки систем TiB₂/Ti и HfB₂/Ti посрщентия из систем TiB₂(TiB)/Ti(TiO₂). Выявлены особенности распределения компонентов по толщине покрытия. Исследования твердости показали, что у покрытий на основе диборида титана интегральное значение микротвердости составляет 1300 HV. У покрытий на основе диборида гафния интегральная микротвердость составила порядка 1600 HV. При исследовании износостойкости пары с покрытиями TiB₂(TiB)/Ti(TiO₂) и HfB₂/Ti(TiO₂) сопрягались с контртелом образца из стали 45X без покрытия и совместно друг с другом. Несмотря на менее высокую микротвердость, наиболее износостойким является покрытие системы TiB₂(TiB)/Ti(TiO₂).
- *Ключевые слова:* износостойкие покрытия, плакированные композиционные порошки, диборид титана/титан, диборид гафния/титан, микроплазменное напыление, защитные и восстановительные покрытия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 21-73-30019.

Экспериментальные исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по соглашению № 13.ЦКП.21.0014, уникальный идентификатор RF-2296.61321X0014.

Для цитирования: Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Красиков А.В., Старицын М.В., Каширина А.А. Напыление износостойких покрытий из плакированных порошков TiB₂/Ti и HfB₂/Ti. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 27–34. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-27-34

SPRAYING OF TiB₂/Ti AND HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings

M. E. Goshkoderya¹, T. I. Bobkova¹, S. P. Bogdanov²,

A. V. Krasikov¹, M. V. Staritsyn¹, A. A. Kashirina¹

¹Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey", National Research Center

"Kurchatov Institute" (49 Shpalernaya Str., St. Petersburg 191015, Russian Federation)

² St. Petersburg State Institute of Technology (24-26/49 Moskovskii Ave., St. Petersburg 190013, Russian Federation)

💌 gosmike@yandex.ru

- **Abstract**. In this paper we studied the synthesis of composite core-shell powders sprayed as wear-resistant metal-ceramic coatings. Highhardness TiB_2 and HfB_2 powders form the core, and the shell is made of titanium. The cladding was applied by iodide transport technology. This cladding method involves deposition by gas transport with iodine as an agent. The TiB_2/Ti and HfB_2/Ti composite powders were sprayed using microplasma technology. In contrast to conventional plasma spraying, it minimizes the phase transformations in the composite powders induced by heating. Analysis of the final coating on polished cross sections revealed that during microplasma spraying, the titanium is oxygenated and it produces a titanium dioxide phase. As a result, the TiB_2/Ti and HfB_2/Ti composite powders are transformed into TiB_2 (TiB)/ $Ti(TiO_2)$ and $HfB_2/Ti(TiO_2)$ coatings. We also studied the distribution of the components across the coating. The hardness measurements showed that the titanium diboride coatings obtain microhardness of 1300 HV. The microhardness of the hafnium diboride coatings is about 1600 HV. For abrasion testing of the $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ and $HfB_2/Ti(TiO_2)$) coatings we used uncoated alloyed 45Kh steel (similar to EU grade: 41Cr4) and the specified coatings as an abradant material. Despite their lower microhardness, the $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ coating showed the highest abrasion resistance.
- Keywords: wear-resistant coatings, clad composite powders, titanium diboride/titanium, hafnium diboride/titanium, microplasma spraying, protective and restorative coatings
- Acknowledgements: The work was carried out as part of the Project No. 21-73-30019 supported by the Russian Science Foundation. Experimental studies were carried out on the equipment of the Center for Collective Use "Composition, Structure and Properties of Structural and Functional Materials" of the NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey" with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under agreement No. 13.CKP.21.0014, unique identifier RF-2296.61321X0014.

For citation: Goshkoderya M.E., Bobkova T.I., Bogdanov S.P., Krasikov A.V., Staritsyn M.V., Kashirina A.A. Spraying of TiB₂/Ti and HfB₂/Ti composite powder wear-resistant coatings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 27–34. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-27-34

Введение

Главной задачей при создании новых материалов и покрытий для машиностроительной отрасли является обеспечение возрастающих требований к их эксплуатационным свойствам и надежности. Внедрение новых композиционных материалов позволит увеличивать срок эксплуатации современных изделий и устройств, которые должны работать в условиях повышенных скоростей, температур, механических нагрузок и при воздействии различных агрессивных сред.

К перспективным материалам для создания композиционных покрытий относятся бориды переходных металлов, такие как TiB, и HfB, которые обладают высокими показателями твердости, жаропрочности, износостойкости, коррозионной стойкости [1-5]. Существует ограниченное количество методов, которые позволяют формировать покрытия из материалов, содержащих бориды. В работе [6] представлены результаты по формированию методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) покрытий HfB₂ и Hf – B – N, которые обладают высокой твердостью, доходящей до 40 ГПа. Также методом CVD наносят покрытия из ультравысокотемпературных боридов переходных металлов на пористые структуры. Способ нанесения таких покрытий включает реакцию термического газофазного разложения боргидридов титана, циркония и гафния из их растворов в высококипящих углеводородах предельного ряда при пропускании совместно паров боргидридов и растворителей через предварительно нагретые до 250 °С заготовки пористых материалов, помещенные в трубчатый реактор в условиях вакуума [7].

Широкий интерес проявляется к композитным покрытиям системы HfB₂/SiC, которые могут применяться как защитные от окисления в различных агрессивных средах [8–12]. Легирование карбида кремния диборидом гафния значительно повышает механическую прочность при высоких температурах, теплопроводность и жаростойкость, при этом снижается коэффициент термического расширения. Такая система нашла широкое распространение как материал для изделий, работающих в условиях высоких температур и контактных нагрузок, например, как материал для конструктивных элементов ракетных двигателей твердого топлива [13].

В качестве метода спекания керамического порошка используют искровое плазменное спекание (ИПС), которое позволяет производить сверхвысокотемпературные и высокопрочные керамические материалы [14–16]. Спекание методом ИПС композиции HfB₂ – SiC, как правило, проводят при температурах 1800 – 2100 °C [17].

Несмотря на широкий комплекс высоких эксплуатационных и физико-механических характеристик, такие материалы не находят широкого применения в технике из-за высокой хрупкости и отсутствия технологий нанесения в чистом виде. Поэтому целесообразно использовать бориды с металлической связкой (пластификатором) в виде композита.

Эффективным методом создания композиционных высокодисперсных порошков является плакирование в газовой среде, когда один из используемых компонентов в смеси, переходя в газовую фазу, осаждается на поверхностях другого компонента. В качестве агента для газотранспорта используется йод. Возможность плакирования йодотранспортным методом более подробно раскрыта в работах [18, 19].

Основная масса деталей, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, нуждается в восстановлении толщины в пределах до 1 мм [20]. В качестве

Таблица 1

Химический состав порошка марки ПТОМ-1

| Table 1. | Chemical | composition | of PTOM-1 | nowder |
|----------|----------|-------------|-------------|---------|
| 10010 1. | Chemitan | composition | OLT LOUTE L | pontaci |

| Марка порошка | Титан | Массовая доля, %, не более | | | | | | |
|---------------|--------|----------------------------|---------|---------|-----------------|---------|---------|--|
| | | азот | углерод | водород | железо + никель | кремний | кальций | |
| ПТОМ-1 | Основа | 0,08 | 0,05 | 0,40 | 0,40 | 0,10 | 0,08 | |

перспективного метода напыления покрытий таких толщин рассматривается газотермическое [21]. В частности, микроплазменный метод позволяет напылять композиционные порошки, сохраняя высокие физикомеханические свойства материалов, и формировать покрытия толщиной от 20 – 300 мкм за один проход.

Покрытия на основе предлагаемых систем композиционных порошков потенциально могут служить защитными и восстановительными для изделий, подверженных высоким контактным нагрузкам, воздействию переменных температур и влиянию агрессивной коррозионной среды в таких устройствах, как теплообменные аппараты, парогенераторы, трубопроводы, запорная арматура и элементы газотурбинных двигателей.

Цель настоящего исследования — йодотранспортный синтез плакированных порошков систем TiB₂/Ti и HfB₂/Ti, отработка режимов их напыления микроплазменным методом и определение эксплуатационных свойств покрытий.

Материалы и оборудование

В качестве исходных материалов использованы:

-порошок титана марки ПТОМ-1 фракции 10 – 100 мкм производства АО «ПОЛЕМА» (химический состав представлен в табл. 1); порошок диборида титана дисперсностью порядка
 1 – 4 мкм (химический состав, %: титан – 68,3; бор – 30,2; углерод – 0,1; железо – 0,05);

порошок диборида гафния HfB₂ дисперсностью порядка 3 – 12 мкм, чистота которого составляет 99,8 % (химический состав: гафний – основа; бор – 29 %).

Морфология исходных компонентов представлена на рис. 1.

Из исходных компонентов были составлены механические смеси с соотношением по массовому эквиваленту MeB₂:Ti = 50:50 % (где Me – Ti или Hf). Подготовленные смеси синтезировались йодотранспортным методом, посредством которого титан переходил в газовую фазу за счет вступления в химическую реакцию с парами йода и транспортировался на поверхность керамических частиц. Интенсивность массопереноса варьировалась температурой и временем выдержки, соответственно температура плакирования составляла 700 °С, время процесса – 3 ч. Напыление покрытий производилось из синтезированных композиционных порошков систем TiB₂/Ti и HfB₂/Ti фракции от 20 до 80 мкм с помощью микроплазменного метода на установке УГНП-7/2250, оснащенной роботом-манипулятором Kawasaki FS003N. Мощность плазмотрона составляла до 2,8 кВт, рабочий ток дуги плазмотрона 35-40 А, напряжение 40 В. В качестве транспортиру-



Рис. 1. РЭМ-микрофотографии исходных порошков: $a - \Pi TOM$ -1; $\delta - TiB_2$; $e - HfB_2$

Fig. 1. SEM micrographs of the powders: a - PTOM-1, $\delta - TiB_2$, $e - HfB_2$

ющего и плазмообразующего газа использовался аргон с расходом 2 л/мин.

Исследование структуры порошков и поперечных микрошлифов покрытий проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega 3. Исследование микротвердости покрытий по методу Виккерса осуществляли на микротвердомере ПМТ-3.

Ускоренные испытания на определение износостойкости проводились на машине трения 2168 УМТ. Машина относится к универсальным и позволяет испытывать различные пары трения с различным характером движения в широком диапазоне частот вращения



Рис. 2. РЭМ-микрофотографии плакированных порошков: $a - \text{TiB}_2/\text{Ti}; \ \delta - \text{HfB}_2/\text{Ti}$

Fig. 2. SEM images of the clad powders: $a - \text{TiB}_2/\text{Ti}, \ \delta - \text{HfB}_2/\text{Ti}$

и нагрузок, с возможностью подачи в зону трения смазочных материалов. Образцы, на торцевую часть которых напыляется покрытие, сопрягаются друг с другом по кинематической схеме кольцо-кольцо при постоянном водяном охлаждении. Переменными параметрами при испытании являются прикладываемая по нормали к кольцу нагрузка, частота вращения кольца в плоскости и время испытания. Все представленные в работе образцы исследовались при нагрузке 0,5 МПа с частотой оборотов 100 об/мин в течение 5 ч.

Результаты исследований

Исследована морфология композиционных порошков систем TiB_2/Ti и HfB_2/Ti , плакированных йодотранспортным методом. Типичная морфология приведена на рис. 2.

Композиционные частицы в основном наследуют форму исходных керамических компонентов, при этом часть частиц остается не плакированной и собирается в агломераты.

На рис. 3, 4 представлены РЭМ-микрофотографии поперечных микрошлифов покрытий из плакированных порошков систем TiB₂/Ti и HfB₂/Ti соответственно.

По изображениям, представленным на рис. 3, 4, можно отметить, что покрытия имеют четкие границы раздела с материалом подложки, в их толще отсутствуют сквозные поры. Частицы диборида титана и диборида гафния сохраняются в покрытии, о чем свидетельствует наличие темных и светлых областей на РЭМ-микрофотографиях в отраженных электронах. Таким образом, на рис. 3 светлым областям соответствует титан, темным – диборид титана. На РЭМ-изображениях покрытий (рис. 4) более темные области богаты титаном, а светлые – гафнием, что связано с большим атомным номером гафния. Покрытие на основе диборида титана в процессе напыления меняет свой фазовый состав – диборид частично переходит в моноборид титана, аналогичный эффект раскрыт в работах [22, 23]. В покрытии на основе порошка диборида гафния подобные превращения отсутствуют. Также в исследуемых покрытиях образуется фаза диоксида титана, что объясняется диффузией кислорода в процессе напыления. Ее можно идентифицировать в виде областей, которые имеют промежуточный контраст между участками, содержащими керамику и пластификатор.

На поперечных микрошлифах покрытий проведено исследование микротвердости. Покрытие системы $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ обладает интегральным значением твердости 1320 HV со среднеквадратичным отклонением 1,0 единиц твердости при нагрузке 100 г. Покрытие системы $HfB_2/Ti(TiO_2)$ имеет интегральное значение твердости 1654 HV со среднеквадратичным отклонением 3,2 единиц твердости при нагрузке 200 г.

Представленные данные свидетельствуют о высоких значениях твердости керамических компонентов, нахо-

дящихся в покрытиях. Твердость композиции HfB₂/Ti является более высокой, что связано с отсутствием фазового перехода у керамического компонента. Как упоминалось ранее, диборид титана в процессе напыления насыщается титаном, в результате чего образуется моноборид, что приводит к незначительному снижению твердости, так как твердость диборида титана достигает 35 ГПа, а моноборида титана – 28 ГПа [24, 25].

Для напыленных покрытий исследовались показатели износостойкости. На первом этапе образцы





Рис. 3. РЭМ-микрофотография в отраженных электронах поперечного микрошлифа покрытия из ${\rm TiB_2/Ti:}$ $a-\times 300;\, \bar{o}-\times 3600$



с покрытиями сопрягались с контртелом из стали 45X (табл. 2, опыты *l* и *2*), на втором сопрягалась пара образцов с двумя типами покрытий (табл. 2, опыт *3*). В табл. 2 представлены изменения массы, весовой износ и скорость изнашивания всех сопрягаемых пар.

Весовой износ покрытий на основе TiB₂(TiB)/Ti(TiO₂) в 1,4 раза ниже весового износа стального образца, при этом потери массы материалов покрытия и контртела находятся на низком уровне. В аналогичных условиях сопряжения покрытия с диборидом гафния и контртела из стали 45X потеря массы увеличивается, а значения износа стального образца выше, чем у образца с покрытием в 7,9 раз. Это связано с более высокими значениями твердости покрытий системы HfB₂/Ti(TiO₂).

При сопряжении образцов с покрытиями систем $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ и $HfB_2/Ti(TiO_2)$ наиболее износостойким оказалось покрытие, содержащее диборид титана. Весовой износ покрытия системы $HfB_2/Ti(TiO_2)$





Рис. 4. РЭМ-микрофотография в отраженных электронах поперечного микрошлифа покрытия из HfB₂/Ti: *a* - ×300; *б* - ×3600

Fig. 4. Backscattered electron SEM images of HfB_2/Ti coating polished cross-section: $a - \times 300, \ \delta - \times 3600$

Таблица 2

Показатели износостойкости исследуемых систем материалов

| Номер | | M | асса образца, г | Весовой | Скорость | | |
|-------|--|--------------|-----------------|------------|-------------|------------------|--|
| опыта | пара трения | до испытания | после испытания | Δm | износ, г/км | изнашивания, г/ч | |
| 1 | 45X | 37,4536 | 37,4522 | 0,0014 | 0,000619250 | 0,00028 | |
| | TiB ₂ (TiB)/Ti(TiO ₂) | 36,9823 | 36,9813 | 0,0010 | 0,000442321 | 0,00020 | |
| 2 | 45X | 37,4775 | 37,4632 | 0,0143 | 0,006325195 | 0,00286 | |
| | $HfB_2/Ti(TiO_2)$ | 37,3925 | 37,3907 | 0,0018 | 0,000796178 | 0,00036 | |
| 3 - | TiB ₂ (TiB)/Ti(TiO ₂) | 37,0552 | 37,0451 | 0,0101 | 0,004467445 | 0,00202 | |
| | $HfB_2/Ti(TiO_2)$ | 37,6530 | 37,6130 | 0,0400 | 0,017692852 | 0,00800 | |

Table 2. Wear resistance properties of the coatings

выше, чем у покрытия системы $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ в 3,9 раз, не смотря на его более высокую микротвердость. Такой результат объясняется более высокими пластическими характеристиками покрытия на основе диборида титана, так как в результате напыления образуется моноборид титана, который создает химическую связь между кристаллическими решетками исходных фаз, что препятствует варьированию керамического компонента при трении. Подобная связь с пластификатором отсутствует в покрытии на основе диборида гафния, в результате чего покрытие $HfB_2/Ti(TiO_2)$ изнашивается сильнее, чем покрытие $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ при идентичных контактных нагрузках.

Выводы

Показаны результаты по синтезу металлокерамических порошков систем TiB_2/Ti и HfB_2/Ti . Исходные компоненты для смесей были взяты в равном массовом соотношении 50:50 %. Синтез проводился в течение 3 ч при температуре 700 °C.

Представлены данные по микроплазменному напылению покрытий из плакированных композиционных порошков TiB_2/Ti и HfB_2/Ti , а также исследованию их свойств.

Изучение морфологии показало, что частицы керамических компонентов фиксируются в матрице покрытия, образуя структуру без сквозной пористости. Фазовый состав композиционных порошков на основе диборида титана в результате энергетического воздействия во время напыления изменяется с TiB_2/Ti на $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$.

В покрытиях $TiB_2(TiB)/Ti(TiO_2)$ интегральное значение твердости составляет 1320 HV, в покрытиях $HfB_2/Ti(TiO_2) - 1654$ HV. Испытания по определению износостойкости покрытий показали, что при сопряжении их со стальным контртелом (из стали 45X) уровень весового износа покрытий превосходит стальные образцы не менее, чем в 1,4 раза. Наиболее эффективным оказалось покрытие системы TiB₂(TiB)/Ti, так как

его износ при контакте со стальным образцом и покрытием системы HfB₂/Ti является наименьшим.

Список литературы / References

 Герасимова Н.С. Основные виды композиционных материалов и керамики: Учебное пособие. Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана; 2019: 32.

Gerasimova N.S. *The Main Types of Composite Materials and Ceramics: Manual.* Bauman Moscow State Technical University; 2019: 32. (In Russ.).

 Иванцов А.Е., Рожкова Г.А. Бориды: Методическое указание. Казань: Казанский государственный технологический университет; 2006: 19.

Ivantsov A.E., Rozhkova G.A. *Borides: Methodical instruction*. Kazan: Kazan State Technol. University; 2006: 19. (In Russ.).

- Goncharov A.A., Dub S.N., Agulov A.V., Petukhov V.V. Structure, composition, and mechanical properties of thin films of transition metals diborides. *Journal of Superhard Materials*. 2015; 37(6): 422–428. https://doi.org/10.3103/S1063457615060076
- Liang R., Shiota T., Omiya Y., Fujii M. Dry friction and wear behavior of various boride hard coating films. *The Proceedings of Conference of Chugoku-Shikoku Branch.* 2021; 59: 05b1. https://doi.org/10.1299/jsmecs.2021.59.05b1
- Портнова Е.Н. Получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния. Диссертация ... кандидата технических наук. Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет; 2016: 137.

Portnova E.N. *Production of ultra-high-temperature ceramic materials based on zirconium and hafnium diborides: Cand. Tech. Sci. Diss.* Perm National Research Polytechnic University; 2016: 137. (In Russ.).

Jayaraman S., Gerbiac J.E., Yangac Y., Kimbe D.Y., Chatterjeeac A., Bellonac P., Girolamibe G.S., Chevalierd J.P., Abelsonac J.R. HfB₂ and Hf–B–N hard coatings by chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2006; 200 (22–23): 6629–6633.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.040

 Дугин С.Н., Гребенников А.В., Богачев Е.А., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Коломийцев И.А., Степанов Г.В. Способ нанесения окислительностойких и ультравысокотемпературных покрытий из диборидов титана, циркония и гафния на композиционные материалы. Патент РФ № 2 675 618. Опубл. 20.12.2018.

Dugin S.N., Grebennikov A.V., Bogachev E.A., Gurkova E.L., Storozhenko P.A., Kolomiitsev I.A., Stepanov G.V. *Method of applying oxidation-resistant and ultra-high-temperature coatings of titanium, zirconium and hafnium diborides to composite material.* Patent RF no. 2 675 618. Publ. 20.12.2018 (In Russ.).

- Pavese M., Fino P., Badini C., Ortona A., Marino G. HfB₂/ SiC as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. 2008; 202 (10): 2059–2067. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.037
- Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Ultra-high-temperature ceramic HfB₂-SiC coating for oxidation protection of SiCcoated carbon/carbon composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015; 12 (3): 560–567. https://doi.org/10.1111/ijac.12241
- 10. Zhou L., Zhang J., Hu D., Fu Q., Ding W., Hou J., Liu B., Tong M. High temperature oxidation and ablation behaviors of HfB₂-SiC/SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by dipping-carbonization assisted pack cementation. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022; 111: 88–98. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.092
- Zhang P., Fu Q., Cheng C., Sun J., Zhang J., Xu M., Zhu X. Microstructure evolution of in-situ SiC-HfB2-Si ternary coating and its corrosion behaviors at ultra-high temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(13): 6223–6237.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.058

12. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Получение СВС-керамики HfB₂-SiC для высокотемпературных областей применения. В кн.: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси, Минск, 9–11 сентября 2020 года. Минск: ИД «Белорусская наука»; 2020: 409–414.

Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Obtaining SHS-ceramics HfB₂-SiC for high-temperature applications. In: *New Materials and Technologies: Powder Metallurgy, Composite Materials, Protective Coatings, Welding: Materials of the 14th Int. Sci. and Tech.Conf. Dedicated to the 60th Anniversary of Powder Metallurgy of Belarus, Minsk, September 9–11, 2020.* Minsk: Belorusskaya nauka; 2020: 409–414. (In Russ.).

13. Швалева Н.А., Иванов М.Е. Совершенствование конструкции и технологии изготовления стакана РДТТ. Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017; 1(13): 47–49.

Shvaleva N.A., Ivanov M.E. Improving the design and manufacturing technology of the RTTT glass. *Aktual'nye problemy aviatsii i kosmonavtiki*. 2017; 1(13): 47–49. (In Russ.).

14. Nisar A., Balani K. Phase and microstructural correlation of spark plasma sintered HfB₂-ZrB₂ based ultra-high temperature ceramic composites. *Coatings*. 2017; 7(8): 110. https://doi.org/10.3390/coatings7080110

- 15. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂–SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007; 428(1–2): 197–205. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107
- 16. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂-and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013; 33(7): 1373–1386.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009
17. Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Особенности спекания тутоплавкой керамики на основе HfB₂ методом гибридного искрового плазменного спекания. Журнал прикладной химии. 2015; 88(3): 379–386. Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Specific features of sintering of HfB₂-based refractory ceramic by hybrid spark plasma sintering. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015; 88(3): 379–386. https://doi.org/10.1134/S1070427215030040

 Богданов С.П. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта. Физика и химия стекла. 2011; 37(2): 229–237.

Bogdanov S.P. Preparation of coatings on powders by the iodide transport method. *Glass Physics and Chemistry*. 2011; 37(2): 172. https://doi.org/10.1134/S1087659611020040

 Богданов С.П. Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. Химия и химическая технология. Технология неорганических веществ. 2012; 16(42): 24–28.

Bogdanov S.P. Iodotransport method of obtaining coatings on powders. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv.* 2012;16 (42): 24–28. (In Russ.).

 Корнев А.Б., Кулик Ю.Г., Фунтикова Е.В. К вопросу стратегии восстановления деталей газотермическим напылением. Судостроение и ремонт. Вестник Волжского государственного университета водного транспорта. 2004: 166–174.

Kornev A.B., Kulik Yu.G., Funtikova E.V. On the strategy for restoring parts by gas-thermal spraying. In: *Sudostroenie i remont. Vestnik Volzhskogo gosudarstvennogo universiteta vodnogo transporta.* 2004: 166–174. (In Russ.).

21. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. Москва: Лидер М; 2008: 388.

Kalita V.I., Komlev D.I. *Plasma Coatings with Nanocrystalline and Amorphous Structure: Monograph.* Moscow: Lider M; 2008: 388. (In Russ.).

22. Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И. Разработка новых композиционных материалов объемноармированной конфигурации на основе системы Ті/ТіВ₂ для напыления износостойких покрытий, эффективных при воздействии отрицательных температур. В кн.: Сборник тезисов VIII Всероссийского молодежного научного форума «OpenScience 2021», Гатчина, 17–19 ноября 2021: 105–106.

Goshkoderya M.E., Bobkova T.I. Development of new composite materials of volumetrically reinforced configuration based on the Ti/TiB, system for spraying wear-resistant coatings effective under negative temperatures. In: Coll. of Abstracts of the VIII All-Russ. Youth Sci. Forum "OpenScience 2021", Gatchina, November 17–19, 2021: 105–106. (In Russ.).

- Goshkoderya M.E., Bobkova T.I., Staritsyn M.V. Investigation of Ti/TiB₂ system composite coatings sprayed by microplasma method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2022; 2182(1): 012073.
- 24. Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нецкина О.В., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор). Из-

вестия вузов. Черная металлургия. 2021; 64(2): 149–164. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164

Krutskii Yu.L., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Netskina O.V., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium diborides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021; 64(2): 149–164.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164

 Самсонов Г.В., Виницкий И.М. *Тугоплавкие соединения:* Справочник. Москва: Металлургия; 1976: 500.
 Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Refractory Compounds (Handbook)*. Moscow: Metallurgy; 1976: 500. (In Russ.).

Сведения об авторах / Information about the Authors

Михаил Евгеньевич Гошкодеря, инженер, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *E-mail:* gosmike@yandex.ru

Татьяна Игоревна Бобкова, к.т.н., начальник лаборатории, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *Б. тай* mail@criem.ru

E-mail: mail@crism.ru

Сергей Павлович Богданов, к.т.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Алексей Владимирович Красиков, к.х.н., заместитель начальника, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» *E-mail:* mail@crism.ru

Михаил Владимирович Старицын, инженер, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: mail@crism.ru

Анастасия Анверовна Каширина, инженер, ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: mail@crism.ru

Mikhail E. Goshkoderya, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* gosmike@yandex.ru

Tat'yana I. Bobkova, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* mail@crism.ru

Sergei P. Bogdanov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., St. Petersburg State Institute of Technology *E-mail:* BogdanovSP@mail.ru

Aleksei V. Krasikov, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Head of Research Department, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* mail@crism.ru

Mikhail V. Staritsyn, Engineer, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* mail@crism.ru

Anastasiya A. Kashirina, Engineer, Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute" *E-mail:* mail@crism.ru

Вклад авторов / Contribution of the Authors

М. Е. Гошкодеря – подготовка исходных материалов, участие в синтезе композиционных плакированных порошков, участие в исследовании морфологии порошков/покрытий, напыление микроплазменным методом, определение показателей твердости и износостойкости.

Т. И. Бобкова – напыление микроплазменным методом, определение показателей твердости и износостойкости.

С. П. Богданов – синтез композиционных плакированных порошков исследуемых систем.

А. В. Красиков – участие в испытаниях по определению износостойкости.

М. В. Старицын – исследование материалов на растровом электронном микроскопе.

А. А. Каширина – исследование материалов на растровом электронном микроскопе.

 Поступила в редакцию 18.08.2022
 Received 1

 После доработки 27.11.2022
 Revised 2

 Принята к публикации 05.01.2023
 Ассерted (

M. E. Goshkoderya – preparation of source materials; participation in synthesis of composite clad powders; participation in the study of powders/coatings morphology; spraying by microplasma method; determination of indicators of hardness and wear resistance.

T. I. Bobkova – deposition by microplasma method; determination of indicators of hardness and wear resistance.

S. P. Bogdanov – synthesis of composite clad powders of the studied systems.

A. V. Krasikov – participation in tests to determine wear resistance.

M. V. Staritsyn – study of materials on a scanning electron microscope.

A. A. Kashirina – study of materials on a scanning electron microscope.

Received 18.08.2022 Revised 27.11.2022 Accepted 05.01.2023

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



удк 621.774:622.691.4 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-35-42



Оригинальная статья Original article

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТРУБ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА ИЗ СТАЛИ X52 ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ЧИСТОГО ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И. Ю. Пышминцев¹^с, А. Б. Гизатуллин¹, Н. А. Девятерикова¹, К. А. Лаев¹,

А. С. Цветков², А. А. Альхименко², Н. О. Шапошников², М. К. Куракин²

¹ ПАО «Трубная металлургическая компания» (Россия, 101000, Москва, ул. Покровка, 40, стр. 2А) ² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

PyshmintsevIU@tmk-group.com

Аннотация. Для оценки стойкости к водородному охрупчиванию, вызванному присутствием водорода в транспортируемом продукте, и, соответственно, пригодности труб для транспортировки водорода был исследован основной металл труб большого диаметра класса прочности X52 производства АО «Челябинский трубопрокатный завод» (входит в группу компаний ПАО «Трубная металлургическая компания»). В работе изучено влияние чистого газообразного водорода под давлением до 10 МПа на изменение механических характеристик основного металла труб большого диаметра (ТБД). Исследование проводилось при предварительном наводороживании в стационарном автоклаве под давлением, а также при одновременном нагружении с малой скоростью деформации (SSRT) в ожидаемых условиях эксплуатации. Результаты исследования металла ТБД X52 показывают отсутствие существенного влияния воздействия газообразного водорода под давлением результаты исследования металла ТБД X52 показывают отсутствие существенного влияния воздействия газообразного водорода под давлением условиях эксплуатации. Результаты исследования металла ТБД X52 показывают отсутствие существенного влияния воздействия газообразного водорода под давлением в течение 24 – 144 ч на механические характеристики основного металла, определяемые при статическом одноосном растяжении (снижение пластических характеристик не превышает 9 %). При испытании SSRT со скоростью не более 1·10⁻⁶ с⁻¹ в среде чистого газообразного водорода под давлением 10 МПа изменение прочностных и пластических характеристик не превышает 13 % в сравнении с контрольными испытаниями в среде азота под тем же давлением. Полученные результаты позволяют считать основной металл низколегированной трубной стали с феррито-перлитной микроструктурой класса прочности X52 достаточно устойчивым к водородному охрупчиванию. Окончательным подтверждением возможности применения ТБД из исследуемой стали будут служить результаты дальнейших квалификационных испытания, включающих изучение свойств металла шва и зоны термического влияния.

- *Ключевые слова:* сталь трубопроводная, водородное охрупчивание, испытания при малой скорости деформации, транспорт водорода, трубопровод большого диаметра, X52, испытания на растяжение, автоклав для испытаний в среде водорода
- *Благодарности:* Исследование выполнено при поддержке ПАО «ТМК» и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (контракт № 075-15-2022-311).

Для цитирования: Пышминцев И.Ю., Гизатуллин А.Б., Девятерикова Н.А., Лаев К.А., Цветков А.С., Альхименко А.А., Шапошников Н.О., Куракин М.К. Предварительная оценка возможности использования труб большого диаметра из стали X52 для транспортировки чистого газообразного водорода под давлением. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 35–42. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-35-42

PRELIMINARY ASSESSMENT OF X52 LARGE-DIAMETER PIPES SUITABILITY FOR TRANSPORTATION OF PRESSURIZED PURE GASEOUS HYDROGEN

I. Yu. Pyshmintsev¹, A. B. Gizatullin¹, N. A. Devyaterikova¹, K. A. Laev¹,

A. S. Tsvetkov², A. A. Alkhimenko², N. O. Shaposhnikov², M. K. Kurakin²

¹ JSC "TMK" (40/2a Pokrovka Str., Moscow 101000, Russian Federation)
 ² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (29 Politekhnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation)

© И. Ю. Пышминцев, А. Б. Гизатуллин, Н. А. Девятерикова, К. А. Лаев, А. С. Цветков, А. А. Альхименко, Н. О. Шапошников, М. К. Куракин, 2023

Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 35-42.

Пышминцев И.Ю., Гизатуллин А.Б. и др. Предварительная оценка возможности использования труб большого диаметра из стали Х52 ...

PyshmintsevIU@tmk-group.com

Abstract. In order to assess the resistance to hydrogen embrittlement caused by the presence of hydrogen in the transported product, and, accordingly, the suitability of pipes for transporting hydrogen, we studied the metal of large-diameter X52 strength class pipes manufactured by JSC "ChelPipe" (a TMK Group company). The work included the study of pure gaseous hydrogen effect under pressure up to 10 MPa on change in mechanical characteristics of the base metal of large-diameter pipes (LDP) during preliminary hydrogen charging for various periods in a stationary autoclave under pressure, and during simultaneous loading with a slow strain rate (SSRT) under expected operating conditions. Results of the X52 LDP metal study show that there is no significant impact on the effect of gaseous hydrogen under pressure for up to 144 hours on mechanical characteristics of the base metal determined by static uniaxial tension (decrease in ductile characteristics does not exceed 9 %). During SSRT at a rate of not more than $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in a pure gaseous hydrogen environment under a pressure of 10 MPa, the change in strength and ductile characteristics does not exceed 13 % in comparison with the reference tests in a nitrogen environment under the same pressure. The results obtained allow us to consider that the base metal of low-alloy pipe steel with ferrite-perlite microstructure of X52 strength class is sufficiently resistant to hydrogen embrittlement. Final confirmation of the possibility of using LDP made from steel under study will be the results of further qualification tests, including the study of the weld metal and heat-affected zone properties.

- *Keywords:* pipeline steel, hydrogen embrittlement, slow strain rate test, hydrogen transport, large diameter pipeline, X52 steel, tensile tests, autoclave for testing in a hydrogen environment
- Acknowledgements: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the World-Class Research Center program: Advanced Digital Technologies (contract No. 075-15-2022-311 dated 20 April 2022).
- For citation: Pyshmintsev I.Yu., Gizatullin A.B., Devyaterikova N.A., Laev K.A., Tsvetkov A.S., Alkhimenko A.A., Shaposhnikov N.O., Kurakin M.K. Preliminary assessment of X52 large-diameter pipes suitability for transportation of pressurized pure gaseous hydrogen. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 35–42. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-35-42

Введение

Одним из вызовов настоящего времени является переход к массовому использованию водорода в качестве энергоносителя. При этом вопрос развития инфраструктуры для транспортировки и хранения водорода, а также возможность использования существующих газотранспортных сетей для перемещения водорода находятся в процессе активного осмысления. В частности, остро стоит задача изучения свойств материалов, контактирующих с чистым газообразным водородом под давлением¹ [1].

В связи с этим на базе научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого начаты исследования изменения структуры и свойств трубных сталей, испытанных после наводороживания и непосредственно в среде чистого газообразного водорода под давлением [2 – 5]. По результатам ряда исследований [6 – 10] современные стали для магистральных трубопроводов признаны перспективным материалом для транспорта водорода.

При воздействии водорода в зависимости от уровня прочностных свойств, параметров микроструктуры и ряда других факторов по сравнению с испытаниями на воздухе или в инертной среде возможны существенные изменения, прежде всего, пластических характеристик, например, при испытаниях на растяжение с обычной скоростью деформации, а также при особо низких скоростях деформации, которые сопровождаются изменениями характера разрушения. Целью данного исследования было определение степени деградации свойств основного металла труб большого диаметра (ТБД), изготовленных из листовой стали с феррито-перлитной микроструктурой при воздействии газообразного водорода под высоким давлением, соответствующим рабочим, в современных системах дальнего транспорта газа.

Характеристика исходного материала

Объектом исследования являлись образцы основного металла от ТБД диаметром 1420 и толщиной стенки 14 мм из низколегированной трубной стали марки 17Г1С-У (ГОСТ 19281) класса прочности X52. Химический состав исследуемого металла (по сертификату), %, представлен ниже:

| С | Mn | Si | Cr | Cu | Ni | Р | S |
|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|
| 0,110 | 1,460 | 0,490 | 0,040 | 0,040 | 0,010 | 0,010 | 0,001 |
| V | Nb | Al | Ti | Nb + V + Ti | | S - | + P |
| 0,006 | 0,032 | 0,031 | 0,017 | 0,055 | | 0,0 |)11 |

Металлографический анализ показал, что сталь имеет феррито-перлитную структуру со средним диаметром зерна 7,61 мкм (рис. 1).

При изготовлении трубы использовался листовой прокат, поставляемый в горячекатаном состоянии после контролируемой прокатки. Труба изготовлена путем холодной пошаговой формовки листового проката на прессе с одним продольным двухсторонним (наружным и внутренним) сварным швом, выполненным автоматической дуговой сваркой под слоем флюса. Качество ТБД соответствует требованиям нормативной документации на трубную продукцию.

Методы испытаний

Для оценки изменения механических свойств металла после предварительного наводороживания

¹ Hydrogen Certified Pipes. A new era for hydrogen transportation. Available at URL: https://www.cpw.gr/userfiles/news/2020/CPW-H2-CPW-newsletter-final.pdf. (Accessed 01.09.2022)



Рис. 1. Микроструктура основного металла исследуемой стали, ×500

Fig. 1. Microstructure of base metal of the studied steel, ×500

образцы выдерживали в течение 72 и 144 ч в среде чистого газообразного водорода в стационарном автоклаве с объемом рабочей части 0,5 л (рис. 2, *a*).

Перед установкой образцов на выдержку автоклав несколько раз продували гелием, а затем водородом. После установления заданного давления чистого газообразного водорода 10 МПа образцы подвергали выдержке с необходимой продолжительностью, по окончании которой их в течение 10 – 15 мин проверяли на одноосное растяжение на испытательной машине Instron.

Испытание гладких цилиндрических образцов с диаметром рабочей части 6 мм на статическое одноосное растяжение проводили по ГОСТ 1497 в соответствии с основными требованиями ASTM G142. Образцы вырезали вдоль направления основной деформации. Для каждой продолжительности выдержки использовали по два образца. Полученные значения механических характеристик оценивали относительно результатов испытаний контрольных образцов.

Испытания на статическое одноосное растяжение с малой скоростью деформации (SSRT) выполняли в соответствии с основными требованиями ASTM G129 NACE TM0198 на разрывной машине УМЭ-10T и использованием специально разработанного автос клава, позволяющего выполнять нагрузку образца в газообразной среде под давлением (рис. 2, б). В данной работе испытания проводили в среде чистого газообразного водорода и в среде азота (контрольные образцы) с малой скоростью деформации 8,5 · 10⁻⁷ с⁻¹, что соответствует требуемой скорости ≤1·10⁻⁶ с⁻¹ по NACE TM0198. Исследования выполняли на гладких цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 6,35 мм, вырезанных в продольном направлении. Для каждой среды использовали по два образца. После размещения образца автоклав несколько раз продували гелием, а затем водородом (при испытании в среде водорода) или азотом (при контрольных испытаниях). Далее устанавливали задан-



Рис. 2. Используемые автоклавы: стационарный автоклав с возможностью контроля и регулирования давления (*a*); машина для испытания на растяжение с установленным автоклавом для растяжения образцов в газообразной среде (б)

Fig. 2. Autoclaves used: stationary autoclave with the possibility to control and regulate pressure (*a*); tensile testing machine with an installed autoclave for tensile test of the samples in a gaseous environment (δ)
ное давление газа (10 МПа) и начинали деформацию с требуемой скоростью.

Оценку результатов испытания образцов при растяжении (в том числе с малой скоростью деформации) выполняли на основе анализа средних значений полученных прочностных и пластических характеристик, изменения показателей коэффициентов прочности и пластичности в процентах [6–8]. Коэффициенты прочности и пластичности вычисляли как отношение соответствующих значений в среде чистого газообразного водорода к результатам испытаний контрольных образцов.

Изменения коэффициентов прочности и пластичности оценивали по уменьшению значений относительно 100 %. Близкие к 100 % значения дают основание говорить о стойкости исследуемой характеристики к действию водорода в данных условиях испытания. Чем ниже коэффициенты прочности и пластичности, тем большее влияние на изменение механических характеристик основного металла оказывает продолжительность выдержки в среде чистого газообразного водорода под давлением 10 МПа.

Исследование поверхности разрушения испытанных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3.

Результаты испытаний

Результаты испытаний на статическое одноосное растяжение предварительно наводороженных образцов показывают слабое влияние проведенных режимов наводороживания на пластические характеристики (рис. 3, *a*), снижение коэффициентов пластичности не превышает 9 %. Значительной деградации прочностных характеристик в данных условиях испытания также не зафиксировано (коэффициенты прочности находятся в районе 100 %). При этом, согласно данным работы [7], полученные значения коэффициентов пластичности выше 80 % указывают на высокую устойчивость к водородному охрупчиванию.

Как видно из полученных результатов, при увеличении воздействия газообразного водорода на исследуемую сталь наблюдается некоторое снижение пластических характеристик металла, также замеченное в ряде исследований [6, 9 – 11]. Несмотря на отмеченную тенденцию, основные характеристики металла образцов после предварительной выдержки в среде чистого газообразного водорода в течение 72 и 144 ч изменились незначительно относительно результатов испытаний контрольных образцов.

Характер изломов образцов, характеризующийся ямочным рельефом, после наводороживания также существенно не изменился (рис. 4, a, δ).

Все это позволяет говорить об отсутствии существенного влияния чистого газообразного водорода под давлением 10 МПа и о высокой устойчивости к изменению прочностных и пластических характеристик исследуемого металла при предварительном наводороживании вплоть до выдержки в течение 144 ч.

При испытаниях стали X52 с малой скоростью деформации в среде водорода наблюдается некоторое снижение прочностных и пластических свойств металла по сравнению с контрольными испытаниями в среде азота. Изменение прочностных и пластических



Рис. 3. Диаграммы растяжения образцов со скоростью 10⁻² с⁻¹ (*a*) и 10⁻⁶ с⁻¹ (*б*): *I* – контрольные испытания; 2 – испытание после предварительной выдержки в водороде в течение 72 ч (*E*_{пр} = 95,23 %); *3* – испытание после предварительной выдержки в водороде в течение 144 ч (*E*_{пр} = 91,09 %); *4* – SSRT испытание в среде азота; *5* – SSRT испытание в среде газообразного водорода (*E*_{пр} = 86,59 %)

Fig. 3. Tensile test diagrams of the samples at a strain rate of 10^{-2} s⁻¹ (*a*) and 10^{-6} s⁻¹ (*b*):

3 – test after preliminary exposure to hydrogen for 144 h ($E_{pr} = 91.09$ %); 4 – SSRT in nitrogen environment;

l – reference tests; 2 – test after preliminary exposure to hydrogen for 72 h ($E_{pr} = 95.23$ %);

^{5 –} SSRT in gaseous hydrogen environment ($E_{pr} = 86.59$ %);



Рис. 4. Внешний вид поверхности разрушения испытанных образцов: растяжение со скоростью 10⁻² с⁻¹ контрольных образцов (*a*); растяжение со скоростью 10⁻² с⁻¹ образцов после выдержки в среде водорода в течение 144 ч (*б*); растяжение со скоростью 10⁻⁶ с⁻¹ в среде азота (*в*); растяжение со скоростью 10⁻⁶ с⁻¹ в среде водорода при давлении 10 МПа (*г*)

Fig. 4. Appearance of fracture surface of the tested samples: tensile behavior at a strain rate of 10^{-2} s⁻¹ of the reference samples (*a*); tensile behavior at a strain rate of 10^{-2} s⁻¹ of the samples exposed to hydrogen for 144 h (δ); tensile behavior at a strain rate of 10^{-6} s⁻¹ in a nitrogen environment (ϵ); tensile behavior at a strain rate of 10^{-6} s⁻¹ in hydrogen at 10 MPa (ϵ)

характеристик образцов, испытанных в среде водорода, относительно результатов испытаний контрольных образцов в среде азота при идентичных параметрах и режимах составило не более 13 %. Значения коэффициентов прочности и пластичности – выше 80 %, что указывает на стойкость исследуемой стали к нагружению непосредственно в среде водорода [7].

Полученные результаты согласуются с данными других исследований по изучению водородного охрупчивания трубных сталей в водородсодержащей среде при испытаниях SSRT [6, 12, 13]. Кривые растяжения испытанных образцов представлены на рис. 3, *б*.

Характер разрушения образцов при испытании SSRT в среде азота – вязкий. Поверхность разрушения имеет ямочный рельеф (рис. 4, *в*). Испытания с малой скоростью деформации непосредственно в среде чистого газообразного водорода привели к образованию микротрещин и участков хрупкого разрушения (рис. 4, *г*). Полученные результаты схожи с результатами фрактографического анализа, описанными в работах [11, 14, 15]. Процесс разрушения неразрывно связан с накоплением водорода в дефектах как поверхностного слоя металла, так и внутри его, которое приводит к созданию высоких внутренних напряжений в местах концентрации водорода и образованию микро- и макротрещин. Для проявления водородной хрупкости необходима непрерывная диффузия водорода из объема металла к его поверхности, поэтому все факторы, увеличивающие количество водорода, диффундирующего к трещине, ускоряют развитие водородной хрупкости [16]. Значительно меньшая скорость деформации дает водороду достаточно времени для диффузии в материал образца и перераспределения в критических точках микроструктуры (например, на вершинах образующихся при испытании трещин) [8], что способствует образованию участков охрупчивания и характеризуется появлением мелких трещин в процессе испытания (рис. 4, г).

При этом уменьшение скорости деформации с $\sim 10^{-2}$ с⁻¹ (при испытании наводороженных образцов по ГОСТ 1497) до $\sim 10^{-6}$ с⁻¹ (при испытании SSRT в среде водорода) приводит к более заметному, но не

критичному изменению уровня коэффициентов пластичности в среднем с 95 до 85 % соответственно. Аналогичное снижение пластичности при практически неизменных прочностных характеристиках получено при испытаниях SSRT в газообразном водороде трубной стали класса прочности X80 [6, 11], причем потеря пластичности увеличивается с уменьшением скорости деформации.

Несмотря на наблюдаемые изменения механических характеристик при испытании образцов после предварительного наводороживания и непосредственно при нагружении в среде газообразного водорода, свойства основного металла ТБД Х52 остаются в пределах требований нормативной документации на трубную продукцию и согласуются с результатами опубликованных испытаний [6 – 15] оценки охрупчивания металла в среде чистого газообразного водорода под давлением.

Выводы

Исследование стойкости к водородному охрупчиванию основного металла ТБД из типичной низколегированной трубной стали умеренного класса прочности X52 показало, что существенных изменений прочностных и пластических свойств в результате предварительного воздействия газообразного водорода при давлении 10 МПа и комнатной температуре за 24 – 144 ч не наблюдалось. Снижение пластических характеристик образцов не превышает 10 %.

Результаты испытаний SSRT со скоростью деформации не более 1·10⁻⁶ с⁻¹ показали снижение пластических характеристик, не превышающее 20 %. Большая потеря пластичности относительно испытаний предварительно наводороженных образцов обусловлена возможностью диффузии водорода вблизи концентраторов напряжений и вершин образующихся трещин при уменьшении скорости деформации.

Вне зависимости от условий проведенных испытаний основные характеристики металла, использующиеся для расчета на прочность, остаются в пределах требований нормативной документации на трубы.

Таким образом, по результатам проведенных испытаний (в исследованных условиях) основной металл ТБД класса прочности X52 с феррито-перлитной структурой показал хорошую устойчивость к водородному охрупчиванию. Полученные данные удовлетворительно согласуются с опубликованными результатами аналогичных испытаний основного металла листов и ТБД из низколегированной трубной стали.

Окончательным подтверждением возможности применения ТБД из исследуемой стали класса прочности X52 в среде газообразного водорода при давлениях до 10 МПа будут служить результаты квалификационных испытаний в соответствии с ASME В 31.12² [17, 18] и ASME BPVC [19], а также исследования воздействия водорода на металл шва и зоны термического влияния.

Список литературы / References

 Чугунов А.В., Бебешко И.Г., Семенов А.М., Беккер В., Фенин К., Хечер Т. Экспериментальное исследование воздействия смеси газов метана и водорода на структурно-механические свойства некоторых марок стали. Газовая промышленность. 2016; 10: 82–89.

Chugunov A.V. Bebeshko I.G., Semenov A.M., Becker W., Fenin C., Hoecher T. Experimental research in the influence of a mixture of methane and oxygen gases uponstructural and mechanical properties of several steel grades. *Gazovaya pro-myshlennost*'. 2016; 10: 82–89. (In Russ.).

- Kolesov S., Alekseeva E. Evaluation of the stress-strain state in alloy 718 after hydrogen charging. In: Proceedings of the 9th Int. Symp. on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications. The Minerals, Metals & Materials Series. 2018: 553–563. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89480-5_36
- Kolesov S., Badrak R., Shakhmatov A. Hydrogen influence on crack propagation and stress-strain evolution of alloy 718. In: Proceedings of the 9th Int. Symp. on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications. The Minerals, Metals & Materials Series. 2018: 209–218. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89480-5_12
- Frolova K., Vilchevskaya E., Polyanskiy V., Alekseeva E. Modelling of a hydrogen saturated layer within the micropolar approach. *New Achievements in Continuum Mechanics and Thermodynamics*. 2019; 108: 117–128. https://doi.org/10.1007/978-3-030-13307-8 9
- Polyanskiy V.A., Belyaev A.K., Alekseeva E.L., Tretyakov D.A., Yakovlev Y.A. Phenomenon of skin effect in metals due to hydrogen absorption. *Continuum Mechanics* and Thermodynamics. 2019; 31: 1961–1975. https://doi.org/10.1007/s00161-019-00839-2
- Nanninga N.E., Levy Y.S., Drexler E.S., Condon R.T., Stevenson A.E., Slifka A.J. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments. *Corrosion Science*. 2012; 59: 1–9. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.028
- Tröger M., Bosch C., Wiart J.-N., Meuser H., Knoop F.M., Brauer H., Schröder J. Investigations on hydrogen assisted cracking of welded high-strength pipes in gaseous hydrogen. *Steely Hydrogen Conf. Proceedings – 2014.* 2014: 491–501.
- Brauer H., Simm M., Wanzenberg E., Henel M., Huising O.J. Energy transition with hydrogen pipes: Mannesmann "H2ready" and the changeover. *Pipeline Technology*. 2020; 1: 16–29.
- Meng B., Gu C., Zhang L., Zhou C., Li X., Zhao Y., Zheng J., Chen X., Han Y. Hydrogen effects on X80 pipeline steel in high-pressure natural gas/hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(11): 7404–7412. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.05.145
- **10.** Zhou D., Li T., Huang D., Wu Y., Huang Z., Xiao W., Wang Q., Wang X. The experiment study to assess the impact

² Hydrogen certified pipes: X70M high-grade HFW pipes succeed in qualification tests for hydrogen (ASME CODE). URL: https://www. cpw.gr/en/media-center/news-events/newsevent-hydrogen-certifiedpipes-x70m-high-grade-hfw-pipes-succeed-in-qualification-tests-forhydrogen-asme-code (Accessed 13.01.2023).

of hydrogen blended natural gas on the tensile properties and damage mechanism of X80 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy. 2021; 46(10): 7402-7414. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.267

- 11. Briottet L., Moro I., Lemoine P. Quantifying the hydrogen embrittlement of pipeline steels for safety considerations. International Journal of Hydrogen Energy. 2012; 37(22): 17616-17623. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.143
- 12. Somerday B.P. Technical reference on hydrogen compatibility of materials. Plain carbon ferritic steels: C-Mn alloys (code 1100). URL: https://www.sandia.gov/app/uploads/ sites/158/2021/12/1100TechRef FeCMn.pdf (Accessed 13.01.2023).
- 13. Bolobov V.I., Latipov I.U., Popov G.G., Buslaev G.V., Martynenko Ya.V. Estimation of the influence of compressed hydrogen on the mechanical properties of pipeline steels. Energies. 2021; 14(19): 6085. https://doi.org/10.3390/en14196085

14. Nguyen T.T., Park J., Kim W.S., Nahm S.H., Baek U.B. Effect of low partial hydrogen in a mixture with methane on the mechanical properties of X70 pipeline steel. Interna-

Сведения об авторах

Игорь Юрьевич Пышминцев, д.т.н., профессор, директор по научной работе, ПАО «Трубная металлургическая компания», генеральный директор, ООО «ТМК НТЦ», генеральный директор, АО «РусНИТИ»

E-mail: PyshmintsevIU@tmk-group.com

Антон Бильгуварович Гизатуллин, заместитель директора по научной работе, ПАО «Трубная металлургическая компания» E-mail: Anton.Gizatullin@chelpipegroup.com

Наталья Анатольевна Девятерикова, главный специалист Центра труб промышленного назначения, ПАО «Трубная металлургическая компания»

E-mail: n.devyaterikova@chelpipegroup.com

Константин Анатольевич Лаев, к.т.н., главный специалист отдела труб инфраструктурных проектов Центра труб промышленного назначения, ПАО «Трубная металлургическая компания»

E-mail: Konstantin.Laev@chelpipegroup.com

Антон Сергеевич Цветков, к.т.н., инженер, заместитель заведующего испытательной лаборатории НТК «Новые технологии и материалы» центра НТИ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого E-mail: tsvetkov_as@spbstu.ru

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

Никита Олегович Шапошников, исполнительный директор НТК «Новые технологии и материалы» центра НТИ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого E-mail: shaposhnikovno@gmail.com

Максим Константинович Куракин, инженер, руководитель проектов НТК «Новые технологии и материалы» центра НТИ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого E-mail: maksim_kurakin@mail.ru

tional Journal of Hydrogen Energy. 2020; 45(3): 2368-2381. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.013

- 15. Joseph A., Ronevich J.A., Song E.J., Somerdav B.P., San Marchi C.W. Hydrogen-assisted fracture resistance of pipeline welds in gaseous hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy. 2021; 46(10): 7601-7614. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.239
- 16. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия; 1985: 216. Kolachev B.A. Hydrogen Brittleness of Metals. Moscow: Metallurgiya; 1985: 216. (In Russ.).
- 17. Martin M.L., Connolly M., Buck Z.N., Bradley P.E., Lauria D., Slifka A.J. Evaluating a natural gas pipeline steel for blended hydrogen service. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2022; 101: 104529. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104529
- 18. ASME B31.12-2019. Hydrogen Piping and Pipelines. USA, ASME; 2020: 280.
- **19.** ASME BPVC. VIII. 3 2017. Boiler & Pressure Vessel Code. Division 3 Alternative Rules for Construction of High Pressure Vessels. USA, ASME; 2017: 407.

Information about the Authors

Igor' Yu. Pyshmintsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director for Research, JSC "TMK", General Director, LLC "Research and Development Centre TMK", General Director, Russian Scientific Research Institute of the Pipe Industry

E-mail: PyshmintsevIU@tmk-group.com

Anton B. Gizatullin, Deputy Director for Research, JSC "TMK" E-mail: Anton.Gizatullin@chelpipegroup.com

Natal'ya A. Devyaterikova, Chief Specialist of Industrial Pipe Center, ISC "TMK"

E-mail: n.devyaterikova@chelpipegroup.com

Konstantin A. Laev, Cand. Sci. (Eng.), Chief Specialist of Industrial Pipe Center, JSC "TMK"

E-mail: Konstantin.Laev@chelpipegroup.com

Anton S. Tsvetkov, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Deputy Head of the Experimental Laboratory of the Scientific and Technical Complex "New Technologies and Materials" of the Center for Scientific and Technical Research, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University E-mail: tsvetkov_as@spbstu.ru

Alexei A. Alkhimenko, 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

Nikita O. Shaposhnikov, Executive Director of the Scientific and Technological Complex "New Technologies and Materials", Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University *E-mail:* shaposhnikovno@gmail.com

Maksim K. Kurakin, Engineer, Project Manager of the Scientific and Technical Complex "New Technologies and Materials" of the Center for Scientific and Technical Research, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University E-mail: maksim_kurakin@mail.ru

41

Пышминцев И.Ю., Гизатуллин А.Б. и др. Предварительная оценка возможности использования труб большого диаметра из стали Х52 ...

| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
|---|--|
| <i>И. Ю. Пышминцев</i> – определение основного направления исследований и концепции статьи, научное руководство, анализ полученных результатов исследований. | <i>I. Yu. Pyshmintsev</i> – formation of the article main concept and goals, scientific guidance, analysis of the research results. |
| <i>А. Б. Гизатуллин</i> – изготовление ТБД, подготовка металла для испытаний, анализ полученных результатов исследований, экспертиза ТБД. | <i>A. B. Gizatullin</i> – LDP manufacture, preparation of metal for testing, analysis of the research results, LDP expertise. |
| <i>Н. А. Девятерикова</i> – курирование исследований от ПАО «ТМК», анализ полученных результатов исследований, написание ста- | <i>N. A. Devyaterikova</i> – supervising research from JSC "TMK", analysis the research results, writing the text, solving organizational issues. |
| К. А. Лаев – анализ полученных результатов исследований, экс- пертиза свойств и испытаний металлов. А. С. Цветков – организация проведения исследований со стороны СПбПУ, проведение исследований, анализ полученных результатов, написание статьи. А. А. Альхименко – научное руководство, анализ полученных результатов исследований, написание статьи. H. O. Шапошников – определение направлений исследований, анализ полученных результатов исследований, написание ста- | <i>K. A. Laev</i> – analysis of the research results, expertise of the properties and metals testing. <i>A. S. Tsvetkov</i> – supervising research from Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, conducting the research, analysis of the research results, writing the text. <i>A. A. Alkhimenko</i> – scientific guidance, analysis of the research results, writing the text. <i>N. O. Shaposhnikov</i> – determination of the research directions, analysis of the research results, writing the text, solving organizational |
| тьи, решение организационных вопросов. <i>М. К. Куракин</i> – курирование исследований, анализ полученных результатов исследований, написание статьи, решение органи- зационных вопросов. | <i>M. K. Kurakin</i> – supervising research from Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, analysis of the research results, writing the text, solving organizational issues. |

Поступила в редакцию 19.09.2022 После доработки 11.01.2023 Принята к публикации 12.01.2023 Received 19.09.2022 Revised 11.01.2023 Accepted 12.01.2023

Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., etc. Influence of silicon carbides on the structure and properties of nickel-phosphorus composite coatings

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



удк 621.793 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-43-49



Оригинальная статья Original article

Влияние карбидов кремния на структуру и свойства композитного никель-фосфорного покрытия

Ю. Н. Гойхенберг¹, Д. С. Полухин², Д. А. Жеребцов¹, Е. Г. Бодров²

¹ Южно-Уральский государственный университет (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76) ² ООО «Научно-технический центр КОНАР» (Россия, 454010, Челябинск, Енисейская ул., 8)

💌 goikhenbergyn@susu.ru

- Аннотация. Статья содержит исследования структуры, свойств и коррозионной стойкости в различных кислотах никель-фосфорных покрытий с дисперсными карбидами кремния после кристаллизационного отжига по различным режимам. Установлены температуры начала кристаллизации после нагрева со скоростями 1, 5, 20 °С/мин и процентное содержание образующихся в изотермических условиях кристаллических фаз (фосфида никеля Ni₃P и никеля). Определено, что высокая микротвердость более 1000 HV достигается в композитном никель-фосфорном покрытии с дисперсными частицами карбидов кремния также при длительном низкотемпературном отжиге, сопровождающемся кристаллизацией с образованием уже незначительных (10 %) количеств фосфида никеля. Выявленные дисперсные фосфиды никеля, располагающиеся как в теле, так и по границам зерен, вносят основной вклад в приращение микротвердости. Предел текучести и предел прочности покрытий увеличиваются при кристаллизационном отжиге всего на 12–15 МПа, а относительное удлинение падает до нуля, что обусловлено образованием хрупких соединений фосфида никеля. Отжиг с непродолжительными выдержками при температурах кристаллизации приводит к тому, что карбиды кремния проявляют барьерный эффект, снижая интенсивность образования кристаллизации формируют порядка 70 % Ni₃P, способствуя стабильно высокой твердости и улучшенным показателям коррозионной стойкости. Коррозионная стойкость композитных покрытий Ni-P + карбиды кремния вне зависимости от режимов термообработки максимальная в уксусной и ортофосфорной кислотах при 70 % фосфида никеля и минимальная в азотной кислоте и ее смесях с другими кислотами.
- *Ключевые слова:* аморфные покрытия, никель-фосфор, карбиды кремния, кристаллизационный отжиг, фосфиды никеля, никель, микротвердость, пластичность, коррозионная стойкость, кислоты
- Для цитирования: Гойхенберг Ю.Н., Полухин Д.С., Жеребцов Д.А., Бодров Е.Г. Влияние карбидов кремния на структуру и свойства композитного никель-фосфорного покрытия. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 43–49. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-43-49

INFLUENCE OF SILICON CARBIDES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL-PHOSPHORUS COMPOSITE COATINGS

Yu. N. Goikhenberg¹, D. S. Polukhin², D. A. Zherebtsov¹, E. G. Bodrov²

¹ South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)
 ² Research & Development Center KONAR, LLC (8 Yeniseiskaya Str., Chelyabinsk 455030, Russian Federation)

💌 goikhenbergyn@susu.ru

Abstract. The authors studied the structure, properties, and corrosion resistance in different acids of the nickel-phosphorus coatings with the dispersed silicon carbides after crystallization annealing in different modes. Crystallization onset temperatures after heating at rates of 1, 5, and 20 °C/min and the percentage of crystalline phases formed under isothermal conditions (nickel phosphide Ni₃P and nickel) were determined. It was determined that a high microhardness of more than 1000 HV is achieved in the composite nickel-phosphorus coating with dispersed particles of the silicon carbides also during prolonged low-temperature annealing, accompanied by crystallization with the formation of already insignificant (10 %) amounts of Ni₃P. The revealed dispersed Ni₃P located both inside the grains and along the boundaries of the grains make the main contribution to the increase in microhardness. Yield strength and tensile strength of coatings increase during crystallization annealing by only 12 – 15 MPa, and elongation drops to zero, due to the formation of the brittle Ni₃P compounds. Annealing with a short-term soaking at crystallization temperatures leads to the fact that the silicon carbides exhibit a barrier effect. This reduces the intensity of the formation of crystalline Ni₃P and corrosion resistance, while a long-term soaking at lower crystallization temperatures forms about 70 % Ni₃P, contributing to consistently high hardness and improved corrosion resistance. Corrosion resistance of the composite Ni-P coatings with the silicon carbides, regardless of heat treatment modes, is maximum in acetic and orthophosphoric acids at the 70 % nickel phosphide and minimum in nitric acid and its mixtures with other acids.

Keywords: amorphous coatings, nickel-phosphorus, silicon carbides, crystallization annealing, nickel phosphides, nickel, microhardness, plasticity, corrosion resistance, acids

For citation: Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S., Zherebtsov D.A., Bodrov E.G. Influence of silicon carbides on the structure and properties of nickelphosphorus composite coatings. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 43–49. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-43-49

Введение

Основными применяемыми технологиями нанесения металлических покрытий являются хромирование и никелирование. В настоящее время никельсодержащие покрытия занимают лидирующие позиции в технологическом процессе защиты деталей [1]. Так композитные никель-фосфорные покрытия обладают значительным сопротивлением износу [2, 3], высокой коррозионной стойкостью [4-7], хорошими адгезией [8] и декоративными свойствами [1]. Перспективным методом упрочнения и защиты деталей несложной формы является метод лазерной наплавки покрытий на основе никеля, обеспечивающий высокие трибологические свойства при высоких температурах (порядка 1000 °C) [9, 10]. Изучаются и совершенствуются методы получения покрытий сверхзвуковой электродуговой металлизацией [11]. Согласно работам [12, 13], наиболее часто применяемые никель-фосфорные покрытия, содержащие порядка 10 % (по массе) фосфора в своем составе, после нанесения аморфны. Последующая термическая обработка в конечном итоге переводит такие покрытия в кристаллическое состояние, которое обеспечивает необходимый уровень свойств.

Как правило, композитные никель-фосфорные покрытия имеют слоистую структуру, в поверхностном слое которой присутствуют дисперсные частицы (карбиды кремния, титана, циркония, алмазного микропорошка [15 – 18]), способствующие увеличению служебных характеристик. В настоящее время при изготовлении ответственных деталей, используемых в транспортировке нефти и газа, внедряются композитные никельфосфорные покрытия с дисперсными карбидами кремния, которые увеличивают долговечность изделий.

Цель настоящей работы заключалась в установлении фазового состава композитных никель-фосфорных покрытий с частицами карбидов кремния, который обеспечивает высокую микротвердость более 1000 HV в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах.

Материал и методика исследования

На подготовленную шлифованную поверхность стали 09Г2С размером 300×100 и толщиной 4 мм химическим способом с применением гипофосфит-ионов [19, 20] наносили двухслойное никель-фосфорное покрытие толщиной 60 мкм (30 мкм слой Ni-P, 30 мкм слой Ni-P + карбиды кремния), либо однослойное – 60 мкм слой Ni-P следующего состава % (по массе): 89,32 – 90,15 Ni; 9,71 – 10,14 P; 0,10 – 0,22 Si; 0,15 – 0,43 Cu. Кроме

того, на шлифованные листы из нержавеющей стали 08X18H10T толщиной 3 мм наносили в ванне химического никелирования покрытия, которые затем путем изгиба отделяли для дальнейшего исследования.

Процесс кристаллизации отделенных покрытий при непрерывном нагреве в нейтральной атмосфере аргона со скоростями 1, 5 и 20 °С/мин изучали на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 «Jupiter». По полученным кривым методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли температуры начала кристаллизации и оценивали тепловые эффекты. В изотермических условиях термическую обработку никелированных и отделенных от подложки образцов покрытия производили по заданным режимам в лабораторной муфельной печи LOIP LF-15/11-G1 в окислительной атмосфере.

Микротвердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 100 г на полированной поверхности образцов вдавливанием алмазного наконечника на твердомере DuraScan-50 со встроенным программным обеспечением ECOS Workflow по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Погрешность измерений микротвердости составляла ±35 HV. Испытание на растяжение со скоростью 5 мм/мин отделенного от подложки материала покрытия выполняли на плоских образцах размером 20×250×0,06 мм с применением электромеханической разрывной машины Instron усилием 250 кН. Предел прочности и условный предел текучести определяли с погрешностью ±5 МПа, относительное удлинение – с точностью 0,1 %.

Оценку стойкости покрытий к воздействию крайне агрессивных сред осуществляли гравиметрическим методом. Испытание заключалось в помещении материала покрытия на 24 ч в концентрированные кислоты или их растворы при комнатной температуре. До начала эксперимента и после него образцы промывали в этиловом спирте, просушивали и взвешивали с применением лабораторных весов ВЛР-200 с допустимой погрешностью 0,25 · 10⁻³ г. Затем рассчитывали потери веса покрытия в процентах.

Исследование структуры покрытий в исходном и отожженном при разных режимах состояниях выполняли с помощью инвертированного микроскопа Olympus GX-51. Поверхность подготовленных шлифов подвергали травлению в течение 10 с методом капли в смеси концентрированных азотной и уксусной кислот.

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F, снабженном энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80, который позволяет определять химический состав



Рис.1. Дифрактограммы композитных покрытий Ni-P + карбиды кремния, подвергнутых отжигу при различных температурах и времени выдержки: *I* – без т/о; *2* – 450 °C (0,5 ч); *3* – 420 °C (1 ч); *4* – 390 °C (2 ч)

Fig. 1. X-ray diffractograms of the composite Ni-P coatings with the silicon carbides annealed at different temperatures and for different soaking time: 1 – without heat treatment; 2 – 450 °C (0.5 h); 3 – 420 °C (1 h); 4 – 390 °C (2 h)

отдельных структурных составляющих и строить карты распределения в них различных элементов.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-4-07 в железном излучении и Rigaku "Ultima IV" в излучении медного анода. Качественный и количественный фазовый анализ осуществляли по методу Ритвельда [21] после оптимизации интерференционных максимумов. Точность количественного фазового анализа составляла ±5 %. Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) определяли методами Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера [22].

Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что после нанесения на стальные подложки покрытия, содержащие около 10 % (по массе) фосфора и порядка 1,0 % дисперсных частиц карбидов кремния, находятся в аморфном состоянии. На дифрактограмме таких покрытий, не подвергавшихся термической обработке (т/о), интерференционные максимумы отсутствуют, а фиксируются лишь несколько гало (обозначены стрелками) разной интенсивности в широком диапазоне углов отражения 20 (рис. 1, кривая *1*).

Микротвердость исходных Ni-P покрытий составляет около 400 HV, а при добавлении в раствор 1 % частиц карбидов кремния увеличивается до 600 HV, что также ниже требуемых по техническим условиям значений 1000 HV [23]. Прочностные свойства и свойства пластичности покрытий (табл. 1) после их нанесения низкие (относительное удлинение изменяется от 0 до 1,5 %).

Нагрев никель-фосфорных покрытий приводит к кристаллизации и росту микротвердости до требуемых значений (более 1000 HV).

Температура начала кристаллизации композитного Ni-P покрытия с частицами карбидов кремния находится выше 300 °C при непрерывном нагреве и в значительной мере зависит от скорости нагрева, а существенный экзотермический тепловой эффект при этом изменяется незначительно (рис. 2).

При нагреве образцов выше температуры кристаллизации на дифрактограммах появляются дифракционные максимумы (см. рис. 1), что свидетельствует о возникновении кристаллических фаз в покрытии. Их идентификация показала, что после кристаллизации, кроме карбидов SiC и Si₅C₃, в покрытии присутствуют закристаллизовавшийся никель и выделившееся соединение Ni₃P. Наблюдаемая структура покрытия однородная, мелкозернистая с размером зерен 6 – 14 мкм и размером частиц карбидов кремния 0,5 – 1,5 мкм (рис. 3, *a*).

Кристаллизация покрытия Ni-P + карбиды кремния получает заметное развитие в изотермических условиях при более низкой, чем при непрерывном нагреве, температуре. Так после 24 ч выдержки при 280 °C в покрытиях, находящихся на стальной подложке, выявляется около 10 % Ni₃P (табл. 2). При повышении температуры или увеличении времени отжига количество выделив-

Таблица 1

Механические свойства отделенных от подложки Ni-P покрытий с карбидами кремния

| Table 1. Mech | anical proj | perties of | the Ni-P | coatings |
|------------------|-------------|------------|----------|-----------|
| with the silicon | carbides s | eparated | from the | substrate |

| Микротвер- дость, HV | Предел прочности, МПа | Предел текучести, МПа | δ, % | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|--|--|--|
| до т/о | | | | | | |
| 600 | 177 | 172 | 0-1,5 | | | |
| после т/о | | | | | | |
| 1012 - 1080 | 189 | 187 | 0 | | | |



со скоростями: *I* – 1 °С/мин (89,1 Дж/г); *2* – 5 °С/мин (87,2 Дж/г); *3* – 20 °С/мин (87,3 Дж/г)



шегося кристаллического фосфида никеля увеличивается почти до 70 % (табл. 2).

Заметим, что в покрытиях, содержащих дисперсные частицы карбидов кремния, доля последних не превышала 1 % и потому при количественном анализе фазового состава в расчете они не учитывались.

При увеличении содержания фосфида никеля в составе покрытия после 15 мин выдержки при температуре 390 °С микротвердость увеличивается от исходных значений в 600 HV до средних 976 HV и до 1057 HV после выдержки 120 мин, когда образуется 71 % Ni₃P (табл. 3).

При повышении температуры до 420 °С аналогичная высокая твердость образцов достигается за меньшее время. Во всех диапазонах выдержек при указанной температуре обеспечивается твердость со стабильно получаемыми значениями более 1000 HV.

Таблица 2

Размер ОКР, количество кристаллического никеля $(C_{\rm Ni})$ и процентное содержание фосфида никеля $(C_{\rm Ni,P})$ в покрытии после различных режимов т/о

Table 2. SCR size, amount of crystalline nickel (C_{Ni}) ,and percentage of nickel phosphide (C_{Ni_3P}) in the coatingafter different heat treatment modes

| Режим отжига | Размер ОКР, нм | $C_{\rm Ni}, \%$ | $C_{\rm Ni_3P}, \%$ |
|----------------|----------------|------------------|---------------------|
| 280 °С – 24 ч | 13,5 | 89 | 10 |
| 390 °С – 1,0 ч | 20,9 | 75 | 24 |
| 390 °С – 2,0 ч | 18,7 | 28 | 71 |
| 420 °С – 0,5 ч | 16,0 | 78 | 21 |
| 420 °С – 1,0 ч | 15,9 | 34 | 65 |
| 420 °С – 2,0 ч | 25,5 | 32 | 67 |
| 450 °С – 0,5 ч | 18,4 | 68 | 31 |

При повышении температуры отжига до 450 °C микротвердость оказывается максимальной после 30 мин выдержки, а затем наблюдается ее снижение за счет коагуляции фаз и выгорания фосфора с поверхности с образованием характерного синеватого оттенка. В случае суточной выдержки при 280 °C формирующаяся структура создает столь же высокую твердость $HV_{cpeq} = 1016$ (1033, 1004, 1023, 1033, 985) HV.

Высокой микротвердости покрытий после т/о соответствуют низкие показатели предела текучести и предела прочности, которые увеличиваются всего на 12 – 15 МПа. В результате термической обработки покрытия становятся настолько хрупкими, что их пластичность падает до нуля. Такие изменения свойств покрытий при т/о обусловлены в основном образованием имеющих высокую микротвердость, но хрупких соединений фосфида никеля.

Выявить места расположения фосфидов никеля помогла карта распределения фосфора в микрообъемах, на которой видны участки его локализации, а фосфор в данном покрытии входит в соединение Ni_3P . Таким образом по местам локализации фосфора было установлено, что фосфиды никеля располагаются как в теле, так и по границам зерен. При этом после часового отжига при 420 °C на всех границах зерен наблюдаются выделения фосфидов никеля. Видимые на электронно-микроскопическом изображении внутри и на границах зерен фосфиды никеля обозначены стрелками (рис. 3, δ).

Анализ тонкой структуры покрытий после кристаллизационного отжига по разным режимам свидетельствует о том, что размеры ОКР, определенные методами Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера, близки и изменяются в кристаллическом никеле от 10 до 25 нм (см. табл. 2), а в фосфиде никеля они немного больше и колеблются в пределах 15 – 30 нм. В соответствие с данными табл. 2, чем ниже температура отжига и меньше время выдержки, тем меньше размер образовавшихся ОКР.

При изучении коррозионной стойкости покрытий к воздействию различных агрессивных сред в виде

Таблица З

Микротвердость покрытий Ni-P + карбиды кремния после отжига при различных температурах и времени выдержки (т)

Table 3. Microhardness of the Ni-P coatings with the silicon carbides after annealing at different temperatures and for different soaking time (τ)

| τ, мин | Микротвердость, HV _{ср} | | | | |
|--------|----------------------------------|--------|--------|--|--|
| | 390 °C | 420 °C | 450 °C | | |
| 15 | 976 | 1047 | 1002 | | |
| 30 | 989 | 1049 | 1061 | | |
| 60 | 1047 | 1062 | 1021 | | |
| 120 | 1057 | 1039 | 1018 | | |



Рис. 3. Микроструктура покрытия Ni-P + карбиды кремния после отжига при 420 °С в течение 1 ч: *a* – ×400; *б* – РЭМ, ×5000

Fig. 3. Microstructure of the Ni-P coating with the silicon carbides after annealing at 420 °C for 1 h: $a - \times 400; \ \delta - \text{SEM}, \times 5000$

кислот и их растворов, являющейся, наряду с высокой твердостью, важнейшим показателем качества, установлено, что исследуемое покрытие Ni-P + карбиды кремния наибольшей коррозионной стойкостью обладает против уксусной и ортофосфорной кислот вне зависимости от проведенной т/о. Наиболее агрессивной средой для таких покрытий после суточных испытаний является азотная кислота и ее смесь с другими кислотами или даже ее разбавленный дистиллированной водой раствор. При суточных испытаниях в азотной кислоте и ее растворах происходит полное растворение покрытий (рис. 4, кривая 5). В то же время максимальные суточные потери массы при выдержке в серной кислоте меньше и составляют 5,3 %, а в соляной – 11,2 %, что также меньше, чем в азотной.

Кроме того, установлена зависимость коррозионной стойкости покрытий Ni-P + карбиды кремния от количественного фазового состава. Она оказывается максимальной после 2 ч выдержки при 390 °C (рис. 4) или 1 ч выдержки при 420 °C, когда образуется около 70 % Ni₃P, стойкость которого больше, чем у чистого никеля или других его соединений с фосфором. Наличие дисперсных карбидов кремния приводит к снижению потери массы образцов по сравнению с чистым Ni-P покрытием [24]. Введение карбида кремния в качестве дисперсной фазы, создающей барьерный



Рис. 4. Потеря массы в зависимости от времени т/о при 390 °C Ni-P покрытий с карбидами кремния после их суточной выдержки в концентрированных соляной (1), серной (2), уксусной (3), ортофосфорной (4) и азотной (5) кислотах

Fig. 4. Weight loss (%) vs. heat treatment period at 390 °C for the Ni-P coatings with the silicon carbides after a 24 h exposure to concentrated hydrochloric (1), sulfuric (2), acetic (3), orthophosphoric (4) and nitric (5) acids

эффект для образования фосфидов никеля, позволяет достичь поставленных целей с применением более длительной обработки при более низких температурах, что также положительно сказывается на основных служебных характеристиках покрытия – высокой микротвердости и коррозионной стойкости.

Выводы

Требуемая по техническим условиям микротвердость 1000 HV достигается в композитном никель-фосфорном покрытии с дисперсными частицами карбидов кремния при длительном низкотемпературном отжиге, сопровождающемся кристаллизацией с образованием незначительных (10 %) количеств фосфида никеля.

Выявленные дисперсные фосфиды никеля, образующиеся при кристаллизации и располагающиеся как в теле, так и по границам зерен, вносят основной вклад в приращение микротвердости.

Максимальная коррозионная стойкость покрытий в различных кислотах в сочетании с высокой микротвердостью реализуется при больших (70 %) содержаниях фосфида никеля, количество которого увеличивается с повышением температуры или увеличением времени отжига.

При значительном повышении микротвердости покрытий с исходных 600 до требуемых 1000 HV после кристаллизационного отжига предел текучести и предел прочности увеличиваются всего на 12 – 15 МПа, а относительное удлинение падает до нуля, что обусловлено образованием хрупких соединений фосфида никеля.

Термическая обработка покрытий Ni-P + карбиды кремния формирует однородную, мелкозернистую структуру с размером зерен 6 – 14 мкм и размером ОКР: 10 – 25 нм в никеле, 15 – 30 нм в фосфиде никеля.

Список литературы / References

1. Москвитин Г.В., Биргер Е.М., Поляков А.Н., Полякова Г.Н. Современные упрочняющие покрытия критических деталей механизмов и инструмента. *Металлообработка*. 2015; (2(86)): 22–27.

Moskvitin G.V., Birger E.M., Polyakov A.N., Polyakova G.N. Modern reinforcing coatings of critical parts of mechanisms and tools. *Metalloobrabotka*. 2015; (2(86)): 22–27. (In Russ.).

2. Alexis J., Etcheverry B., Beguin J.D., Bonino J.P. Structure, morphology and mechanical properties of electrodeposited composite coatings Ni-P/SiC. *Materials Chemistry and Physics*. 2010; 120: 244–250.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.013

3. Асланян И.Р., Шустер Л.Ш. Изнашивание электролитических Ni-P покрытий при трении скольжения. *Труды ВИАМ*. 2015; (3): 52–61.

Aslanyan I.R., Shuster L.Sh. Wear of electrolytic Ni-P coatings during sliding friction. *Trudy VIAM*. 2015; (3): 52–61. (In Russ.).

 Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Полякова О.А., Цупак Т.Е. Коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитических Ni–P покрытий. Гальванотехника и обработка поверхности. 2011; 19(4): 41–46.

Drovosekov A.B., Ivanov M.V., Polyakova O.A., Tsupak T.E. Corrosion properties and protective power of Ni-P coatings. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2011; 19(4): 41–46. (In Russ.).

- Ahmadkhaniha D., Eriksson F., Leisner P., Zanella C. Effect of SiC particle size and heat-treatment on microhardness and corrosion resistance of Ni-P electrodeposited coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 769: 1080–1087. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.013
- Bahramian A., Eyraud M., Vacandio F., Knauth P. Improving the corrosion properties of amorphous Ni-P thin films using different additives. *Surface and Coatings Technology*. 2018; 345: 40–52. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.075
- 7. Afroukhteh S., Dehghanian C., Emamy M. Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property. *Applied Surface Science*. 2012; 28(7): 2597–2601.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.101

 Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Зотьев Ю.А. О влиянии термической обработки химически никелированной стали на состав и защитные свойства никель-фосфорных покрытий. Защита металлов. 1969; 5: 638–642.

Ryabchenkov A.V., Ovsyankin V.V., Zot'ev Yu.A. On the effect of heat treatment of chemically nickel-plated steel on composition and protective properties of nickel-phosphorus coatings. *Zashchita metallov*. 1969; 5: 638–642. (In Russ.).

- Makarov A.V., Korobov Yu.S., Soboleva N.N., Khudorozhkova Yu.V., Vopneruk A.A., Balu P., Barbosa M., Malygina I.Y., Burov S.V., Stepchenkov A.K. Wear resistant nickel-based laser clad coatings for high-temperature applications. *Letters on Materials*. 2019; 9(4): 470–474. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-470-474
- Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi–TiC с повышенной абразивной износостой-

костью методом газопорошковой лазерной наплавки. Упрочняющие технологии и покрытия. 2013; (11): 38–44.

Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The formation of NICRBSI–TiC composite coating with increased abrasive wear resistance by gas powder laser cladding. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013; (11): 38–44. (In Russ.).

- Коломейченко А.В., Логачев В.Н., Деев В.Б., Дударева Н.Ю. Свойства покрытий, полученых сверхзвуковой электродуговой металлизацией с аэрозольным флюсованием. Известия вузов. Черная металлургия. 2022; 65(9): 637–643. http://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-637-643
 Kolomeichenko A.V., Logachev V.N., Deev V.B., Dudareva N.Yu. Properties of coatings obtained by supersonic electric arc metallization with aerosol fluxing. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022; 65(9): 637–643. (In Russ.). http://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-637-643
- Pillai A.M., Rajendra A., Sharma A.K. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni – P) alloy coating: An in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2012; 9(6): 785–797. https://doi.org/10.1007/s11998-012-9411-0
- Buchtík M., Krystýnová M., Másilko J., Wasserbauer J. The effect of heat treatment on properties of Ni-P coatings deposited on AZ91 magnesium alloy. *Coatings*. 2019; 9(7): 461. https://doi.org/10.3390/coatings9070461
- 14. Горбунова К.М., Никифорова А.А. *Физико-химические* основы процесса химического никелирования. Москва: АН СССР; 1960: 7–194.

Gorbunova K.M., Nikiforova A.A. *Physico-Chemical Basics of Chemical Nickel Plating*. Moscow: USSR Academy of Sciences; 1960: 7–194. (In Russ.).

15. Соцкая Н.В., Доброзракова А.Д., Аристов И.В., Рябинина Е.И. Особенности образования композиционных покрытий с включением алмазного микропорошка методом химического никелирования. *Теория и практика сорбционных процессов*. 1998; (3): 114–120.

Sotskaya N.V., Dobrozrakova A.D., Aristov I.V., Ryabinina E.I. Features of the formation of composite coatings with inclusion of diamond micro-powder by chemical nickel plating. *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*. 1998; (3): 114–120. (In Russ.).

16. Mainier F., Fonseca M.C., Tavares S., Pardal J. Quality of electroless Ni-P coatings applied in oil production equipment with salinity. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2013; 1(06): 1–8. https://doi.org/10.4236/msce.2013.16001

 Joseph A., Narayanasamy M., Kirybasankar B., Angaiah S. Development of MoS₂ nanosheets embedded nickel composite coating and its mechanical properties. *ES Materials & Manufacturing*. 2018; 2: 2–8.

https://www.doi.org/10.30919/esmm5f152

- Osama F., Radwan A.B., Sliem M.H., Abdullah B.M., Hasan A., Shakoor R.A. Investigating the properties of electrodeposited of Ni-P-ZrC nanocomposite coatings. ACS Omega. 2021; 6: 33310–33324. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03117
- Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование: Справочник. Москва: Металлургия; 1987: 365–401.

Gorbunova K.M., Ivanov M.V. Chemical Methods of Metal Deposition (Chemical Nickel Plating and Cobalting): Handbook. Moscow: Metallurgiva: 1987: 365-401. (In Russ.).

20. Гамбург Ю.Д. Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом). Москва: РАН; 2020: 82.

Gamburg Yu.D. Chemical Nickel Plating (Obtaining Nickel-Phosphorus Coatings by Electrocatalytic Reduction with Hypophosphite). Moscow: RAS; 2020: 82. (In Russ.).

21. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: Учебное пособие. Санкт-Петербургский университет; 2016: 67.

Krzhizhanovskaya M.G., Firsova V.A., Bubnova R.S. Application of the Rietveld Method for Solving Problems of Powder Diffractometry. Manual. St. Petersburg University; 2016: 67. (In Russ.).

- 22. Izumi F., Ikeda T. Implementation of the Williamson-Hall and Halder-Wagner methods into RIETAN-FP. Annual Report of Advanced Ceramics Research Center. 2014; 3: 33–38.
- Юрий Нафтулович Гойхенберг, д.т.н., старший научный сотрудник, профессор кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет *E-mail:* goikhenbergyn@susu.ru

Сведения об авторах

Дмитрий Сергеевич Полухин, исполнительный директор, 000 «Научно-технический центр КОНАР» *E-mail:* polukhin.dmitriy@konar.ru

Дмитрий Анатольевич Жеребиов, д.х.н., старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет *E-mail:* zherebtcovda@susu.ru

Евгений Геннадьевич Бодров, директор, 000 «Научно-технический центр КОНАР»

E-mail: bodrov.evgeniy@konar.ru

23. Гойхенберг Ю.Н., Полухин Д.С. Структура, свойства и качество композитного никель-фосфорного покрытия, наносимого на стальные подложки различного состава. Черные металлы. 2022; (4): 46-49. http://doi.org/10.17580/chm.2022.04.08

Goikhenberg Yu.N., Polukhin D.S Structure, properties and quality of composite nickel-phosphorus coating applied to steel substrates of various composition. Chernye metally. 2022; (4): 46-49. (In Russ.).

http://doi.org/10.17580/chm.2022.04.08

24. Полухин Д.С., Гойхенберг Ю.Н., Бодров Е.Г. Коррозионная стойкость композитного никель-фосфорного покрытия в различных агрессивных средах. Вопросы материаловедения. 2022; (3(111)): 98-108.

http://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-111-3-98-108

Polukhin D.S., Goikhenberg Yu.N., Bodrov E.G. Corrosion resistance of composite nickel-phosphorus coating in various aggressive media. Voprosy materialovedeniya. 2022; (3(111)): 98–108. (In Russ.).

http://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-111-3-98-108

Information about the Authors

Yurii N. Goikhenberg, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

E-mail: goikhenbergyn@susu.ru

Dmitrii S. Polukhin, Executive Director, LLC "Scientific and Technical Centre KONAR"

E-mail: polukhin.dmitriy@konar.ru

Dmitrii A. Zherebtsov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Evgenii G. Bodrov, Director, LLC "Scientific and Technical Centre KONAR'

E-mail: bodrov.evgeniy@konar.ru

Вклад авторов **Contribution of the Authors**

Ю. Н. Гойхенберг - определение концептуального направления исследования и перечня используемой литературы; консолидация экспериментальных данных; совместная интерпретация результатов и формулировка выводов.

Д. С. Полухин – подготовка материала исследования, изучение и формирование перечня цитируемой литературы; выполнение исследований по механическим свойствам и коррозионной стойкости; совместная интерпретация результатов и формулировка выводов.

Д. А. Жеребцов – разработка и согласование плана и методики выполнения экспериментальной части работы с другими участниками; совместная интерпретация результатов и формулировка выводов.

Е. Г. Бодров - выполнение рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследований; совместная интерпретация результатов и формулировка выводов.

> Поступила в редакцию 03.11.2022 После доработки 23.12.2022 Принята к публикации 30.12.2022

Yu. N. Goikhenberg - determination of the conceptual research direction, literary review, consolidation of experimental data, joint interpretation of the results, formulation of the conclusions.

D. S. Polukhin - preparation of the research material, literary review, performing studies on mechanical properties and corrosion resistance, joint interpretation of the results, formulation of the conclusions.

D. A. Zherebtsov - development and coordination of the experimental work, joint interpretation of the results, formulation of the conclusions.

E. G. Bodrov – performing X-ray diffraction and electron microscopic studies, joint interpretation of the results, formulation of the conclusions.

Received 03.11.2022 Revised 23.12.2022 Accepted 30.12.2022 МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



УДК 669.539.382:669.17:625.1:539.4 **DOI** 10.17073/0368-0797-2023-1-50-56



Оригинальная статья Original article

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

В. Е. Громов¹, К. В. Аксёнова¹[∞], Ю. Ф. Иванов²,

Р. В. Кузнецов¹, В. Е. Кормышев¹

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

² Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический 2/3)

💌 19krestik91@mail.ru

50

Аннотация. Дефектная субструктура поликристаллических тел обуславливает субструктурное упрочнение и механические свойства. Перлит, являющийся основной структурной составляющей рельсов, при деформационном воздействии подвергается значительному преобразованию, которое сопровождается целым рядом процессов. В настоящей работе методами современного физического материаловедения проведены исследования и анализ дефектной субструктуры перлита пластинчатой морфологии и свойств рельсовой стали, подвергнутой разрушению в условиях деформации одноосным растяжением плоских образцов. Установлено, что предел прочности изменяется от 1247 до 1335 МПа, а относительная деформация до разрушения – от 0,69 до 0,75. Наблюдается формирование трех зон поверхности разрушения: волокнистой, радиальной и зоны среза. Проанализированы их форма и размеры. Деформация рельсовой стали сопровождается разрушением пластин цементита колоний перлита и повторным выделением в объеме пластин феррита наноразмерных частии третичного цементита размером приблизительно 8.3 нм. Основными механизмами разрушения пластин цементита являются разрезание и растворение. Дислокационная субструктура представлена хаотическим распределением дислокаций и их скоплениями. Скалярная плотность дислокаций в феррите увеличивается от 3,2·10¹⁰ см⁻² в исходном состоянии до 7,9·10¹⁰ см⁻² при разрушении. Деформация сопровождается формированием внутренних полей напряжений, проявляющихся в виде изгибных контуров экстинкции. Источниками полей напряжений являются границы раздела пластин цементита и феррита, а также границы зерен. Выявлена фрагментация пластин феррита и цементита. Средние размеры фрагментов цементита составляют 9,3 нм. В зоне разрушения образца рельсовой стали отмечено вращение зерен перлита, свидетельствующее о наличии ротационной моды деформации. На электронно-микроскопических изображениях пластин цементита наблюдается изменение контраста, что может быть связано с образованием атмосфер Коттрелла.

Ключевые слова: тонкая структура, перлит, деформация, эволюция, цементит, фрагментация

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-32-60001) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (проект СП-4517.2021.1). Выражаем благодарность Е.А. Полевому за предоставленные образцы рельсовой стали и Н.А. Поповой за помощь в обсуждении результатов

эксперимента. Для цитирования: Громов В.Е., Аксёнова К.В., Иванов Ю.Ф., Кузнецов Р.В., Кормышев В.Е. Трансформация тонкой структуры пластинча-

того перлита при деформации рельсовой стали. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 50–56. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-50-56

TRANSFORMATION OF FINE STRUCTURE OF LAMELLAR PEARLITE UNDER DEFORMATION OF RAIL STEEL

V. E. Gromov¹, K. V. Aksenova¹, Yu. F. Ivanov²,

R. V. Kuznetsov¹, V. E. Kormyshev¹

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

💌 19krestik91@mail.ru

Abstract. The defective substructure of polycrystalline bodies preconditions substructural hardening and mechanical properties. Pearlite, which is the main structural component of rails, is subjected under deformation to considerable transformation accompanied by a number of processes. In the present work, methods of the modern physical materials science were used to study and analyze the defective substructure of pearlite with lamellar morphology and properties of rail steel subjected to fracture under the conditions of uniaxial tensile strain of flat samples. It was established that the ultimate strength changes from 1247 to 1335 MPa, and the relative strain-to-fracture is from 0.69 to 0.75. The formation of three zones of the fracture surface is observed: fibrous, radial and shear zones. Their shapes and sizes have been analyzed. The deformation of rail steel is accompanied by fracture of cementite plates of pearlite colonies and re-precipitation of nanosized particles of tertiary cementite about 8.3 nm in size in the volume of ferrite plates. The main mechanisms of cementite plate fracture are cutting and dissolution. Dislocation substructure is represented by chaotic distribution of dislocations and their clusters. Scalar density of dislocations in ferrite increases from 3.2·1010 cm-2 in the initial state to 7.9·10¹⁰ cm⁻² at failure. Deformation is accompanied by the formation of internal stress fields which manifest themselves as bending contours of extinction. The sources of stress fields are the interfaces of cementite fragments is 9.3 nm. In the fracture zone of the rail steel sample, rotation of pearlite grains has been noted, indicating the presence of a rotational mode of strain. The electron microscopic images of cementite plates show a change in the contrast, which may be related to formation of the Cottrell atmospheres.

Keywords: fine structure, perlite, strain by uniaxial tension, evolution, cementite, fragmentation

Acknowledgments: The work was supported by a grant of the Russian Foundation for Fundamental Research (project No. 19-32-60001) and the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduate students carrying out promising scientific research and developments in priority areas of modernization of the Russian economy (project SP-4517.2021.1). The authors express their gratitude to E.A. Polevoi for providing the samples of rail steel and N.A. Popova for participation in discussion of the experimental results.

For citation: Gromov V.E., Aksenova K.V., Ivanov Yu.F., Kuznetsov R.V., Kormyshev V.E. Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 50–56. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-50-56

Введение

Одним из основных и наиболее общих видов упрочнения поликристаллических тел является субструктурное, обусловленное дефектной субструктурой, которая во многом определяет механические свойства материалов. Зарождение и развитие микротрещин в пластичных материалах тесно связано с эволюцией субструктуры [1, 2].

Значительное увеличение интенсивности движения железнодорожного транспорта и его грузонапряженности требует высокой эксплуатационной стойкости рельсов, изготавливаемых из перлитной стали. В процессе эксплуатации рельсы подвергаются значительным деформационным воздействиям, которые сопровождаются эволюцией структурно-фазового состояния перлита [3, 4]. Важность информации в этой области определяется глубиной понимания фундаментальных проблем физического материаловедения, с одной стороны, и практической значимостью - с другой. Прикладной характер связан с созданием качественных рельсов с высокими эксплуатационными свойствами, обеспечивающими безаварийную работу при пропущенном тоннаже свыше 2 млрд т брутто. Создание специальных видов рельсов для скоростных магистралей, низкотемпературной надежности, повышенной контактно-усталостной выносливости требует изучения зависимости упрочнения от структурного состояния рельсов перед деформацией, установления причинноследственных связей между явлениями, определяющими деформационное поведение [3, 4].

В исходном состоянии рельсы содержат около 70 % перлита пластинчатой морфологии [5-7], деформа-

ция которого сопровождается сложной трансформацией феррита и цементита [8, 9], обычно наблюдаемой методами просвечивающей электронной микроскопии. Основное внимание при этом уделяется деформационно индуцированному разрушению цементита [10 – 12], приводящему к росту концентрации углерода в феррите и дополнительному механизму упрочнения [13].

Целью настоящей работы являлся анализ дефектной субструктуры перлита пластинчатой морфологии рельсовой стали, разрушенной в условиях деформации одноосным растяжением плоских образцов.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали образцы рельсовой стали, свойства и элементный состав которой регламентируются ГОСТ Р 51685 – 2013. Химический состав рельсов категории ДТ350, % (по массе): С 0,73; Mn 0,75; Si 0,58; P 0,012; S 0,007; Cr 0,42; Ni 0,07; Cu 0,13; Ti 0,003; Mo 0,006; V 0,04; Al 0,003; Ti 0,008; остальное – железо.

Механические испытания осуществляли путем одноосного растяжения плоских пропорциональных образцов в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей области лопаток 1,5×4,45×8,0 мм. Образцы вырезали из головки 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ350 производства АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат». Деформацию одноосным растяжением осуществляли на испытательной машине Instron 3369 при скорости нагружения 1,2 мм/мин.

Структуру поверхности разрушения изучали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips). Дефектную субструктуру стали в зоне разрушения исследовали методами просвечивающей (метод тонких фольг) электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM-2100 JEOL) [14 – 16]. Фольги для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали сь ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из разрушенных образцов на установке Isomet Low Speed Saw перпендикулярно поверхности разрушения. Методика измерения скалярной и избыточной плотности дислокаций не отличалась от описанной в работах [3, 4].

Результаты исследования и их обсуждение

Выполненные испытания показали, что предел прочности на разрыв изменяется в пределах от 1247 до 1335 МПа, деформация образцов при разрушении – от 0,69 до 0,75. Как правило, при деформации образцов растяжением на поверхности разрушения формируются три зоны: волокнистая (центральная часть образца); следующая за ней радиальная; по краю образца зона среза [17]. Волокнистая зона по форме является эллиптической с большой осью, параллельной длинным сторонам прямоугольника. Радиальная зона образцов, ширина которых значительно больше толщины, имеет вид шеврона или «елочки». Шевронные узоры часто связывают с нестабильным, относительно быстрым распространением трещины. Появление шевронного узора обусловлено несовпадением общего направления распространения трещины и кратчайшего направления от фронта трещины до свободной поверхности. В этом случае радиальные рубцы распространяются по направлению к свободной поверхности, формируя шевронные узоры [17]. Вершины V-образных шевронов направлены от очага разрушения.

Ранее в работах [2-4, 18] было показано, что в структуре исследуемой стали по морфологическому признаку выделяются следующие составляющие: зерна перлита пластинчатой морфологии, зерна феррито-карбидной смеси (зерна нерегулярного перлита) и зерна структурно свободного феррита (зерна феррита, в объеме которых нет частиц карбидной фазы). Основным типом структуры исследуемой стали являются зерна пластинчатого перлита, относительное содержание которых в материале 0,7; относительное содержание зерен феррито-карбидной смеси – 0,27; остальное – зерна структурно свободного феррита.

Как правило, структура пластинчатого перлита представлена чередующимися пластинами феррита (твердый раствор на основе ОЦК кристаллической решетки железа) и пластинами цементита (карбид железа состава Fe₃C, орторомбическая кристаллическая решетка) [19]. Разрушение стали в условиях одноосного растяжения плоских образцов не приводит к изменению морфологии материала. В зоне разрушения и вдали от нее присутствуют зерна с характерной для перлита пластинчатой структурой. Изменение структуры стали выявляется на уровне дефектной подсистемы и сопровождается множественным преобразованием перлита.

При рассмотрении преобразования структуры пластин феррита установлено, что пластины феррита перлитных колоний фрагментируются, то есть разбиваются на области, разделенные малоугловыми границами. Деформация сопровождается формированием в объеме пластин феррита дислокационной субструктуры (рис. 1). Дислокации распределены хаотически или формируют скопления. Скалярная плотность дислокаций 7,9·10¹⁰ см⁻², в исходном состоянии – 3,2·10¹⁰ см⁻².

Деформация стали сопровождается формированием в образце полей напряжений. При исследовании материала методами электронной микроскопии тонких фольг внутренние поля напряжений проявляются в виде изгибных контуров экстинкции, располагающихся преимущественно в пластинах феррита. Источниками полей напряжений в исследуемой стали являются границы раздела пластин цементита и пластин феррита (рис. 2), а также границы раздела зерен. Следует отметить, что растяжение исследуемой стали сопровождается вращением зерен перлита, которое наиболее ярко проявляется в зоне разрушения образцов (рис. 2). Последнее позволяет предположить наличие в зоне разрушения образца ротационной моды деформации [20-22], что связано с формированием локальной кривизны решетки. В связи с этим можно полагать, что развитие подобного эффекта в рельсовой стали делает облегченным перемещение атомов углерода.

Деформация исследуемой стали сопровождается разрушением пластин цементита. В научной литературе обсуждаются два возможных механизма разрушения



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение дислокационной субструктуры пластин феррита рельсовой стали

Fig. 1. Electron microscopic image of dislocation substructure of rail steel ferrite plates



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры зерен перлита в зоне разрушения; стрелками указаны изгибные контуры экстинкции (длинной стрелкой обозначено направление растяжения образца (продольная ось образца))

Fig. 2. Electron microscopic image of pearlite grain structure in the fracture zone; curved contours of extinction are shown with arrows (the long arrow indicates the direction of specimen stretching (longitudinal axis of the sample))

пластин цементита: разрезание и растворение [2, 3, 13]. Растворение пластин цементита происходит из-за большего значения энергии связи дислокаций с атомами углерода (~0,6 – 0,7 эВ) по сравнению с энергией связи атомов углерода в решетке цементита [23 – 25]. Согласно результатам работы [26] увеличение свободной энергии, вызванное геометрическим утонением пластин цементита и образованием полос скольжения, дестабилизирует цементит и обеспечивает его разрушение. Подобная термодинамическая модель, основанная на эффекте Гиббса-Томсона и диффузионноконтролируемом процессе растворения, предложена в работе [27]. Атомы углерода выносятся движущимися дислокациями в объем пластин феррита с последующим формированием наноразмерных частиц карбида железа (рис. 3). Средний размер частиц, расположенных в пластинах феррита – 8,3 нм. Наиболее отчетливо частицы такого размера обнаруживаются при использовании методики темнопольного анализа (рис. 3, δ).

Растворение цементита сопровождается формированием вокруг пластин области материала, отличающейся от основного объема зерна контрастом (рис. 4, *a*). Можно предположить, что изменение контраста обусловлено изменением химического состава материала, окружающего пластину цементита, а именно, повышенной концентрацией углерода. Вытянутые из цементита дислокациями атомы углерода способны образовывать атмосферы Коттрелла, приводя к изменению контраста.

Наряду с растворением пластическая деформация стали сопровождается фрагментацией пластин цементита. Обнаружено, что в зоне разрушения образцов пластины цементита, сохраняя свою исходную морфологию, разбиваются на области когерентного рассеивания, средние размеры которых составляют 9,3 нм (рис. 5).

Выводы

Методами современного физического материаловедения проведены исследования механических свойств, дефектной субструктуры перлита пластинчатой морфологии и поверхности разрушения рельсовой стали, подвергнутой разрушению в условиях деформации одноос-



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение наноразмерных частиц цементита, образовавшихся в пластинах феррита рельсовой стали:

a – светлое поле; δ – темное поле, полученное в рефлексе [110] α -Fe + [121]Fe₃C; e – микроэлектронограмма (стрелкой показан рефлекс, в котором получено темнопольное изображение (δ))

Fig. 3. Electron microscopic image of nanosized cementite particles formed in ferrite plates of rail steel: a – light field; δ – dark field obtained in reflex [110] α -Fe + [121]Fe₃C; e –micro diffraction pattern (the arrow shows a reflex in which the dark-field image was obtained (δ))





Fig. 4. Electron microscopic image of rail steel structure near cementite plates: $a - \text{light field}; \ \delta - \text{dark field obtained in reflex [230]Fe}_3\text{C}; \ s - \text{micro diffraction pattern}$ (the arrow indicates a reflex in which the dark-field image was obtained (δ))



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение фрагментированной структуры цементита: *a* – светлое поле; *б* – темное поле, полученное в рефлексе [110]α-Fe + [121]Fe₃C; *s* – микроэлектронограмма (стрелкой показан рефлекс, в котором получено темнопольное изображение (*б*))

Fig. 5. Electron microscopic image of fragmented structure of cementite: a -light field; $\delta -$ dark field obtained in reflex [110] α -Fe + [121]Fe₃C; e -micro diffraction pattern (the arrow shows a reflex in which the dark-field image was obtained (δ))

ным растяжением. Установлено, что предел прочности на разрыв изменяется от 1247 до 1335 МПа; деформация образцов при разрушении – от 0,69 до 0,75. Обнаружено формирование трех зон поверхности разрушения: волокнистой, радиальной и зоны среза. Показано, что деформация стали сопровождается разбиением пластин феррита малоугловыми границами на фрагменты и существенным увеличением скалярной плотности дислокаций до 7,9·10¹⁰ см⁻² (скалярная плотность дислокаций исходной стали 3,2·10¹⁰ см⁻²). Выявлено разрушение пластин цементита по механизмам разрезания и растворения с последующим выносом углерода движущимися дислокациями в объем пластин феррита с образованием в них наноразмерных (8,3 нм) частиц третичного цементита округлой формы. Обсуждены термодинамические модели разрушения цементита. Показано, что растворение пластин цементита сопровождается их фрагментацией (разделением на области когерентного рассеивания, средние размеры которых 9,3 нм).

Список литературы / References

1. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Козлов Э.В. Физика субструктурного и зернограничного упрочнения. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014; 11(1): 40–49.

Koneva N.A., Trishkina L.I., Kozlov E.V. Physics of substructural and grain-bound hardening. *Fundamental problems of modern materials science*. 2014; 11(1): 40–49. (In Russ.).

 Структурно-фазовое состояние и механизмы упрочнения деформированной стали / Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Н.А. Попова, С.В. Коновалов, Н.А. Конева. Новокузнецк: Полиграфист; 2016: 510.

Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Popova N.A., Konovalov S.V., Koneva N.A. *Structural-Phase State and Mechanisms of Hardening of Deformed Steel*. Novokuznetsk: Polygraphist; 2016: 510. (In Russ.).

- **3.** Yuriev A.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. *Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation*. USA: Materials Research Forum LLC; 2021: 190.
- Эволюция структурно-фазовых состояний металла рельсов при длительной эксплуатации / В.Е. Громов, О.А. Перегудов, Ю.Ф. Иванов, С.В. Коновалов, А.А. Юрьев. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2017: 164.

Gromov V.E., Peregudov O.A., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Yur'ev A.A. *Evolution of Structural-Phase States of Metal Rails during Long-Term Operation*. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS; 2017: 164. (In Russ.).

- Hong M.H., Reynolds W.T., Tarui T., Hono K. Atom probe and transmission electron microscopy investigations of heavily drawn pearlitic steel wire. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999; 30(3): 717–727. https://doi.org/10.1007/s11661-999-1003-y
- Hono K., Ohnuma M., Murayama M., Nishida S., Yoshie A., Takahashi T. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wire. *Scripta Materialia*. 2001; 44(6): 977–983. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00690-4
- Taniyama A., Takayama T., Arai M., Hamada T. Structure analysis of ferrite in deformed pearlitic steel by means of X-ray diffraction method with synchrotron radiation. *Scripta Materialia*. 2004; 51(1): 53–58. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.018
- Goto S., Kirchheim R., Al-Kassab T., Borchers C. Application of cold drawn lamellar microstructure for developing ultra-high strength wires. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007; 17(6): 1129–1138. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60238-6
- **9.** Borchers C., Al-Kassab T., Goto S., Kirchheim R. Partially amorphous nanocomposite obtained from heavily deformed pearlitic steel. *Materials Science and Engineering: A.* 2009; 502(1-2): 131–138.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.018

- Read H.G., Reynolds Jr. W.T, Hono K., Tarui T. APFIM and TEM studies of drawn pearlitic wire. *Scripta Materialia*. 1997; 37(8): 1221–1230. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00223-6
- Maruyama N., Tarui T., Tashiro H. Atom probe study on the ductility of drawn pearlitic steels. *Scripta Materialia*. 2002; 46(8): 599–603.

https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00037-4

- Tarui T., Maruyama N., Takahashi J., Nishida S., Tashiro H. Microstructure control and strengthening of high-carbon steel wires. *Nippon Steel Technical Report*. 2005; 91: 56–61.
- Danoix F., Julien D., Sauvage X., Copreaux J. Direct evidence of cementite dissolution in drawn pearlitic steels observed by tomographic atom probe. *Materials Science and Engineering: A.* 1998; 250(1): 8–13. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00529-2
- 14. Egerton F.R. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Basel: Springer International Publishing; 2016: 196. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8
- 15. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer; 2014: 717. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4
- 16. Carter C.B., Williams D.B. *Transmission Electron Microscopy*. Berlin: Springer International Publishing; 2016: 518.
- Фрактография и атлас фрактограмм. Справ. изд. / Пер. с англ.; под ред. Дж. Феллоуза. М.: Металлургия; 1982: 489. Fractography and Atlas of Fractograms. Reference book. Fellows J. ed. Moscow: Metallurgiya; 1982: 489. (In Russ.).
- 18. Кузнецов Р.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Кормышев В.Е., Шлярова Ю.А., Полевой Е.В., Юрьев А.А. Эволюция структурно-фазовых состояний и свойств дифференцированно закаленных рельсов при экстремально длительной эксплуатации. Сообщение 4. Формирование градиентов структурно-фазового состояния металла головки рельсов по центральной оси после пропущенного тоннажа 1770 млн т брутто. Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2021; 3: 37–46.

Kuznetsov R.V., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kormyshev V.E., Shlyarova Yu.A., Polevoi E.V., Yur'ev A.A. Evolution of structural-phase states and properties of differentially hardened rails during extremely long-term operation. Message 4. Formation of gradients of the structural-phase state of the metal of the rail head along the central axis after the missed tonnage of 1770 million tons gross. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2021; 3: 37–46. (In Russ.).

- 19. Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, К.Ю. Окишев, Т.И. Табатчикова, Ю.В. Хлебникова. Екатеринбург: УрО РАН; 2006: 312. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Tabatchikova T.I., Khlebnikova Yu.V. Perlite in Carbon Steels. Yekaterinburg: UB RAS; 2006: 312. (In Russ.).
- Panin V.E., Egorushkin V.E., Panin A.V., Chernyavskii A.G. Plastic distortion as a fundamental mechanism in nonlinear mesomechanics of plastic deformation and fracture. *Physical Mesomechanics*. 2016; 19(3): 255–268.

https://doi.org/10.1134/S1029959916030048

21. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Нелинейные волновые процессы в деформируемом твердом теле как многоуровневой иерархически организованной системе. *Успехи физических наук.* 2012; 182(12): 1351–1357. https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201212i.1351

Panin V.E., Egorushkin V.E., Panin A.V. Nonlinear wave processes in a deformable solid as in a multiscale hierarchically organized system. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2012; 182(12): 1351–1357. (In Russ.).

https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201212i.1351

22. Григорович К.В., Громов В.Е., Кузнецов Р.В., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Формирование тонкой структуры перлитной стали при сверхдлительной пластической деформации. Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. 2022; 503(41): 69-72. https://doi.org/10.31857/S2686740022020079

Grigorovich K.V., Gromov V.E., Kuznetsov R.V., Ivanov Yu.F., Shlvarova Yu.A. Formation of a thin structure of pearlite steel under ultra-long plastic deformation. Doklady Rossiiskoi akademii nauk. Fizika, tekhnicheskie nauki. 2022; 503(41): 69-72. (In Russ.).

https://doi.org/10.31857/S2686740022020079

- 23. Li Y.J., Choi P., Borchers C., Westerkamp S., Goto S., Raabe D., Kirchheim R. Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite. Acta Materialia. 2011; 59(10): 3965-3977. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.022
- 24. Gavriljuk V.G. Comment on "Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires". Scripta Materialia. 2001; 45(12): 1469-1472. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01185-X
- 25. Gavriljuk V.G. Decomposition of cementite in pearlite steel due to plastic deformation. Materials Science and Engineering: A. 2003; 345(1-2): 81-89. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00358-1
- 26. Languillaume J., Kapelski G., Baudelet B. Cementite dissolution in heavily cold drawn pearlitic steel wires. Acta Materialia. 1997; 45(3): 1201-1212. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00216-9
- 27. Sauvage X., Copreaux J., Danoix F., Blavette D. Atomic-scale observation and modelling of cementite dissolution in heavily deformed pearlitic steels. Philosophical Magazine A. 2000; 80(4): 781-796. https://doi.org/10.1080/01418610008212082

Information about the Authors Сведения об авторах

Виктор Евгеньевич Громов, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-5147-5343

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Крестина Владимировна Аксёнова, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0003-4908-6776 E-mail: 19krestik91@mail.ru

Юрий Федорович Иванов, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт Сильноточной электроники Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0001-8022-7958 E-mail: yufi55@mail.ru

Роман Вадимович Кузнецов, соискатель степени к.т.н. кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет E-mail: mail@kuzmash.com

Василий Евгеньевич Кормышев, к.т.н., старший научный сотрудник Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: 89236230000@mail.ru

Viktor E. Gromov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Krestina V. Aksenova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0003-4908-6776 E-mail: 19krestik91@mail.ru

Yurii F. Ivanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., 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

Roman V. Kuznetsov, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial Universitv *E-mail:* mail@kuzmash.com

Vasilii E. Kormyshev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Department of Scientific Researches, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-5147-5343 *E-mail*: 89236230000@mail.ru

| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
|---|---|
| <i>В. Е. Громов</i> – формулирование концепции работы, научное руководство, написание текста статьи. <i>К. В. Аксёнова</i> – обзор литературы, обсуждение результатов, редактирование текста статьи. <i>Ю. Ф. Иванов</i> – проведение электронно-микроскопических исследований, анализ результатов. <i>Р. В. Кузнецов</i> – подготовка текста статьи, обсуждение результа- | V. E. Gromov – formulation of the article concept, scientific guidance, writing the text. K.V. Aksenova – literary review, discussion of the results, editing the text. Yu. F. Ivanov – conducting electron microscopic studies, analysis of the results. R. V. Kuznetsov – writing the text, discussion of the results. |
| TOB. | |

В. Е. Кормышев – подготовка образцов для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, обсуждение результатов.

V. E. Kormyshev - preparation of the samples for transmission electron microscopic tests, discussion of the results.

Поступила в редакцию 20.04.2022 После доработки 31.10.2022 Принята к публикации 12.12.2022 Received 20.04.2022 Revised 31.10.2022 Accepted 12.12.2022 Akimov K.O., Ivanov K.V., etc. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



удк 536.46:539.219 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-57-61



Оригинальная статья Original article

Формирование зеренной структуры и микротвердости интерметаллического соединения Ni₃Al в результате CBC-экструзии

К. О. Акимов , К. В. Иванов, М. Г. Фигурко, В. Е. Овчаренко

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/4)

💌 akimov_ko@ispms.ru

Аннотация. В рамках работы на примере микротвердости исследована возможность улучшения прочностных свойств интерметаллического соединения Ni₃Al путем уменьшения среднего размера его зерна. Исследуется влияние деформации реагирующей смеси при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (CBC) на размер зерна и микротвердость интерметаллического соединения Ni₃Al. CBC-экструзию проводили на экспериментальном стенде, позволяющем непрерывно контролировать параметры синтеза. Одним из ключевых факторов, влияющих на характеристики зеренной структуры и микротвердость, является степень деформации продукта синтеза. Увеличение диаметра экструзионного отверстия от 3 до 5 мм приводит к увеличению максимального линейного перемещения плунжера пресса вследствие более легкого выхода материала через отверстие большего диаметра. Предполагается, что при этом имеют место уменьшение сопротивления деформированном материала при приложении давления, увеличение степени деформации материала внутри пресс-формы и ее снижение в экструдированном материала. В результате средний размер зерна Ni₃Al, оставшетося в объеме пресс-формы после синтеза, уменьшается на 40 % (от 7 до 5 мкм), а прошедшего через экструзионное отверстие – возрастает в два раза (от 3 до 6 мкм). По сравнению с Ni₃Al, полученным методом CBC-компактирования, средний размер зерна экструдированного Ni₃Al меньше в 5,6 раза (17 и 3 мкм соответственно). Уменьшение среднего размера зерна экструдированного Ni₃Al меньше в 5,6 раза сотверстие на высокой микротвердостью.

Ключевые слова: структура, размер зерна, микротвердость, СВС-экструзия, деформация, улучшение свойств

- *Благодарности:* Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, тема № FWRW-2021-0004.
- Для цитирования: Акимов К.О., Иванов К.В., Фигурко М.Г., Овчаренко В.Е. Формирование зеренной структуры и микротвердости интерметаллического соединения Ni₃Al в результате CBC-экструзии. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 57–61. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-57-61

GRAIN STRUCTURE FORMATION AND MICROHARDNESS OF NI₃AL INTERMETALLIC COMPOUND FABRICATED BY SHS EXTRUSION

K. O. Akimov[®], K. V. Ivanov, M. G. Figurko, V. E. Ovcharenko

Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/4 Akademicheskii Ave., Tomsk, 634055, Russian Federation)

📨 akimov_ko@ispms.ru

Abstract. In this paper we studied the possibility to enhance the microhardness of Ni₃Al intermetallic compound by reducing the average grain size and the effect of the mixture deformation during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) on the Ni₃Al grain size and microhardness. We used an SHS extrusion test bench to continuously monitor the synthesis variables. One of the key factors affecting the grain structure and microhardness is deformation rate of the synthesis product. Increasing the extrusion nozzle diameter from 3 to 5 mm results in a longer displacement of the press plunger since it takes less force to extrude the material through the larger diameter orifice. It is assumed that the resistance to deformation under pressure decreases, while the deformation rate increases for the material in the mold, and decreases for the extruded material. As a result, the average grain size of Ni₃Al remaining in the mold after synthesis decreases by 40 % (from 7 to 5 µm), while the grain size of the extruded material is doubled

(from 3 to 6 μ m). Compared to Ni₃Al produced by SHS compaction, the average grain size of extruded Ni₃Al is 82 % less (17 and 3 μ m, respectively). Reducing the average grain size of extruded Ni₃Al leads to a 600 MPa increase in microhardness. The results obtained may assist the development of guidelines for fine grain, high microhardness intermetallide/alloy manufacturing.

Keywords: structure, grain size, microhardness, SHS extrusion, deformation, material enhancement

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, project FWRW-2021-0004.

For citation: Akimov K.O., Ivanov K.V., Figurko M.G., Ovcharenko V.E. Grain structure formation and microhardness of Ni₃Al intermetallic compound fabricated by SHS extrusion. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 57–61. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-57-61

Введение

Интерметаллическое соединение Ni₃Al является основой современных суперсплавов на никелевой основе и определяет их высокие прочность при высоких температурах и сопротивление ползучести [1-4]. Несмотря на высокие механические свойства в интервале повышенных температур, практическое применение соединения Ni₃Al ограничено низкой пластичностью при комнатной температуре из-за склонности к хрупкому разрушению по границам зерен, значительно усложняющей его механическую обработку [5-8]. Увеличение пластичности соединения Ni₃Al с одновременным повышением его прочностных свойств может быть достигнуто легированием [9, 10] или измельчением зеренной структуры, например, методами интенсивной пластической деформации [11-14]. Однако интенсивной пластической деформации могут быть подвергнуты только образцы малого размера: диски толщиной примерно 0,5 мм и диаметром до 15 мм при кручении с одновременным приложением давления [15] или пластинки толщиной менее 30 мкм при многократной прокатке [16].

Измельчение зеренной структуры в массивных образцах Ni_3Al возможно в условиях деформации при температурах, близких к температуре плавления. Указанные условия достижимы на стадии кристаллизации заготовки в условиях самораспростаняющегося высокотемпературного синтеза с частичной экструзией (СВС-экструзии) [17, 18]. При объемной экзотермической реакции синтеза интерметаллида Ni_3Al из порошковой смеси никеля с алюминием протекание фазовых превращений происходит одновременно во всем объеме порошковой прессовки [19], а деформация реагирующей смеси позволяет целенаправленно влиять на величину среднего размера зерна синтезированного под давлением соединения Ni_3Al [20, 21].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния деформации реагирующей смеси в процессе СВС-экструзии на средний размер зерна и микротвердость соединения Ni₃Al.

Материалы и методики исследования

CBC-экструзию Ni₃Al проводили на экспериментальном стенде на основе гидравлического пресса, оснащенного генератором высокой частоты для нагрева пресс-формы [22]. Использовали смесь порошка никеля (марки ПНК-1Л8, размер частиц 1 – 5 мкм) с алюминием (порошок марки АСД-4, размер частиц 1 – 4 мкм). Порошковую смесь помещали в стальную пресс-форму с внутренним диаметром 58 мм и диаметром экструзионного отверстия от 3 до 5 мм. Температуру системы (внутри стенки стальной пресс-формы) измеряли термопарой ТХА с точностью ± 7 °С. Давление на прессовку рассчитывали с использованием данных о давлении в системе пресса и площади пуансона. Линейное перемещение плунжера пресса непрерывно измеряли датчиком Shahe 5403-200 с точностью $\pm 0,6$ мм.

Процесс высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni₃Al из порошковой смеси никеля и алюминия под давлением включает в себя ряд последовательных шагов: приложение предварительной нагрузки к порошковой смеси (3Ni + Al) в прессформе (115 МПа); нагрев порошковой прессовки до образования (Ni-Al)-эвтектики; плавление в порошковой прессовке алюминиевой компоненты; инициирование экзотермической реакции образования интерметаллического соединения Ni₃Al с одновременным нагружением продукта высокотемпературного синтеза до заданного давления; выдержку конечного продукта высокотемпературного синтеза при заданном давлении (430 МПа).

Ключевыми параметрами процесса высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения под давлением, определяющими характеристики формирующейся зеренной структуры в синтезированном интерметаллиде, являются степень деформации реагирующей смеси в рабочем пространстве пресс-формы и время задержки приложения давления к термореагирующей порошковой смеси после инициирования реакции синтеза интерметаллида.

В работе были получены цилиндрические заготовки интерметаллического соединения Ni₃Al с вогнутыми торцами диаметром 58 мм и высотой в центральной части 16 мм в условиях высокотемпературного синтеза под давлением при различной величине степени деформации и частичной экструзии продукта синтеза из пресс-формы через отверстия диаметром 3, 4 и 5 мм при времени задержки приложения давления к продукту синтеза 1 с. Выбор времени задержки 1 с обусловлен наиболее однородным распределением давления в пресс-форме с экструзионными отверстиями различного диаметра. Увеличение диаметра отверстия для экструзии реагирующей смеси соответствует увеличению степени деформации смеси в рабочем пространстве пресс-формы. Материал, прошедший через экструзионное отверстие, имел форму стержня соответствующего диаметра длиной до 180 мм.

Образцы материала, оставшегося в пресс-форме, в виде пластинок толщиной 1 мм вырезали из центральных частей заготовок в вертикальном сечении, для исключения влияния краевых эффектов на структуру и свойства материала. В экструдированном материале образцы готовили в сечении, содержащем аксиальную ось. Для получения шлифов образцы механически шлифовали с применением алмазной пасты с постепенным уменьшением размера абразива до 1 мкм. Финишную полировку проводили на суспензии оксида алюминия с размером абразива 0,3 мкм на сукне. Зеренную структуру выявляли травлением ионами аргона при ускоряющем напряжении 0,6 кВ. Металлографические исследования проводили на микроскопе Carl Zeiss AXIOVERT-200MAT. Средний размер зерна измеряли методом случайных секущих по ГОСТ 5639-82 по 150 измерениям. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,98 Н и времени нагружения 15 с. За величину микротвердости принимали среднее арифметическое значение результатов измерения не менее 10 отпечатков.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости перемещения плунжера пресса на стадии сжатия реагирующей смеси

от времени при CBC-экструзии через экструзионные отверстия диаметром 3, 4 и 5 мм.

С увеличением диаметра экструзионного отверстия максимальное линейное перемещение плунжера в пресс-форме увеличивается. Это указывает на уменьшение сопротивления деформированию материала при приложении давления. Предполагается, что при этом степень деформации продукта синтеза, остающегося во внутреннем объеме пресс-формы, увеличивается, а экструдированного материала – снижается.

На рис. 2 видно, что увеличение диаметра отверстия приводит к уменьшению среднего размера зерна Ni₃Al, оставшегося в объеме пресс-формы после синтеза, на 40 % (от 7 ± 0,4 до 5 ± 0,3 мкм). В экструдированном материале уменьшение диаметра экструзионного отверстия от 5 до 3 мм приводит к уменьшению среднего размера зерна в два раза (от 6 ± 0,5 до 3 ± 0,3 мкм). По сравнению с соединением Ni₃Al, полученным методом CBC-компактирования, наблюдается уменьшение среднего размера зерна в 5,6 раза (от 17 ± 0,5 до 3 ± 0,3 мкм). Таким образом, при CBC-экструзии имеет место уменьшение среднего размера зерна за счет увеличения степени деформации на этапе выхода материала из пресс-формы в экструзионный канал при уменьшении диаметра экструзионного отверстия.

Следует отметить, что характер зависимостей среднего размера зерна синтезированного Ni₃Al от диаметра экструзионного отверстия подтверждает сделанное выше предположение о том, что при увеличении диаметра экструзионного отверстия степень деформации продукта синтеза, остающегося во внутреннем объеме пресс-формы, увеличивается, а экструдированного материала – снижается.



Рис. 1. Зависимости линейного перемещения плунжера пресса на стадии сжатия продукта синтеза в пресс-форме без экструзии (1) и с частичной экструзией продукта через отверстия диаметром 3, 4 и 5 мм (2 – 4) от времени





Рис. 2. Зависимость среднего размера зерна Ni₃Al, полученного методом CBC-экструзии, от диаметра экструзионного отверстия при времени задержки приложения давления 1 с:
 – материал внутри пресс-формы; – экструдированный материал

Fig. 2. Dependence of the average grain size of Ni₃Al obtained by SHS extrusion on the extrusion nozzle diameter, 1 s pressure holding period:

■ – material inside the mold; ● – extruded material

На рис. 3 представлены зависимости микротвердости интерметалллида Ni₂Al, полученного методом СВС-экструзии. Видно, что изменение диаметра экструзионного отверстия, приводящее к уменьшению среднего размера зерна Ni₂Al, ведет к увеличению микротвердости интерметаллида на 16 и 20 % для материала, оставшегося внутри пресс-формы после синтеза, и экструдированного материала соответственно.

Представленные результаты согласуются с данными работы [23], в которой указано, что метод СВС-экструзии применим для получения длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых тугоплавких материалов, одним из которых является интерметаллическое соединение Ni₃Al.

Выводы

Деформация продукта высокотемпературного синтеза в процессе СВС-экструзии оказывает существенное влияние на средний размер зерна и микротвердость интерметаллида Ni₂Al как остающегося в пресс-форме, так и экструдированного. Увеличение степени деформации материала внутри пресс-формы при увеличении диаметра экструзионного отверстия от 3 до 5 мм приводит к уменьшению среднего размера зерна на 30 % и увеличению микротвердости на 16 %. Для экструдированного материала при уменьшении диаметра экструзионного отверстия от 5 до 3 мм имеет место двукратное уменьшение среднего размера зерна и рост микротвердости на 20 % (600 МПа).

Полученные в работе закономерности могут быть использованы при разработке технологий производства интерметаллидов и сплавов на их основе с мелким размером зерна и высокой микротвердостью методом СВС-экструзии.

Список литературы / References

- 1. Liu C.T., Sikka V.K. Nickel aluminides for structural use. Journal of Mechanical Engineering and Technology. 1986; 38: 19-21. https://doi.org/10.1007/BF03257837
- 2. Taub A.I., Fleischer R.L. Intermetallic compounds for hightemperature structural use. New Series. 1989; 243(4891): 616-621. https://doi.org/10.1126/science.243.4891.616
- Amrit R.P., Manidipto M., Dilpreet S. A critical review on 3. the properties of intermetallic compounds and their application in the modern manufacturing. Crystal Research and Technology. 2022; 57(3): 2100159.

https://doi.org/10.1002/crat.202100159

Tewari R., Sarkar N.K., Harish D., Vishwanadh B., Dey G.K., 4. Banerjee S. Intermetallics and alloys for high temperature applications materials under extreme conditions. In: Materials Under Extreme Conditions. Tyagi A.K. ed. Amsterdam: Elsevier; 2017: 293-335.

https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00009-7

Stoloff N.S., Liu C.T., Deevi S.C. Emerging application of 5. intermetallics. Intermetallics. 2008; 8(9-11): 1313-1320. https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00077-7



Рис. 3. Зависимости микротвердости интерметалллида Ni₂Al, полученного методом СВС-экструзии, оставшегося внутри пресс-формы после синтеза () и экструдированного ()

Fig. 3. Dependences of microhardness of Ni₂Al intermetallic compound obtained by SHS-extrusion, remaining in the mold (\bigcirc) and extruded (\boxdot)

- Sikka V.K., Deevi S.C., Viswanathan S., Swindeman R.W., 6. Santella M.L. Advances in processing of Ni, Al -based intermetallics and applications. Intermetallics. 2000; 8(9-11): 1329-1337. https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00078-9
- 7. Pope D.P., Ezz S.S. Mechanical properties of Ni₃Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' . International Materials Reviews. 1984; 29(1): 136-167. https://doi.org/10.1179/imtr.1984.29.1.136
- 8. Deevi S.C., Sikka V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications. Intermetallics. 1996; 4(5): 357-375. https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00056-9
- 9. Schulson E.M., Baker I., Frost H.J. The strength and ductility of intermetallic compounds: Grain size effects. Materials Research Society Symposia Proceedings. 1986; 81: 195–205. https://doi.org/10.1557/PROC-81-195
- 10. Polkowski W., Jóźwik P., Karczewski K., Bojar Z. Evolution of crystallographic texture and strain in a fine-grained Ni₃Al (Zr, B) intermetallic alloy during cold rolling. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2014; 14(4): 550-560. https://doi.org/10.1016/j.acme.2014.04.011
- 11. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zechetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. JOM. 2006; 58: 33-39. https://doi.org/10.1007/s11837-006-0213-7
- 12. Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. Journal of Materials Research. 2002; 17: 5-8. https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0002
- 13. Jóźwik P., Bojar Z. Analysis of grain size effect on tensile properties of Ni₃Al - based intermetallic strips. Archives of Metallurgy and Materials. 2007; 52(2): 321–327.
- 14. McFadden S., Mishra R., Valiev R., Zhilyaev A.P., Mukherjee A.K. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. Nature. 1998; 398: 684-686. https://doi.org/10.1038/19486
- 15. Korznikov A.V., Idrisova S.R., Dimitrov O., Pyshmintsev I., Sirenko A.A., Korznikova G. Structure and mechanical pro-

perties of the nanocrystalline intermetallic compound Ni₃Al. *The Physics of Metals and Metallography*. 1998; 85(5): 564–567.

 Demura M., Kishida K., Suga Y., Takanashi M., Hirano T. Fabrication of thin Ni₃Al foils by cold rolling. *Scripta Materialia*. 2022; 47(4): 267–272.

https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00139-2

- Lebrat J.P., Varma A. Self-propagating high-temperature synthesis of Ni₃Al. *Combustion Science and Technology*. 1992; 88(3-4): 211–221. https://doi.org/10.1080/00102209308947237
- Hibino A., Matsuoka S., Kiuchi M. Synthesis and sintering of Ni₃Al intermetallic compound by combustion synthesis process. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001; 112(1): 127–135. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00558-1
- Merzhanov A.G. History and recent developments in SHS. Ceramics International. 1995; 21(5): 371–379. https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)96211-7

- **20.** Ovcharenko V.E., Lapshin O.V., Ramazanov I.S. Formation of the granular structure in the intermetallic compound Ni₃Al in high-temperature synthesis under compression. *Combustion, Explosion and Shock Waves.* 2006; 42(3): 302–308. https://doi.org/10.1007/s10573-006-0055-1
- Si J., Gao F., Han P. Zhang J. Simulation on extrusion process of TiAl alloy. *Intermetallics*. 2011; 19(2): 169–174. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.08.021
- **22.** Ovcharenko V.E., Akimov K.O. Effect of deformation on the grain size of the Ni₃Al intermetallic compound synthesized under pressure. *Inorganic Materials*. 2020; 56(11): 1122–1126. https://doi.org/10.1134/S0020168520110114
- 23. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion). *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014; 48(6): 751–763. https://doi.org/10.1134/S0040579514060104

Сведения об авторах / Information about the Authors

Кирилл Олегович Акимов, младший научный сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-3204-250X *E-mail:* akimov_ko@ispms.ru

Константин Вениаминович Иванов, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0002-8003-271X E-mail: ikv@ispms.ru

Марина Григорьевна Фигурко, инженер лаборатории физики консолидации порошковых материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН *E-mail:* figurko.marina@mail.ru

Владимир Ефимович Овчаренко, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0003-1776-1212 Kirill O. Akimov, Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Consolidation of Powder Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-3204-250X E-mail: akimov_ko@ispms.ru

Konstantin V. Ivanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher of the Laboratory of Physics of Consolidation of Powder Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-8003-271X

E-mail: ikv@ispms.ru

Marina G. Figurko, Engineer of the Laboratory of Physics of Consolidation of Powder Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences *E-mail:* figurko.marina@mail.ru

Vladimir E. Ovcharenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Composite Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences *ORCID:* 0000-0003-1776-1212

| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
|---|---|
| <i>К. О. Акимов</i> – синтез образцов, проведение экспериментов, анализ полученных данных, написание статьи, подготовка графиков. | <i>K. O. Akimov</i> – synthesis of the samples, experimentation, analysis of the obtained data, writing the text, preparation of graphs. |
| <i>К. В. Иванов</i> – проработка содержания разделов, обсуждение результатов, корректировка и написание статьи. <i>М. Г. Фигурко</i> – подготовка образцов для экспериментов. <i>В. Е. Овчаренко</i> – создание идеи статьи, выбор объекта и мето- дики исследования. | K. V. Ivanov – elaboration of the sections content, discussion of the results, correction and writing the text. M. G. Figurko – preparation of the samples for experiments. V. E. Ovcharenko – creation of the article idea, selection of the object and methodology of the research. |
| Поступила в редакцию 04.08.2022 | Received 04.08.2022 |

| Поступила в редакцию 04.08.2022 | Received 04.08.2022 |
|---------------------------------|---------------------|
| После доработки 26.01.2023 | Revised 26.01.2023 |
| Принята к публикации 27.01.2023 | Accepted 27.01.2023 |

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIAL SCIENCE



УДК 539.373:669.35:539.214 **DOI** 10.17073/0368-0797-2023-1-62-69



Оригинальная статья Original article

Параметры субструктуры в деформированных сплавах Cu – Mn с ГЦК решеткой

Л. И. Тришкина¹, А. А. Клопотов¹, А. И. Потекаев²,

Т. В. Черкасова¹, В. И. Бородин³

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет (Россия, 634003, Томск, пл. Соляная, 2)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет (Россия, Томск, 634050, Томск, пр. Ленина, 36)

³ООО «Газпром Трансгаз Томск» (Россия, 634029, Томск, пр. Фрунзе, 9)

💌 klopotovaa@tsuab.ru

Аннотация. Развитие и успехи физической науки о прочности и пластичности позволяют сформулировать основные аспекты дислокационной физики. В настоящей работе рассмотрено современное состояние этого вопроса в рамках многоуровневого подхода: закономерности накопления дислокаций в материале после деформации с различными степенями. Основным механизмом упрочнения металлического поликристалла является накопление в его зернах дислокаций, а основным параметром упрочнения – средняя скалярная плотность дислокаций разделяется на компоненты: плотность статистически запасенных (ρ_S) и плотность геометрически необходимых (ρ_G) дислокаций. Методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) исследуются этапы развития типов дислокационной субструктуры (ДСС) в сплавах Сu – Mn в зависимости от концентрации легирующего элемента при активной пластической деформации. Исследуются поликристаллические сплавы в широком концентрационном интервале: от 0,4 до 25 % Mn (at.). По полученным на электронном микроскопе снимкам измерен ряд параметров дислокационной субструктуры: средняя скалярная плотность дислокаций <ρ>, плотность статистически запасенных (ρ_S) и солокаций, кривизна-кручение кристаллической решетки (χ), плотность статистически запасенных (ρ_S). Установлена последовательность превращений типов ДСС при увеличении степени деформации и количества второго элемента на формирование типа субструктуры и ее параметров. Экспериментально определено влияние концентрации второго элемента и размера зерна на среднюю скалярную плотность дислокаций и ее оставляющих. Наличие разориентировок в субструктуре в процессе деформации базируется на основе измерения этих параметров методом ПЭМ.

Ключевые слова: сплавы, деформация, дислокационные субструктуры, геометрические необходимые дислокации, атомный объем, закон Зена

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект РФ FEMN-2023-0003).

Для цитирования: Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Черкасова Т.В., Бородин В.И. Параметры субструктуры в деформированных сплавах Си – Мп с ГЦК решеткой. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 62–69. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-62-69

PARAMETERS OF SUBSTRUCTURE IN WROUGHT CU – MN ALLOYS WITH FCC LATTICE

L. I. Trishkina¹, A. A. Klopotov¹, A. I. Potekaev²,

T. V. Cherkasova¹, V. I. Borodin³

¹Tomsk State University of Architecture and Building (2 Solyanaya Sqr., Tomsk 634003, Russian Federation)

² National Research Tomsk State University (36 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation)

³JSC Gazprom Transgaz (9 Frunze Ave., Tomsk 634029, Russian Federation)

💌 klopotovaa@tsuab.ru

Abstract. The development and success of the physical science of strength and plasticity allow the main aspects of dislocation physics to be proposed. This work considers the current state of this issue as part of a multilevel approach: patterns of dislocation accumulation in a material after deformation with various degrees. The main mechanism of hardening of a metal polycrystal is the accumulation of dislocations in its grains, while the main hardening parameter is the mean scalar density of dislocations. The scalar density of dislocations is divided into the following components: the density of statistically stored (ρ_s); and the density of geometrically necessary (ρ_G) dislocations. The transmission diffraction electron microscopy

(TEM) is used to study the stages of dislocation substructure (DSS) types development in Cu–Mn alloys depending on the concentration of an alloying element during active plastic deformation. Polycrystal alloys are studied in a wide concentration range: from 0.4 to 25 % Mn (at.). A number of dislocation substructure parameters are measured using electron microscope images: mean scalar density of dislocations $\langle \rho \rangle$; density of statistically stored (ρ_S) and geometrically necessary (ρ_G) dislocations; curvature-torsion of the crystal lattice (χ); density of microstrips (P_{strip}); and density of broken sub-boundaries ($M_{br.bnd.}$). A sequence of transformations of the DSS types with an increase in the deformation degree and amount of the second element to form the substructure type and parameters was established. The influence of the second element and grain size on the mean scalar density of dislocations and its components was experimentally determined. The presence of disorientations in the substructure during deformation is based on the measurement of these parameters using the TEM.

Keywords: alloys, deformation, dislocation substructures, geometric necessary dislocations, atomic volume, Zen's law

- Acknowledgements: The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FEMN-2023-0003).
- For citation: Trishkina L.I., Klopotov A.A., Potekaev A.I., Cherkasova T.V., Borodin V.I. Parameters of substructure in wrought Cu Mn alloys with FCC lattice. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 62–69. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-62-69

Введение

Варьирование состава сплавов системы Си – Мп может менять степень ближнего порядка и сопротивление движению дислокаций [1, 2]. В то же время в сплавах этой системы значение энергии дефекта упаковки (ЭДУ) незначительно зависит от концентрации легирующего компонента – марганца [3]. Варьирование концентрации второго элемента в твердом растворе может приводить к изменению напряжения старта дислокаций и сил трения и, следовательно, к изменению сопротивления началу пластической деформации. Увеличение степени деформации приводит к формированию определенного типа дислокационной субструктуры, которая, в свою очередь, определяет деформационное упрочнение поликристаллов. Характер и тип образующихся дислокационных структур тесно связаны с величиной ЭДУ, параметрами локального порядка и силами трения между дислокациями. Эти параметры могут сильно изменяться в зависимости от концентрации легирующего элемента, от степени упорядочения в твердых растворах, а также от степени деформации [4-6].

Много лет дислокационную структуру характеризовали, в основном, таким параметром, как средняя скалярная плотность дислокаций $<\rho>$. Дальнейшее развитие исследований дислокаций привело к разделению величины $<\rho>$ на разные по физическому смыслу компоненты: геометрически необходимые ρ_G и статистически запасенные ρ_S дислокации. В литературе показано, что геометрически необходимые дислокации образуются при деформации в поликристаллических металлах и сплавах с деформационными двойниками, в дисперсно-упрочненных материалах и в других случаях функционирования прочных барьеров дислокационному скольжению [7 – 9].

Плотность ρ_{*G*} связана непосредственно с кривизнойкручением кристаллической решетки χ [13, 14]:

$$\rho_G = \frac{1}{b} \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} = \frac{\chi}{b} = (rb)^{-1}$$

где b – вектор Бюргерса; ϕ – угол наклона кристаллографической плоскости; ℓ – расстояние на плоскости; $\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$ – кривизна-кручение кристаллической решетки;

r – радиус кривизны кристалла.

Образование дислокаций и дислокационные реакции в сплавах после пластической деформации можно считать случайными процессами. Подвергнутые торможению одни дислокации другими, которые образовались в процессе пластической деформации, называются статистически запасенными (СЗД) [11]. Такие статистически запасенные дислокации образуются в самом начале пластической деформации и тормозятся, в основном, слабыми барьерами, состоящими из других дислокаций. В случае присутствия в сплавах более прочных барьеров (таких, как частицы вторых фаз, деформационные двойники или границы зерен) в материале происходит накопление геометрически необходимых дислокаций (ГНД), при этом имеют место градиенты пластической деформации (1) [11]. В результате средняя скалярная плотность дислокаций определяется выражением

$$<\rho>=\rho_S+\rho_G.$$

В настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние легирования марганцем и размера зерен в деформированных сплавах Cu – Mn с ГЦК решеткой.

Материал и методы исследования

Материалами исследования являлись поликристаллические сплавы системы Cu – Mn в интервале концентраций марганца от 0,4 до 25 % (здесь и далее ат.). Исследовали сплавы со средним размером зерен: 10, 20, 40, 60, 100, 120 и 240 мкм. Деформацию образцов исследованных сплавов осуществляли растяжением при комнатной температуре со скоростью $2 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Дислокационную структуру изучали методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) на снабженных гониометром электронных микроскопах с ускоряющим напряжением 125 кВ. Просмотр фольг в колонне микроскопа происходил при увеличении 30 000 крат. Методика измерения параметров дислокационной структуры приведена в работах [12, 13].

Результаты исследований и их обсуждение

Рассмотрим формирование дислокационной субструктуры (ДСС) в зависимости от концентрации легирующего элемента при небольших ($\varepsilon_{\rm нст} = 0,05$) степенях деформации в медно-марганцевых сплавах. Для удобства сравнения субструктур приводятся результаты исследования для одного размера зерен – 100 мкм.

На рис. 1 представлены типы дислокационных субструктур, формирующихся при росте концентрации второго элемента. Анализ электронно-микроскопических изображений позволил выявить следующие закономерности в формировании ДСС. При умеренных степенях деформации ($\epsilon_{_{\text{ист}}} = 0,05 \div 0,10)$ в исследуемых сплавах Cu + 0,4 % Mn, Cu + 8 % Mn и Cu + 19 % Mn происходит образование клубков из дислокаций (рис. 1, а) и ячеистой субструктуры без разориентировок (рис. 1, б). Увеличение концентрации второго компонента до 8 % Мп приводит к переходу от ячеистой к ячеисто-сетчатой ДСС (рис. 1, в). Дальнейший рост концентрации второго элемента сопровождается формированием нового типа ДСС. В сплавах Cu + 13 % Mn, Cu + 19 % Мп и Cu + 25 % Мп наблюдается следующая последовательность формирования типов ДСС: дислокационный хаос (рис. 1, г); дислокационные скопления и петли из дислокаций (рис. 1, д); сетчатая ДСС (рис. 1, e) соответственно.

Рассмотрим влияние роста степени деформации в исследованных сплавах, что приводит к появлению разориентировок в ДСС. На электронно-микроскопических изображениях это проявляется в возникновении экстинкционных деформационных контуров (рис. 2).

В сплавах Cu – Mn с низкой концентрацией легирующего элемента (до 6 %) при степени деформации 0,20 формируется разориентированная ячеистая субструктура (рис. 2, *a*). В сплавах с концентрацией легирующего элемента выше 8 % Mn при дальнейшем увеличении деформации развивается разориентированная ячеисто-сетчатая субструктура (рис. 2, δ). При такой деформации происходит образование сгущений из дислокаций (рис. 2, δ), зарождающихся на длинных прямолинейных дислокациях, которые были образованы еще при малых степенях деформации. В результате наблюдается увеличение плотности сгущений и структура стремится к более однородной.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения типов ДСС, которые формируются при более высоких ($\varepsilon_{\rm ист} > 0,20$) степенях деформации в сплавах с разной концентрацией легирующего элемента. Экспериментально установлено, что в сплавах с концентрацией второго элемента 0,4, 2, 4 и 6 % Мп наблюдаются следующие субструктуры: разориентированная ячеистая; ячеисто-сетчатая; микрополосовая ДСС. Примеры наблюдаемых типов субструктур



 Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения типов ДСС, формирующихся при ε_{ист} = 0,05 ÷ 0,10 в сплавах Cu – 04 % Mn (клубковая (*a*), ячеистая (*б*)); Cu + 8 % Mn (ячеисто-сетчатая (*в*));
 Cu + 19 % Mn, Cu + 13 % Mn (хаотическое распределение дислокаций (*г*)); Cu + 19 % Mn % (дислокационные скопления (*д*));
 Cu + 25 % Mn (сетчатая (*е*))

Fig. 1. Electron microscope images of DSS types formed at ε_{tr} = 0.05 ÷ 0.10 in alloys Cu - 04 % Mn (tangle (a), cell (δ)); Cu + 8 % Mn (cell-mesh (e));
Cu + 19 % Mn, Cu + 13 % Mn (chaotic dislocation distribution (z)); Cu + 19 % Mn % (dislocation clusters (∂)); Cu + 19 % Mn % (mesh (e))



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения типов ДСС, формирующихся при ε_{ист} > 0,20 в сплавах Cu + 0,4 % Mn (разориентированная ячеистая (*a*), ячеисто-сетчатая (*б*)); Cu + 6 % Mn (микрополосовая (*в*)); Cu + 19 % Mn (сетчатая (*г*), разориентированная ячеисто-сетчатая (д), микрополосовая (*е*)). Экстинкционный деформационный контур К

Fig. 2. Electron microscope images of DSS types formed at $\varepsilon_{tr.} > 0.20$ in Cu + 0.4 % Mn alloys (disoriented cell (*a*), cell-mesh (δ)); Cu + 6 % Mn (microstrip (*e*)); Cu + 19 % Mn (mesh (*z*), disoriented cell-mesh (∂), microstrip (*e*)). Extinction deformation contour K

для сплава Cu + 0,4 % Mn приведены на рис. 2, a, δ . В сплаве Cu + 6 % Mn наблюдается формирование микрополосовой ДСС, которая образуется внутри зерна, формируясь по границам разориентированных ячеек или от границ зерен (рис. 2, e). Важно отметить, что кинетика образования микрополосовой субструктуры и роста ее объемной доли часто связана с прорастанием через сплав оборванных границ.

Было установлено, что в сплавах с более высокой концентрацией легирующего элемента (8, 10, 13, 19 и 25 % Mn) присутствуют такие субструктуры как: разориентированная сетчатая; разориентированная ячеисто-сетчатая ДСС; микрополосовая ДСС. Пример наблюдаемых субструктур при $\varepsilon_{\rm нст} > 0,20$ представлен на рис. 2, z - e для сплава Cu + 19 % Mn. На основе анализа электронно-микроскопических микрофотографий было установлено, что сплав с 8 Mn % является пограничным при переходе от классически ячеистой ДСС к ячеисто-сетчатой.

По микрофотографиям были измерены средняя скалярная плотность дислокаций $<\rho>$, плотность статистически запасенных ρ_S и геометрически необходимых ρ_G дислокаций, кривизна-кручение кристаллической решетки χ , плотность микрополос $P_{\text{полос.}}$, плотность оборванных границ $M_{\text{об.гр.}}$ при разных размерах зерен <d>. Зависимости средней скалярной плотности дислокаций, плотности геометрически необходимых и статистически запасенных дислокаций от концентрации легирующего элемента $C_{\text{Мn}}$ при $\varepsilon_{\text{нст}} = 0,30$ и размерах зерен 10 и 240 мкм приведены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимости средней скалярной плотности дислокаций $\langle \rho \rangle$ (*a*), плотности геометрически необходимых $\rho_G(\delta)$ и статистически запасенных $\rho_S(\delta)$ дислокаций от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Cu – Mn при $\varepsilon_{\rm ncr} = 0,30$ и размерах зерен 10 мкм (*1*) и 240 мкм (*2*)

Fig. 3. Dependencies of the mean scalar density of dislocations $\langle \rho \rangle$ (*a*), density of geometrically necessary $\rho_G(\delta)$ and statistically stored $\rho_S(\epsilon)$ dislocations on the concentration of alloying element in the alloys of Cu – Mn system at $\varepsilon_{tr.} = 0.30$ and grain sizes of 10 µm (*I*) and 240 µm (*2*) Рост концентрации марганца приводит к увеличению как средней скалярной плотности дислокаций $\langle \rho \rangle$, так и ее компонент ρ_G и ρ_S . Рост степени деформации приводит к формированию разориентировок в субструктуре. На рис. 4 приведены зависимости параметров, которые характеризуют разориентировки в сплавах Cu – Mn: кривизна-кручение кристаллической решетки, плотность микрополос и плотность оборванных субграниц. Величины χ , $P_{полос.}$ и $M_{of.rp.}$ возрастают с увеличением концентрации легирующего элемента $C_{\rm Mn}$ существеннее в сплавах с размером зерен 10 мкм по сравнению со сплавами, в которых размер зерен составляет 240 мкм.

Рассмотрим особенности изменения атомного объема в твердых растворах в сплавах системы Cu – Mn. Считается, что в области существования твердых растворов двух элементов изменение периода решетки в зависимости от состава должно быть линейным. Это предположение было сформулировано в виде закона Вегарда [14–16]. Согласно этому закону период решетки твердого раствора из двух компонентов с одинаковой или близкой структурой и периодами a_1 и a_2 должен линейно изменяться в зависимости от концентрации этих компонентов x_1 и x_2 , выраженных в атомных долях:



Рис. 4. Зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки χ (*a*), плотности оборванных субграниц $M_{\rm of.rp}$ (*b*) и плотности микрополос $P_{\rm полос.}$ (*b*) ДСС от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Cu – Mn при $\varepsilon_{\rm нст} = 0,30$ и размерах зерен 10 мкм (*I*) и 240 мкм (*2*)

Fig. 4. Dependences of DSS curvature-torsion of crystal lattice χ (*a*), density of broken sub-boundaries $M_{\rm br.\,bnd.}$ (δ) and density of the microstrips $P_{\rm strip}$ (*e*) on concentrationof alloying element in alloys of Cu – Mn system at $\varepsilon_{\rm tr.} = 0.30$ and grain sizes of 10 μ m (*I*) and 240 μ m (*2*)

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2.$$

С другой стороны, Зен сформулировал правило аддитивности атомных объемов для идеальных твердых растворов [15 – 17]:

$$\Omega = C_A \Omega_A + C_B \Omega_B,$$

где $C_{\!_A}$ и $C_{\!_B}, \Omega_{\!_A}$ и $\Omega_{\!_B}-$ концентрации и атомные объемы чистых компонентов.

Под атомным объемом понимается доля объема элементарной ячейки, приходящаяся на один атом, то есть:

$$\Omega = \frac{V}{n},\tag{1}$$

где *n* – количество атомов в элементарной ячейке.

Атомные объемы чистых металлов Ω , вычисленные таким образом, менее всего зависят от типа кристаллической решетки. Атомный объем чистых металлов Ω является более универсальной характеристикой относительно параметров элементарных ячеек чистых металлов и может быть использован для анализа свойств соединений, образованных элементами, которые обладают разными кристаллическими структурами. Этот подход был успешно применен в работе [14] при анализе бинарных соединений на основе Ti – Ni.

Закон Зена выполняется так же редко, как и правило Вегарда, но пользуется большой популярностью. Существует много моделей для предсказания отклонений от закона Зена, но уровень надежности этих предсказаний невелик. Ни одна из моделей даже знак отклонения не предсказывает с точностью более 60 %. Это заставляет думать, что главные факторы, ответственные за отклонение от закона Зена, еще не выявлены.

Для большинства известных сплавов, в которых имеет место образование твердых растворов, наблюдается отрицательное отклонение атомного объема от правила Зена [18, 17]:

$$\Delta \Omega = \Omega_{\Gamma}^{\text{экс}} - \Omega_{i}^{\text{теор}} < 0.$$
 (2)

На рис. 5, *а* приведена фазовая диаграмма системы Cu – Mn, имеющей две концентрационные области, в которых происходит образование упорядоченных фаз в результате фазовых переходов беспорядок – порядок составов Cu₅Mn и Cu₃Mn, а также построены концентрационные зависимости атомных объемов сплавов системы Cu – Mn (рис. 5, δ). В сплавах этой системы наблюдается положительное отклонение атомного объема от закона Зена. Такое отклонение от закона Зена на концентрационной зависимости атомного объема встречается значительно реже, чем отрицательное отклонение [20].

Приведенные данные свидетельствуют об изменении сил межатомного взаимодействия при образовании



Рис. 5. Фазовая диаграмма (*a*) и зависимость атомного объема (*б*) в системе Cu – Mn [18, 19]

Fig. 5. Phase diagram (a) and atomic volume dependence (δ) in Cu – Mn system [18, 19]

твердых растворов в системе Cu - Mn (согласно выражению, связывающему энергию кристалла с атомным объемом Ω при металлическом характере взаимодействия атомов [21]):

$$U = \frac{Ae^2}{\Omega^{1/3}} + \frac{B}{\Omega^{2/3}} + \frac{Ce^2}{\Omega}$$

здесь величины $\frac{Ae^2}{\Omega^{1/3}}$ и $\frac{B}{\Omega^{2/3}}$ представляют собой потенциальную и кинетическую энергии свободных электронов; $\frac{Ce^2}{\Omega}$ характеризует кинетическую энергию электронов, занимающих более низкие энергетические состояния.

Известно, что напряжение Пайерлса E_n , которое является минимальным необходимым для перемещения дислокации в кристаллических телах напряжением, зависит от межплоскостных расстояний *d*. При этом максимальное значение E_n , которое и есть величина барьера Пайерлса, определяется как [22]

$$\tau_P = \frac{G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi\omega_{\pi}}{b}\right),\,$$

здесь $\omega_{\rm g} = \frac{d}{1-\nu}$ – ширина дислокации; d – межплоскостное расстояние; G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; b – вектор Бюргерса.

Таким образом, обнаруженная зависимость атомного объема от концентрации для сплавов системы Cu – Mn, согласно приведенному анализу на основе уравнений (1) и (2), позволяет констатировать, что увеличение атомного объема способствует изменению энергии кристалла и высоты барьера Пайерлса. Такие изменения атомного объема оказывают заметное влияние на подвижность статистически запасенных и геометрически необходимых дислокаций.

Выводы

На основе электронно-микроскопических исследований тонкой структуры продеформированных образцов сплавов системы Cu – Mn с ГЦК решеткой определены параметры дислокационных субструктур (средняя скалярная плотность дислокаций и ее компоненты: плотность статистически запасенных р_с и геометрически необходимых р_G дислокаций; кривизна-кручение кристаллической решетки х; плотность микрополос Р_{полос.} и плотность оборванных субграниц М_{об.гр.}) в зависимости от концентрации легирующего элемента (марганца) при разных размерах зерен. Определены особенности эволюции дислокационных субструктур в сплавах с разным содержанием марганца и установлено, что сплав с 8 Mn % является пограничным при переходе от классически ячеистой ДСС к ячеисто-сетчатой.

Показано, что уменьшение размера зерен приводит к увеличению параметров дислокационной структуры. Это связано с тем, что в зернах меньшего размера накопление дислокаций связано с их меньшей подвижностью.

На основе анализа концентрационных зависимостей атомных объемов в сплавах в системе Cu – Mn установлено положительное отклонение от закона Зена. Такое увеличение атомного объема с ростом концентрации легирующего элемента способствует изменению энергии кристалла и, как следствие, росту барьера Пайерлса, и это оказывает заметное влияние на подвижность статистически запасенных и геометрически необходимых дислокаций. Эти данные коррелируют с результатами электронно-микроскопических исследований: в сплавах Cu – Mn с более высоким содержанием марганца наблюдается рост параметров дислокационной субструктуры.

Установлено, что уменьшение размера зерен оказывает более значительное влияние на параметры дислокационной субстуктуры, чем содержание атомов легирующего элемента в сплавах системы Cu – Mn с ГЦК решеткой.

Список литературы / References

1. Дударев Е.Ф., Корниенко А.Л., Бакач Г.П. Влияние энергии дефекта упаковки на развитие дислокационной структуры, деформационное упрочнение и пластичность ГЦК твердых растворов. *Известия вузов. Физика.* 1991; 34(3): 35–46.

Dudarev E.F., Kornienko A.L., Bakach G.P. Influence of energy of packaging defect on development of dislocation structure, deformation hardening and plasticity of the HCC of solid materials. *Izvestiya vuzov. Fizika.* 1991; 34(3): 35–46. (In Russ.).

2. Панин В.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С. *Структура и механические свойства твердых растворов замещения*. Москва: Металлургия; 1971: 204.

Panin V.E., Dudarev E.F., Bushnev L.S. *Structure and Mechanical Properties of Solid Substitution Solutions*. Moscow: Metallurgiya; 1971: 204. (In Russ.).

- Koneva N.A., Trishkina L.I., Cherkasova T.V. Effect of stacking-fault energy on the accumulation of dislocations during plastic deformation of copper-based polycrystalline alloys. *Letters on Materials*. 2017; 7(3): 282–286. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-282-286
- Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В. Эволюция дислокационной структуры при деформации поликристаллических сплавов на основе меди и их пластичность. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016; 13(2): 162–167.

Koneva N.A., Kozlov E.V., Trishkina L.I., Cherkasova T.V. Evolution of dislocation structure during deformation of polycrystalline copper-based alloys and their plasticity. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya.* 2016; 13(2): 162–167. (In Russ.).

 Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации. В кн.: Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Наука; 1990: 123–186.

Koneva N.A., Kozlov E.V. Physical nature of stages of plastic deformation. In: *Structural Levels of Plastic Deformation and Destruction*. Panin V.E. ed. Novosibirsk: Nauka; 1990: 123–186. (In Russ.).

 Foley D.L., Latypov M.I., Zhao X., Hestroffer J., Beyerlein I.J., Lamberson L.E., Taheri M.L. Geometrically necessary dislocation density evolution as a function of microstructure and strain rate. *Materials Science and Engineering: A*. 2022; 831; 142224.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142224

 Hansen L.T., Fullwood D.T., Homer E.R., Wagoner R.H., Lim H., Carroll J.D., Zhou G., Bong H.J. An investigation of geometrically necessary dislocations and back stress in large grained tantalum via EBSD and CPFEM. *Materials Science* and Engineering: A. 2020; 772: 138704.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138704

- Dahlberg C.F.O., Saito Y., Öztop M.S., Kysar J.W. Geometrically necessary dislocation density measurements at a grain boundary due to wedge indentation into an aluminum bicrystal. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2017; 105: 131–149. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.05.005
- 9. Lin P., Nie J., Liu Z., Zhuang Z. Study of two hardening mechanism caused by geometrically necessary dislocations

in thin films with passivation layer. *International Journal of Solids and Structures*. 2019; 160: 59–67. https://doi.org/10.1016/i.jisolstr.2018.10.015

- **10.** Ashby M.F. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Philosophical Magazine*. *A Journal of Theoretical Experimental and Applied*. 1970; 21(170): 399–424. https://doi.org/10.1080/14786437008238426
- **11.** Ashby M.F. *Strengthening Methods in Crystals*. Kelly A., Nicholson R.B. eds. London: Applied Science Publishers LTD; 1971: 137–192.
- Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Москва: Металлургия; 1970: 376.
 Saltykov S.A. Stereometric Metallography. Moscow: Metallurgiya; 1970: 376. (In Russ.).
- **13.** Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Попова Н.А. и др. Дислокационный ансамбль: скалярная плотность дислокаций и ее компоненты. Томск: ТГАСУ; 2019: 120.

Trishkina L.I., Cherkasova T.V., Popova N.A., etc. *Dislocation Ensemble: Scalar Dislocation Density and its Components*. Tomsk: Tomsk State University of Architecture and Building; 2019: 120. (In Russ.).

14. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ; 2004: 296.

Potekaev A.I., Klopotov A.A., Kozlov E.V., etc. *Weakly Stable Pre-Transition Structures in Titanium Nickelide*. Tomsk: NTL; 2004, 296 p. (In Russ.).

15. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. Москва: Мир; 1977: 420.

Pearson W.B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley; 1972: 806.

16. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. *Структуры и стабильность упорядоченных фаз.* Томск: ТГУ; 1994: 247.

Kozlov E.V., Dement'ev V.M., Kormin N.M., Shtern D.M. *Structures and Stability of Ordered Phases*. Tomsk: TSU; 1994, 247 p. (In Russ.).

- 17. Zen E.-an. Validity of "Vegard's Law". *American Mineralogist*. 1956; 41(5-6): 523–524.
- Massalski T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals: Metals Park, Ohio; 1986, 1987; Vols. 1, 2: 2224.

 Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Справочник. Киев: Наукова думка; 1986: 600.
 Barabash O.M., Koval' Yu.N. Structure and Properties of Metals and Alloys. Crystal Structure of Metals and Alloys. Reference book. Kiev: Naukova dumka; 1986: 600. (In Russ.).

- 20. Landa A., Klepeis J.E., Rudd R.E., Caspersen K.J., Young D.A. Analytic binary alloy volume-concentration relations and the deviation from Zen's law. *Applied Sciences*. 2021; 11(13): 6231. https://doi.org/10.3390/app11136231
- Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. Москва: Наука; 1985: 184.
 Magelung O. Festkörpertheorie III: Lokalisierte Zustände. Berlin etc., 1973. (In Germ.).
- **22.** Фистуль В.И. *Физика и химия твердого тела. Т. 1.* Москва: Металлургия; 1995: 480.

Fistul' V.I. *Physics and Chemistry of Solid State. Vol. 1.* Moscow: Metallurgiya; 1995: 480. (In Russ.).

Сведения об авторах 🖌 Information about the Authors

Людмила Ильинична Тришкина, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики, химии и теоретической механики, Томский государственный архитектурно-строительный университет ORCID: 0000-0002-2724-0691 *E-mail:* trishkina.53@mail.ru

Анатолий Анатольевич Клопотов, д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной механики и материаловедения, Томский государственный архитектурно-строительный университет ORCID: 0000-0002-3690-0436 *E-mail:* klopotovaa@tsuab.ru

Александр Иванович Потекаев, д.ф.-м.н., профессор кафедры общей и экспериментальной физики, Национальный исследовательский Томский государственный университет ORCID: 0000-0001-5330-9093 *E-mail:* potekaev@spti.tsu.ru

Татьяна Викторовна Черкасова, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, химии и теоретической механики, Томский государственный архитектурно-строительный университет ORCID: 0000-0001-5330-9093 *E-mail:* cherkasova_tv@mail.ru

Владислав Иванович Бородин, генеральный директор, ООО «Газпром Трансгаз Томск» ORCID: 0000-0002-4111-4712 E-mail: v.borodin@gtt.gazprom.ru Lyudmila I. Trishkina, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Chair of Physics, Chemistry, and Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building ORCID: 0000-0002-2724-0691

E-mail: trishkina.53@mail.ru

Anatolii A. Klopotov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Chair of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building ORCID: 0000-0002-3690-0436 E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Aleksandr I. Potekaev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Chair of General and Experimental Physics, National Research Tomsk State University ORCID: 0000-0001-5330-9093

E-mail: potekaev@spti.tsu.ru

Tat'yana V. Cherkasova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof. of the Chair of Physics, Chemistry, and Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building ORCID: 0000-0001-5330-9093 *E-mail:* cherkasova_tv@mail.ru

Vladislav I. Borodin, General Director, JSC Gazprom Transgaz Tomsk ORCID: 0000-0002-4111-4712 E-mail: v.borodin@gtt.gazprom.ru

| Вклад авторов / Contribution of the Authors | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|
| <i>Л. И. Тришкина</i> – анализ результатов, комплексное электронно- микроскопическое исследование. <i>А. А. Клопотов</i> – обработка электронно-микроскопических микрофотографий, анализ результатов исследований. <i>А. И. Потекаев</i> – введение, постановка задачи, результаты рас- чета и анализ результатов. <i>Т. В. Черкасова</i> – механические испытания образцов и обработка деформационных кривых. <i>В. И. Бородин</i> – плавка образцов, введение, постановка задачи. | L. I. Trishkina – analysis of the research results, complex electron microscopic examination. A. A. Klopotov – processing of electron microscopic micrographs, analysis of the research results. A. I. Potekaev – introduction, problem statement, calculations, analysis of the research results. T. V. Cherkasova – mechanical testing of the samples, processing of deformation curves. V. I. Borodin – melting of the samples, introduction, problem statement. | | | | |
| Поступила в редакцию 14.03.2022 После доработки 04.04.2022 | Received 14.03.2022 Revised 04.04.2022 | | | | |

После доработки 04.04.2022 Revised 04.04.2022 Принята к публикации 11.01.2023 Accepted 11.01.2023 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ / METALLURGICAL TECHNOLOGIES



УДК 621.771.01 **DOI** 10.17073/0368-0797-2023-1-70-79



Оригинальная статья Original article

Исследование сопротивления деформации трубных сталей в лабораторных условиях и по данным промышленных прокаток с использованием инструментов машинного обучения

А. Г. Зинягин^{1, 2}, А. В. Мунтин^{1, 2}, М. О. Крючкова¹

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

² АО «Выксунский металлургический завод» (АО «ВМЗ») (Россия, 607060, Нижегородская обл., Выкса, ул. Бр. Баташевых, 45)

💌 ziniagin_ag@bmstu.ru

- Аннотация. Исследование сопротивления деформации различных марок стали является одним из ключевых вопросов для адекватной работы систем автоматизации, позволяющей получать прокат с требуемой точностью по геометрическим характеристикам. Кроме того, знание сопротивления деформации важно при проектировании оборудования прокатных станов. В литературе значения сопротивления деформации в подавляющем большинстве случаев приводятся в виде коэффициентов различных уравнений (например, Хензеля-Шпиттеля). Однако зачастую данные формулы имеют ограничения по диапазону технологических параметров, где они дают приемлемый результат. Следует также учитывать, что на современном прокатном производстве изготавливаются десятки марок сталей, химический состав которых может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от конечной толщины проката, требований заказчика или исходя из экономических соображений (наиболее выгодная композиция легирования). Исследование реологических свойств такого количества материалов в лабораторных условиях дорого, долгосрочно и трудозатратно, а литературные источники не обеспечивают полноты данных. В работе показано, что, используя данные с промышленных прокатных станов и методы машинного обучения, возможно получение сведений о реологии материала с удовлетворительной точностью. Это позволяет избегать проведения лабораторных испытаний. Подобные исследования возможны благодаря высокой насыщенности современных прокатных станов различными датчиками и средствами измерений. Проведено сравнение результатов промышленных данных со значениями сопротивления деформации, полученными на установке Gleeble. На основе данного сравнения выполнялось обучение модели на основе градиентного бустинга для учета особенностей технологического процесса при промышленном производстве.
- Ключевые слова: сопротивление деформации, расчет усилия прокатки, линейная регрессия, машинное обучение, градиентный бустинг, Gleeble, истинное напряжение, истинная деформация, уравнение Хензеля-Шпиттеля
- Благодарности: Исследования проводились в рамках программы стратегического академического лидерства Российской Федерации «Приоритет-2030» и научного проекта ПРИОР/СН/НУ/22/СП5/26 «Создание инновационных цифровых инструментов для применения прикладного искусственного интеллекта и продвинутого статистического анализа больших данных в технологических процессах производства металлургической продукции».
- Для цитирования: Зинягин А.Г., Мунтин А.В., Крючкова М.О. Исследование сопротивления деформации трубных сталей в лабораторных условиях и по данным промышленных прокаток с использованием инструментов машинного обучения. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 70–79. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-70-79

USING MACHINE LEARNING TOOLS TO STUDY FLOW STRESS OF TUBE STEELS UNDER LABORATORY CONDITIONS AND ACCORDING TO INDUSTRIAL ROLLING DATA

A. G. Zinyagin^{1, 2}, A. V. Muntin^{1, 2}, M. O. Kryuchkova¹

¹ Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU) (5/1 Baumanskaya 2-ya Str., Moscow 105005, Russian Federation)
 ² JSC "Vyksa Metallurgical Plant" (45 Br. Batashevykh Str., Vyksa, Nizhny Novgorod Region 607060, Russian Federation)

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2023; 66(1): 70–79. Zinyagin A.G., Muntin A.V., Kryuchkova M.O. Using machine learning tools to study flow stress of tube steels under laboratory conditions ...

💌 ziniagin_ag@bmstu.ru

- *Abstract.* Studying the flow stress of various steel grades is one of the key issues for the viable operation of automation systems which support the production of rolled products with the required precision based on geometrical properties. A knowledge of flow stress is also important for the design of rolling mill equipment. The properties of flow stress are published mainly in the form of coefficients of various equations (for instance, the Hansel–Spittel equation). However, these equations are quite often limited in terms of process variables where they provide accessible result. It also should be taken into account that the existing rolling industry fabricates tens of steel grades, the chemical composition of which can vary in wide range depending on final thickness of the rolled products, customer requirements, or on the basis of economic considerations. Studies of the rheological properties of such amount of materials under laboratory conditions is expensive, time and labor consuming and published data does not provide data completeness. This work demonstrates that, using data from industrial rolling mills and methods of machine learning, it is possible to obtain data on material rheology with satisfactory precision. This allows laboratory studies to be avoided. Similar studies are possible due to high intensity of various sensors and instrumentation in modern rolling mills. The results of industrial data were compared with flow stress measured by Gleeble. On the basis of this comparison the model was trained using gradient boosting in order to consider peculiarities of industrial production process.
- *Keywords:* flow stress, calculation of rolling force, linear regression, machine learning, gradient boosting, Gleeble, true stress, true strain, Henzel-Spittel equation
- Acknowledgements: The research was carried out within the framework of the program of strategic academic leadership of the Russian Federation "Priority-2030" aimed at supporting the development programs of educational institutions of higher education, the scientific project PRIOR/SN/ NU/22/SP5/26 "Creation of innovative digital tools for the use of applied artificial intelligence and advanced statistical analysis of big data in the technological processes of production of metallurgical products" and within the framework of scientific cooperation between JSC "Vyksa Metallurgical Plant" and Bauman Moscow State Technical University.
- For citation: Zinyagin A.G., Muntin A.V., Kryuchkova M.O. Using machine learning tools to study flow stress of tube steels under laboratory conditions and according to industrial rolling data. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 59–69. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-70-79

Введение

Основой расчетов при проектировании прокатного оборудования и разработке новых технологических режимов является определение энергосиловых параметров (ЭСП), в первую очередь силы прокатки. Как правило, в формулы расчета контактных напряжений прямым сомножителем входит сопротивление деформации, поэтому точность его определения непосредственно влияет на погрешность расчета ЭСП. Несмотря на наличие теоретических и эмпирических формул, описывающих влияние температуры, степени и скорости деформации на сопротивление деформации, их точность не всегда приемлема при расчете для стали нового химического состава. Поэтому точное значение сопротивления деформации сталей и сплавов определенного химического состава целесообразно определять экспериментально.

Существует несколько методов определения сопротивления деформации, такие как растяжение, сжатие, кручение цилиндрических образцов и др. Отмечается, что значение сопротивления деформации, полученное по результатам испытания образцов в условиях сжатия, растяжения и кручения, может быть использовано в расчетах контактного давления при прокатке с определенными допущениями. Причиной этому являются различия в условиях развития деформации, в температурных условиях и другие факторы [1].

Существуют варианты определения сопротивления деформации непосредственно при прокатке. Для этого можно использовать метод базисных давлений [2], однако такой подход более трудоемкий и требует достаточно мощного лабораторного прокатного оборудования. Кроме того, прокатка одного образца при одной величине деформации дает гораздо меньше данных, чем испытание образца на сжатие, которое обеспечивает данные в диапазоне истинных деформаций от 0 до ~ 1 .

Значительно расширить знания о сопротивлении деформации металла в реальных промышленных условиях позволяет применение статистических методов при обработке больших массивов данных, полученных с датчиков и систем управления прокатных станов. Один год работы листового прокатного стана дает информацию о двух миллионах проходов [3, 4].

Используя указанные значения и валидируя результаты испытаниями на сжатие (Gleeble), возможно разработать методику расчета сопротивления деформации на основе промышленных данных без дополнительных лабораторных исследований.

Современные прокатные станы насыщены датчиками, позволяющими с высокой степенью точности определять фактические параметры процесса. Полученные данные собираются с высокой дискретностью, аккумулируются в файловых хранилищах и могут быть использованы для продвинутого статистического анализа. Следует отметить, что ввиду большого разброса влияющих на процесс параметров, анализ данных с промышленных станов при помощи классических методов сильно затруднен. В подобных случаях широко применяются методы машинного обучения для очистки данных и выделения ключевых особенностей протекающих процессов. За рубежом нейронные сети используются для предсказания физических свойств горячекатаного толстого листа (сопротивление деформации), силы прокатки и других параметров. Использование таких моделей позволяет значительно снизить

расходы на исследования при разработке новых продуктов.

Например, авторы работы [5] используют нейросеть как адаптацию различных методов расчета усилия прокатки (Симс, Целиков) для условий отдельно взятого прокатного стана. Исходными данными являются как стандартные параметры прокатки (температура, обжатие, геометрия проката и т. п.), так и рассчитанные усилия по указанным выше методикам.

Авторы работ [6-8] используют методы машинного обучения для описания кривых, полученных при помощи установки Gleeble. Данный подход позволяет получать значительно более точные значения, чем при классических подходах.

В работе [9], используя общие параметры прокатки и полносвязную нейронную сеть, авторы успешно прогнозируют усилие и момент прокатки.

В работах [10 – 14] рассматривается вопрос моделирования пластических свойств различных сплавов при высоких температурах при помощи полносвязных нейронных сетей, рассматриваются особенности данного подхода.

Машинное обучение также используется при предсказании фазовых превращений при прокатке и анализа свойств материалов, для которых не разработаны аналитические зависимости [15 – 19].

Целью настоящей работы является определение термомеханических коэффициентов для расчета сопротивления деформации выбранных сталей на основе лабораторных и промышленных исследованый. Для достижения поставленной цели исследованы различные марки стали при помощи испытаний на сжатие и при прокатке, определены их реологические свойства и предложено использование модели на основе методов машинного обучения для расчета коэффициентов уравнения Хензеля-Шпиттеля.

Исследуемые материалы, методики и оборудование

В работе рассмотрены четыре варианта химического состава сталей, из которых получают прокат для

труб класса прочности К52-К60. Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 1. Стали 1–4 указаны без наименования марки для соблюдения условий неразглашения информации.

Для стали 1 испытания на установке Gleeble проводили для базового химического состава, однако при анализе данных с промышленного стана использовались различные варианты химического состава, основным отличием которых было содержание ниобия.

Испытание на сжатие является одним из самых распространенных способов определения реологических свойств материала. Данный способ позволяет проводить испытания с большой величиной деформации (около 60 %) и скоростью деформации до $20 - 30 \text{ c}^{-1}$. В настоящей работе испытания на сжатие проводили на установке Gleeble, типичным образцом являлся цилиндр диметром 10 мм и высотой 15 мм.

Одним из недостатков способа является изменение формы образца при деформации от цилиндрического до бочкообразного. При этом для снижения бочкообразования использовали подкладки между бойками и образцом из графитовой и танталовой фольги (рис. 1).

Испытания образцов проводили в температурном диапазоне 750 - 1150 °C (с шагом 50 °C) при трех скоростях деформации 0,1; 1 и 10 с⁻¹. Таким образом, количество испытаний составило 30 на каждую марку стали. Для получения достоверных результатов применяли термический цикл, который включает в себя:

обработку на твердый раствор для растворения частиц карбонитридов;

- нагрев до 1150 °С;

– предварительную деформацию ($\varepsilon = 0, 1$);

 выдержку до прохождения полной статической рекристаллизации;

- охлаждение до температуры испытаний;

- основную деформацию и закалку (рис. 2).

В результате испытаний получали набор дискретных кривых: истинная деформация – истинное напряжение σ(ε).

Образцы для исследований на Gleeble изготавливались из промышленного проката соответствующих марок стали.

Таблица 1

Химический состав исследуемых образцов, % (по массе)

Table 1. Chemical composition of the considered samples, (wt. %)

| Номер стали | C | Si | Mn | Cr | Mo | Ni | Nb | Ti | V |
|-------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| 1* | 0,110 | 0,55 | 1,630 | _ | _ | — | — | _ | _ |
| 2 | 0,060 | 0,26 | 1,820 | 0,17 | _ | 0,27 | 0,034 | 0,016 | 0,031 |
| 3 | 0,165 | 1,40 | 0,475 | - | 0,025 | - | - | _ | 0,030 |
| 4 | 0,090 | 0,21 | 1,690 | _ | _ | 0,20 | 0,059 | 0,023 | 0,022 |
| * | | | | | | | | | |

*Базовый для моделирования химический состав.



Рис. 1. Внешний вид испытательного блока Gleeble 3800 (a), схема деформации (б) и образец для эксперимента (в)

Fig. 1. External view of the Gleeble 3800 test block (a), strain layout (δ) and sample for the experiment (e)

Результаты работы и их обсуждение

На рис. 3 в качестве примера приведены частичные результаты испытаний на одноосное сжатие образцов диаметром 10 мм и высотой 15 мм для сталей 2 и 4 при скорости деформации 1 с⁻¹.

Полученные кривые можно разделить на два типа. Кривые первого типа описывают деформацию, при которой одновременно происходят процессы упрочнения и разупрочнения, а их соотношение определяет вид кривой. В то же время, при очень малой деформации начинается процесс динамического разупрочнения, который пытается восстановить предыдущее состояние за счет перераспределения дислокаций. После достижения равновесного состояния напряжение практически не изменяется при увеличении степени деформации. Кривые первого типа наблюдаются в значительной части рассматриваемого диапазона температур и параметров деформации, например, для стали 4 на рис. 3 – это кривые при температурах 1050 и 950 °C.



Рис. 2. Термический цикл испытания

Fig. 2. Test thermal cycle

Кривые второго типа получаются из-за низкой энергии активации при данных условиях деформации. Известно, что процесс динамической рекристаллизации начинается после достижения критической плотности дислокаций при некотором значении величины деформации. При этом, если динамическая рекристаллизация начинается до достижения равновесного состояния между упрочнением и разупрочнением, то наблюдается



Рис. 3. Влияние температуры 1150 (1), 1050 (2), 950 °С (3) и деформации на истинное напряжение сталей 2 (a) и 4 (б) при скорости деформации 1 с⁻¹

Fig. 3. Effect of temperature 1150 (1), 1050 (2), 950 °C (3) and true strain on true stress of steels 2 (*a*) and 4 (δ) at a strain rate of 1 s⁻¹
понижение напряжения с увеличением деформации. Кривые второго типа наблюдаются в области повышенных температур и низких скоростей деформации. На рис. 3 – это кривые при температурах 1150 °C.

Как показано выше, результатом испытаний на сжатие на установке Gleeble является зависимость истинного напряжения от истинной деформации, однако данная зависимость не может быть напрямую применена для расчета сопротивления деформации в очаге деформации при прокатке из-за дискретности кривых. Для корректного использования необходимо провести пересчет истинного напряжения в среднее напряжение течения по формуле [20]

$$\sigma_{\rm c} = \frac{\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\epsilon_2 - \epsilon_1},\tag{1}$$

где $\sigma(\varepsilon)$ – кривая напряжения, полученная на Gleeble; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – начальное и конечное значение истинной деформации на отрезке.

Также для удобства использования при расчетах режимов прокатки истинную деформацию можно перевести в относительную, используя формулу

$$\varepsilon_{\text{OTH}} = 1 - e^{-\varepsilon}.$$
 (2)

На рис. 4 показаны кривые до и после пересчета.

Влияние степени деформации, скорости деформации и температуры, полученное в виде кривых, часто описывается формулой Хензеля – Шпиттеля [1]

$$\sigma = A_1 A_2 A_3 \varepsilon^{m_1} u^{m_2} e^{-m_3 T} \sigma_5, \qquad (3)$$



Рис. 4. Сравнение кривых истинного (1) и среднего (2) напряжения течения стали 2 при температуре 1150 °C и скорости деформации 1 с⁻¹

Fig. 4. Comparison of true (1) and average (2) stresses of flow of steel 2 at 1150 °C and strain rate of 1 s⁻¹

где A_1 , A_2 , A_3 , m_1 , m_2 , m_3 – эмпирические коэффициенты; e – относительная деформация; u – скорость деформации; T – температура металла; σ_6 – значение среднего напряжения течения при базовых значениях параметров испытаний (в работе приняты равными $\varepsilon = 10$ %, u = 1 с⁻¹, T = 900 °C).

Для устранения влияния колебаний значений, все кривые приводили к одному базису по деформациям. Процедура пересчета кривых проиллюстрирована на рис. 5. По полученным данным проводили линейный регрессионный анализ для выражения (3), а результатом аппроксимации были коэффициенты $m_0 = \ln(A_1A_2A_3\sigma_6)$, m_1, m_2, m_3



Рис. 5. Алгоритм пересчета кривых истинное напряжение – истинная деформация в среднее напряжение течения – деформация

Fig. 5. Conversion algorithm of true stress - true strain to average flow stress - strain

$$\ln \sigma = \ln(A_1 A_2 A_3 \varepsilon^{m_1} u^{m_2} e^{-m_3 T} \sigma_6);$$
(4)

$$\ln \sigma = \ln(A_1 A_2 A_3 \sigma_6) + m_1 \ln \varepsilon + m_2 \ln u - m_3 T.$$
 (5)

В результате преобразований и аппроксимации результатов на одноосное сжатие получены следующие уравнения для исследуемых марок стали:

$$\sigma_{\text{сталь 1}} = 2245 \varepsilon^{0.2864} u^{0.1001} e^{-0.00274T};$$
(6)

$$\sigma_{\text{сталь 2}} = 2827 \varepsilon^{0,3334} u^{0,1097} e^{-0,00288T}; \tag{7}$$

$$\sigma_{\text{сталь 3}} = 1818 \varepsilon^{0,2544} u^{0,1119} e^{-0,00262T};$$
(8)

$$\sigma_{\text{сталь 4}} = 2649 \varepsilon^{0,3142} u^{0,0989} e^{-0,00285T}.$$
 (9)

Другим возможным способом получения данных по сопротивлению деформации является анализ показателей с промышленных прокатных станов. В сравнении с лабораторными условиями в промышленности могут наблюдаться более высокие скорости деформации, сложное напряженно-деформированное состояние, значительная неравномерность температуры при большом размере заготовки, нестандартные условия трения и другие факторы, усложняющие получение точных результатов.

Авторами предложено использовать подход обратного расчета сопротивления деформации из усилия прокатки, используя классические подходы [2] на основе данных с промышленного стана 5000. Далее, на их основе проводить расчет коэффициентов уравнения Хензеля-Шпиттеля. Для расчета использован каждый отдельно взятый проход (изучались данные более 310 тыс. проходов).

В данной работе исследовалась только черновая стадия прокатки, ширина проката составляла от 2500 до 4500 мм, толщина от 50 до 350 мм. Остальные параметры в обучающей выборке варьировались следующим образом: относительное обжатие от 0,02 до 0,27; скорость деформации от 0,42 до 5,93 с⁻¹; температура от 920 до 1150 °C.

Получив данные с прокатного стана (толщины, обжатия, диаметры валков, температуры и прочие параметры процесса) по методике аналогичной, но обратной вычислению усилия прокатки по Целикову [2], вычислялось сопротивление деформации. На примере стали 1 рассмотрим вид полученной зависимости в сравнении с данными с установки Gleeble (рис. 6).

Видно, что при обжатиях выше 10 % показатели, полученные двумя методами сходны, при этом до 10 % наблюдается значительное превышение сопротивления деформации со стана над данными Gleeble. По мнению авторов, это объясняется особенностями протекания процесса рекристаллизации аустенитного зерна, а также погрешностями в обратном расчете сопротивления деформации при использовании классических теорий прокатки. Следует отметить, что этот эффект наблюдается не для всех вариантов марок стали, а в большей степени для тех, где содержится необий.

Для учета рассматриваемого процесса разработана модель на основе метода градиентного бустинга (библиотека Catboost). В качестве обучающей выборки брались данные по стали 1 с различными вариациями химического состава (всего 7 вариантов). Использовалось 15 признаков (химический состав, обжатие, время между проходами, скорость деформации, толщина проката, температура и номер прохода). В качестве целевого признака использовалась относительная разница между рассчитанным сопротивлением деформации со стана и данными Gleeble. Полученные значения разделялись на тестовую и обучающую выборки в соотношении 25 – 75 %.

В качестве функции потерь была выбрана RMSE (среднеквадратичное отклонение). Также для оценки качества получаемых прогнозных данных использовалась метрика R2 – коэффициент детерминации.

Обучение модели проводилось при помощи подбора оптимальных параметров – grid_search и задавалось следующим образом:



Рис. 6. Сравнение расчетного сопротивления деформации при помощи промышленных данных (▲) и с установки Gleeble (○) для стали 1 в двух вариантах – с ниобием (*a*) и без ниобия (*б*)

Fig. 6. Comparison of calculated flow stress using industrial data (\blacktriangle) with data from Gleeble facility (\bigcirc) for steel 1 in two versions – with (*a*) and without niobium (δ)



Рис. 7. Уровень значимости признаков для модели

Fig. 7. Significance level of the model features

- 'learning_rate' (скорость обучения): [0.05, 0.1, 0.3];
- 'depth' (глубина дерева, т. е. количество разбиений перед прогнозом): [4, 6, 8, 10];

- '12_leaf_reg' (коэффициент l2 регуляризации): [4, 6, 8]. Лучшими параметрами оказались 'depth' = 8, 'learning_rate' = 0.3, '12_leaf_reg' = 6. Полученная точность модели на тестовой выборке по метрике RMSE равна 3,2 МПа, по R2 0.97.

Наиболее важные признаки (*Feature importance*) приведены на рис. 7. Как видно, наиболее важными оказались признаки, непосредственно влияющие на протекание процессов упрочнения и разупрочнения,

а именно – степень деформации, содержание ниобия, скорость деформации.

Далее проводилась проверка работы модели для сталей 2 – 4. Ниже приведены зависимости сопротивления деформации из данных со стана до и после применения модели для указанных сталей.

Как видно из рис. 8 и табл. 2, применение модели значительно повышает точность определения сопротивления деформации. Для стали 2 параметр RMSE уменьшился в 6,5 раз, параметр R2 от отрицательного до 0,94. Для стали 3 и 4 результат получился менее точным – RMSE 5,37 и 5,88 МПа, R2 0,89 и 0,85.

По полученным данным рассчитаны коэффициенты Хензеля-Шпиттеля. Сравнение с данным с установки Gleeble показано в табл. 3. Отличия коэффициентов связано в первую очередь с особенностями метода описания кривых напряжение – деформация, поэтому целесообразно сравнивать не отдельные коэффициенты, а их действие в совокупности, т. е. расчетное значение сопротивления деформации. Как можно увидеть из табл. 2, абсолютные расчетные значения по двум методикам отличаются на 3 – 7 %.

Таким образом, применение полученных коэффициентов обеспечивает удовлетворительную точность определения сопротивления деформации в указанном выше интервале технологических параметров, а модели сопротивления деформации, полученные путем статистической обработки промышленных данных, могут быть применимы для инженерных расчетов ЭСП.

Таблица 2

Сравнение точности определения сопротивления деформации до и после использования модели

Table 2. Comparison of the determination precision of flow stress before and after application of the model

| Номер стали | До применения модели RMSE, MПа | До применения модели R2 | После применения модели RMSE, МПа | После применения модели R2 |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 2 | 20,4 | -8,85 | 3,74 | 0,938 |
| 3 | 9,15 | 0,574 | 5,37 | 0,887 |
| 4 | 17,2 | -2,17 | 5,88 | 0,848 |

Таблица 3

Сравнение коэффициентов Хензеля-Шпиттеля по данным, полученным со стана 5000 и с установки Gleeble

Table 3. Comparison of the HenselSpittel coefficients according to the data obtained from Mill5000 and from Gleeble facility

| Номер стали | const | <i>k</i> 1 | k2 | k3 |
|-------------------------|-------|------------|-------|----------|
| 2 (промышленные данные) | 2607 | 0,345 | 0,143 | -0,00279 |
| 2 (данные Gleeble) | 2827 | 0,333 | 0,109 | -0,00288 |
| 3 (промышленные данные) | 1547 | 0,163 | 0,184 | -0,00275 |
| 3 (данные Gleeble) | 1818 | 0,254 | 0,111 | -0,00262 |
| 4 (промышленные данные) | 2321 | 0,276 | 0,166 | -0,00286 |
| 4 (данные Gleeble) | 2649 | 0,314 | 0,098 | -0,00285 |



Рис. 8. Зависимость сопротивления деформации от обжатия для стали 2 (*a*, *б*), 3 (*b*, *c*), 4 (*d*, *e*) до (*a*, *b*, *d*) и после (*б*, *c*, *e*) применения модели: ▲ – промышленные данные; О – данные с установки Gleeble

Fig. 8. Flow stress as a function of compression for steel 2 (a, b), 3 (e, c), 4 (d, e) before (a, e, d) and after (b, c, e) application of the model:
▲ - industrial data; ○ - data from the Gleeble installation

Выводы

Проведено сравнение результатов исследования сопротивления деформации четырех марок стали с различным химическим составом на установке Gleeble и промышленном стане 5000.

Выполнена аппроксимация дискретных кривых, полученных в результате эксперимента, и определены коэффициенты уравнения Хензеля-Шпиттеля.

Показано, что при расчете сопротивления деформации на основе промышленных данных, при обжатиях менее 10 % наблюдается расхождение с данными, полученными на установке Gleeble.

Для учета данного явления предложено использовать модель машинного обучения на основе градиентного бустинга (библиотека Catboost). Лучшими параметрами модели оказались 'depth' = 8, 'learning_rate' = 0.3, ''12_leaf_reg' = 6. Обучение модели проводилось по промышленным и лабораторным данным одной и той же марки стали с различными вариантами химического состава. Полученная точность модели на тестовой выборке по метрике RMSE равна 3,2 МПа, по R2 0.97.

Применение модели позволило значительно увеличить точность определения сопротивления деформации. Для стали 2 параметр RMSE уменьшился в 6,5 раз, параметр R2 от отрицательного до 0,94. Для сталей 3 и 4 результат получился менее точным – RMSE 5,37 и 5,88 МПа, R2 0,89 и 0,85

Сравнение промышленных данных сопротивления деформации со значениями, полученными при исследованиях на Gleeble показало близость результатов и возможность использования описанного подхода для анализа сопротивления деформации стали на основе промышленных данных.

Список литературы / References

1. Хензель А., Шпиттель Т. Расчет энергосиловых параметров в процессах обработки металлов давлением. Москва: Металлургия; 1982: 360.

Hensel A., Spittel T. Kraft- und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren. Leirzig: Verlag; 1978. (In Germ.).

2. Никитин Г.С. *Теория продольной непрерывной прокатки*. Москва: МГТУ им. Баумана; 2009: 203.

Nikitin G.S. *Theory of Longitudinal Continuous Rolling*. Moscow: Bauman MSTU; 2009: 203. (In Russ.).

3. Мунтин А.В., Куренков Ю.М., Колесников А.Г. Современные технологические решения и оборудование для производства ультратонкой горячекатаной полосы. *Производство проката.* 2016; (8): 13–21.

Muntin A.V., Kurenkov Yu.M., Kolesnikov A.G. C Modern technological solutions and equipment for the production of ultra-thin hot-rolled strip. *Proizvodstvo prokata*. 2016; (8): 13–21. (In Russ.).

 Мунтин А.В. Передовые технологии совмещенного процесса непрерывного литья тонких слябов и горячей прокатки стальной полосы. *Металлург.* 2018; (9): 43–51.

Muntin A.V. Advanced technology of combined thin slab continuous casting and steel strip hot rolling. *Metallurgist*. 2019; 62 (9–10): 900–910.

https://doi.org/10.1007/s11015-019-00747-5

 Vannucci M., Colla V., Dimatteo A. Improving the estimation of mean flow stress within hot rolling of steel by means of different artificial intelligence techniques. *IFAC Proceedings Volumes*. 2013; 46(9): 945–950.

https://doi.org/10.3182/20130619-3-RU-3018.00326

- Thakur S.K., Das A.K., Jha B.K. Development of an integrated flow stress and roll force models for plate rolling of microalloyed steel. *Steel Research International*. 2022; 93(2): 2100479. https://doi.org/10.1002/srin.202100479
- Murugesan M., Yu J., Jung K., Cho S., Bhandari K.S., ChungW., Lee C. Supervised machine learning approach for modeling hot deformation behavior of medium carbon steel. *Steel Research International*. 2023; 93(1): 2200188. https://doi.org/10.1002/srin.202200188
- Aghasafari P., Abdi H., Salimi M. Artificial neural network modeling of flow stress in hot rolling. *ISIJ International*. 2014; 54(4): 872–879.
 - https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.872
- Bagheripoor M., Bisadi H. Application of artificial neural networks for the prediction of roll force and roll torque in hot strip rolling process. *Applied Mathematical Modelling*. 2013; 37(7): 4593–4607. https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.09.070

- Murugesan M., Sajjad M., Jung D.W. Hybrid machine learning optimization approach to predict hot deformation behavior of medium carbon steel material. *Metals.* 2019; 9(12): 1315. https://doi.org/10.3390/met9121315
- Moon I.Y., Jeong H.W., Lee H.W., Kim S.-J., Oh Y.-S., Jung J., Oh S., Kang S.-H. Predicting high temperature flow stress of nickel alloy A230 based on an artificial neural network. *Metals*. 2022; 12(2): 223. https://doi.org/10.3390/met12020223
- Cao G.-M., Gao Z.-W., Gao X.-Y. Predicting flow stress of Ni steel based on machine learning algorithm. *Proceedings of* the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2022; 236(8): 4253–4266. https://doi.org/10.1177/09544062211048175
- Lin Y.C., Zhang J., Zhong J. Application of neural networks to predict the elevated temperature flow behavior of a low alloy steel. *Computational Materials Science*. 2008; 43(4): 752–758. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.01.039
- 14. Stendal J.A., Bambach M., Eisentraut M., Sizova I., Weiß S. Applying machine learning to the phenomenological flow stress modeling of TNM-B1. *Metals*. 2019; 9(9): 220. https://doi.org/10.3390/met9020220
- Versino D., Tonda A., Bronkhorst C.A. Data driven modeling of plastic deformation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2017; 318: 981–1004. https://doi.org/10.1016/j.cma.2017.02.016
- 16. Wang L.-y., Li L., Zhang Zh.-h. Accurate descriptions of hot flow behaviors across β transus of Ti-6Al-4V alloy by intelligence algorithm GA-SVR. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016; 25: 3912–3923. https://doi.org/10.1007/s11665-016-2230-1
- Zhang X., Zhi C., Wang Y., Li Y. Constitutive parameters identification of Q345E steel during hot deformation with inverse methods based on teaching–learning-based optimisation algorithm. *Materials Research Innovations*. 2015; 19(8): 634–638. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001874
- Santosh S., Sampath V., Mouliswar R.R. Hot deformation characteristics of NiTiV shape memory alloy and modeling using constitutive equations and artificial neural networks. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022; 901: 163451. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163451
- Bambach M., Gerster S., Herty M. Online data assimilation of a hybrid flow stress model by particle filtering. *CIRP Annals.* 2021; 70(1): 255–260. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2021.04.002
- 20. Зинягин А.Г. Совершенствование процессов прокатки и охлаждения листов из трубных марки сталей на стане-5000: Диссертация ... кандидата технических наук. Москва; 2014: 159.

Zinyagin A.G. Improving the processes of rolling and cooling of sheets from pipe steel on mill-5000: Cand. Tech. Sci. Diss. Moscow; 2014: 159. (In Russ.).

Сведения об авторах

Алексей Геннадиевич Зинягин, к.т.н., доцент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Баумана); главный специалист по инновациям, АО «Выксунский металлургический завод» *E-mail:* ziniagin_ag@bmstu.ru

Information about the Authors

Aleksei G. Zinyagin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU), Chief Innovation Specialist, JSC "Vyksa Metallurgical Plant" *E-mail*: ziniagin_ag@bmstu.ru Александр Вадимович Мунтин, к.т.н., доцент кафедры «Оборудование и технологии прокатки», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Баумана); заместитель директора по научно-исследовательской деятельности, АО «Выксунский металлургический завод» ORCID: 0000-0002-8926-0110 *E-mail*: muntin_av@omk.ru

Мария Олеговна Крючкова, старший преподаватель, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Баумана)

E-mail: mariya.mironova@bmstu.ru

Aleksandr V. Muntin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Rolling Equipment and Technologies", Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU); Deputy Director for Research Activities, JSC "Vyksa Metallurgical Plant" ORCID: 0000-0002-8926-0110 E-mail: muntin_av@omk.ru

Mariya O. Kryuchkova, Senior Lecturer, Bauman Moscow State Technical University (Bauman MSTU) *E-mail:* mariya.mironova@bmstu.ru

| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
|--|---|
| А. Г. Зинягин – научное руководство, проведение исследований. А. В. Мунтин – научное руководство, идея работы. М. О. Крючкова – поиск и анализ публикаций, сбор и анализ данных. | A. G. Zinyagin – scientific guidance, conducting research. A. V. Muntin – formation of the main idea of the work, scientific guidance. M. O. Kryuchkova – analysis of the research results; data collection and analysis. |
| Поступила в редакцию 18.08.2022 После доработки 16.11.2022 Принята к публикации 05.01.2023 | Received 18.08.2022 Revised 16.11.2022 Accepted 05.01.2023 |

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ / METALLURGICAL TECHNOLOGIES



удк 621.762:669.018.8 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-80-85



Оригинальная статья Original article

Исследование характеристик Сферического порошка, полученного методом плазменного распыления проволоки из коррозионностойкой стали 03X17H10M2

М. А. Каплан¹, А. Д. Горбенко^{1, 2}, А. Ю. Иванников¹,

С. В. Конушкин¹, А. В. Михайлова^{1, 2}, А. А. Кирсанкин¹,

А. С. Баикин¹, К. В. Сергиенко¹, Е.О. Насакина¹,

А. Г. Колмаков¹, М. А. Севостьянов^{1, 2}

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49) ² Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии (Россия, 143050, Московская область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5)

💌 mkaplan@imet.ac.ru

Аннотация. В настоящее время порошок со сферическими частицами из коррозионностойких сталей используют в таких распространенных аддитивных методах, как селективное лазерное плавление, селективное лазерное спекание, прямое лазерное спекание, электронно-лучевая плавка и других. Каждый из этих методов предъявляет высокие требования к характеристикам сферических частиц порошка коррозионностойких сталей. Данная работа посвящена получению сферического порошка методом плазменного распыления проволоки диаметром 1 мм из коррозионностойкой стали 03X17H10M2 и исследованию характеристик порошка на пригодность для применения в аддитивных методах. Отработана технология получения сферического порошка и изучена зависимость влияния режимов распыления на выход фракции менее 160 мкм, пригодной для аддитивных методов. С увеличением мощности и расхода газа выход фракции менее 160 мкм увеличивается и достигает более 70 %. Полученный порошок обладает высокой текучестью (17,6 ± 1 с), насыпной плотностью (4,15 ± 0,1 г/см³), плотностью после утряски (4,36 ± 0,2 г/см³) и пригоден для применения в аддитивном производстве. Также изучена зависимость влияния фракции сферического порошка на текучесть, насыпную плотность и плотность после утряски. Наилучшие характеристики получились для фракции –90 мкм: текучесть 16,64 ± 1 с, насыпная плотность 4,16 ± 0,1 г/см³ и плотность после утряски 4,38 ± 0,2 г/см³. Данные показатели соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства, а именно текучести 50 г порошка менее 30 с и насыпной плотности более 3 г/см³.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, плазменное диспергирование, сферический порошок, свойства порошков, гранулометрический состав, морфология, текучесть, насыпная плотность

Благодарности: Исследование выполнено в рамках Госзадания № 075-01176-23-00 при поддержке стипендии Президента СП-4955.2022.4.

Для цитирования: Каплан М.А., Горбенко А.Д., Иванников А.Ю., Конушкин С.В., Михайлова А.В., Кирсанкин А.А., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Насакина Е.О., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Исследование характеристик сферического порошка, полученного методом плазменного распыления проволоки из коррозионностойкой стали 03X17H10M2. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 80–85. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-80-85

PROPERTIES OF SPHERICAL METAL POWDER MANUFACTURED BY PLASMA SPRAYING OF 03Cr17Ni10Mo2 stainless steel wire

M. A. Kaplan¹, A. D. Gorbenko^{1, 2}, A. Yu. Ivannikov¹,

S. V. Konushkin¹, A. V. Mikhailova^{1, 2}, A. A. Kirsankin¹,

A. S. Baikin¹, K. V. Sergienko¹, E.O. Nasakina¹,

A. G. Kolmakov¹, M. A. Sevost'yanov^{1,2}

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

² All-Russian Research Institute of Phytopathology (5 Institut Str., Bol'shie Vyazemy Vil., Odintsovo District, Moscow Region 143050, Russian Federation)

💌 mkaplan@imet.ac.ru

Abstract. Stainless steel spherical powders are commonly used as additives in such manufacturing processes as selective laser melting, selective laser sintering, direct laser sintering, electron beam melting, and others. These processes require high-quality spherical powders. The purpose of this study is to develop a manufacturing process for making spherical powder by plasma spraying of a 1 mm dia. wire, stainless steel 03Cr17Ni10Mo2 (US analog: 316L steel grade) and to analyze the powder suitability for additive manufacturing. We refined the spherical powder manufacturing process and studied the spraying conditions vs. $-160 \mu m$ fraction yield relationship, since this fraction is required for additive manufacturing. As the arc power gas flow rate increases, the $-160 \mu m$ fraction yield increases to over 70 %. The powder has high fluidity (17.6 ± 1 s), bulk density ($4.15 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$), and tapped density ($4.36 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$). It is suitable for additive manufacturing applications. We also studied the effect of the spherical powder fraction size distribution on the fluidity, bulk density, and tapped density. The best results (fluidity: 16.64 ± 1 s; bulk density: $4.16 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$; tapped density: $4.38 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$) were obtained for $-90 \mu m$ fraction. With these properties, the powder meets the basic additive manufacturing requirements: less than the 30 s/50 g fluidity, and bulk density exceeding 3 g/cm^3.

Keywords: stainless steel, plasma spraying, spherical powder, powder properties, grain size distribution, morphology, fluidity, bulk density

- Acknowledgements: The study was carried out within the framework of the State Assignment No. 075-01176-23-00 and supported by the Presidential Scholarship SP-4955.2022.4.
- For citation: Kaplan M.A., Gorbenko A.D., Ivannikov A.Yu., Konushkin S.V., Mikhailova A.V., Kirsankin A.A., Baikin A.S., Sergienko K.V., Nasakina E.O., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A. Properties of spherical metal powder manufactured by plasma spraying of 03Cr17Ni10Mo2 stainless steel wire. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 69–85. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-80-85

Введение

Коррозионностойкие стали уже давно применяются в самых разных областях (включая медицинскую, пищевую, сельскохозяйственную, авиационную, автомобильную промышленности) благодаря их высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости [1-4]. Коррозионную стойкость обеспечивает богатый хромом оксидный слой, зарождающийся на поверхности. Одной из самых популярных коррозионностойких сталей является 03Х17Н10М2, которая до сих пор остается наиболее экономичным выбором среди материалов для работы в агрессивных средах, что обусловлено ее доступностью, простотой изготовления и коррозионной стойкостью [5-9].

Востребованные на сегодняшний день аддитивные методы позволяют изготавливать геометрически сложные детали без производственных ограничений, присутствующих в классическом производстве [10-13]. Однако очень важно применение сырья в виде металлического сферического порошка, от которого будут зависеть свойства конечного изготавливаемого изделия [14]. Поэтому сферические порошки для аддитивного производства должны обладать рядом свойств, такими как высокая текучесть, насыпная плотность, однородность химического и гранулометрического состава [15-18]. Для аддитивных методов применяются порошки с фракционным составом менее 160 мкм. Так для послойного сплавления используются порошки с фракцией менее 60 мкм, а для послойной наплавки – менее 160 мкм [19]. Порошки более 160 мкм можно применять в других порошковых методах, таких как спекание и/или горячее прессование.

В данном исследовании отработан режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки для получения наибольшего количества фракции, пригодной для аддитивных методов. Исследован гранулометрический состав, морфология, текучесть, а также насыпная плотность и плотность после утряски сферического порошка.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала использовалась промышленная проволока 03X17H10M2 диаметром 1 мм. Сферический порошок получен методом распыления проволоки на лабораторной установке плазменного диспергирования по патенту № 2749403 РФ. Схема установки представлена на рис. 1.

Из рабочей камеры / производится откачка воздуха и дальнейшее заполнение ее аргоном. Далее включают плазмотрон 2, генерирующий плазменную струю, и устройство подачи 3 проволоки 4. Между свободными концами проволок возбуждается независимая электрическая дуга, которая приводит к плавлению проволоки. Установка оснащена токоподводами 5 и 6, обеспечивающими электрический потенциал на прутковых материалах для горения независимой электрической дуги. Получение сферических частиц производится плазменной струей за счет распыления. Распыленные частицы порошка движутся вдоль рабочей камеры 1 (направление *I*). Кольцевое сопло 7 обеспечивает встречный поток охлаждающего газа, тормозящего и охлаждающего частицы порошка (направление II). Частицы порошка собираются в сборнике 8. В качестве плазмообразующего и распыляющего газа плазмотрона использовался аргон.



Рис. 1. Схема установки по плазменному диспергированию проволоки

Fig. 1. Layout of wire plasma spraying system

После распыления порошки рассеивали по фракциям на установке вибрационный грохот ANALYSETTE 3 SPARTAN (Германия). Изображения частиц порошка получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-IT500. Определение гранулометрического состава осуществлялось на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec. Определение текучести и насыпной плотности полученных порошков проводилось с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) на приборе HFlow-1 в соответствии с ГОСТ 20899-98 и с частью 1 ГОСТ 19440-94. Определение плотности после утряски порошков проводилось в соответствии с ГОСТ 25279-93 на анализаторе насыпной плотности BeDensi T1.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведены исследования влияния мощности электрической дуги и расхода газа на выход фракции, применяемой для аддитивных методов производства изделий (менее 160 мкм) на промышленной проволоке 03X17H10M2 диаметром 1 мм. Подобран режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки. Результаты исследований представлены на рис. 2. С увеличением мощности и расхода газа выход фракции менее 160 мкм увеличивается и достигает более 70 %, однако мощность выше 4 кВт перегревает камеру быстрее, что сокращает процесс получения порошка. Для производства сферического порошка на данной лабораторной установке определен режим, при котором лабораторная установка может работать длительное время (мощность 4 кВт при расходе газа 250 л/мин).

Изучен гранулометрический состав и морфология сферического порошка, изготовленного из проволоки 03X17H10M2. Гранулометрический состав показал, что 70 % фракции имеет размер менее 167 мкм (рис. 3). Изображения частиц порошка, полученные на сканирующем электронном микроскопе, продемонстрировали, что частицы обладают высокой степенью сферичности и округлости без видимых дефектов, что делает данный порошок пригодным для применения в аддитивном производстве (рис. 4).

На сферическом порошке проведены исследования зависимости насыпной плотности, текучести и плотности после утряски от размера фракции порошка. Результаты представлены в таблице.

Можно сделать вывод, что чем меньше размер фракции, тем быстрее течет порошок (от 16,64 до 22,9 с), а насыпная плотность и плотность после утряски для всех фракций сохраняется на одном уровне и составляет в среднем 4,15 и 4,38 г/см³ соответственно.



Рис. 2. Влияние режимов распыления на выход фракции менее 160 мкм, применяемой для аддитивных методов: *а* – электрическая мощность дуги; *б* – расход плазмообразующего и обжимного газа

Fig. 2. Spraying conditions vs. yield (<160 μ m) of particles suitable for additive manufacturing *a* – electric arc power; *b* – gas flow rate



Рис. 3. Гранулометрический состав порошка

Fig. 3. Powder particle size distribution

Выводы

Изучена зависимость влияния режимов распыления на выход фракции менее 160 мкм, пригодной для аддитивных методов. С увеличением мощности и расхода газа выход фракции менее 160 мкм увеличивается и достигает более 70 %.

Отработана технология получения сферического порошка методом плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 диаметром 1 мм и подобран оптимальный режим (мощность 4 кВт при расходе газа 250 л/мин) с выходом более 70 % фракции менее 160 мкм и следующими характеристиками: текучесть 17,6 ± 1 с, насыпная плотность 4,15 ± 0,1 г/см³ и плотность после утряски 4,36 ± 0,2 г/см³. Данный порошок пригоден для применения в аддитивном производстве.

Powder Properties

Characteristics of the powder

| Фракция, мкм | 250 - 160 | 160 - 90 | -90 | -160 | | | |
|------------------------------|--------------------|-----------------|---------------------|----------------|--|--|--|
| | Текучесть | | | | | | |
| <i>t</i> , c | $22,9 \pm 1,0$ | $18,62 \pm 1,0$ | $16,\!64 \pm 1,\!0$ | $17,6 \pm 1,0$ | | | |
| | Насыпная плотность | | | | | | |
| <i>p</i> , г/см ³ | $4,15 \pm 0,2$ | $4,15 \pm 0,2$ | $4,16 \pm 0,2$ | $4,15 \pm 0,1$ | | | |
| Плотность после утряски | | | | | | | |
| <i>p</i> , г/см ³ | $4,41 \pm 0,2$ | $4,35 \pm 0,2$ | $4,38 \pm 0,2$ | $4,36 \pm 0,2$ | | | |



Рис. 4. СЭМ изображения частиц порошка, полученного из проволоки 03X17H10M2

Fig. 4. SEM images of the powder particles made from the 03Ch17Ni10Mo2 (316L) wire

Изучена зависимость фракции сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2, на текучесть, насыпную плотность, плотность после утряски. Наилучшие характеристики получились для фракции –90 мкм: текучесть $16,64 \pm 1$ с, насыпная плотность $4,16 \pm 0,1$ г/см³ и плотностью после утряски $4,38 \pm 0,2$ г/см³.

Список литературы / References

- Grabco D., Shikimaka O., Pyrtsac C., Prisacaru A., Barbos Z., Bivol M., Alexandrov S., Vilotic D., Vilotic M. Microstructures generated in AISI 316L stainless steel by Vickers and Berkovich indentations. *Materials Science and Engineering: A.* 2021; 805: 140597. http://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.140597
- Bekmurzayeva A., Duncanson W.J., Azevedo H.S., Kanayeva D. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material. *Materials Science and Engineering: C.* 2018; 93: 1073–1089. http://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.049
- 3. Sheik S., Tirumalla A., Gurrala A.K., Mohammed R. Effect of microstructural morphology on corrosion susceptibility of austenitic and super austenitic stainless steels. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 66(2): 514–518. http://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.113
- Feng W., Wang Z., Sun Q., He Y., Sun Y. Effect of thermomechanical processing via rotary swaging on grain boundary character distribution and intergranular corrosion in 304 austenitic stainless steel. *Journal of Materials Research and*

Technology. 2022; 19: 2470-2482. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.032

- 5. Mehta H., Kaur G., Chaudhary G.R., Prabhakar N., Kaul S., Singhal N.K. Evaluation of corrosion resistant, antimicrobial and cytocompatible behaviour of cobalt based metallosurfactants self-assembled monolayers on 316L stainless steel surface. Surface and Coatings Technology. 2022; 444: 128657. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128657
- Wongpanya P., Wongpinij T., Photongkam P., Sirita-6. petawee J. Improvement in corrosion resistance of 316 L stainless steel in simulated body fluid mixed with antiplatelet drugs by coating with Ti-doped DLC films for application in biomaterials. Corrosion Science. 2022; 208: 110611. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110611
- Zhang D.H., Meng X.C., Zuo G.Z., Huang M., Li L., Xu W., 7. Li C.L., Tang Z.L., Yuan J.S., Liu Y.B., Cao X.G. Study of the corrosion characteristics of 304 and 316L stainless steel in the static liquid lithium. Journal of Nuclear Materials. 2021; 553: 153032.

https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153032

Каплан М.А., Иванников А.Ю., Конушкин С.В., Наса-8. кина Е.О., Баикин А.С., Картабаева Б.Б., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Исследование структуры, механических и антибактериальных свойств коррозионностойкой стали, легированной серебром и титаном. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022; 502(1): 41-49.

http://doi.org/10.31857/S268695352201006X

Kaplan M.A., Ivannikov A.Yu., Konushkin S.V., Nasakina E.O., Baikin A.S., Kartabaeva B.B., Gorbenko A.D., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A. Study of the structure, mechanical characteristics, and antibacterial properties of corrosion-resistant steel alloyed with silver and titanium. Doklady Chemistry. 2022; 502(2): 37-44.

https://doi.org/10.1134/S001250082202001X

- Brooks E.K., Brooks R.P., Ehrensberger M.T. Effects of simu-9. lated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. Materials Science and Engineering: C. 2017; 71: 200-205. http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.012
- 10. Singh R., Gupta A., Tripathi O., Srivastava S., Singh B., Awasthi A., Rajput S.K., Sonia P., Singhal P., Saxena K.K. Powder bed fusion process in additive manufacturing: An overview. Materials Today: Proceedings. 2020; 26(2): 3058-3070. http://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635

11. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Composites Part B: Engineering. 2018; 143: 172-196. http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012

- 12. Haselhuhn A.S., Wijnen B., Anzalone G.C., Sanders P.G., Pearce J.M. In situ formation of substrate release mechanisms for gas metal arc weld metal 3-D printing. Journal of Materials Processing Technology. 2015; 226: 50-59. http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.06.038
- 13. Yap C.Y., Chua C.K., Dong Z.L., Liu Z.H., Zhang D.Q., Loh L.E., Sing S.L. Review of selective laser melting: Materials and applications. Applied Physics Reviews. 2015; 2(4): 241101. http://doi.org/10.1063/1.4935926
- 14. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015; 87: 1–57. http://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001
- 15. Egger G., Gygax P.E., Glardon R., Karapatis N.P. Optimization of powder layer density in selective laser sintering. In: 10th Int. Solid Freeform Fabrication Symp. 1999: 255–263. http://doi.org/10.26153/tsw/746
- 16. Sing S.L., An J., Yeong W.Y., Wiria F.E. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs. Journal of Orthopedic Research. 2016; 34(3): 369-385. http://doi.org/10.1002/jor.23075
- 17. Ganesan V.V., Amerinatanzi A., Jain A. Discrete Element Modeling (DEM) simulations of powder bed densification using horizontal compactors in metal additive manufacturing. Powder Technology. 2022; 405: 117557. http://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117557
- 18. Zhai W., Zhou W., Nai S.M.L., Wei J. Characterization of nanoparticle mixed 316 L powder for additive manufacturing. Journal of Materials Science & Technology. 2020; 47:162-168. http://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.019
- 19. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве. Известия вузов. Черная металлургия. 2021; 64(9): 619-650. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-9-619-650

Kolmakov A.G., Ivannikov A.Yu., Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Sevost'yanov M.A. Corrosion-resistant steels in additive manufacturing. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2021; 64(9): 619-650. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-9-619-650

Сведения об авторах

Information about the Authors

Михаил Александрович Каплан, младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-8635-0719 E-mail: mkaplan@imet.ac.ru

Артем Дмитриевич Горбенко, инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; инженер-исследователь, Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии

E-mail: artemgorbenk@yandex.ru

Александр Юрьевич Иванников, к.т.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0003-1113-391X E-mail: aivannikov@imet.ac.ru

Mikhail A. Kaplan, Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-8635-0719 E-mail: mkaplan@imet.ac.ru

Artem D. Gorbenko, Research Engineer, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Research Engineer, All-Russian Research Institute of Phytopathology *E-mail:* artemgorbenk@yandex.ru

Aleksandr Yu. Ivannikov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0003-1113-391X E-mail: aivannikov@imet.ac.ru

Сергей Викторович Конушкин, младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-9574-1957 E-mail: venev.55@mail.ru

Анна Владимировна Михайлова, инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; инженер-исследователь, Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии *E-mail:* mikhannavlad@gmail.com

Андрей Александрович Кирсанкин, к.ф-м.н, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-9206-7805 E-mail: akirsankin@imet.ac.ru

Александр Сергеевич Баикин, научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *E-mail:* baikinas@mail.ru

Константин Владимирович Сергиенко, младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *E-mail:* shulf@yandex.ru

Елена Олеговна Насакина, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-0783-1558 E-mail: nacakina@mail.ru

Алексей Георгиевич Колмаков, член-корреспондент РАН, д.т.н., заведующий лабораторией, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-4907-951X E-mail: akolmakov@imet.ac.ru

Михаил Анатольевич Севостьянов, к.т.н, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; руководитель центра, Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии ORCID: 0000-0003-2652-8711 E-mail: msevostyanov@imet.ac.ru

Sergei V. Konushkin, Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-9574-1957 E-mail: venev.55@mail.ru

Anna V. Mikhailova, Research Engineer, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Research Engineer, All-Russian Research Institute of Phytopathology *E-mail:* mikhannavlad@gmail.com

Andrei A. Kirsankin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-9206-7805 E-mail: akirsankin@imet.ac.ru

Aleksandr S. Baikin, Research Associate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences E-mail: baikinas@mail.ru

Konstantin V. Sergienko, Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences E-mail: shulf@yandex.ru

Elena O. Nasakina, Senior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-0783-1558 E-mail: nacakina@mail.ru

Aleksei G. Kolmakov, Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-4907-951X E-mail: akolmakov@imet.ac.ru

Mikhail A. Sevost'yanov, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Head of the Center, All-Russian Research Institute of Phytopathology

ORCID: 0000-0003-2652-8711 E-mail: msevostyanov@imet.ac.ru

Вклад авторов **Contribution of the Authors** *М. А. Каплан* – подготовка текста статьи и обработка результа-*M. A. Kaplan* – writing the text, processing of the results. TOB A. D. Gorbenko - assistance in obtaining powders, working out spray А. Д. Горбенко – помощь в получении порошков, отработка режимов распыления. modes). А. Ю. Иванников – получение порошков, настройка и наладка A. Yu. Ivannikov - obtaining powders, setting up and adjusting equipоборудования, получение финального порошка по отработанment, obtaining the final powder for waste spray modes. ным режимам распыления. С. В. Конушкин – изучение литературы, подбор методик для S. V. Konushkin - literary review, selection of the research methods. исследования. A. V. Mikhailova - conducting the SEM research. А. В. Михайлова – проведение исследований на СЭМ. А. А. Кирсанкин – исследование характеристики порошка. A. A. Kirsankin - study of the powder characteristics. A. S. Baikin - study of the particle size distribution. А. С. Баикин – исследование гранулометрического состава. *К. В. Сергиенко* – обработка рисунков. K. V. Sergienko - figures processing. Е.О. Насакина – консультация в исследованиях и написании *E.O. Nasakina* – consulting in the research and writing the article. работы. А. Г. Колмаков – доработка текста, корректировка выводов. A. G. Kolmakov – revision of the text, correction of the conclusions. *М. А. Севостьянов* – научное руководство, анализ статьи. M. A. Sevost'yanov - scientific guidance, article analysis.

| Поступила в редакцию 19.10.2022 | Received 19.10.2022 |
|---------------------------------|---------------------|
| После доработки 27.11.2022 | Revised 27.11.2022 |
| Принята к публикации 30.12.2022 | Accepted 30.12.2022 |

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ / METALLURGICAL TECHNOLOGIES



УДК 622.788 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-86-88



Краткое сообщение Short report

Трещинообразование

В БРИКЕТАХ ИЗ ОКСИДА МАГНИЯ

Н. А. Бабайлов¹[□], Ю. Н. Логинов², Л. И. Полянский³

¹ Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН (Россия, 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34)

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

³ ООО «Спайдермаш» (Россия, 620049, Екатеринбург, ул. Студенческая, 54)

💌 fupi_vs@e1.ru

- Аннотация. В работе рассмотрена геометрия трещин в объеме брикетов из шлакообразующего материала, широко используемого в черной металлургии оксида магния MgO. Представлены результаты измерения геометрии и расположения трещин в объеме брикетов, полученных методом валкового брикетирования. Возможность появления трещин в объеме брикетов является технологической особенностью валкового брикетирования. Этот дефект влияет на прочность брикетов, а также на выход годного (и производительность) в процессе брикетирования на валковых брикетировочных прессах. Количество и угол наклона трещин относительно направления брикетирования определено по фотографиям боковой поверхности брикета с использованием графических программ.
- *Ключевые слова:* брикет, валковое брикетирование, оксид магния, трещины, угол наклона трещины, прочность брикетов, максимальное касательное напряжение

Для цитирования: Бабайлов Н.А., Логинов Ю.Н., Полянский Л.И. Трещинообразование в брикетах из оксида магния. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 86–88. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-86-88

CRACKING IN MGO BRIQUETTES

N. A. Babailov¹, Yu. N. Loginov², L. I. Polyanskii³

¹ Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (34 Komsomol'skaya Str., Yekaterinburg 620049, Russian Federation)

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

³LLC "Spaidermash" (54 Studencheskaya Str., Yekaterinburg 620912, Russian Federation)

💌 fupi_vs@e1.ru

86

Abstract. This paper examines the crack geometry of briquettes in magnesium oxide (MgO), a slagging material widely used in iron and steel making applications. Geometry measurement data and crack layout in briquettes are produced by roll briquetteizing. Cracking in briquettes is likely due to the workflow of roll briquetteizing. This defect affects the strength of briquettes and yield ratio (plus productivity rate) during briquetteizing using roll baling presses. A number and angles of cracks in respect to the briquetteizing direction were identified in accordance with photos of briquette side surfaces using graphical software.

Keywords: briquette, roll mill briquetteizing, MgO, cracks, crack angle, briquette strength, maximum tangential stress

For citation: Babailov N.A., Loginov Yu.N., Polyanskii L.I. Cracking in MgO briquettes. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 86–88. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-86-88

Оксид магния MgO (содержание в шлаке 10 - 20 %) является обязательным компонентом для сталеплавильных шлаков. Количеством оксида магния в шлаке регулируют его вязкость. Оксид магния повышает серопоглотительную способность шлака, а также стойкость футеровки сталеплавильных печей и ковшей.

Для подготовки порошковых материалов к металлургическому переделу часто используются приемы валкового брикетирования [1, 2]. Валковые прессы



Внешний вид ячеек на валке (*a*) и вид магнезиального брикета (*б*) (изображение повернуто), стрелка показывает направление брикетирования

External view of cells on the roll (a) and magnesian briquette (δ) (the image is rotated), arrow shows briquetting direction

имеют валки, снабженные ячейками той или иной формы [3]. Известен факт образования при прессовании и прокатке порошковых материалов поперечных и диагональных трещин. Это часто встречающийся вид дефекта в процессах порошковой металлургии [4, 5]. Он предопределяет прочностные свойства продукции.

Целью работы является определение геометрии и расположения трещин, которые образуются при высоких давлениях прессования при сухом брикетировании криолита, фтористого алюминия, оксида магния и др.

Исследованы магнезиальные брикеты (10 шт.) после брикетирования на валковых брикетировочных прессах в валках (или бандажах), имеющих ячейки, обработанные механическим путем (см. рисунок, *a*). Гранулометрический состав смеси 0 – 1 мм. Плотность брикетов 2100 кг/м³. Прочность брикетов на сбрасывание 75 – 92 %. Размеры брикетов: длина $L = 32 \pm 1$ мм; высота $H = 19,5 \pm 0,5$ мм; ширина $B = 29 \pm 1$ мм. В работе применен метод так называемого «сухого» брикетирования (т. е. брикетирования без связующего или влаги). Зазор между валками пресса при брикетировании составляет 5 мм. На рисунке, *б* приведена фотография боковой поверхности брикета из оксида магния с хорошо видимыми поверхностными трещинами.

Как видно из рисунка, трещины локализованы ближе к задней части брикета. Ранее было показано, что у ячейки валкового пресса есть нагнетающая сторона контура и противоположная ей. При этом большие давления создаются как раз на нагнетающей стороне, она формирует заднюю часть брикета. В данном случае трещины были созданы в зоне высоких давлений, т. е. они являются перепрессовочными.

С использованием графических программ определены средние углы наклона трещины в верхней и нижней частях брикета ($\phi_1 = 49,2^\circ$ и $\phi_2 = 48,4^\circ$). Количество видимых трещин в брикетах составляет 5 – 6 шт. Средний угол наклона трещин в объеме брикета 48,8° (это

значение укладывается в интервал значений 45 – 60°). Обычно появление трещин, имеющих наклон примерно 45° к оси прокатки, связывают с действием максимальных касательных напряжений.

Выводы

Выявлено, что трещины в брикетах создаются в задней части брикета, т. е. в зоне действия больших давлений. Одной из рекомендаций по исправлению полученного вида брака (перепрессовочных трещин) является увеличение зазора между валками брикетировочного пресса.

Список литературы / References

- Dec R.T., Zavaliangos A., Cunningham J.C. Comparison of various modeling methods for analysis of powder compaction in roller press. *Powder Technology*. 2003; 130(1–3): 265–271. http://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00203-6
- Simonov K.V., Luzin A.G., Bocharov L.D., Fleer S.A., Gol'dberg I.A., Timofeev N.N., Shumeiko R.M. Briquetting caustic magnesite on industrial type smooth rollers. *Refractories*. 1974; 15: 185–193. https://doi.org/10.1007/BF01286260
- Bayul K.V. Effect of the geometrical parameters of roll press forming elements on the briquetting process: Analytical study. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2012; 51: 157–164. https://doi.org/10.1007/s11106-012-9411-8
- Eremin A.Ya., Babanin V.I., Kozlova S.Ya. Establishing the requirements for indices characterizing the mechanical strength of briquets with binders. *Metallurgist*. 2003; 47(11–12): 437–446.

https://doi.org/10.1023/B:MELL.0000019002.95148.fa

 Barsukov V.G., Krupicz B., Barsukov V.V. Tribomechanical analysis of interlayer shear and surface crack nucleation processes in compacted disperse materials. *Journal of Friction and Wear*. 2015; 36: 112–117. https://doi.org/10.3103/S1068366615020026 6. Бабайлов Н.А., Логинов Ю.Н., Полянский Л.И. Влияние зазора между валками на параметры валкового брикетирования металлургической извести и оксида магния. *Черные металлы*. 2022; (6): 9–14. https:/doi.org/10.17580/chm.2022.06.02 Babailov N.A., Loginov Yu.N., Polyansky L.I. Influence of the gap between the rolls on parameters of the roll briquetting of metallurgical lime and magnesium oxide. *Chernye Metally*. 2022; (6): 9–14.

https:/doi.org/10.17580/chm.2022.06.02

| Сведения об авторах | Information about the Authors |
|--|---|
| <i>Николай Александрович Бабайлов,</i> к.т.н., старший научный | Nikolai A. Babailov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Labora- |
| сотрудник лаборатории прикладной механики, Институт маши- | tory of Applied Mechanics, Institute of Engineering Science, Ural Branch |
| новедения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН | of the Russian Academy of Sciences |
| <i>ORCID</i> : 0000-0002-6245-2841 | ORCID: 0000-0002-6245-2841 |
| <i>E-mail</i> : fupi_vs@e1.ru | E-mail: fupi_vs@e1.ru |
| <i>Юрий Николаевич Логинов, д.т.н., профессор кафедры «Обра-</i> | Yurii N. Loginov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Metal Forming", |
| ботка металлов давлением», Уральский федеральный универси- | Ural Federal University named after the first President of Russia |
| тет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина | B.N. Yeltsin |
| <i>ORCID:</i> 0000-0002-7222-2521 | ORCID: 0000-0002-7222-2521 |
| <i>E-mail:</i> j.n.loginov@urfu.ru | E-mail: j.n.loginov@urfu.ru |
| Леонид Иванович Полянский, директор, 000 «Спайдермаш» | Leonid I. Polyanskii, Director, LLC "Spaidermash" |
| E-mail: info@spidermash.ru | E-mail: info@spidermash.ru |
| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
| <i>Н. А. Бабайлов</i> – проведение работ по определению угла наклона трещин в брикетах. <i>Ю. Н. Логинов</i> – обзор и методика определения угла наклона трещины в брикетах. <i>Л. И. Полянский</i> – проведение экспериментальных работ по валковому брикетированию. | N. A. Babailov – determining the angle of inclination of cracks in briquettes. Yu. N. Loginov – review and method for determining the angle of inclination of crack in briquettes. L. I. Polyanskii – conducting experiments on roller briquetting. |
| Поступила в редакцию 16.01.2023 | Received 16.01.2023 |
| После доработки 20.01.2023 | Revised 20.01.2023 |
| Принята к публикации 20.01.2023 | Accepted 20.01.2023 |

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES



удк 669.162.275.2 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-89-96



Оригинальная статья Original article

Влияние В₂О₃ на вязкость высокомагнезиальных доменных шлаков

А. С. Вусихис¹, Л. И. Леонтьев^{1, 2, 3}, Р. И. Гуляева¹,

С. В. Сергеева¹, С. Н. Тюшняков¹

¹ Институт металлургии Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Президиум РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 32а)

💌 vas58@mail.ru

Аннотация. На металлургических предприятиях Урала доля местного сырья составляет 50 - 60 %. Его дефицит компенсируется использованием материалов, завозимых из Центральной России, Кольского полуострова и Казахстана. Замена их на местное сырье увеличит конкурентоспособность производимого на Урале металла, поэтому вопрос оценки возможности замены привозного сырья на местное является весьма актуальным. Таким сырьем могут быть сидеритовые руды Бакальского месторождения. Они не пользуются спросом у металлургов из-за низкого содержания железа и высокого содержания магния. С ростом количества сидеритов в шихте увеличивается содержание оксида магния в шлаке, что влияет на его вязкость и делает затруднительным или невозможным плавку с использованием более 20 % сидеритов. Для разжижения шлака предложено использовать оксид бора. Синтетический шлак, содержащий 26,8 % CaO, 38,1 % SiO₂, 11,8 % Al₂O₃, 23,6 % MgO, моделирующий состав шлака доменной плавки Магнитогорского металлургического комбината с добавкой 30 % обожженных сидеритов, является коротким и неустойчивым. Температура, при которой его вязкость соответствует вязкости на выпуске (0,5 Па·с), составляет 1390 °C, а температура, соответствующая температуре плавления (вязкость 2,5 Па·с), составляет 1367 °C. Если в такой шлак добавить борный ангидрид, он становится длинным и устойчивым. В расплавах при увеличении доли В₂O₃ от 0 до 12 % температура, при которой вязкость шлака составляет 0,5 и 2,5 Па·с, снижается до 1260 и 1100 °C соответственно. Это делает возможным значительное увеличение доли сидеритов в доменной шихте.

Ключевые слова: железорудное сырье, бакальские сидериты, вязкость, шлак, оксид бора, оксид магния, температура плавления

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по проекту №22-29-00400.

Для цитирования: Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сергеева С.В., Тюшняков С.Н. Влияние В₂О₃ на вязкость высокомагнезиальных доменных шлаков. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 89–96. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-89-96

EFFECT OF B₂O₃ ON VISCOSITY OF HIGH-MAGNESIA BLAST FURNACE SLAG

A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev^{1, 2, 3}, R. I. Gulyaeva¹,

S. V. Sergeeva¹, S. N. Tyushnyakov¹

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

💌 vas58@mail.ru

Abstract. Smelters in the Urals procure only 50 – 60 % of raw materials from local sources. The rest is imported from Central Russia, the Kola Peninsula, and Kazakhstan. Switching to local raw materials would increase the competitiveness of the Urals metals, so local alternatives should be considered, such as siderite ore from the Bakal deposit. The ore is in low demand due to its low iron content and high magnesium content. The higher the siderite content in the charge, the higher the magnesium oxide content in the slag. This affects the slag viscosity, so for

siderite content exceeding 20%, melting is difficult or impossible. We proposed the addition of boric oxide to liquefy the slag. The simulated slag (CaO 26.8 %; SiO₂ 38.1 %; Al₂O₃ 11.8 %; MgO 23.6 %) identical to that produced by the Magnitogorsk Metallurgical Plant (MMK) blast furnaces with the addition of 30 % of calcined siderite is short and unstable. The temperature when the slag viscosity is equal to that at the blast furnace taphole (0.5 Pa s) is 1390 °C, while the melting point (2.5 Pa s viscosity) is 1367 °C. The addition of boric anhydride makes the slag long and stable. As the B₂O₃ content is increased from 0 to 12 %, the temperatures at which the slag viscosity is 0.5 and 2.5 Pa s decrease to 1260 and 1100 °C, respectively. The study shows it is possible to significantly increase the siderite content in blast furnace charge.

Keywords: iron-ore raw materials, Bakal siderites, viscosity, slag, boron oxide, magnesium oxide, melting temperature

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-29-00400.

For citation: Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Gulyaeva R.I., Sergeeva S.V., Tyushnyakov S.N. Effect of B₂O₃ on viscosity of high-magnesia blast furnace slag. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 89–96. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-89-96

На металлургических предприятиях Урала при производстве чугуна доля местного железорудного сырья составляет 50-60 %. Его недостаток компенсируется поставками из центральных и северо-западных районов России и Казахстана, поскольку из 50 месторождений железных руд Уральского региона эксплуатируется менее половины [1 - 5], а интенсивность добычи на них часто не совпадает с возможностями. Это происходит вследствие различных причин. В частности, добыча сидеритовой железной руды Бакальского месторождения (Южный Урал), запасы которой составляют около 1 млрд т, во много раз меньше, чем это позволяют горногеологические условия, что связано с незначительным спросом на это сырье из-за его низкого качества. Доля оксида магния в пустой породе составляет около 40 - 50 % [6 - 8]. В связи с этим в доменной плавке сидериты используют в виде добавок как непосредственно в исходную шихту, так и при производстве агломерата. Ведение процесса на моношихте из бакальских сидеритов невозможно, поскольку образующиеся шлаки будут обладать очень высокой температурой плавления [9].

В шлаках переход от твердого состояния к жидкому происходит в определенном интервале температур, поэтому температура плавления (T_{nn}) является условной величиной. За нее принимают либо температуру ликвидуса (T_n) – температуру полного исчезновения твердой фазы при нагреве, либо температуру, при которой шлак начинает свободно вытекать из коксовой насадки, что возможно, когда его вязкость становится менее 2,5 Па·с.

Для успешного хода доменной плавки и обеспечения безопасности производства доменной печи температура плавления шлака должна быть ниже 1400 °C, а при температурах от 1400 до 1500 °C он должен обладать хорошей подвижностью [10 – 13].

Процесс медленного загустевания (повышения вязкости) характерен для кислых шлаков. Он протекает в относительно широком интервале температур, в связи с чем шлаки называют «длинными». В основных шлаках при достижении температуры ниже начала кристаллизации шлаки становятся густыми за счет их гетерогенизации и появления твердой фазы. Сгущение происходит в узком интервале температур. Такие шлаки называются «короткими». Для ведения доменной плавки имеет значение не только температура плавления шлака, но и его текучесть. Поэтому одним из важнейших физико-химических свойств, определяющих стабильность работы и производительность доменной печи, а также имеющих определяющее влияние на доменный процесс, является вязкость шлакового расплава. Корреляция с различными компонентами шлака (в том числе оксидом магния) температуры его плавления и вязкости рассмотрена в исследованиях, результаты которых представлены в большом количестве работ [14 – 21]. В широком интервале содержаний компонентов влияние состава шлака на его свойства описано в работах [14 – 16] и подтверждено в исследованиях в более узком интервале составов [17 – 21].

В основе любого доменного шлака лежит четырехкомпонентная система $CaO - SiO_2 - MgO - Al_2O_3$. В таких расплавах, содержащих менее 15 % глинозема, увеличение основности (*R*) от 0,6 до 1,5, а доли оксида магния от 0 до 20 % приводит к росту температуры плавления до 1350 – 1400 °C и уменьшению интервала температур загустевания. Шлаки становятся более короткими. Ограничений на количество добавленного оксида магния нет. При температурах ниже 1400 °C шлаки, содержащие более 25 % MgO, не текучи.

Изменение доли MgO с 0 до 25 % в шлаке с основностью 0,6 – 1,5 приводит к уменьшению вязкости до определенного минимума, область составов которого зависит от содержания глинозема и температуры, причем в кислых шлаках уменьшение вязкости протекает интенсивнее, чем в основных.

В шлаках, содержащих 5 % Al_2O_3 , минимальная вязкость, соответствующая температуре 1500 °С, составляет 0,15 Па·с в области составов $R \sim 0,9 - 1,1$, 17 – 20 % MgO, 36 – 38 % SiO₂. Снижение температуры до 1400 °С приводит к увеличению минимальной вязкости до 0,35 Па·с и расширению области ее достижения по магнезии до 13 – 20 %, сдвигая в сторону более кислых шлаков с 39 – 41 % SiO₂.

Увеличение содержания глинозема до 10 % повышает минимальную вязкость. С уменьшением температуры с 1500 до 1400 °С она увеличивается от 0,2 до 0,3 Па·с, а область составов ее достижения уменьшается с $R \sim 0.8 - 1.2$, 13 - 24 % MgO, 35 - 40 % SiO, (1500 °C) до $R \sim 1,05 - 1,2$, 14 – 16 % MgO, 39 – 41 % SiO₂ (1400 °C) соответственно.

При 15 % Al₂O₃ происходит дальнейшее увеличение минимальной вязкости с 0,30 до 0,55 Па·с и уменьшение соответствующей ей области составов с $R \sim 0,9 - 1,2$, 15 – 26 % MgO, 30 – 33 % SiO₂ до $R \sim 0,80 - 1,05$, 18 – 22 % MgO, 33 – 35 % SiO₂ при снижении температуры от 1500 до 1400 °C. С возрастанием количества оксида магния особенно резко снижается вязкость кислых шлаков, содержащих 25 – 35 % CaO. Такие шлаки с $R \sim 0,5 - 0,8$, содержащие 13 – 18 % Al₂O₃ и 16 – 25 % MgO, достаточно подвижны при 1350 – 1400 °C.

В шлаках, содержащих 20 % Al_2O_3 , в интервале $R \sim 1,2-1,5$ температура плавления выше 1500 °С при любых содержаниях оксида магния. Если $R \sim 1,1-1,2$, кристаллизация происходит при >16 % MgO. С уменьшением R до 0,6 критическое содержание оксида магния увеличивается до 20 %. Если отношение MgO/Al₂O₃ ~0,5, то при $R \sim 1,1-1,2$ T_n близко к 1450 °С, уменьшение R до 0,6 снижает T_n до 1350 °С. В таких шлаках минимальная вязкость меняется от 0,4 Па·с (1500 °С) до 1,0 Па·с (1400 °С) при содержании SiO₂ 34 – 36 %.

Анализ приведенных данных показывает, что в шлаках с основностью менее 1,0 содержание MgO может достигать 15 - 20 %, не вызывая больших затруднений в плавке. Такие шлаки достаточно текучи и плавятся при температуре ниже 1350 °C. Увеличение содержания оксида магния выше 25 % приводит к резкому росту температуры плавления, делает шлаки короткими и неустойчивыми. Расчеты показали [22], что такие шлаки образуются при содержании в шихте доменной плавки около 30 % сидеритов. Это позволяет сделать вывод о том, что плавка на такой шихте затруднительна или невозможна.



Рис. 1. Политермы вязкости расплавов $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3$ (цифры у кривых – содержание $B_2O_3)$

Fig. 1. Viscosity polyterms for $CaO - SiO_2 - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3$ melts (the numbers indicate B_2O_3 content)

Однако известно [23 – 25], что добавка в доменные шлаки оксида бора снижает их вязкость во всем диапазоне температур и делает их более длинными.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния добавок оксида бора на вязкость и температуру плавления высокомагнезиальных доменных шлаков.

Для этого был изготовлен синтетический шлак, содержащий 26,8 % CaO, 38,1 % SiO₂, 11,8 % Al₂O₃, 23,6 % MgO, близкий по составу со шлаком, который по расчетам [22] может быть получен в результате плавки в доменной печи № 9 Магнитогорского металлургического комбината (ММК) шихты, содержащей смесь из агломерата ММК и окатышей Соколово-Сарбайского ГОКа, взятых в соотношении 2:1, и 30 % обожженного сидеритового концентрата.

Используемый для экспериментов оксид кальция (чда) предварительно был прокален в муфельной печи при температуре 910 °С в течение 6 ч, а борный ангидрид (B_2O_3) при 170 °С в течение 2 ч. Последний дополнительно был проплавлен в печи угольного сопротивления при 900 °С в течение 4 ч.

Исходные образцы готовили нагревом и плавлением в графитовом тигле смеси оксидов (CaO - SiO₂ - MgO --Al₂O₃) при температуре 1500 - 1550 °C (выдержка 30 мин). Расплав выливали в изложницу и охлаждали. После охлаждения его измельчали, смешивали с борным ангидридом, взятым в количестве, необходимом для достижения в исследуемом расплаве 3, 6, 9 и 12 % В,О, затем помещали в молибденовый тигель, нагревали до 1550 °С и проводили измерения вязкости. Для этого использовали вибрационный вискозиметр, работающий в режиме вынужденных колебаний [26, 27] с фиксацией температуры расплава вольфрам-рениевой термопарой. Измерительный щуп был изготовлен из молибдена для исключения его взаимодействия с расплавом. Процесс осуществляли в режиме охлаждения со скоростью $5 - 7 \, ^{\circ}\text{C/мин}$.

Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При обработке данных использовали стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [28], обеспечивающего определение температур с точностью ±3 °C. Опыты проводили с нагревом образцов до 1430 °С и охлаждением до 500 °С со скоростью 20 °С/мин в токе аргона особой чистоты (99.998 % Ar) в тиглях из сплава Pt-Rh с крышками и подложками из оксида алюминия. Для анализа использовали измельченные образцы массой 23 – 30 мг предварительно сплавленных шлаков. Исследуемые шлаки, кроме основных составляющих (SiO₂ - CaO - MgO - Al₂O₃), содержали 0, 6 и 12 % оксида бора.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре XRD-7000 Maxima (Shimadzu) в Си *К*α-излучении в диапазоне углов рассеяния 2θ, равном 15 – 65°. Анализ полученных данных (рис. 1) показал следующее. Зависимость вязкости исходного шлака от температуры близка к политерме аналогичного шлака, представленной в работе [15]. При температурах выше 1390 °С вязкость шлака менее 0,5 Па·с. При температуре около 1370 °С (T_{nn}) она увеличивается до 2,5 Па·с. Далее происходит интенсивное загустевание шлака. Добавки

борного ангидрида снижают температуру, при которой шлак сохраняет вязкость менее 0,5 Па·с, и увеличивают интервал температур, при котором происходит загустевание шлака до $T_{\rm пл}$. Чем больше оксида бора в шлаке, тем ниже температура его затвердевания.

Термический анализ показал результаты, несколько отличающиеся от полученных при определении вяз-



Рис. 2. ДСК линии, полученные при нагревании и охлаждении образцов шлака системы $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3(a)$ с добавлением 6 (δ) и 12 (ϵ) % B_2O_3

Fig. 2. DSC curves for heating and cooling of the $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$ slag samples (a) 6 % B₂O₃(δ) and 12 % B₂O₃(σ) кости (рис. 2). При нагреве образца № 1 (рис. 2, *a*), не содержащего В₂О₃, на линии ДСК зафиксирован эффект расстекловывания при 771 °С, экзотермический эффект «холодной» кристаллизации с началом при 910 °С и максимумом при 972 °С, а также три эндотермических эффекта с максимумом при 1213, 1232 и 1331 °С, по-видимому, обусловленными плавлением фазовых составляющих шлака. Температура ликвидуса составила 1340 °С. На кривой ДСК охлаждения наблюдается экзотермический эффект кристаллизации расплавленного шлака с началом/максимумом 1267/1246 °С.

Результаты термического анализа образца № 2 (рис. 2, б), содержащего 6 % В₂О₃, показали образование на ДСК кривой эффекта расстекловывания при 721 °С, а также эффектов «холодной» кристаллизации (952 °С) и плавления (1106/1171 °С). Температура ликвидуса шлака составила 1195 °С. При охлаждении

шлака на ДСК кривой эффектов не наблюдается, что указывает на сохранение его аморфного состояния.

Повышение содержания B_2O_3 до 12,0 % (рис. 2, *в*) существенно не меняет вид кривых ДСК, при этом выявлено небольшое снижение температуры расстекловывания ($t_g = 685$ °C) при нагреве и появление эффекта стеклования при охлаждении (604 °C). Эффекты «холодной» кристаллизации и плавления наблюдались при 936 °C и при 1103/1166 °C, что несколько ниже температур, характерных для образцов № 1 и 2.

В целом введение B_2O_3 в шлак системы $SiO_2-CaO--MgO-Al_2O_3$ приводит к снижению температур расстекловывания, «холодной» кристаллизации и плавления, способствует формированию и стабилизации аморфной составляющей шлаков.

Это подтвердил и рентгенофазовый анализ (рис. 3). В отсутствии борного ангидрида при охлаждении шлака происходит его кристаллизация. В результате



Рис. 3. Дифрактограммы образцов шлака системы $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$ (*a*) с добавлением 6 (*б*) и 12 (*b*) % B_2O_3 Fig. 3. Diffractograms of the of $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$ slag samples (*a*) with addition of 6 % B_2O_3 (*b*) and 12 % B_2O_3 (*b*)

образуются алюмосиликаты кальция и магния. При добавлении борного ангидрида в ходе охлаждения происходит стеклование шлака. В результате к алюмосиликатам добавляется боратная составляющая.

Выводы

В настоящее время в доменной плавке в качестве добавки используют материалы, изготовленные из сидеритовой руды по различным технологиям подготовки их к доменной плавке (сырая руда, обжиг-магнитное обогащение, агломерация). Их доля в исходной шихте подбирается таким образом, чтобы содержание оксида магния в образующемся шлаке не превышало 15 – 20 %. Такие шлаки жидкоподвижны при температуре выше 1400 °С. Дальнейшее увеличение содержания оксида магния в шлаках делает их короткими и тугоплавкими, поэтому плавка с использованием шихты, содержащей более 30 % сидеритов, в результате которой образуется высокомагнезиальный шлак (>25 % MgO), затруднительна. Добавление в исходную шихту материалов, содержащих борный ангидрид, позволяет снизить температуру плавления шлака. В расплаве с исходным содержанием оксида магния 23.6 % добавление борного ангидрида от 0 до 12 % позволяет снизить температуру, при которой вязкость шлака составляет 0,5 Па·с, с 1390 до 1260 °С, а 2,5 Па·с -с 1367 до 1100 °С. Это делает возможным значительное увеличение доли сидеритов в доменной шихте.

Список литературы / References

1. Волков Ю.В., Соколов И.В., Смирнов А.А. Стратегия освоения сырьевых ресурсов Урала. *Горная промышленность.* 2006; (4): 57–62.

Volkov Yu.V., Sokolov I.V., Smirnov A.A. Strategy for development of raw material resources in the Urals. *Gornaya promyshlennost*'. 2006: (4): 57–62. (In Russ.).

- Волков Ю.В., Славиковский О.В., Соколов И.В., Смирнов А.А. Перспективы развития сырьевой базы горнометаллургических предприятий Урала. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007; (5): 286–290.
 Volkov Yu.V., Slavikovskii O.V., Sokolov I.V., Smirnov A.A. Prospects for development of raw material base of mining and metallurgical enterprises in the Urals. Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'. 2007; (5): 286–290. (In Russ.).
- Пахомов В.П., Душин А.В. Оценка минерально-сырьевой безопасности УрФО. Экономика региона. 2008; (3): 129–143.

Pakhomov V.P., Dushin A.V. Analysis of the mineral-raw material safety in the Ural Federation District. *Ekonomika regiona*. 2008; (3): 129–143. (In Russ.).

 Валиев Н.Г., Славиковский О.В., Славиковская Ю.О. Особенности освоения минерально-сырьевой базы на урбанизированных территориях Урала. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012; (6): 344–347.

Valiev N.G., Slavikovskii O.V., Slavikovskaya Yu.O. Peculiarities of development of mineral resource base in the Urals urbanised territories. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*. 2012; (6): 344–347. (In Russ.).

 Корнилков С.В., Кантемиров В.Д. Железорудные месторождения Приполярного Урала как перспективная сырьевая база уральской металлургии. Известия вузов. Горный журнал. 2015; (8): 22–28.

Kornilkov S.V., Kantemirov V.D. Iron ore deposits of the Nether-Polar Urals as a prospective raw materials base of the Urals metallurgy. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal.* 2015; (8): 22–28. (In Russ.).

6. Красноборов В.Я., Ярошевский С.Л., Денисов А.А., Рудин В.С., Бирючев В.И., Полушкин М.Ф. Эффективность и перспективы применения сидеритовых руд в доменной плавке. Донецк; 1996: 88.

Krasnoborov V.A., Yaroshevskii S.L., Denisov A.A., Rudin V.S., Biryuchev V.I., Polushkin M.F. *Efficiency and Prospects of Using Siderite Ores in Blast Furnace Smelting*. Donetsk; 1996: 88. (In Russ.).

7. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спирин Н.А., Шацилло В.В. *Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам.* Екатеринбург: ООО АМК «День РА»; 2016: 428.

Yur'ev B.P., Melamud S.G., Spirin N.A., Shatsillo V.V. *Technological and Thermal Engineering Bases of Siderite Ore Preparation for Metallurgical Processing: Monograph.* Yekaterinburg: Den' RA; 2016: 428. (In Russ.).

8. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. *Применение сидеритовых руд при производстве чугуна и стали*. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия; 2022: 116.

Vusikhis A.S., Leont'ev L.I. *The Use of Siderite Ores in Production of Iron and Steel: Monograph*. Moscow, Vologda: Infra-Inzheneriya; 2022: 116. (In Russ.).

- 9. Slag Atlas. Düsseldorf, Verlag Stahlissen GmbH; 1995: 616.
- **10.** Готлиб А.Д. Доменный процесс. Москва: Металлургия; 1966: 503.

Gotlib A.D. *Blast Furnace Process*. Moscow: Metallurgiya; 1966: 503. (In Russ.).

 Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. Киев: Выща школа; 1988: 351.
 Ебиорко С.С., Сітрері'барь А.А., Lovabapko V.E., Iron.

Efimenko G.G., Gimmel'farb A.A., Levchenko V.E. *Iron-making*. Kiev: Vyshcha shkola; 1988: 351. (In Russ.).

- Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С., Курунов И.Ф., Пареньков А.Е., Черноусов П.И. Металлургия чугуна. Москва: ИКЦ «Академкнига»; 2004: 774. Vegman E.F., Zherebin B.N., Pokhvisnev A.N., etc. Ironmaking. Moscow: Akademkniga; 2004: 774. (In Russ.).
- 13. Badich A., Senk D., Gudenau H.W., Mavrommatis K.Th. *Ironmaking*. Aahen, RWTH Aahen University; 2008: 402.
- 14. Большакова Л.И., Жило Н.Л. Физические свойства высокомагнезиальных доменных шлаков при выплавке бакальских сидеритов. В кн.: Шлаковый режим доменных печей / Под ред. Н.Л. Жило, М.Я. Остроухова. Москва: Металлургия; 1967: 173–185. Bol'shakova L.I., Zhilo N.L. Physical properties of highmagnesia blast furnace slags during smelting of Bakal siderites. In: Slag Mode in Blast Furnaces. Moscow: Metallurgiya; 1967: 173–185. (In Russ.).
- **15.** Жило Н.Л. Формирование и свойства доменных шлаков. Москва: Металлургия; 1974: 120.

Zhilo N.L. Formation and Properties of Blast Furnace Slag. Moscow: Metallurgiya; 1974: 120. (In Russ.).

 Воскобойников В.Г., Дунаев Н.Е., Михалевич А.Г. и др. Свойства жидких доменных шлаков: Справочное пособие. Москва: Металлургия; 1975: 182.

Voskoboinikov V.G., Dunaev N.E., Mikhalevich A.G., etc. *Properties of Liquid Blast Furnace Slags: Manual.* Moscow: Metallurgiya; 1975: 182. (In Russ.).

- Saito N., Hori N., Nakashima K., Mori K. Viscosity of blast furnace type slags. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2003; 34(5): 509–516. https://doi.org/10.1007/s11663-003-0018-9
- Kou M., Wu S., Ma X., Wang L., Chen M., Cai Q., Zhao B. Phase equilibrium studies of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ system with binary basicity of 1.5 related to blast furnace slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016; 47(2): 1093–1102. https://doi.org/10.1007/s11663-016-0584-2
- 19. Liu Y., Lu X.W., Li B., Bai C.G. Relationship between structure and viscosity of CaO–SiO₂–MgO–30.00 wt.% Al₂O₃ slag by molecular dynamics simulation with FT-IR and Raman spectroscopy. *Ironmaking & Steelmaking*. 2018; 45(6): 492–501.

https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1288309

- Shen F., Hu X., Zheng H., Jiang X., Gao Q., Han H., Long F. Proper MgO/Al₂O₃ ratio in blast-furnace slag: Analysis of proper MgO/Al₂O₃ ratio based on observed data. *Metals*. 2020; 10(6): 784. https://doi.org/10.3390/met10060784
- Das K., Agrawal A., Reddy A.S., Ramna R.V. FactSage studies to identify the optimum slag regime for blast furnace operation. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2021; 74: 419–428.

https://doi.org/10.1007/s12666-020-02144-y

- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Агафонов С.Н. Оценка эффективности использования бакальских сидеритов в доменной плавке. Известия вузов. Черная металлургия. 2022; 65(7): 504–510. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-504-510
 Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Agafonov S.N. Assessment of the efficiency of the use of Bakal siderites in blast furnace smelting. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022; 65(7): 504–510. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-504-510
- Ren S., Zhang J., Wu L. Influence of B₂O₃ on viscosity of high Ti-bearing blast furnace slag. *ISIJ International*. 2012; 52(6): 984–991. https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.984
- 24. Kim G.H., Sohn I. Role of B₂O₃ on the viscosity and structure in the CaO–Al₂O₃–Na₂O-based system. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2014; 45(2): 86–95. https://doi.org/10.1007/s11663-013-9953-2
- 25. Wang G., Wang J.-S., Xue Q.-G. Properties of boron-rich slag separated from boron-bearing iron concentrate. *Journal of Central South University*. 2018; 25(4): 783–794. https://doi.org/10.1007/s11771-018-3783-y
- 26. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Istomin S.A., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper–zinc concentrates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2015; 124(2): 88–95.

https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000078

- 27. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure sensitive properties of system B₂O₃– CaO melts. *Defect and Diffusion Forum*. 2020; 400: 186–192. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186
- **28.** *NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis.* Version 4.8.3.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-6395-0834 *E-mail*: vas58@mail.ru

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик, советник, Президиум РАН, д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», главный научный сотрудник, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-4343-914X *E-mail:* leo@presidium.ras.ru

Роза Иосифовна Гуляева, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН *ORCID:* 0000-0003-2860-0377 *E-mail:* gulroza@mail.ru

Светлана Владимировна Сергеева, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-1310-7670 E-mail: lazarevasv@mail.ru

Станислав Николаевич Тюшняков, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-0864-0462 E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science ORCID: 0000-0002-6395-0834 E-mail: vas58@mail.ru

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser, Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS", Chief Researcher, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science ORCID: 0000-0002-4343-914X E-mail: leo@presidium.ras.ru

Roza I. Gulyaeva, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0003-2860-0377 *E-mail:* gulroza@mail.ru

Svetlana V. Sergeeva, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-1310-7670 *E-mail:* lazarevasv@mail.ru

Stanislav N. Tyushnyakov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-0864-0462 E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com

95

| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
|---|---|
| А. С. Вусихис – постановка задачи исследования, литературный обзор, подготовка текста, формирование выводов. Л. И. Леонтьев – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование статьи. Р. И. Гуляева – проведение экспериментов, обработка результатов. С. В. Сергеева – проведение экспериментов, обработка результатов. С. Н. Тюшняков – проведение расчетов, проведение экспериментов. | A. S. Vusikhis – setting the research goal, literary review, writing the text, forming the conclusions. L. I. Leont'ev – scientific guidance, analysis of the research results, editing the article. R. I. Gulyaeva – conducting experiments, processing results. S. V. Sergeeva – conducting experiments, processing results. S. N. Tyushnyakov – carrying out calculations, conducting experiments. |
| Поступила в редакцию 06.12.2022 После доработки 14.12.2022 Принята к публикации 30.12.2022 | Received 06.12.2022 Revised 14.12.2022 Accepted 30.12.2022 |

По материалам конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» им. академика А.М. Самарина – 2022 Materials of the Conference «PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF METALLURGICAL PROCESSES" named after Academician A.M. Samarin – 2022



удк 669.046.516.4 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-97-104



Оригинальная статья Original article

Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами

И. В. Бакин^{1, 2}, А. Н. Шаповалов³, А. В. Каляскин¹, М. С. Кузнецов⁴

¹ Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

² ООО НПП «Технология» (Россия, 454901, Челябинск, пос. Водрем-40, 25)

³ Новотроицкий филиал НИТУ «МИСИС» (Россия, 426359, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Фрунзе, 8)

⁴ АО «Уральская сталь» (Россия, 462356, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Заводская, 1)

💌 igor.npp.bakin@gmail.com

Аннотация. Ужесточающиеся требования к качеству металлопродукции вынуждают технологов металлургического производства искать новые решения, позволяющие стабилизировать качество металла. Большое внимание уделяется технологиям внепечной обработки расплава и подбору рационального состава модификаторов, позволяющих снизить загрязненность металла по неметаллическим включениям. Для решения поставленной задачи применяются комплексные модификаторы, содержащие как кальций, так и другие щелочноземельные металлы (барий и стронций). Представлены результаты опытно-промышленной компании по внепечной обработке металла комплексными модификаторами с щелочноземельные вультаты опытно-промышленной компании по внепечной обработке металла комплексными модификаторами с целочноземельными металлами (кальций, барий, стронций) при производстве стали с повышенными требованиями к неметаллическим включениям в условиях электросталеплавильного цеха АО «Уральская Сталь». В ходе экспериментальных работ удалось снизить максимальный балл загрязненности листового проката из трубных марок стали по силикатам хрупким (по ГОСТ 1778) с 4,0 до 1,5 – 2,5, по силикатам недеформирующимся с 4,0 до 3,0 – 3,5. Замена силикокальция марки СК40 на опытные модификаторы привела к улучшению прочностных свойств проката как при испытаниях на растяжение, так и при испытаниях на ударный изгиб при пониженных температурах. Указанное влияние наблюдалось при всех вариантах расходов опытных модификаторов. Отмечено, что с увеличением расхода модификаторов положительное влияние на механические свойства стали усиливалось. В результате замены силикокальция на опытные варианты модификаторов усвоение кальция при использовании Si – Ca – Ba – Sr – в среднем в 2,4 раза. Применение комплексных модификаторов позволило при существенно меньшем расходе кальция получить целевое значение остаточного кальция в маркировочной пробе.

Ключевые слова: трубная сталь, ковшевая обработка, неметаллические включения, силикаты недеформирующиеся, модифицирование стали, силикокальций, микрокристаллические комплексные модификаторы, усвоение кальция

Для цитирования: Бакин И.В., Шаповалов А.Н., Каляскин А.В., Кузнецов М.С. Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 97–104. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-97-104

INFLUENCE OF BARIUM AND STRONTIUM ON CALCIUM RECOVERY DEGREE UPON LADLE TREATMENT OF STEEL BY COMPLEX MODIFIERS WITH ALKALINE EARTH METALS

I. V. Bakin^{1, 2}, A. N. Shapovalov³, A. V. Kalyaskin¹, M. S. Kuznetsov⁴

¹South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

² LLC RPE "Technology" (25 Vodrem Vil. - 40, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

³Novotroitsk Branch of the National University of Science and Technology "MISIS" (8 Frunze Str., Novotroitsk, Orenburg Region 426359, Russian Federation)

⁴ JSC "Ural Steel" (1 Zavodskaya Str., Novotroitsk, Orenburg Region 462356, Russian Federation)

🖂 igor.npp.bakin@gmail.com

Abstract. Increasingly rigid requirements in terms of the steel products quality are forcing the metallurgy technologists to search for innovative solutions to stabilize the steel quality. Much attention is paid to ladle treatment of melt and selection of rational composition of modifiers, which enables the content of non-metallic inclusions to be reduced. In order to solve the formulated problem, complex modifiers are used containing both calcium and other alkaline earth metals (barium and strontium). This article presents the results of a pilot campaign on metal ladle treatment by complex modifiers with alkaline earth metals (calcium, barium, strontium) upon production of steel with higher requirements for non-metallic inclusions under conditions of electric-furnace melting at JSC "Ural Steel". In the course of experimental activities, the maximum level of inclusions content of sheet rolled products from pipe steel grades was decreased in terms of brittle silicates (according to State Standard GOST 1778) from 4.0 to 1.5 - 2.5, and in terms of non-deforming silicates from 4.0 to 3.0 - 3.5. Substitution of silicocalcium, grade SK40, with experimental modifiers resulted in improvement of strength properties of rolled products both during tension tests and during impact bending tests at lower temperatures. This influence was observed in all variants of consumption of the experimental modifiers. With increase in the consumption of modifiers positive influence on steel mechanical properties also increased. As a consequence of substitution of silicocalcium with experimental modifiers, the calcium recovery with the use of Si-Ca-Ba increased in average by 1.6 times, and with the use of Si-Ca-Ba-Sr in average by 2.4 times. The use of the complex modifiers enabled the targeted value of residual calcium in steel sample from tundish to be obtained at significantly lower calcium consumption.

Keywords: pipe steel, ladle treatment, non-metallic inclusions, non-deformed silicates, steel modification, silicocalcium, microcrystalline complex modifiers, calcium assimilation

For citation: Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kalyaskin A.V., Kuznetsov M.S. Influence of barium and strontium on calcium recovery degree upon ladle treatment of steel by complex modifiers with alkaline earth metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 97–104. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-97-104

Введение

Постоянно ужесточающиеся требования к качеству металлопродукции заставляют металлургов искать новые технологические решения, позволяющие получать стабильно высокое качество металла. В частности, большое внимание уделяется методам внепечной обработки расплава и подбору состава рафинирующих и модифицирующих сплавов, позволяющим снизить количество неметаллических включений (HB). Общие принципы снижения загрязненности НВ стали, раскисленной алюминием, известны [1-4]. Обработка стали кальцийсодержащими материалами является общепринятым приемом, позволяющим рафинировать металл от продуктов его раскисления алюминием [5-8]. При этом хорошие результаты стабильно достигаются и при использовании комплексных модификаторов с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) как в России [9-12], так и за рубежом [13 – 14]. В последнее время большое внимание уделяется использованию, наряду с кальцием и барием, стронция в качестве компонента комплексного сплава с ЩЗМ. Перспективность применения этого элемента подтверждается как теоретическими исследованиями [15], так и результатами опытных и опытно-промышленных работ [16, 17].

Выполнение отдельных заказов трубных марок стали на АО «Уральская Сталь» предполагает соблюдение повышенных требований (ГОСТ 1778-70) по бальности НВ:

 по оксидам, сульфидам и силикатам хрупким (CX) – не более 2,5 балла по среднему баллу и не более 3,0 балла по максимальному;

 по силикатам недеформирующимся (CH) – не более 3,0 по среднему баллу и 3,5 по максимальному.

Однако при обработке стали штатно применяемым силикокальцием СК40 достигаемые показатели качества стали по загрязненности различными видами НВ не всегда удовлетворяют целевым показателям. Так, по силикатам недеформирующимся загрязненность металла составляет в среднем 2,5 балла, достигая по максимальным значениям 4,5 баллов. Эти НВ представляют собой алюминаты кальция сложного состава. Для уменьшения их размеров и количества были проведены промышленные испытания комплексных модификаторов (табл. 1), в ходе которых отработаны технологические параметры, обеспечивающие максимальную эффективность их применения.

Указанные модификаторы хорошо зарекомендовали себя при производстве коррозионностойких, высокоуглеродистых (колесная сталь) и конструкционных сталей в условиях Таганрогского металлургического завода [18], завода «ОМЗ-Спецсталь», а также при проведении научно-исследовательской работы по разработке эффективной технологии производства листового проката с регламентированным уровнем коррозионноактивных НВ в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) АО «Уральская Сталь» [19, 20].

Целью настоящей работы является разработка комплекса рекомендаций по технологии ковшевой обра-

Таблица 1

Характеристика опытных модификаторов

Table 1. Properties of experimental modifiers

| Наименование | Описание | Влияние |
|--------------|--|--|
| INSTEEL®1.5 | Са – Ва моди- фикатор на же- лезокремниевой основе | Снижение загрязнен- ности металла НВ, по- вышение механических свойств |
| INSTEEL®9.4 | Ca – Ba – Sr модификатор на железокремние- вой основе | Снижение загрязненнос- ти металла НВ, предот- вращение зарастания разливочных стаканов алюмосиликатами |

ботки расплава, обеспечивающих снижение загрязненности силикатами недеформирующимися (по максимальному баллу) ниже 3,5 балла, получение целевых значений по содержанию остаточного кальция при сокращении суммарных издержек производства.

Методика исследования

Для решения поставленных задач проведена серия опытно-промышленных экспериментов по производству стали класса прочности К52 – К60 с применением комплексных модификаторов с ЩЗМ в сравнении со штатно применяемым силикокальцием марки СК40. Химический состав модификаторов с ЩЗМ представлен в табл. 2. Состав опытных сплавов с ЩЗМ подбирался по результатам положительного опыта их применения для модифицирования стали в различных производственных условиях, в том числе, и в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» [20]. Расход модификаторов определяли на

Таблица 2

Химический состав модификаторов (наполнителей порошковой проволоки), %

Table 2. Actual chemical composition of modifiers (cored wire fillers), %

| Drawar | Вид модификатора | | | | |
|---------|------------------|-------------|-------------|--|--|
| Элемент | СК40 | INSTEEL®1.5 | INSTEEL®9.4 | | |
| Mg | _ | 0,1 | 0,1 | | |
| Al | 1,0 | 1,0 | 1,1 | | |
| Si | 42,2 | 36,5 | 46,8 | | |
| Ca | 39,9 | 31,2 | 18,4 | | |
| Ba | _ | 22,8 | 10,4 | | |
| Sr | _ | _ | 11,2 | | |

основе анализа результатов крупно-лабораторных и промышленных испытаний сплавов с ЩЗМ.

В соответствии с планом опытно-промышленного эксперимента каждым видом модификатора обработано более 20 плавок стали класса прочности K52 – K60. Выплавку и внепечную обработку сравнительных и опытных плавок проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями. Модифицирование стали осуществляли на установке вакуумирования стали (VBC) после финишного раскисления алюминием. Расход модификаторов на опытных плавках изменяли в диапазоне 80 – 100 % (от сравнительного варианта с СК40) по сумме ЩЗМ [20].

Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778-70 (метод Шб). Микроспектральный анализ и оценку НВ в образцах листового проката из стали опытных и сравнительных плавок осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV в комплекте с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 при увеличении 200.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные по основным параметрам модифицирования и маркировочному составу стали на сравнительных и опытных плавках по различным вариантам представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что расход модификатора INSTEEL®1.5 по различным вариантам обеспечил введение ЩЗМ от 82 % (вариант *1*) до 103 % (вариант *3*) от базовой технологии с использованием СК40, а при использовании модификатора INSTEEL®9.4 количество поступающих с проволокой ЩЗМ изменялось по вариантам от 79 до 90 %. Таким образом, расход модификатора обеспечил введение кальция:

– для INSTEEL[®]1.5 от 47,7 % (вариант *1*) до 59,6 % (вариант *3*) от базовой технологии;

Таблица З

Усредненные параметры модифицирования стали

| Вид | Вариант | Число | Значение параметров модифицирования (на плавку)* | | | |
|----------------------|---------------------------|--------|--|------------------------|--------------------|---------------------|
| модификатора | | плавок | расход, м | расход наполнителя, кг | поступление Са, кг | поступление ЩЗМ, кг |
| СК40 | Действующая технология | 24 | 147,0 | 37,8 | 15,1 | 15,1 |
| | 1 | 6 | 104,0 | 23,1 | 7,2 | 12,5 |
| INSTEEL®1.5 | 2 | 15 | 113,0 | 25,1 | 7,8 | 13,5 |
| | 3 | 4 | 130,0 | 28,9 | 9,0 | 15,6 |
| INSTEEL®9.4 | 1 | 7 | 123,0 | 30,0 | 5,5 | 12,0 |
| | 2 | 9 | 131,0 | 32,0 | 5,9 | 12,8 |
| | 3 | 6 | 140,0 | 34,2 | 6,3 | 13,7 |
| * Масса плавки 120 т | | | | | | |

Table 3. Average parameters of steel modifying treatment

Таблица 4

Результаты оценки загрязненности листового проката НВ по ГОСТ 1778 (метод Ш6)

| Dur | | Толицио лиото | Загрязненность HB, балл, (min – max)/среднее | | | |
|---|---------------------------|----------------------|--|--------------------------|--------------------------------------|--|
| ынд модификатора | Вариант | толщина листа, ММ | оксиды точечные | силикаты хрупкие (CX) | силикаты недефор- мирующиеся (СН) | |
| СК40 | Действующая технология | 10 – 11 / 10,8 | 0,5-0,5/0,5 | 0-4,0/0,5 | 1,0-4,0/1,5 | |
| | 1 | 10-12/11,0 | 0,5 – 0,5 / 0,5 | 0-2,5 / 0,5 | 1,0-4,0/1,5 | |
| INSTEEL®1.5 | 2 | 11 – 12 / 11,1 | 0,5 – 0,5 / 0,5 | 0-2,5 / 0,5 | 1,0-3,0/1,5 | |
| | 3 | 11 – 13,4 / 12,1 | 0,5 – 0,5 / 0,5 | 0-2,0/0,5 | 1,0-3,0/1,5 | |
| INSTEEL®9.4 | 1 | 11 – 11 / 11,0 | 0,5 – 0,5 / 0,5 | 0-2,0/0,5 | 1,0-3,5/1,5 | |
| | 2 | 11 – 16 / 12,1 | 0,5 – 0,5 / 0,5 | 0-2,0/0,5 | 1,0-3,5/1,5 | |
| | 3 | 11 – 20 / 12,5 | 0,5 - 0,5 / 0,5 | 0-1,5 / 0,5 | 1,0-3,0/1,5 | |
| Примечание: другие виды НВ не обнаружены. | | | | | | |

Table 4. Assessment of contamination with nonmetallic inclusions of sheet metal according to State Standard GOST 1778 (method Sh6)

– для INSTEEL[®]9.4 от 36,4 % (вариант *I*) до 41,7 % (вариант *3*) от базовой технологии.

Результаты загрязненности НВ листового проката, полученного из слябовых заготовок от сравнительных и опытных плавок, проведенных по различным вариантам, представлены в табл. 4.

Анализ загрязненности металла по НВ (см. табл. 4) показал:

 – замена силикокальция на опытные варианты модификаторов обеспечила снижение максимального балла по СХ с 4,0 до 1,5 – 2,5;

– максимальная загрязненность по CH снизилась с 4,0 балов по стандартной технологии до 3,5 баллов при использовании модификаторов INSTEEL[®]9.4 по вариантам 1 и 2, и до 3,0 баллов при применении модификатора INSTEEL[®]1.5 по вариантам 2 и 3, а также при максимальном расходе модификатора INSTEEL[®]9.4 (вариант 3). Таким образом, результаты опытных плавок и комплексные исследования металлопроката показали, что металл, полученный с использованием модификаторов серии INSTEEL[®], имеет меньшую загрязненность HB по сравнению с прокатом, полученным по стандартной технологии с применением силикокальция СК40.

Итогом снижения загрязненности стали HB при применении опытных модификаторов стало улучшение основных физических свойств металлопроката. Результаты механических испытаний образцов от сравнительных и опытных плавок представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что замена силикокальция на опытные модификаторы привела к улучшению прочностных свойств проката как при статических испытаниях на растяжение, так и при динамических испытаниях на ударный изгиб при пониженных температурах. Указанное влияние наблюдалось при всех вариантах расходов опытных модификаторов. При этом

Таблица 5

Механические свойства (по ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9454-78) листового проката

Table 5. Mechanical properties (State Standards GOST 149784 and GOST 945478) of sheet metal

| Вид модификатора | Вариант | Предел текучести ($\sigma_{_{\rm T}}$), Н/мм ² | Временное сопротивление $(\sigma_{_B}), H/мм^2$ | Ударная вязкость (КСU ⁻⁶⁰), МДж/м ² |
|---------------------|---------------------------|--|---|--|
| CK40 | Действующая технология | 435 - 510/479,5 | 520 - 584/553,6 | 110 - 335/227,3 |
| | 1 | 455 - 510/483,3 | 550 - 630/589,2 | 133 – 270/217,4 |
| INSTEEL®1.5 | 2 | 450 - 580/505,4 | 550 - 650/596,3 | 200-348/259,3 |
| | 3 | 464 - 530/507,0 | 555 - 630/586,1 | 195 - 498/300,6 |
| | 1 | 450 - 525/478,8 | 530-600/560,0 | 165 - 353/288,8 |
| INSTEEL®9.4 | 2 | 450 - 540/505,0 | 530-610/573,6 | 193 - 353/274,5 |
| | 3 | 455 - 550/523,3 | 540-630/590,6 | 240 - 358/289,5 |

с увеличением расхода модификаторов положительное влияние на механические свойства стали, как правило, усиливалось. Однако отмеченное улучшение свойств может быть связано не только с применением опытных материалов, но и с другими, одновременно действующими факторами, поэтому требует проверки на большем массиве плавок.

Кроме снижения загрязненности стали по HB, важным параметром является содержание остаточного кальция после обработки модификатором. Именно это значение является критическим при экспресс-оценке эффективности того или иного состава модификатора в производственных условиях. Содержание остаточного кальция – важный фактор, обеспечивающий стабильные условия разливки (с минимальным зарастанием сталеразливочных стаканов), а также благоприятную форму и расположение HB в структуре заготовки, особенно с учетом возможного протекания процессов вторичного окисления и снижения растворимости кислорода.

В связи с этим важной задачей является выбор расхода комплексного модификатора, который позволяет качественно рафинировать металл от НВ, получить требуемое содержание остаточного кальция и при этом не повысить себестоимость обработки стали. Кроме того, дискуссионным остается вопрос о том, является ли механизм воздействия кальция и других ЩЗМ в большей степени модифицирующим или раскисляющим.

В ходе опытно-промышленного эксперимента для оценки раскисляющего воздействия кальция в процессе модифицирующей обработки проводились замеры содержания активного кислорода до и после обработки металла силикокальцием с использованием оборудования Heraeus Electro-Nite. Результаты замеров показали, что при качественном раскислении расплава алюминием обработка силикокальцием незначительно снижает содержание активного кислорода (на 1 – 2 ррт). Это является косвенным подтверждением того, что кальций работает в большей степени как модификатор, чем как раскислитель.

В табл. 6 приведены усредненные значения по содержанию основных элементов в опытном и сравнительном металле.

Из табл. 6 видно, что химический состав стали сравнительных и опытных плавок по основным элементам сопоставим. Содержание кальция в маркировочной пробе соответствовало целевым значениям, принятым при производстве стали данного сортамента. При этом количество задаваемого кальция при использовании сравнительного и опытных модификаторов отличалось в разы (см. табл. 3). Разливка стали проводилась по стандартной технологии при регламентируемых температурно-скоростных параметрах. Нарушений при проведении разливки и прокатки стали сравнительных и опытных плавок выявлено не было. Случаев зарастания сталеразливочных стаканов не зафиксировано. Известно, что на усвоение кальция существенное влияние оказывает состав шлака перед модифицированием. Средние величины основности и содержания FeO в шлаке перед вводом порошковой проволоки на сравнительных и опытных плавках были сопоставимы. При этом указанные параметры шлака изменялись в широком диапазоне, что позволило проанализировать их влияние на усвоение кальция (см. рисунок).

На сравнительных и опытных плавках с ростом основности шлака наблюдается устойчивая тенденция к повышению степени усвоения кальция (см. рисунок, а). Что касается влияния окисленности шлака (см. рисунок, б), традиционно характеризуемой содержанием в шлаке FeO, то в области нормальной окисленности шлака в пределах 0,5-0,6 % FeO влияние этого параметра на усвоение кальция статистически не заметно, что можно наблюдать на сравнительных плавках. На опытных плавках отмечались случаи с повышенным содержанием FeO сверх 0,6 %, что повлияло на снижение усвоения кальция (см. рисунок, б). Однако даже в таких неблагоприятных условиях усвоение кальция на опытных плавках превышало результаты сравнительных плавок. Таким образом, содержание FeO в шлаковом расплаве перед модифицированием не должно превышать 0,6 %. Достоверность полученных зависимостей, характеризуемая коэффициентами детерминации (R^2) , находится на достаточно низком уровне, что связано с небольшим объемом выборки и одновременным влиянием большого количества факторов. При этом в качественном отношении полученные зависимости подтверждают известные теоретические закономерности.

Следует отметить, что как средняя, так и максимальная температура в начале обработки на УВС при использовании комплексных сплавов была выше, чем при обработке силикокальцием СК40:СК40 – 1569 – 1633 °С (средняя – 1606,4 °С); INSTEEL®1,5 – 1599 – 1648 °С

Таблица б

Содержание основных элементов в маркировочных пробах металла, %

Table 6. Content of the main chemical elements in the steel samples from tundish, %

| Duran comm | Вид модификатора | | | | | | |
|------------|------------------|-------------|-------------|--|--|--|--|
| Элемент | СК40 | INSTEEL®1.5 | INSTEEL®9.4 | | | | |
| С | 0,0900 | 0,0900 | 0,0800 | | | | |
| Si | 0,3600 | 0,3600 | 0,3800 | | | | |
| Mn | 1,5600 | 1,5700 | 1,5300 | | | | |
| Р | 0,0100 | 0,0110 | 0,0100 | | | | |
| S | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | | | | |
| Ti | 0,0150 | 0,0140 | 0,0150 | | | | |
| Al | 0,0400 | 0,0360 | 0,0390 | | | | |
| Са | 0,0011 | 0,0010 | 0,0011 | | | | |



Влияние основности (a) и содержания FeO (б) в шлаке на степень усвоения кальция на сравнительных () и опытных () плавках

Ca recovery degree as a function of slag basicity (a) and FeO (δ) content in slag in comparative (\bullet) and test (\bullet) melts

(средняя – 1619 °С); INSTEEL®9.4 – 1593 – 1650 °С (средняя – 1617,6 °С). Сравнительный анализ данных по плавкам с повышенной температурой показал, что на них наблюдается более высокий удельный расход аргона, что объясняется необходимостью корректировки температуры металла перед отдачей ковша на МНЛЗ. В итоге на плавках с повышенным перегревом необходимо проводить продувку металла после окончания модифицирования с повышенной интенсивностью и неизбежным оголением металла, что сопровождается дополнительным угаром кальция. В результате анализа данных по опытно-промышленной компании отмечена тенденция к снижению степени усвоения кальция при повышении расхода аргона на УВС с 0,08 до 0,1 м³/т и более. При этом продувка аргоном с нормальным расходом (до $0,08 \text{ м}^3/\text{т}$) и интенсивностью, не приводящая к избыточному оголению металла и вторичному окислению, способствует выведению из металла HB, что отражается, в частности, на снижении загрязненности проката силикатами недеформирующимися.

Таким образом, несмотря на существенно меньшее количество задаваемого в металл с опытными модификаторами кальция и неоптимальные параметры обработки на УВС, содержание остаточного кальция в металле удалось получить на уровне сравнительных плавок, повысить механические свойства проката, а загрязненность по НВ – снизить.

Выводы

Использование комплексных модификаторов с ЩЗМ позволяет решать задачи модифицирования при расходе, обеспечивающем введение в расплав суммы ЩЗМ 80 – 90 % от количества кальция, задаваемого по штатной технологии.

В ходе опытно-промышленных работ получено усвоение кальция из модификатора Si – Ca – Ba в 1,6, а модификатора Si – Ca – Ba – Sr – в 2,4 раза выше, чем при использовании традиционного силикокальция СК40.

Применение комплексных модификаторов позво-

лило снизить загрязненность стали силикатами недеформирующимися (по максимальному баллу) ниже 3,5 балла в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь».

В результате применения комплексных сплавов с ЩЗМ отмечена тенденция к повышению механических свойств листового проката как при испытаниях на растяжение, так и при испытаниях на ударный изгиб при низких температурах.

Список литературы / References

- 1. Emi T. Improving steelmaking and steel properties. In: *Fun-damentals of Metallurgy. Seetharaman S. ed. Woodhead Publishing*, Cambridge UK Inst. of Materials, Minerals & Mining; 2005: 503–554.
- 2. Turkdogan E.T. *Fundamentals of Steelmaking*. London: The institute of materials; 1996: 331.
- 3. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Современная технология производства стали. Москва: Теплотехник; 2007: 529. Dyudkin D.A. Kisilanko V.V. Modarn Technology of Steel

Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Modern Technology of Steelmaking*. Moscow: Teplotekhnik; 2007: 529. (In Russ.).

- Гуляев А.П. *Чистая сталь*. Москва: Металлургия; 1975: 184. Gulyaev A.P. *Clean Steel*. Moscow: Metallurgiya; 1975: 184. (In Russ.).
- Ren Y., Zhang L., Li S. Transient evolution of inclusions during calcium modification in linepipe steels. *ISIJ International*. 2014; 54(12): 2772–2779. https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2772
- Zhao D., Li H., Cui Y., Yang J. Control of inclusion composition in calcium treated aluminum killed steels. *ISIJ International*. 2016; 56(7): 1181–1187. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-123

 Veerababu Gollapalli, Venkata Rao M.S., Phani S. Karamched, Chenna Rao Borra, Gour G. Roy, Prakash Srirangam. Modification of oxide inclusions in calcium-treated al-killed high sulphur steels. *Ironmaking and Steelmaking*. 2019; 46(7): 663–670. https://doi.org/10.1080/03019233.2018.1443382

- Liu C., Kumar D., Webler B.A., Pistorius P.C. Calcium modification of inclusions via slag/metal reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020; 51: 529–542. https://doi.org/10.1007/s11663-020-01774-3
- 9. Рябчиков И.В., Голубцов В.А., Усманов Р.Г., Лунев В.В. Влияние комплексных сплавов с ЩЗМ на характерис-

тики стальных железнодорожных отливок. *Литейное* производство. 2016; (5): 4–7.

Ryabchikov I.V., Golubtsov V.A., Usmanov R.G., Lunev V.V. Effect of complex alloys with alkaline-earth metals on characteristics of steel castings for transport applications. *Liteinoe proizvodstvo*. 2016; (5): 4–7. (In Russ.).

 Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Дмитриенко В.И., Платонов М.А. Модифицирование стали барием и стронцием. Известия вузов. Черная металлургия. 2015; 58(12): 871–876. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876

Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I., Platonov M.A. Modification of steel by barium and strontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015; 58(12): 871–876. (In Russ.) https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876

 Морозов С.С., Кузнецов А.А., Болдырев Д.А. Повышение эксплуатационной стойкости оснастки из жаропрочной аустенитной стали обработкой барий-стронциевыми карбонатитами. Сталь. 2020; (4): 41–43.

Morozov S.S., Kuznetsov A.A., Boldyrev D.A. Improving service durability for tooling made of heat resistant austenitic steel by barium-strontium carbonatite treatment. *Steel in Translation*. 2020; 50(4): 266–269.

https://doi.org/10.3103/S0967091220040051

12. Григорович К.В., Демин К.Ю., Арсенкин А.М., Гарбер А.К. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла. *Металлы*. 2011; (5): 146–156.

Grigorovich K.V., Demin K.Yu., Arsenkin A.M., Garber A.K. Prospects for application of barium-bearing alloys for deoxidation and modification of transport metal. *Metally*. 2011; (5): 146–156. (In Russ.).

- Irons G.A., Tong X.-P. Treatment of steel with alkaline-earth elements. *ISIJ International*. 1995; 35(7): 838–844. https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.838
- 14. Mukai K., Han Q. Application of barium-bearing alloys in steelmaking. *ISIJ International*. 1999; 39(7): 625–636. https://doi.org/10.2355/isijinternational.39.625
- 15. Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Фазовые равновесия, реализующиеся при раскислении силикостронцием низкоуглеродистого расплава на основе железа. Известия вузов. Черная металлургия. 2021; 64(6): 413–419.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419

Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Phase equilibrium occurring during low-carbon iron-based melt deoxidation with silicostrontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021; 64(6): 413–419. (In Russ.) https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419

- 16. Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Белов Б.Ф., Михайлов Г.Г., Сенин А.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba. Сталь. 2019; (8): 14–18. Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Belov B.F., Mikhailov G.G., Senin A.V. Experimental study of refining and modification of steel with Si–Ca, Si–Sr and Si–Ba alloys. Steel in Translation. 2019; 49(8): 543–547.
- https://doi.org/10.3103/S0967091219080023
 17. Рябчиков И.В., Бакин И.В., Мизин В.Г., Новокрещенов В.В., Голубцов В.А. Внепечная обработка комплексными сплавами с ЩЗМ экономичный способ улучшения качества стали. Сталь. 2021; (5): 11–15.

Ryabchikov I.V., Bakin I.V., Mizin V.G., Novokreshchenov V.V., Golubtsov V.A. Secondary steelmaking with compound alloys with AEMs – an economically feasible approach to improve steel quality. *Steel in Translation*. 2021; 51(5): 324–329. https://doi.org/10.3103/S0967091221050107

18. Голубцов В.А., Милюц В.Г., Цуканов В.В. Влияние комплексного модифицирования на загрязненность неметаллическими включениями судостроительной стали. *Тяжелое машиностроение*. 2013; (1): 2–5.

Golubtsov V.A., Milyuts V.G., Tsukanov V.V. Impact of complex modifying treatment for non-metallic inclusions contamination of shipbuilding steel. *Tyazheloe mashinostroenie*. 2013; (1): 2–5. (In Russ.).

19. Бакин И.В., Шаповалов А.Н., Кузнецов М.С., Шабурова Н.А., Усманов Р.Г., Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Панов В.Н. Промышленные испытания микрокристаллических комплексных сплавов с ЩЗМ при выплавке трубной стали. Сталь. 2020; (11): 21–25.

Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kuznetsov M.S., Shaburova N.A., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Panov V.N. Industrial tests of microcrystalline complex alkaline earth metal alloys when casting pipe steel. *Steel in Translation*. 2020; 50(11): 795–800. https://doi.org/10.3103/S0967091220110030

20. Куницын Г.А., Кузнецов М.С., Шаповалов А.Н., Бакин И.В. Применение комплексных модификаторов при производстве стали с повышенными требованиями по неметаллическим включениям. Черные металлы. 2022; (5): 9–16. https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.02

Kunitsyn G.A., Kuznetsov M.S., Shapovalov A.N., Bakin I.V. Application of complex modifiers in the production of steel with increased requirements for non-ferrous metallic inclusions. *Chernye Metally*. 2022; (5): 9–16. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.02

Сведения об авторах / Information about the Authors

Игорь Валерьевич Бакин, к.т.н., преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет; начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП «Технология» ОRCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Алексей Николаевич Шаповалов, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий и оборудования, Новотроицкий филиал НИТУ «МИСИС»

E-mail: alshapo@yandex.ru

Igor' V. Bakin, Cand. Sci. (Eng.), Lecturer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University; Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC RPE "Technology" ORCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Aleksei N. Shapovalov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment", Novotroitsk Branch of the National University of Science and Technology "MISIS" *E-mail*: alshapo@yandex.ru Артем Владимирович Каляскин, аспирант кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет *E-mail:* 155@nppgroup.ru

Максим Сергеевич Кузнецов, к.т.н., заместитель начальника электросталеплавильного цеха по совершенствованию технологии, АО «Уральская Сталь»

E-mail: m.kuznetsov@uralsteel.com

Artem V. Kalyaskin, *Postgraduate of the Chair of Pyrometallurgical and Foundry Technologies*, South Ural State University *E-mail:* 155@nppgroup.ru

Maksim S. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Workshop, JSC "Ural Steel" E-mail: m.kuznetsov@uralsteel.com

Вклад авторов / Contribution of the Authors

И. В. Бакин – формирование основной концепции опытно-промышленной работы, постановка цели и задачи исследования, проведение расчетов и обоснование необходимого количества модификаторов для получения требуемого результата, руководство проведением промышленного эксперимента, сбор и анализ данных.

А. Н. Шаповалов – постановка задач, формирование концепции опытно-промышленной работы, обработка и анализ полученных в ходе проведения опытной работы данных.

А. В. Каляскин – участие в опытно-промышленном эксперименте, подготовка текста, формирование выводов и оформление результатов исследования, структурирование и оформление статьи.

М. С. Кузнецов – постановка задач, организация процесса промышленного эксперимента в производственных условиях, сбор данных, организация работ по отбору проб, проведению химического анализа и металлографических исследований образцов металла.

> Поступила в редакцию 01.11.2022 После доработки 09.11.2022 Принята к публикации 10.01.2023

I. V. Bakin – formation of the concept of pilot work; setting the goal and objectives of the study; performing calculations and substantiating the required number of modifiers to obtain the required result; conducting the industrial experiment; collecting and analyzing data.

A. N. Shapovalov – setting the goals of the study; formation of the concept of pilot work; processing and analyzing the data obtained during the pilot work.

A. V. Kalyaskin – participation in a pilot experiment, writing the text, formation of conclusions, presentation of the results, structuring and design of the article.

M. S. Kuznetsov – setting the goals of the study, organization of the industrial experiment process, collecting data, organization of sampling, chemical analysis and metallographic studies of the metal samples.

Received 01.11.2022 Revised 09.11.2022 Accepted 10.01.2023 По материалам конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» им. академика А.М. Самарина – 2022 Materials of the Conference «PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF METALLURGICAL PROCESSES" named after Academician A.M. Samarin – 2022



удк 669.1: 620.186.8:620.192.43 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-105-111



Оригинальная статья Original article

Металлографическое исследование особенностей строения тонкого сляба и произведенного из него проката

Е. Л. Ворожева¹[©], К. С. Сметанин¹, В. В. Кислица¹, Д. В. Кудашов^{1, 2}

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

💌 vorozheva_el@vsw.ru

Аннотация. Определен уровень зональных и дендритных сегрегаций в слябах, разлитых по тонкослябовой технологии. Рассчитанные коэффициенты вариации содержания основных и примесных химических элементов по сечению слябов не превышают 10 %, зональные сегрегации невысокие. Содержание марганца, измеренное по площади, занимаемой дендритными осями и междендритными промежутками, показало уровень дендритной сегрегации. Концентрация марганца изменяется от 0,6 до 1,1 % соответственно. Установлено, что использование динамического мягкого обжатия в процессе затвердевания позволяет измельчить первичную дендритную структуру для образования дополнительных центров при фазовом превращении δ-феррита в аустенит. Размеры исходных аустенитных зерен, сформированных с учетом первичной дендритной структуры, в тонком слябе в 3 раза меньше, чем в слябе толщиной более 200 мм. Преобразования дендритных зерен в подкате перед чистовой прокаткой. Исследованием не подтверждена гипотеза о том, что бейнит грубой морфологии в микроструктуре горячекатаного проката образуется в сегрегационных участках. Выявлено наследственное влияние первичной дендритной структурообразование в ходе прокатки. Концентрация марганца изменяется между бейнитом и «соседней» структуры на структурообразование в ходе прокатки. Концентрация марганца изменяется между бейнитом и «соседней» структурой от 0,68 до 1,01 % подобно уровню исходной дендритной сегрегации. Различие в содержании химических элементов влияет на процессы рекристаллизации аустенитных зерен в ходе высокотемпературной черновой прокатки. Бейнит сформировался в рамках химически «обедненных» крупных аустенитных зерен в ходе высокотемпературной черновой прокатки. Бейнит сформировался в рамках химически «обедненных» крупных аустенитных зерен, устойчивых при фазовом превращении.

Ключевые слова: сляб, сегрегация, дендритная структура, прокат, микроструктура, бейнит

Для цитирования: Ворожева Е.Л., Сметанин К.С., Кислица В.В., Кудашов Д.В. Металлографическое исследование особенностей строения тонкого сляба и произведенного из него проката. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 105–111. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-105-111

METALLOGRAPHIC ANALYSIS OF STRUCTURAL PECULIARITIES OF THIN SLAB AND ROLLED PRODUCTS MANUFACTURED THEREOF

E. L. Vorozheva¹, K. S. Smetanin¹, V. V. Kislitsa¹, D. V. Kudashov^{1,2}

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

💌 vorozheva_el@vsw.ru

Abstract. The article describes the determination of level of zonal and dendritic segregations in slabs cast by thin slab technology. The calculated coefficients of variation of content of main and impurity chemical elements over slab cross-section do not exceed 10 %, while the zonal segregation are moderate. The content of manganese measured by the surface area occupied by dendritic axes and interdendritic spaces determines the level of dendritic segregation. The manganese concentration varies from 0.6 to 1.1 %, respectively. It was established that the dynamic soft reduction during solidification allows the primary dendritic structure to be refined, in order to form additional centers upon phase transformation of δ ferrite into austenite. The sizes of initial austenite grains formed accounting for the primary dendritic structure are 3 times lower in a thin slab than in a slab with the thickness of more than 200 mm.

Transformations of dendritic structure during reductions demonstrate the high level of conditioning required for the formation of uniform austenite grains in semifinished rolled stock before finish rolling. The studies did not confirm the hypothesis that bainite of coarse morphology in the microstructure of hot rolled products is formed in segregation sites. The inherited influence of the primary dendritic structure on structure formation during rolling was detected. The manganese concentration varies between bainite and neighboring structure from 0.68% to 1.01% similarly to the level in initial dendritic segregation. The difference in the content of chemical elements influences on recrystallization of austenite grains during high temperature roughing. Bainite was formed in the frames of chemically depleted coarse austenite grains steady upon phase transformation.

Keywords: slab, segregation, dendritic structure, rolled, microstructure, bainite

For citation: Vorozheva E.L., Smetanin K.S., Kislitsa V.V., Kudashov D.V. Metallographic analysis of structural peculiarities of thin slab and rolled products manufactured thereof. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 105–111. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-105-111

Введение

На литейно-прокатном комплексе (ЛПК) АО «Выксунский металлургический завод» (ВМЗ) освоена технология производства проката различных марок стали, в том числе хладостойкого и коррозионностойкого исполнения. Процесс постоянного улучшения качества продукции позволяет непрерывно совершенствовать характеристики горячекатаного проката [1-5], при этом увеличение толщины сляба с 90 до 105 мм привело к повышению производительности комплекса [6]. В тонкослябовой технологии без перерекристаллизации аустенитных зерен перед прокаткой и ограниченной суммарной деформацией исходная литая структура оказывает наследственное влияние на формирование конечной микроструктуры проката [7]. Аустенитная структура сляба перед началом прокатки определяется раннее сформировавшейся в процессе кристаллизации литой структурой металла. Границы исходных литых зерен распространяются по междендритным пространствам, а форма и размеры этого зерна зависят от условий затвердевания. От поверхности к середине толщины слябов дисперсность литой структуры изменяется: последовательно формируются зоны мелких кристаллов, ориентированных столбчатых кристаллов и кристаллов равноосной формы. По оценкам исследователей [8-12] расстояния между дендритными осями второго порядка увеличиваются от поверхности к центру соответственно от 20 до 180-250 мкм в тонких слябах. Этот параметр в дендритной структуре классического толстого сляба выше: у поверхности 50 мкм, в середине толщины 350 мкм.

Экспериментально установлено, что в условиях ЛПК при томлении сляба из микролегированной стали в туннельной печи при 1150 – 1170 °С растворяется около 60 % дисперсных частиц, размер исходного зерна аустенита в слябе изменяется незначительно [4]. Поэтому для достижения высоких свойств в прокате необходимо получение возможно более дисперсной исходной литой структуры перед прокаткой сляба за счет контроля процесса затвердевания металла [13]. Помимо размеров литых зерен, на формирование микроструктуры в ходе прокатки могут повлиять химические сегрегации, обусловленные условиями нахождения расплава в жидко-твердой двухфазной области. При затвердевании происходит разделение элементов на макроуровне, образуя зональные сегрегации. Дендритный характер процесса затвердевания приводит

106

к микросегрегациям. Как правило, основным последствием сегрегаций может быть образование структурной неоднородности в прокатанном металле, негативно влияющей на механические свойства [14]. Задачей данного исследования являлось изучение внутренних химических и структурных характеристик, сформированных на этапах затвердевания тонкого сляба и в результате $\delta \rightarrow \gamma$ превращения, и определения их влияния на формирование микроструктуры в ходе горячей деформации.

Материал и методы исследования

Материалом для исследования служил массив из десяти промышленных тонких слябов низкоуглеродистых микролегированных марок стали класса прочности К52 и соответственно произведенный из них прокат.

Зональную химическую сегрегацию определяли по содержанию химических элементов по толщине слябов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа [15]. На каждом исследуемом участке выполнено 5-7 измерений, не менее 30 прожигов по толщине каждого сляба. Для оценки рассеивания химических элементов по сечению сляба использовали коэффициент вариации, рассчитанный как отношение стандартного отклонения в массиве данных к среднему значению [11]. Распределение химических элементов по осям дендритов и межосным пространствам оценивали по содержанию марганца [16, 17]. Литую структуру изучали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer.Dlm на металлографических шлифах, изготовленных из быстро охлажденных проб от слябов. Диаметр бывших зерен аустенита, выделенных ферритом, измеряли в сечениях, параллельных широким граням сляба. В этих сечениях зерна равноосной формы, поэтому было достаточно измерения диаметра без применения поправочных коэффициентов [18, 19]. Исследование микроструктуры проката выполняли с использованием метода дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) с помощью электронного микроскопа Ultra 55, оснащенного системой анализа НКL Channel 5. Карты ДОЭ строили на 1/4 толщины проката при увеличениях 125 и 500 с шагом сканирования 0,5 и 0,1 мкм соответственно. На полученных картах малоугловые границы (МУГ) проводили при углах разориентировки решеток от 2 до 15°, а большеугловые границы (БУГ) – при углах разориентировки более 15°.

Таблица 1

Коэффициенты вариации

Table 1. Variation coefficients

| Коэффициент вариации (отношение стандартного отклонения к среднему значению), % | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|---------|---------|-----|---------|--|
| С | Mn | Si | Р | S | V | Nb | |
| 5,6-6,6 | 0,5 - 0,8 | 0,6 - 1,0 | 5,2-9,4 | 2,6-3,4 | 0,8 | 3,7-5,1 | |

Размеры зерна оценивали по размерам участков, ограниченных БУГ [20].

Результаты и обсуждения

Рассчитанные коэффициенты вариации массивов с данными спектрального анализа (табл. 1) показывают, что рассеивание химических элементов по сечению слябов незначительное: коэффициенты вариации основных и примесных элементов меньше 10 %. По сравнению с этими результатами в классическом слябе толщиной 250 мм идентичной химической композиции коэффициент вариации углерода достигает 25,7 %, рассеивание остальных элементов такое же, как и в тонком слябе. Следовательно, условия разливки тонких слябов позволяют получить металл, близкий к химически однородному, зональные сегрегации – незначительные.

Изучение дендритной сегрегации показало, что содержание марганца по площади, занимаемой дендритными осями и междендритными промежутками, изменяется от 0,6 до 1,1 %. Карта распределения марганца отображает первичное затвердевшее состояние и дендритную



Рис. 1. Карта распределения марганца по сечению дендритов и междендритных пространств

Fig. 1. Map of manganese distribution over the cross section of dendrites and inter-dendritic spaces

сегрегацию в слябе из низкоуглеродистой стали (рис. 1). Видно, что классическое древовидное строение в тонком слябе низкоуглеродистой стали нарушено. Одной из причин разрушения дендритной структуры является использование динамического мягкого обжатия в процессе затвердевания, которое приводит к обламыванию и измельчению растущих дендритов. Образуются дополнительные центры для зарождения зерен аустенита при фазовом превращении $\delta \rightarrow \gamma$ [13], обеспечивая дисперсность структуры перед горячей прокаткой.

Размер исходных аустенитных зерен, сформированных с учетом первичной дендритной структуры, находится в диапазоне от 0,5 до 1,5 мм. Для сравнения в классическом слябе толщиной более 200 мм до предпрокатного нагрева размер зерен вблизи поверхности составляет 1,5 мм и увеличивается до 4,5 мм в середине толщины. Вид зерен, выделенных ферритом, в сечениях, параллельных широким граням слябов толщинами 90 и 105 мм, приведен на рис. 2.

В ходе термомеханической обработки структурная неоднородность минимизируется за счет правильно подобранного микролегирования и значительных обжатий сляба в черновой группе клетей [1 – 5]. Кривая распределения деформации, построенная по относительному изменению дендритной структуры [21] в слябе при черновой прокатке, показала, что фактические обжатия в черновой группе клетей ЛПК обеспечивают равномерные местные деформации (рис. 3), необходимые для получения однородной мелкозернистой структуры аустенита перед черновой прокаткой.

Карты границ зерен и микроструктура конечного горячекатаного проката в виде карт контрастов картин Кикучи приведены на рис. 4. Видно, что структура состоит преимущественно из полигонального феррита (рис. 4, a), в матрице которого присутствуют бейнитные области с преобладанием зернистой морфологии (рис. 4, δ) и, в меньшей степени, реечной. В структуре зернистого бейнита в большей степени присутствуют большеугловые границы [20], что хорошо видно на картах границ зерен.

Для более наглядной демонстрации размеров зерна в структуре исследуемых образцов построены карты (рис. 5), на которых каждый участок, ограниченный БУГ, окрашен в палитре от синего к красному. Синему цвету соответствуют наиболее мелкие зерна, красным цветом обозначены самые крупные участки. Хорошо



Рис. 2. Вид зерен в плоскостях, параллельных широкой грани тонких слябов: a-5 мм от поверхности, $d_{\rm cp} = 0,5$ мм; δ – четверть толщины сляба, $d_{\rm cp} = 1,5$ мм; s – середина толщины сляба, $d_{\rm cp} = 1,0$ мм

Fig. 2. View of grains in the planes parallel to the wide face of thin slabs:

a - 5 mm from the surface, $d_{av} = 0.5$ mm; δ – quarter of slab thickness, $d_{av} = 1.5$ mm; ϵ – middle of the slab thickness, $d_{av} = 1.0$ mm

видно, что структура преимущественно однородная по размерам зерна.

Результаты измерения зерен приведены в табл. 2. Доля крупных участков бейнита низкотемпературной модификации реечной морфологии с МУГ, сформированного в рамках исходных зерен аустенита, не превышает 10 %.

Карта распределения марганца по площади бейнита не подтверждает гипотезу о том, что бейнит грубой морфологии образуется в сегрегационных участках (рис. 6). Данный рисунок демонстрирует тождественность с дендритной сегрегацией. Содержание марганца по площади, занимаемой бейнитом и «соседней» структурой, изменяется от 0,68 до 1,01 % соответственно. Бейнит с МУГ сформировался в рамках аустенитных зерен, устойчивых при фазовом превращении [22].

Различие в содержании химических элементов между остовами дендритов и в междендритных прост-



Рис. 3. Влияние деформации на трансформацию дендритов по толщине слябов: *1* – 45 – 50 %; *2* – 65 – 70 %

Fig. 3. Influence of deformation on dendrite transformation along the slabs thickness: 1-45-50 %; 2-65-70 %

ранствах может повлиять на процессы рекристаллизации аустенитных зерен в ходе высокотемпературной черновой прокатки. По месту химически «чистых» участков барьерное действие для предотвращения



Рис. 4. Микроструктура горячекатаного проката: *а* – сетка большеугловых (черные) и малоугловых (красные) границ; *б* – структура бейнитных участков

Fig. 4. Microstructure of hot rolled products: a - grid of large-angle (black) and small-angle (red) borders; $\delta - structure of bainite areas$

Таблица 2

Результаты оценки размеров зерна на основе ДОЭ-карт

| Table 2. | Grain | size | estimation | based | on | the ma | ns of | reflected | electron | diffraction |
|----------|---------|------|------------|--------|----|--------|-------|------------|-----------|--------------|
| 10010 2. | 01.0111 | SILL | counteron | nuova. | ~ | | 00.01 | 1 chieceea | ciccui on | willi weeton |

| Средневзвешенный | Максимальный | Максимальная | Коэффициент |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|
| диаметр зерна, мкм | диаметр зерна, мкм | площадь зерна, мкм ² | разнозернистости |
| 13,4 | 48,7 | 1864 | 5,4 |



Рис. 5. Карты размеров зерна

Fig. 5. Grain size maps

роста рекристаллизованных зерен аустенита является ослабленным по сравнению с химически обогащенными пространствами. Установленная закономерность указывает, что минимизация доли бейнита грубой морфологии в прокате возможна за счет уменьшения исходной дендритной сегрегации в ходе затвердевания жидкой стали. Исследованиями установлено, что уменьшение расстояния между дендритными осями второго порядка в среднем на 30 мкм приводит к снижению дендритной сегрегации на 20 % [23]. Дисперсная первичная дендритная структура является предпосылкой для формирования равномерной рекристаллизованной аустенитной структуры в ходе прокатки в черновой группе клетей.

Выводы

Оценка зональных сегрегаций показала, что рассеивание химических элементов по сечению тонких слябов из низкоуглеродистой микролегированной стали незначительное: коэффициенты вариации меньше 10 %. По сравнению с этими результатами в слябе толщиной более 200 мм коэффициент вариации углерода достигает 25,7 %.

Дендритная сегрегация, отображенная картой распределения марганца, показала первичное затвердевшее состояние низкоуглеродистой стали с нарушенным



Рис. 6. Содержание Мп по месту бейнита и «соседних» участков микроструктуры

Fig. 6. Mn content at the site of bainite and "neighboring" microstructure areas

строением дендритной структуры. Измельчение растущих дендритов в ходе затвердевания динамическим мягким обжатием сляба обеспечило дополнительные центры для зарождения зерен аустенита при фазовом превращении $\delta \rightarrow \gamma$. Размеры исходных аустенитных зерен в литой структуре тонкого сляба в 3 раза меньше, чем в слябе толщиной более 200 мм.

Расчет относительных изменений размеров дендритной структуры при черновой прокатке показал равномерные структурные преобразования, необходимые для получения однородного зерна аустенита перед входом в чистовую группу клетей.

Установлено, что природа образования бейнита с повышенной плотностью малоугловых границ в конечной микроструктуре проката обусловлена наследственным влиянием дендритной сегрегации в ходе прокатки. Снижение дендритной сегрегации является предпосылкой для формирования равномерной рекристаллизованной аустенитной структуры в ходе черновой прокатки.
Список литературы / References

1. Мунтин А.В., Частухин А.В., Червонный А.В., Науменко В.В., Эфрон Л.И., Рингинен Д.А. Разработка технологии производства рулонного проката трубного назначения класса прочности К60 в условиях литейнопрокатного комплекса. *Проблемы черной металлургии* и материаловедения. 2016; (3): 17–25.

Muntin A.V., Chastukhin A.V., Chervonnyi A.V., Naumenko V.V., Efron L.I., Ringinen D.A. Development of technology for production of rolled products of K60 strength class in conditions of casting and rolling complex. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2016; (3): 17–25. (In Russ.).

 Мунтин А.В. Передовые технологии совмещенного процесса непрерывного литья тонких слябов и горячей прокатки. *Металлург.* 2018; (9): 43–51.

Muntin A.V. Advanced technologies of combined process of thin slabs continuous casting and hot strip rolling. *Metallurgist.* 2019; 62(9-10): 900–910.

https://doi.org/10.1007/s11015-019-00747-5

 Червонный А.В., Рингинен Д.А., Частухин А.В., Эфрон Л.И., Мунтин А.В., Науменко В.В., Багмет О.А. Формирование структуры и свойств рулонного проката трубного назначения при производстве в условиях литейно-прокатного комплекса. *Металлург.* 2018; (10): 40–47.

Chervonnyi A.V., Ringinen D.A., Chastukhin A.V., Efron L.I., Muntin A.V., Naumenko V.V., Bagmet O.A. Structure and property formation for pipe coiled rolled product during manufacture under casting and rolling complex conditions. *Metallurgist*. 2019; 62(9-10): 1012–1021. https://doi.org/10.1007/s11015-019-00748-4

4. Червонный А.В. Разработка составов микролегированных сталей для электросварных труб классов прочности К56-К60 и режимов их контролируемой прокатки в условиях литейно-прокатного комплекса: Автореферат диссертации ... кандидата технических наук. Москва; 2021: 16.

Chervonnyi A.V. Development of microalloyed steel compositions for electro-welded pipes of strength classes K56-K60 and their controlled rolling modes in the conditions of casting and rolling complex: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss. Moscow; 2021: 16. (In Russ.).

5. Барыков А.М., Степанов П.П. Развитие технологий производства стали, проката и труб на выксунской производственной площадке: Сборник трудов. Под общ. ред. А.М. Барыкова. Москва: Металлургиздат; 2016: 203.

Barykov A.M., Stepanov P.P. Development of Technologies for the Production of Steel, Rolled Products and Pipes at the Vyksa Production Site: Coll. of Papers. Barykov A.M. ed. Moscow: Metallurgizdat; 2016: 203. (In Russ.).

6. Кислица В.В., Максаев Е.Н., Бойко А.С., Ворожева Е.Л., Сметанин К.С. Оценка качественных показателей сляба и проката при повышении толщины непрерывнолитой заготовки. *Сталь.* 2021; (8): 17–21.

Kislitsa V.V., Maksaev E.N., Boiko A.S., Vorozheva E.L., Smetanin K.S. Evaluation of quality indices of slabs and rolled products with an increase in thickness of continuously cast billets. *Steel in Translation*. 2021; 51(8): 548–553. https://doi.org/10.3103/S0967091221080076

- Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. Москва: Металлургиздат; 2012: 696.
 Efron L.I. Metal Science in "Big" Metallurgy. Pipe Steels. Moscow: Metallurgizdat; 2012: 696. (In Russ.).
- 8. Ruiz-Aparicio A. Evolution of Microstructure in Nb-Bearing Microalloyed Steels Produced by the Compact Strip Production Process: Master's Thesis. University of Pittsburg; 2004: 162.
- Garcia C.I., Ruiz-Aparicio A., Cho K., Ma Y.P, Graham C., Vazquez M., Ruiz-Aparicio L., DeArdo A.J. Microstructural characterization of the solidification and equilibrated microstructures of Nb-bearing microalloyed steels produced by the compact strip processing. *Int. Symp. on Thin Slab Casting and Rolling (TSCR'2002), December 3–5,2002, Guangzhou, China.* URL: https://www.researchgate.net/publication/304900786
- **10.** Garcia C.I., Torkaz C., Graham C., DeArdo A.J. Physical metallurgy of high strength low alloy strip steel production using compact strip processing. *Ironmaking and Steelmaking*. 2005; 32(4): 314–318.

https://doi.org/10.1179/174328105X48052

11. Ворожева Е.Л., Кудашов Д.В., Хлыбов А.А., Сметанин К.С. Методы изучения структурного состояния непрерывнолитых слябов и горячекатаного металла, произведенного на литейно-прокатном комплексе. *Металлы.* 2022; (3): 40–48.

Vorozheva E.L., Kudashov D.V., Khlybov A.A., Smetanin K.S. Methods for studying the structural state of continuously cast slabs and the hot-rolled metal produced at the casting and rolling complex. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022; (5): 496–494. *http://doi.org/10.1134/S003602952205010X*

- Khlybov A., Vorozheva E. Studying on the internal quality of steel at various stages of production: Slab-rolled metall. *Materials Science Forum*. 2022; 1052: 377–383. https://doi.org/10.4028/p-0skw5n
- Zhou T., O'Malley R.J., Zurob H.S., Subramanian M., Cho S.-H., Zhang P. Control of upstream austenite grain coarsening during the thin-slab cast direct-rolling (TSCDR) process. *Metals*. 2019; 9(158): 1–18. https://doi.org/10.3390/met9020158
- 14. Verhoven J.D. A review of microsegregation induced banding phenomena in steels. *Journal of Materials Engineering* and Performance. 2000; 9(3): 286–296. https://doi.org/10.1361/105994900770345935
- **15.** ГОСТ Р 54153-2010 «Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа». Москва: Стандартинформ; 2012: 28.

GOST R 54153-2010. Steel. The method of atomic emission spectral analysis. Moscow: Standartinform; 2012: 28.

- Presslinger H., Mayr M., Tragl E., Bernhard C. Assessment of the primary structure of slabs and the influence on hotand cold-rolled strip structure. *Steel Research International*. 2006; 77(2): 107–115. https://doi.org/10.1002/srin.200606362
- Yan C., Ju X., Meng Y., Shi X. Quantification of manganese dendritic segregation in 380CL steel billet by electron probe microanalysis. SN Applied Sciences. 2019; 1: 623. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0612-3

- Bernhard C., Reiter J., Presslinger H. A model for predicting the austenite grain size at the surface of continuously-cast slabs. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2008; 39(6): 885–895. https://doi.org/10.1007/s11663-008-9197-8
- 19. ГОСТ 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна». Москва: ИПК «Издательство стандартов»; 2003: 16.

GOST 5639-82. Steels and alloys. Methods of detection and determination of grain size. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2003: 16.

20. Эфрон Л.И., Степанов П.П., Воркачев К.Г., Кантор М.М., Боженов В.А., Сметанин К.С. К вопросу о влиянии морфологии бейнита на ударную вязкость низкоуглеродистых сталей. Сталь. 2021; (9): 45–50.

Efron L.I., Stepanov P.P., Vorkachev K.G., Kantor M.M., Bozhenov V.A., Smetanin K.S. Questioning the effect of bainite morphology on the impact viscosity of low-carbon steels. *Steel in Translation*. 2021; 51(9): 670–676. https://doi.org/10.3103/S0967091221090035

21. Левченко Г.В., Воробей С.А., Демина Е.Г., Дементьева Ж.А. Развитие метода оценки прорабатываемости структуры конструкционной стали в процессе горячей деформации. VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 19–22 ноября 2019 г.: Сборник материалов. Москва: ИМЕТ РАН; 2019: 42–43.

Levchenko G.V., Vorobei S.A., Demina E.G., Dement'eva Zh.A. Development of a method for assessing the workability of structural steel structure during hot deformation. In: *VIII Int. Conf. "Deformation and Destruction of Materials and Nanomaterials". Moscow. November 19–22, 2019: Coll. of Papers.* Moscow: IMET RAS; 2019: 42–43.

- Jayanti S. Austenitic grain size of steel. Engineering Notes. URL: https://www.engineeringenotes.com/metallurgy/steel/ austenitic-grain-size-of-steel-metallurgy/25901
- 23. Ворожева Е.Л., Кудашов Д.В, Хлыбов А.А., Сметанин К.С. Особенности формирования структуры тонких слябов, разлитых с разными скоростями, их влияние на структуру и свойства горячекатаного проката. Черные металлы. 2022; (7): 27–34. https://doi.org/10.17580/chm.2022.07.05

Vorozheva E.L., Kudashov D.V, Khlybov A.A., Smetanin K.S. Features of formation of the structure of thin slabs cast at different speeds, their influence on the structure and properties of hot-rolled steel. *Chernye metally*. 2022; (7): 27–34. *https://doi.org/10.17580/chm.2022.07.05*

| Сведения об авторах | Information about the Authors |
|---------------------|-------------------------------|
|---------------------|-------------------------------|

Евгения Львовна Ворожева, главный специалист, АО «Выксунский металлургический завод» *E-mail:* vorozheva_el@vsw.ru

Кирилл Сергеевич Сметанин, главный специалист по электронной микроскопии и рентгенографии лаборатории металловедения, AO «Выксунский металлургический завод» *E-mail:* smetanin_ks@vsw.ru

Вячеслав Владимирович Кислица, к.т.н., начальник управления по металлургическим процессам, АО «Выксунский металлургический завод» *E-mail:* kislica_vv@vsw.ru

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

Вклад авторов

Е. Л. Ворожева – обзор литературных данных, планирование исследования, подготовка и травление образцов, металлографическое исследование с применением оптической микроскопии, анализ полученных результатов, подготовка текста, формирование выводов.

К. С. Сметанин – металлографическое исследование с применением электронной микроскопии, выполнение расчетов. *В. В. Кислица* – формирование основной концепции, цели и задачи исследования, утверждение последней версии статьи. *Д. В. Кудашов* – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование текста, корректировка выводов. Kirill S. Smetanin, Chief Specialist on Electron Microscopy and Radiography of the Laboratory of Metal Science, JSC "Vyksa Metallurgical Plant"

Evgeniya L. Vorozheva, Chief Specialist, JSC "Vyksa Metallurgical Plant"

E-mail: smetanin_ks@vsw.ru

E-mail: vorozheva_el@vsw.ru

Vyacheslav V. Kislitsa, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Metallurgical Processes, JSC "Vyksa Metallurgical Plant" E-mail: kislica vy@vsw.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

Contribution of the Authors

E. L. Vorozheva – review of literary data, research planning, preparation and etching of the samples, metallographic research using optical microscopy, analysis of the research results, writing the text, formation of the conclusions.

K. S. Smetanin – metallographic research using electron microscopy, calculations.

V. V. Kislitsa – formation of the main concept, goals and objectives of the study; approval of the article final version.

D. V. Kudashov – scientific guidance, analysis of the research results, editing the text, correction of the conclusions.

 Поступила в редакцию 25.11.2022
 Received 25.11.2022

 После доработки 02.12.2022
 Revised 02.12.2022

 Принята к публикации 30.12.2022
 Accepted 30.12.2022

Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY



удк 621.78.013 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-112-118



Оригинальная статья Original article

Математическая модель нагрева сляба в печи с шагающими балками

И.Б. Абдукодиров¹, А.В. Варгин², И.А. Левицкий²

¹ Дочернее предприятие «Литейно-механический завод» Унитарного предприятия «O'ztemiryo'lmashta'mir» (Республика Узбекистан, 100213, Ташкент, ул. Х. Байкаро, 41)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

💌 ilhomabdukadirov@mail.ru

Аннотация. Нагрев слябов перед горячей прокаткой необходим для придания металлу требуемых пластических свойств. Наиболее эффективны для этого печи с шагающими балками, обеспечивающие подачу теплоты со всех сторон сляба. Однако области нижних поверхностей слябов, контактирующие с водоохлаждаемыми балками, экранированы от излучения нижних зон обогрева печи и отдают теплоту балкам. Для исследования неоднородности температурного поля слябов и ее зависимости от особенностей конструкции системы транспортировки разработана и программно реализована математическая модель нагрева сляба в печи с шагающими балками. Модель основана на численном решении трехмерной задачи теплопроводности с кусочно-определенными граничными условиями на нижней поверхности сляба. Для открытых областей нижней поверхности сляба задавались такие же граничные условия, как на верхней поверхности, а для областей контакта с балками – модифицированные граничные условия, учитывающие продолжительность этого контакта. Для численного решения системы разностных уравнений применен послойный метод, позволяющий получить систему с трехдиагональной матрицей коэффициентов. Проведенные расчеты в приближении адиабатности участков контакта с балками в период контакта позволили получить температурные поля для различных сечений сляба. В результате выявлена существенная неоднородность температурного поля всего сляба. Разработанная программа расчета и визуализации результатов может быть использована для изучения температурного поля сляба при различных режимах его нагрева в случае наличия экспериментальной информации, позволяющей уточнить настроечные параметрурного поля сляба при различных режимах его нагрева в случае наличия экспериментальной информации, позволяющей уточнить настроечные параметры модели.

- *Ключевые слова:* математическое моделирование, нагрев сляба, печь с шагающими балками, трехмерная задача теплопроводности, граничные условия, метод конечных разностей, коэффициент теплоотдачи
- Для цитирования: Абдукодиров И.Б., Варгин А.В., Левицкий И.А. Математическая модель нагрева сляба в печи с шагающими балками. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 112–118. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-112-118

SIMULATION OF SLAB HEATING IN A WALKING BEAM FURNACE

I. B. Abdukodirov¹, A. V. Vargin², I. A. Levitskii²

¹Subsidiary Foundry and Mechanical Plant of the "O'ztemiryo'lmashta'mir" Unitary Enterprise (41 Kh. Baikaro Str., Tashkent 100213, Republic of Uzbekistan)

²National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

🖂 ilhomabdukadirov@mail.ru

Abstract. Slabs are preheated before hot rolling to achieve the required metal plasticity. Walking beam furnace is the most efficient form of equipment since it heats the slab from all sides. Nevertheless, the bottom surfaces in contact with the water-cooled support beams are shielded from the heat radiated by the lower part of the furnace, and their heat is transferred to the beams. We developed and implemented by means of software a simulation model to study the non-uniformity of the temperature distribution across the slab and how the slab transportation system design affects it. Thesimulation model includes a numerical solution of a 3D thermal conductivity problem with piecewise defined boundary conditions on the slab bottom surface. Identical boundary conditions were applied to both the top surface and the open areas of the slab bottom surface. For the areas of contact with the beams, we applied modified boundary conditions to account for the duration of the contact. We numerically solved the system of difference equations with the layer-by-layer method, in order to obtain a system defined by a tridiagonal matrix. The slab-to-beam contact heat transfer was assumed to be adiabatic during the entire contact period. The calculations produced the temperature fields at different cross-sections of the slab. As a result, we discovered a significant non-uniformity of the temperature field on the lower surface of the slab leading to the entire temperature field non-uniformity of the slab. We developed simulation and visualization software to study the slab temperature field under various heating conditions. The simulation model is refined from the experimental data available.

Keywords: mathematical simulation, slab heating, walking-beam furnace, 3D heat transfer problem, boundary conditions, finite difference method, heat transfer coefficient

For citation: Abdukodirov I.B., Vargin A.V., Levitskii I.A. Mathematical model of slab heating in a furnace with walking beams. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 112–118. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-112-118

Введение

Наиболее прогрессивными агрегатами в производстве горячекатаного листа, используемыми для нагрева слябов перед прокаткой, являются печи с шагающими балками, обеспечивающие четырехстороннюю схему нагрева [1]. Применяемая в этих печах система транспортировки слябов содержит стационарные и подвижные балки, которые частично экранируют контактирующие с ними области нижней поверхности сляба от теплового излучения продуктов сгорания нижних зон обогрева, а частично приводят к оттоку теплоты теплопроводностью в местах контакта. Исследование таких особенностей теплообмена в промышленных условиях затруднено, поэтому на помощь приходит математическое моделирование. Сравнение различных моделей нагрева металла в нагревательных печах [2, 3] позволяет классифицировать их на статистические [4, 5], аналитические [6] и численные [7-10], причем рассматривающие не только прямые, но и обратные задачи теплопроводности [6, 11]. Математические модели печных процессов также широко применяются для решения оптимизационных задач [11-15] и используют возможности современных CFD-комплексов [16, 17].

Целью данной работы является разработка математической модели нагрева сляба в печи с шагающими балками с учетом воздействия этих балок на процесс нагрева и применение ее для изучения температурного поля сляба.

Методы исследования

Разработанная модель представляет собой трехмерную нестационарную задачу теплопроводности в декартовой системе координат для расчетной области в форме параллелепипеда, без внутренних источников теплоты, с зависящими от температуры теплофизическими характеристиками и несимметричными граничными условиями третьего рода, имеющими кусочный характер на нижней поверхности расчетной области.

С учетом перечисленных допущений уравнение теплопроводности нелинейно и имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right],$$

$$\left\{ 0 < x < \delta_x, \ 0 < y < \delta_y, \ 0 < z < \delta_z \right\}. \tag{1}$$

Начальное температурное поле однородно и выглядит как

$$T(x, y, z) = T_{\rm u}.$$
 (2)

При этом граничные условия могут быть записаны в виде:

$$-\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = \alpha_{x}^{\uparrow} (T_{r} - T_{x=0}),$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)\Big|_{x=\delta_{x}} = \alpha_{x}^{\downarrow} (T_{r} - T_{x=\delta_{x}});$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right)\Big|_{y=0} = \alpha_{y}^{\uparrow} (z) (T_{r}^{\uparrow} (z) - T_{y=0}),$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right)\Big|_{y=\delta_{y}} = \alpha_{y}^{\downarrow} (T_{r} - T_{y=\delta_{y}});$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}\right)\Big|_{z=0} = \alpha_{z}^{\uparrow} (T_{r} - T_{z=0}),$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}\right)\Big|_{z=\delta_{z}} = \alpha_{z}^{\downarrow} (T_{r} - T_{z=\delta_{z}});$$
(5)

В выражениях (1)-(5), образующих замкнутую постановку дифференциальной задачи теплопроводности, использованы следующие обозначения: T(x, y, z, t) температура заготовки, К; δ_{v} , δ_{v} , δ_{z} – размеры сляба по соответствующим координатным направлениям (ширина, толщина, длина), м; р – плотность материала сляба, кг/м³; с – удельная теплоемкость материала сляба, Дж/(кг·К); λ – коэффициент теплопроводности материала сляба, Вт/(м·К); α_x^{\uparrow} и α_x^{\downarrow} – коэффициенты теплоотдачи на задней и передней вертикальных поверхностях сляба соответственно, Bt/(м²·K); α_{ν}^{\uparrow} и $\alpha_{\nu}^{\downarrow}$ – коэффициенты теплоотдачи на нижней и верхней поверхностях сляба соответственно, $BT/(M^2 \cdot K)$; α_z^{\top} и α_z^{\downarrow} – коэффициенты теплоотдачи на левой и правой торцевых поверхностях сляба соответственно, $BT/(M^2 \cdot K)$; T_r – температура греющей среды, К.

Уравнения задачи теплопроводности записаны в системе координат, связанной со слябом, поэтому вся специфика моделируемой печи может быть отражена в граничных условиях. Во-первых, для учета различия условий нагрева в разных технологических зонах печи коэффициенты теплоотдачи и температура греющей среды должны быть заданы как кусочная функция времени. Во-вторых, возможность задания этих характеристик различными для разных поверхностей сляба позволяет учесть геометрию печи. Так, например, если печь имеет монолитный под (что характерно для толкательных печей и печей с шагающим подом), то коэффициент α_y^{\uparrow} может быть задан равным нулю. Таким образом, может быть формализовано условие адиабатности на нижней поверхности сляба. Для печей с шагающими балками граничные условия на верхней и нижней поверхностях сляба должны отражать различную интенсивность подвода теплоты в нижней и верхней частях рабочего пространства печи. Несмотря на наличие в обеих частях зон горения, в нижней части присутствует значительное экранирование поверхности сляба элементами механизма транспортировки. Кроме того, на нижней поверхности имеются зоны контакта с рейтерами подвижных и неподвижных балок, поэтому граничные условия должны задаваться различными для трех типов областей нижней поверхности:

- находящихся между балками (тип 0);

– периодически контактирующих с подвижными балками (тип 1);

 в основном контактирующих с неподвижными балками (тип 2).

Это означает, что $\alpha_{\nu}^{\uparrow}(z)$ и $T_{\Gamma}^{\uparrow}(z)$, входящие в граничные условия на нижней поверхности сляба, являются кусочными функциями координаты вдоль сляба, помимо кусочного характера изменения во времени, как для остальных граничных условий. При этом должно быть учтено, что на разных этапах цикла шагания (т. е. перемещения сляба) различаются как условия контакта с различными балками, так и степень экранирования нижней поверхности сляба. В разработанной модели предложено описывать теплоотдачу на участке нижней поверхности сляба в момент его контакта с охлаждаемой балкой с помощью условных коэффициентов теплоотдачи $\tilde{\alpha}_{_{\rm H}}$ и $\tilde{\alpha}_{_{\rm I}}$, Вт/(м² К). Теплоотдача происходит к среде с температурой $\tilde{T}_{_{\rm H}}$ или $\tilde{T}_{_{\rm H}}$, К, циркулирующей в системе охлаждения балок, где обычно применяют водяное или пароводяное охлаждение. Для пламенных печей (к котороым относятся печи с шагающими балками) коэффициенты теплоотдачи учитывают не только конвективный, но и радиационный перенос (линеаризация граничных условий в форме (3) – (5) полезна для ускорения сходимости при последующем численном решении).

Цикл шагания состоит из отдельных этапов, названия которых и примерные значения продолжительностей позаимствованны из характеристик одной из печей ЛПЦ-2 ОАО «Северсталь». Пример характеристик работы механизма шагания представлен в табл. 1.

Необходимо отметить, что информации, представленной в табл. 1, недостаточно для оценки времени контакта с балками. Требуется знание периода выдачи заготовок τ , с (минимальное значение которого равно суммарной продолжительности периода шагания, но на практике реальное значение обычно в несколько раз больше) и периода расположения слябов вдоль печи L, м (равного сумме ширины сляба и величины зазора между слябами). Тогда за период выдачи τ время контакта с подвижными балками составляет [7]:

$$\tau_{\pi} = \frac{L}{l} \Big(\tau_{\uparrow} + \tau_{\rightarrow} + \tau_{\downarrow} \Big), \tag{6}$$

а время контакта со стационарными балками вычисляется, как

$$\tau_{\rm H} = \tau - \frac{L}{l} \Big(\tau_{\uparrow} + \tau_{\rightarrow} + \tau_{\downarrow} \Big). \tag{7}$$

При моделировании процесса нагрева изменение граничных условий в соответствии с текущим этапом шагания представляется нецелесообразным, поскольку этот подход потребует очень маленьких расчетных шагов по времени ($\Delta t \leq 1$ с). Поэтому целесообразно задавать граничные условия на участках, контактирующих с балками, как средневзвешенный результат с учетом доли времени контакта. При таком подходе устраняется зависимость от кратности продолжительностей этапов шагания расчетным шагам по времени. Тогда эффективный коэффициент теплоотдачи, который может быть задан в качестве граничного условия на участке нижней поверхности *i*-го типа, вычисляется по формуле

$$\alpha_{y}^{\uparrow}(z_{i}) = \begin{cases} \alpha^{\uparrow}, & i = 0\\ \alpha^{\uparrow}(1-\xi) + \xi \tilde{\alpha}_{n}, & i = 1, \\ \alpha^{\uparrow}\xi + \tilde{\alpha}_{H}(1-\xi), & i = 2 \end{cases}$$
(8)

а эффективная температура среды, контактирующей с участком нижней поверхности *i*-го типа, по формулам

$$T_{\rm r}^{\uparrow}(z_i) = \begin{cases} T_{\rm r}, & i = 0\\ \frac{\xi \tilde{\alpha}_{\rm n} \tilde{T}_{\rm n} + (1 - \xi) \alpha^{\uparrow} T_{\rm r}}{\xi \tilde{\alpha}_{\rm n} + (1 - \xi) \alpha^{\uparrow}}, & i = 1\\ \frac{(1 - \xi) \tilde{\alpha}_{\rm H} \tilde{T}_{\rm H} + \xi \alpha^{\uparrow} T_{\rm r}}{(1 - \xi) \tilde{\alpha}_{\rm H} + \xi \alpha^{\uparrow}}, & i = 2 \end{cases}$$

$$\tag{9}$$

Таблица 1

Пример характеристик работы механизма шагания

Table 1. Example of the walking mechanism characteristics

| Этап | Подъем | Шаг вперед | Опускание | Возврат | Ход штока, мм |
|-----------------|-------------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------|
| Обозначение | τ_{\uparrow} | τ_{\rightarrow} | $	au_{\downarrow}$ | τ_{\leftarrow} | l |
| Длительность, с | 16 | 12 | 19 | 9 | 480 |

в которых вспомогательный коэффициент ξ характеризует долю времени контакта сляба с подвижными балками:

$$\xi = \frac{\tau_{\pi}}{\tau} = \frac{L}{l} \frac{\tau_{\uparrow} + \tau_{\rightarrow} + \tau_{\downarrow}}{\tau}.$$
 (10)

Нелинейная задача (1) – (5) не имеет аналитического решения, поэтому решать ее приходится методом конечных разностей (методом баланса) [7, 18, 19].

Этот метод предполагает введение дискретного времени $t_k = k\Delta t$ (k = 1, 2, ...) с постоянным шагом Δt и дискретных координат $x_i = i\Delta x$ ($i = 0, 1, 2, ..., n_x$), $y_j = j\Delta y$ ($j = 0, 1, 2, ..., n_y$), $z_l = l\Delta z$ ($l = 0, 1, 2, ..., n_z$), которые для данной простой геометрии также изменяются с постоянными шагами Δx , Δy и Δz . Значения n_x , n_y и n_z называют количеством разбиений заготовки вдоль каждого из координатных направлений.

В результате вся расчетная область разбивается на элементарные объемы, количество которых равно $(n_x + 1)(n_y + 1)(n_z + 1)$. Каждый из этих объемов содержит один узел пространственной сетки, которая задается трехиндексной нумерацией (i, j, l). На каждом шаге по времени для каждого элементарного объема записываются уравнения элементарного теплового баланса, образующие квазилинейную систему уравнений относительно узловых значений температуры в конце шага по времени, решение которой общими методами нецелесообразно [19, 20].

Результаты исследования

Программная реализация разработанной математической модели осуществлена в визуальной среде разработки Builder C++ версии 6.0. В расчетной программе предлагается выбор одного из трех алгоритмов решения системы разностных уравнений:

 метод расщепления (применим только для линейных задач);

 метод простой итерации (не требует больших затрат памяти, но медленно сходится);

 послойный метод (прямое решение для распространения теплоты по толщине сляба с итерационным уточнением ее распространения по длине и ширине).

Знание величин $\tilde{\alpha}_{_{\rm H}}$ и $\tilde{\alpha}_{_{\rm n}}$, $\tilde{T}_{_{\rm H}}$ и $\tilde{T}_{_{\rm n}}$ возможно только на основе экспериментальных данных и модели теплообмена между нижней поверхностью сляба и элементами системы его транспортировки. В рамках настоящей программной реализации они являются внешними исходными данными. На этом этапе работы предложено учесть только экранирующий эффект элементов системы транспортировки, задав для величин $\tilde{\alpha}_{_{\rm H}}$ и $\tilde{\alpha}_{_{\rm n}}$ нулевые значения. На рис. 1 представлены исходные данные, при которых проведены расчеты, а в табл. 2 – режимные характеристики, отражающие особенности нагрева сляба в пятизонной печи.

В процессе расчетов контролировалось соблюдение теплового баланса для сляба как на каждом шаге

| Сляб Ширина (размер вдоль печи - x),мм 💷 | Поде | искные балки | 00 | щее количеств | о подвиж | кных балок 4 |
|---|----------------|----------------|-------------|-----------------|----------|--------------|
| Толщина (размер по вертикали - у),мм 250 | N* | Коорд-та,мм | Ширина,мм | К-т т/п,Вт/(м2 | K) T-pa | среды,С |
| Длина (размер вдоль сляба - z),мм 6000 | 1 | -3675 | 150 | 20 | 190 | |
| Плотность,кг/м3 7800 | 2 | -1395 | 150 | 20 | 190 | |
| A= 35 + 0,0001 "t + 1e-5 "t^2, BT/(M"K) | 3 | 1395 | 150 | 20 | 190 | |
| с= 300 + 0.003 т + 2.4е-6 т^2, Дж/(кг*К) | 4 | 3675 | 150 | 20 | 190 | |
| Начальная температура сляба, С 20 | | Длительност | ъ различных | этапов шагания | ипери | од выдачи,с |
| Зазор между слябами вдоль печи,мм 40 | Под | ъем Ша | г вперед Ш | аг вниз Шаг | назад | П-д выдачи |
| | 16 | 12 | 19 | 9 9 | | 180 |
| Параметры разностной схемы Количество разбиений по ширине (вдоль x) 10 | Xop | , поршня (про, | дольный шаг |),мм 480 | | |
| Количество разбиений по толщине (вдоль у) 10 Количество разбиений по длине (вдоль z) 100 | Hend | адвижные бал | ки 06 | цее количество | неподв | ижных балок |
| Шаг по времени,с 10 | N ² | Коорд-та,м | м Ширина,м | и К-т т/п,Вт/(м | 2*K) T-p | а среды,С |
| Степень неявности схемы 0,5 | 1 | -4560 | 150 | 20 | 190 |) |
| 1опустимая погрешность расчета температуры, C 0.001 | 2 | -2535 | 150 | 20 | 190 |) |
| Козффициент нижней релаксации 0,5 | 3 | -754 | 150 | 20 | 190 |) |
| С Метод расщепления | 4 | 754 | 150 | 20 | 190 |) |
| С Итерационный по x и z | 5 | 2535 | 150 | 20 | 190 |) |
| U LIDOCTAG I/TEDAUI/G | | 1.000 | 100 | | | |

Рис. 1. Снимок экрана программы с исходными данными для моделирования

Таблица 2

| Номер | Длительность, | гь, Температура среды, °С | | Коэффициент теплоотдачи на грани сляба, Вт/(м ² ·К) | | | | | | |
|-------|---------------|---------------------------|----------|--|------|-------|--------|--------|----------|--|
| зоны | МИН | начальная | конечная | НИЗ | верх | левая | правая | задняя | передняя | |
| 1 | 40 | 700 | 1000 | 30 | 40 | 30 | 30 | 35 | 45 | |
| 2 | 35 | 1000 | 1100 | 40 | 50 | 30 | 30 | 45 | 55 | |
| 3 | 35 | 1100 | 1200 | 50 | 60 | 60 | 60 | 55 | 65 | |
| 4 | 35 | 1200 | 1250 | 90 | 100 | 100 | 100 | 95 | 105 | |
| 5 | 35 | 1250 | 1250 | 110 | 120 | 110 | 110 | 105 | 115 | |

Параметры режима нагрева при моделировании

| Номер | Длительность, | Температур | а среды, °С | Коэффициент теплоотдачи на грани сляба, Вт/(м ² ·К) | | | | | | |
|-------|---------------|------------|-------------|--|------|-------|--------|--------|----------|--|
| зоны | МИН | начальная | конечная | НИЗ | верх | левая | правая | задняя | передняя | |
| 1 | 40 | 700 | 1000 | 30 | 40 | 30 | 30 | 35 | 45 | |
| 2 | 35 | 1000 | 1100 | 40 | 50 | 30 | 30 | 45 | 55 | |
| 3 | 35 | 1100 | 1200 | 50 | 60 | 60 | 60 | 55 | 65 | |
| 4 | 35 | 1200 | 1250 | 90 | 100 | 100 | 100 | 95 | 105 | |
| 5 | 35 | 1250 | 1250 | 110 | 120 | 110 | 110 | 105 | 115 | |

Table 2. Simulated heating conditions

по времени, так и глобально для всего расчета (расхождение не более 0,001). На рис. 2 представлены конечные температурные профили для нижней (a) и верхней (б) поверхностей сляба (изменение температуры вдоль продольной оси поверхности) с размерами 250×500×6000 мм, нагреваемого в печи, оснащенной четырьмя неподвижными и двумя подвижными балками. На рис. 2, в для сравнения показан температурный профиль вдоль оси нижней поверхности, нагреваемой при однородных граничных условиях, соответствующих тем же средним значениям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные результаты демонстрируют, что вблизи торцов сляба температура на оси верхней и нижней его поверхностей повышается примерно на 20 - 25 °C независимо от типа граничных условий, что вызвано влиянием подачи теплоты к торцам сляба. При этом, в случае однородных граничных условий на нижней поверхности, температурный профиль в остальной части оси нижней поверхности сляба получается практически однородным (рис. 2, в), тогда как при кусочном задании граничных условий неоднородность темпера-

турного поля в этой части достигает 48 °C (рис. 2, *a*). Неоднородность температурного поля проявляется и на верхней грани сляба, хотя и существенно менее выражена в количественном плане (около 15 °C вдали от концов сляба, рис. 2, б). Можно также заметить, что для неподвижных балок «пятно» воздействия глубже и шире, чем для подвижных балок (рис. 2, *a*). Это обусловлено тем, что время контакта участков нижней поверхности сляба с неподвижными балками больше, чем с подвижными.

Разработанная программа расчета и визуализации результатов может быть использована для изучения температурного поля сляба при различных режимах его нагрева в случае наличия экспериментальной информации, позволяющей уточнить настроечные параметры модели $\tilde{\alpha}_{_{\rm H}}, \tilde{\alpha}_{_{\rm I}}, \tilde{T}_{_{\rm H}}, \tilde{T}_{_{\rm I}}$. Результаты, полученные в данной работе при учете только экранирующего воздействия балок, следует рассматривать как оценку снизу для неоднородности температурного поля сляба.

Выводы

Разработана и программно реализована математическая модель нагрева сляба в печи с шагающими балка-



Рис. 2. Температурный профиль вдоль оси нижней (а) и верхней (б) поверхностей сляба при кусочном задании граничных условий на нижней поверхности и их усреднении (в)

Fig. 2. Temperature profile along the axis of the top (a) and bottom (δ) slab surfaces for piecewise-defined and averaged (6) boundary conditions at the bottom surface

ми, учитывающая воздействие этих балок на нижнюю поверхность сляба. Модель представляет собой трехмерную нестационарную задачу теплопроводности с граничными условиями третьего рода, имеющими кусочный характер на нижней поверхности сляба.

Для печи, оснащенной четырьмя неподвижными и двумя подвижными балками, смоделирован нагрев сляба 250×500×6000 мм по штатному режиму при учете только экранирующего воздействия балок на нижнюю поверхность сляба. Неоднородность температуры по нижней поверхности сляба вдали от торцов составила около 48 °C, а по верхней поверхности сляба – около 15 °C.

Список литературы / References

1. Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е. Методики расчета нагревательных и термических печей: Учебно-справочное издание. М.: Теплотехник; 2004: 400.

Gusovskii V.L., Lifshits A.E. *Methods of Heating and Thermal Furnaces Design: Reference Textbook.* Moscow: Teplotechnik; 2004: 400. (In Russ.).

 Тимошпольский В.И., Трусова И.А., Менделеев Д.В., Ратников П.Э. Анализ методов математического моделирования процессов теплообмена в промышленных печах для нагрева металла. *Литье и металлургия*. 2012; 2(65): 102–107.

Timoshpol'skii V.I., Trusova I.A., Mendeleev D.V., Ratnikov P.E. Analysis of mathematical modeling methods of heat transfer in industrial furnaces for metal heating. *Lit'e i metallurgiya*. 2012; 2(65): 102–107. (In Russ.).

3. Singh V.K., Talukdar P. Comparisons of different heat transfer models of a walking beam type reheat furnace. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2013; 47: 20–26.

https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.06.004

4. Беленький А.М., Богатова М.Ж., Чибизова С.И. Статическое моделирование нагрева металла в печах с шагающими балками. *Черные металлы*. 2021; 8: 32–37. https://doi.org/10.17580/chm.2021.08.06

Belen'kiy A.M., Bogatova M.Zh., Chibizova S.I. Statistical modeling of metal heating in furnaces with walking beams. *Chernye Metally*. 2021; 8: 32–37. (In Russ.). *https://doi.org/10.17580/chm.2021.08.06*

5. Богатова М.Ж., Чибизова С.И. Статистическое моделирование температурных режимов работы нагревательных печей листовых станов горячей прокатки. Известия вузов. Черная металлургия. 2021; 64(5): 374–381. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-5-374-381

Bogatova M.Zh., Chibizova S.I. Statistical modeling of temperature operating modes of heating furnaces for hot strip mills. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021; 64(5): 374–381. (In Russ.). *https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-5-374-381*

6. Левицкий И.А. Линейная задача теплопроводности для тел правильной формы при граничных условиях третьего рода. *Черные металлы*. 2019; 10: 67–72.

Levitskiy I.A. The linear heat conduction problem for bodies with a regular shape under boundary conditions of the third kind. *Chernye Metally*. 2019; 10: 67–72. (In Russ.).

7. Абдукодиров И.Б. Математическая модель нагрева сляба в печи с шагающими балками: дис. магистра: 22.04.02. Москва; 2020: 68.

Abdukodirov I.B. *Mathematical model of slab heating in a furnace with walking beams: Mag. Diss.* Moscow; 2020: 68. (In Russ.).

8. Han S.H., Chang D., Kim C.Y. A numerical analysis of slab heating characteristics in a walking beam type reheating furnace. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010; 53(19-20): 3855–3861.

https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.05.002

9. Курносов В.В., Левицкий И.А., Прибытков И.А. Исследование нагрева массивных заготовок с различными скоростями в печах периодического действия. Известия вузов. Черная металлургия. 2012; 55(9): 27–31. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-9-27-31

Kurnosov V.V., Levitskii I.A., Pribytkov I.A. Massive billets different rates heating in batch furnaces study. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012; 55(9): 27–31. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-9-27-31

10. Landfahrer M., Schluck C. Numerical and experimental investigation of scale formation on steel tubes in a real-size reheating furnace. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2019; 129: 460–467.

https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.110

 Курносов В.В., Левицкий И.А. Математическое моделирование нагрева заготовок с переменными теплофизическими характеристиками и теплового режима, соответствующего заданному графику нагрева. Известия вузов. Черная металлургия. 2012; 55(7): 19–22. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-7-19-22

Kurnosov V.V., Levitskii I.A. Mathematic simulation of workpieces heating with variable thermal characteristics and thermal condition, corresponding to a given heating curve. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012; 55(7): 19–22. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-7-19-22

12. Jang J.-Y., Huang J.-B. Optimization of a slab heating pattern for minimum energy consumption in a walking-beam type reheating furnace. *Applied Thermal Engineering*. 2015; 85: 313–321.

https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2015.04.029

- 13. Tang G., Wu B., Bai D., Wang Y., Bodnar R., Zhou C.Q. Modeling of the slab heating process in a walking beam reheating furnace for process optimization. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017; 113: 1142–1151. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.06.026
- Ding J.G., Kong L.P., Guo J.H., Song M.X., Jiao Z.J. Multiobjective optimization of slab heating process in walking beam reheating furnace based on particle swarm optimization algorithm. *Steel Research International*. 2021; 92(3): 2000382. https://doi.org/10.1002/srin.202000382
- 15. Tang L., Liu J., Rong A., Yang Z. An effective heuristic algorithm to minimise stack shuffles in selecting steel slabs from the slab yard for heating and rolling. *Journal of the Operational Research Society*. 2001; 52(10): 1091–1097. https://doi.org/10.1057/palgrave.jors.2601143
- 16. Tang G., Wu B., Wang Y., Bodnar R., Zhou C. CFD modeling and validation of a dynamic slab heating process in an industrial walking beam reheating furnace. *Applied Thermal Engineering*. 2018; 132: 779–789. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.017

17. Mayr B., Prieler R., Demuth M., Moderer L., Hochenauer C. CFD analysis of a pusher type reheating furnace and the billet heating characteristic. Applied Thermal Engineering. 2017; 115: 986-994.

https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.01.028

18. Арутюнов В.А., Бухмиров В.В., Крупенников С.А. Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей. М.: Металлургия; 1990: 239.

Arutyunov V.A., Bukhmirov V.V., Krupennikov S.A. Mathematical Modeling of Industrial Furnaces Thermal Operation. Moscow: Metallurgiya; 1990: 239. (In Russ.).

19. Кудинов В.А., Кудинов И.В. Методы решения параболических и гиперболических уравнений теплопроводности. М.: Книжный дом «Либроком»; 2012: 280.

Kudinov V.A., Kudinov I.V. Methods for Solving Parabolic and Hyperbolic Equations of Heat Conduction. Moscow: Librokom; 2012: 280. (In Russ.).

20. Mathews J.H. Computer derivations of numerical differentiation formulae. International Journal of Mathematics Education in Science and Technology. 2003; 34(2): 280-287. https://doi.org/10.1080/0020739031000158317

| Сведения об авторах | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS |
|--|--|
| Илхомжон Бахтиерович Абдукодиров, заместитель началь- ника участка заготовки и сортировки металла, Дочернее пред- приятие «Литейно-механический завод» <i>E-mail:</i> ilhomabdukadirov@mail.ru | <i>Ilkhomzhon B. Abdukodirov, Deputy Head of the Section of Metal Preparation and Sorting,</i> Subsidiary Foundry and Mechanical Plant <i>E-mail:</i> ilhomabdukadirov@mail.ru |
| Александр Вячеславович Варгин, аспирант кафедры энергоэф- фективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, Национальный исследовательский технологический универси- тет «МИСИС» ORCID: 0000-0001-8657-8716 E-mail: mr.vargin@yandex.ru | Aleksandr V. Vargin, Postgraduate of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies", National University of Scien- ce and Technology "MISIS" ORCID: 0000-0001-8657-8716 E-mail: mr.vargin@yandex.ru |
| Игорь Анисимович Левицкий, к.т.н., доцент кафедры энергоэф- фективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, Национальный исследовательский технологический универси- тет «МИСИС» ORCID: 0000-0002-9345-3628 E-mail: lewwwis@mail.ru | <i>Igor' A. Levitskii,</i> Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies", National University of Science and Technology "MISIS" ORCID: 0000-0002-9345-3628 <i>E-mail:</i> lewwwis@mail.ru |
| Вклад авторов | CONTRIBUTION OF THE AUTHORS |
| <i>И. Б. Абдукодиров</i> – разработка математической модели. <i>А. В. Варгин</i> – уточнение математической модели, проведение | <i>I. B. Abdukodirov</i> – development of the mathematical model. <i>A. V. Vargin</i> – clarification of the mathematical model, carrying out |

вариантных расчетов. *И. А. Левицкий* – общее руководство, программная реализация. variant calculations.

I. A. Levitskii - scientific guidance, software implementation.

| Поступила в редакцию 15.07.2022 | Received 15.07.2022 |
|---------------------------------|---------------------|
| После доработки 10.10.2022 | Revised 10.10.2022 |
| Принята к публикации 22.10.2022 | Accepted 22.10.2022 |

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY



удк 004.942 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-119-126



Оригинальная статья Original article

Опыт использования и повышения юзабилити системы математического моделирования производства на металлургическом предприятии

А. С. Леонтьев, И. А. Рыбенко 📟

Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

💌 rybenkoi@mail.ru

Аннотация. В связи с развитием мировой торговли у металлургических комбинатов появилась большая вариативность при составлении производственного плана. На АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат» (АО «ЕВРАЗ ЗСМК») шихту оптимизируют из 110 компонентов только в части агломерационного и доменного производств. Номенклатура выпускаемой продукции состоит более чем из 2000 единиц и меняется от месяца к месяцу. Обычно производственный план оптимизируют только внутри отдельных переделов. Целью оптимизации является минимизация себестоимости передела и максимизация производства. В работе представлены разработка и внедрение системы математического моделирования производства всего металлургического комбината на примере АО «ЕВРАЗ ЗСМК». В отличие от существующих систем моделирования переделов целью системы является единовременная сквозная оптимизация всех переделов комбината. Конечная цель – максимизация прибыли всего комбината. В процессе эксплуатации новой системы в 2019 – 2020 гг. были обнаружены высокие трудозатраты при работе пользователей. Например, совершается более 10 000 тестовых итераций расчетов для выпуска 60 планов за год и расчета 30 экономических кейсов. Разработана и проанализирована форма статистики, которая показала следующие основные проблемы: неразрешимость модели из-за ввода математически некорректных данных; повторные расчеты экономических кейсов для выделения и интерпретации отдельных изменившихся факторов плана от бюджета; ошибки на этапе верификации данных из-за некорректного химического состава элементов или неверных настроек модели под конкретный период работы. Для устранения недостатков системы разработаны и факторных данных на этапе до и после расчетов, модули анализа чувствительности и факторный расчет, система автоматического заполнения химического состава, а также добавлена возможность переобучения модели на исторических данных.

Ключевые слова: математическое моделирование, оптимизация, математическая модель, планирование производства

Для цитирования: Леонтьев А.С., Рыбенко И.А. Опыт использования и повышения юзабилити системы математического моделирования производства на металлургическом предприятии. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 119–126. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-119-126

MATHEMATICAL MODELLING SYSTEM FOR METALLURGICAL ENTERPRISE: OPERATION AND USABILITY ENHANCEMENT

A. S. Leont'ev, I. A. Rybenko 📟

Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

💌 rybenkoi@mail.ru

Abstract. Metallurgical plants (smelters) adjust their production plans to match changing global demand. EVRAZ West Siberian Metallurgical Combine JSC (EVRAZ ZSMK) employs furnace charges and pellets containing 110 components, with a product range exceeding 2000 items that vary from month to month. The production plan is optimized individually for each manufacturing process, with the goal of minimizing costs and maximizing output. This paper discusses the development and deployment of the smelter simulation system currently in use at EVRAZ ZSMK. Unlike other solutions, this system performs concurrent, end-to-end optimization of all smelter processes, with the ultimate goal of maximizing the company's profit. During the system's operation from 2019 to 2020, users encountered tedious and time-consuming tasks, such as creating 60 production plans per year, conducting 10,000 test iterations, and analyzing 30 scenarios. To gather statistical data, a feedback form was used, which identified several issues. Firstly, the mathematical model fails with incorrect input data. Secondly, repeated analyses are required to identify

and interpret the plan/actual cost discrepancies. Thirdly, data validation errors, such as incorrect chemical composition or model settings unsuitable for the specific timeframe, were observed. To address these shortcomings, several measures were developed: an input data validator (before and after analysis) was introduced; sensitivity and factor analysis modules were developed to aid in identifying and interpreting cost discrepancies; a chemical composition uploading tool was developed to ensure data validation. Finally, the system was retrained on historical datasets to improve its accuracy.

Keywords: simulation, optimization, mathematical model, production planning

For citation: Leont'ev A.S., Rybenko I.A. Mathematical modelling system for metallurgical enterprise: Operation and usability enhancement. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 119–126. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-119-126

Введение

Основными производителями стали в настоящее время являются предприятия полного цикла, функционирующие на основе аглодоменного процесса [1]. Самой распространенной схемой является восстановление железа из руды с получением чугуна в доменных печах и окислением примесей в сталеплавильных агрегатах (конвертерах, электропечах с последующей внепечной обработкой) [2].

Металлургия - это одна из самых ресурсо- и энергоемких отраслей промышленности. Для снижения себестоимости металлургической продукции проводятся инвестиционные (затратные) и беззатратные мероприятия по оптимальному планированию производства. Задача процесса планирования заключается в оптимальном распределении дорогостоящих покупных и дефицитных собственных ресурсов для максимизации прибыли. Особенно остро вопрос стоит у компаний, не обеспеченных на 100 % собственным сырьем. При этом главной сложностью планирования является то, что шихта каждого из агрегатов может состоять из сотен разных компонентов в различных допустимых комбинациях, например, на АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат» (АО «ЕВРАЗ ЗСМК») для производства чугуна выбирают материалы более чем из 110 компонентов шихты на постоянной основе [3]. В связи с возросшей сложностью планирования человек без применения специальных инструментов уже не способен одновременно:

– подбирать оптимальную рыночную шихту;

- оптимизировать потребление отходов [4];

 проводить научные исследования производственных процессов [5].

Начиная с 2010 г., на мировой рынок стали выходить компании-разработчики специализированных математических моделей. Особое внимание уделяется гибкости моделей [6], что актуально и для российских металлургов в текущих условиях.

В настоящей работе рассматривается опыт внедрения системы планирования на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», а также разработанные новые инструменты повышения эффективности использования системы.

Краткое описание модели

В 2019 г. на АО «ЕВРАЗ ЗСМК» было завершено внедрение математической модели. Она охватывала все переделы комбината (от рудников до готового проката). Отличительной особенностью созданной системы является легкая интеграция сторонних программных модулей в расчеты. На рис. 1 приведено рабочее окно системы математического моделирования (СММ) «Прогноз». Изначально эта система была предназначена для решения задач по формированию сбалансированного оптимального производственного финансового плана на уровне площадок компании и находящихся под их управлением активов и консолидированных планов всей компании. Алгоритм предполагал создание оптимального плана.

Было выявлено, что режим работы с подготовкой общего оптимального плана сложен для интерпретации результатов специалистами комбината. Например, если система рекомендует выбрать 100 % окатышей смеси *1* вместо окатышей смесей *2* и *3*, возникают вопросы об экономическом потенциале такого перехода от привычных режимов. В случае низкого экономического эффекта лучше не менять режимы работы, так как экономический эффект может нивелироваться неучтенными факторами.

В систему был добавлен новый режим расчета, при использовании которого пользователь может выбрать между плановым и кейсовым режимами. В плановом режиме расчет оптимального плана работы комбината осуществляется исходя из имеющихся ограничений, при кейсовом режиме расчет и сравнение необходимых экономических кейсов проводится через оценку затрат.

Внедрение нового режима расчетов повысило эффективность использования системы с точки зрения экономического эффекта, но обратной стороной стало увеличение трудоемкости работы в системе. Для детального исследования проблемы была разработана и проанализирована статистика использования системы.

В результате удалось оценить и проанализировать «узкие места». Исследование показало, что за 2020 г. было подготовлено 3000 различных сценариев работы комбината. В сумме было проведено более 11 545 расчетных сценариев, что говорит о необходимости совершения 3 – 4 тестовых расчетов каждого сценария для устранения ошибок. За год было внедрено не более 30 новых экономических кейсов. Простой расчет показывает, что система обладала низкой эффективностью внедрения кейсов. Было также отмечено, что при добавлении нового кейсового режима резко возросла трудоемкость работы в системе и количество расчетов (более чем в 10 раз). Результаты анализа приведены на рис. 2.



Рис. 1. Рабочее окно СММ «Прогноз»

Fig. 1. Main window of the "Forecast" process simulation system

После анализа результатов для повышения эффективности работы пользователя были разработаны и добавлены стандартные и уникальные инструменты, ускоряющие работу пользователя.

Отдельной задачей была разработка научного режима расчета плана. Это связано с тем, что разработка новых ресурсосберегающих технологий невозможна без вычислительных экспериментов, которые позволяют анализировать состояния и процессы, делать выводы о поведении исследуемых объектов на основании модельных представлений. Поэтому в настоящее время актуальным является создание инструментальных систем, реализующих математические модели и позволяющих эффективно проводить расчеты, исследования и решать различные оптимизационные задачи.



Рис. 2. Анализ статистики работы системы

Fig. 2. System use statistics

Научный кейс готовится в несколько этапов. На первом этапе осуществляется ввод и проверка исходных данных для расчета. На последнем этапе обязательно предусматривается проведение промышленных экспериментов для корректировки моделей и отладки технологий [7].

ПРОВЕРКА И КОРРЕКТИРОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Инструмент «Валидация данных»

Валидация исходных данных проводится непосредственно перед запуском расчета в солвере с целью выявления ошибочно (некорректно) введенных значений в исходные показатели для расчета планирования производства переделов комбината. Для удобства пользователя валидация автоматически запускается перед каждым расчетом и выдает краткие рекомендации и статус.

В качестве примера (рис. 3) рассмотрен отчет Абагурской обогатительной фабрики (АОФ).

В отчете проверяются следующие правила для данных АОФ:

 – минимальный объем поступления первичного концентрата должен быть меньше или равен максимальному;

 – для тех первичных концентратов, по которым есть ненулевые максимальные объемы поступления, должны быть ненулевые данные по таблицам обогатимости;

 – для тех первичных концентратов, по которым есть ненулевые максимальные объемы поступления, должны быть ненулевые данные по ценам поступления. Леонтьев А.С., Рыбенко И.А. Опыт использования и повышения юзабилити системы математического моделирования производства ...



Рис. 3. Отчет по результатам валидации для АОФ

Fig. 3. Report on validation results for Abagur concentrating plant

Инструмент «Чек-лист»

Инструмент «Чек-лист» запускается после успешного расчета по модели и предназначен для просмотра результатов проверки решения оптимизационной задачи по модели на соответствие производственным и/или технологическим условиям. Решение проверяется согласно правилам чек-листа в пострасчете модели оптимизации. Если правило не выполняется (решение не удовлетворяет производственным требованиям), оно обозначается красной «заливкой». Ниже приведены некоторые правила, проверяемые в инструменте:

 объем потребления собственной сырой руды меньше максимально доступного объема (правило проверяет наличие незадействованных ресурсов по руде (поступление), так как известно, что собственные ресурсы должны иметь приоритет перед сторонними);

 – объем производства агломерата меньше производительности (правило показывает, что план потребления материалов и производства агломерата не обеспечивает выработку мощности на 100 %);

 объем производства чугуна меньше, чем мощность (правило показывает, что план потребления материалов и производства чугуна не обеспечивает выработку мощности на 100 %).

Инструмент «Копирование химического состава сырья из витрины»

Ранее значительное время тратилось на подготовку и заполнение химического состава сырья. Для работы

математической модели необходимо иметь расширенный химический состав всех составляющих (TiO₂, ZnO и др.). Однако расширенный анализ стоит дороже и, зачастую, выполняется в сторонней организации, поэтому собственная лаборатория комбината делает неполный анализ и актуализирует все элементы раз в квартал или по отдельному запросу.

Комбинированное заполнение данных по химическому составу материалов на переделах АФ и ДЦ осуществляется на основе фактических и справочных данных (сертификаты). Данные с факта копируются по всем материалам на переделе, затем пропуски заполняются справочными данными. В результате такого копирования происходит заполнение химического состава по всем материалам на плановом периоде (сценарии). Если на расчетном периоде и сценарии частично введены данные по химическому составу, инструмент тиражирования их «затрет».

Представленные инструменты значительно сократили количество потенциальных ошибок при вводе данных в сценарии (более 10 000 значений в месяц).

Инструменты анализа результатов

Инструмент «Анализ чувствительности цены»

Анализ чувствительности цены предназначен для перебора цен какого-либо сырья для выявления зависимости цены сырья и объема его закупки. В форме расчета чувствительности цены необходимо задать материал, нижнюю и верхнюю границы цены, а также количество шагов для расчета.



Рис. 4. Окно с результатами расчета анализа чувствительности

Fig. 4. Results of price sensitivity analysis

После успешного окончания расчета появляется соответствующее уведомление и открывается окно с результатами расчета в виде таблицы и диаграммы (рис. 4).

Представлена возможность экспорта результата расчета в Excel при нажатии на кнопку «Экспорт в Excel» или перехода к новому расчету (кнопка «Новый расчет»).

Инструмент «Конвейерный расчет»

Инструмент предназначен для проведения массовых расчетов сценария с точечными изменениями входных показателей (групп расчета) в заданном интервале и с заданным количеством итераций. Рабочее окно представлено на рис. 5.

| 📨 Конвейерный расчет | - 0 | × |
|---------------------------|--|-----|
| Сохранить конфигурацию | Группа показателей 🔍 👻 Добавить группу Очистить таблицу | |
| Загрузить конфигурацию | Наименование группы Итераций | |
| Передел | Возможность хранения материала нескольк 2 🔶 | |
| РМ (Выделено 2 из 13) 🔍 👻 | Возможность хранения материала 0,00 🜩 1.00 🜩 ПК Таштагол (T-42) | Q • |
| Период | | |
| сен 2019 Q т | Памменование группы итерации Возможность складирования материала 2 | |
| Сценарий | Название конфигурации | |
| | гороний влажный | Q + |
| Расчет | Наименование групт Сохранить Отмена | |
| Выгрузить в Excel | Возможность хранения | |
| | Возможность хранения материала 0.00 🚖 1.00 🖨 ВР - Концентрат марганцовый Жайренского месторождения | Q • |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

Рис. 5. Инструмент «Конвейерный расчет»

По результатам расчета формируется отчет по типу регламентного отчета «Отчет по производству» в виде Excel-файла. Для его просмотра необходимо нажать «Выгрузить в Excel» и указать путь и имя файла. Имеется возможность сохранения конфигурации для последующего использования.

Инструмент «Расчет коэффициентов модели»

Инструмент предназначен для пересчета коэффициентов моделей АФ, КХП, ЭСПЦ и ККЦ, значения которых получены на основе статистик на исторических данных. Рассмотрим алгоритм расчета коэффициентов модели на примере аглофабрики.

Известно, что для производства чугуна в доменных печах используются агломерат, окатыши и брикеты. При этом мелкую руду и концентрат необходимо превращать в более крупные куски, использование которых в доменной плавке обеспечивает высокую газопроницаемость слоя, что является непременным условием высокопроизводительной работы доменной печи [8]. Из трех способов окускования (брикетирование, агломерация и производство окатышей) наиболее распространенной схемой является агломерация, которая обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с двумя другими способами. Например, агломерация позволяет включить в производство побочные продукты и отходы собственного производства (шламы, отходы, колошниковую пыль и другое) [9], что способствует сохранению влаги и снижению выбросов вредных веществ в атмосферу.

Известно, что на агломерационных фабриках в процессе эксплуатации изменяется не только компонентный состав концентратов, но и состав топлива, флюсов, основность шихты и химический состав получаемого агломерата. Для расчета производительности агломашин применения только удельной производительности концентратов недостаточно, простой переоценкой коэффициентов не достичь необходимой точности модели.

В связи с этим провести оценку влияния всех факторов на производительность агломашин и качество агломерата возможно только с помощью машинного обучения на исторических данных.

Анализ рыночных цен за последние пять лет показал, что увеличение объема производства имеет большое значение из-за более низкой цены агломерата, изготовленного из покупного концентрата, по сравнению с ценой на покупные окатыши.

Желание производителей нарастить производство агломерата реализуется за счет следующих способов [10, 11]: увеличение агломерационных мощностей (экстенсивный путь);

 интенсификация процессов спекания (интенсивный путь);

 – повышение выхода (за счет качества агломерата, в том числе за счет снижения выхода мелочи);

 использование в доменной плавке некондиционного агломерата (компромисс).

Оптимизация состава шихты при агломерации [12 – 15] играет ключевую роль для повышения качества агломерата и производительности агломашин [16 – 19], что позволит беззатратно увеличить прибыль комбината [12].

Регрессионная математическая модель расчета производительности аглофабрики имеет следующий вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n,$$

где *у* – прогнозируемый объем бункерного агломерата, т; b_0 – свободный член; b_1 , b_2 , ... b_n – коэффициенты регрессии при факторах; x_1 , x_2 , ... x_n – факторы, оказывающие влияние на объем бункерного агломерата.

Для расчета качества агломерата был применен метод *Random forest* из-за более высокой точности предсказания, чем регрессия. Метод *Random forest* («случайный лес») – алгоритм машинного обучения, предложенный Лео Брейманоми Адель Катлер, заключающийся в использовании комитета (ансамбля) решающих деревьев. Алгоритм сочетает в себе две основные идеи: метод бэггинга Бреймана; метод случайных подпространств, предложенный Тин Кам Хо. Алгоритм применяется для задач классификации, регрессии и кластеризации. Основная идея заключается в использовании большого ансамбля решающих деревьев, каждое из которых само по себе дает очень невысокое качество классификации, но за счет их большого количества результат получается хорошим¹.

Выводы

В текущих условиях в инструментальных системах моделирования и оптимизации современный и удобный интерфейс выходит на первое место по важности. Как показывает практика, инструмент расчета может быть очень точным и гибким, но из-за запутанного интерфейса он не приживается. Системный анализ и применение методов оценки приживаемости программного продукта позволило сделать выводы и устранить узкие места.

Список литературы / References

1. Лисиенко В.Г., Соловьева Н.В., Трофимова О.Г. Альтернативная металлургия: проблема легирования, модельные оценки эффективности. Москва: изд. Теплотехник; 2007: 440.

¹ Случайный лес. Сайт интернет энциклопедии WIKIPEDIA. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Random_forest (дата обращения 16.11.2021).

Lisienko V.G., Solov'eva N.V., Trofimova O.G. *Alternative Metallurgy: Problem of Alloying, Model Efficiency Estimates.* Moscow: Izd. Teplotekhnik; 2007: 440. (In Russ.).

2. Протопопов Е.В., Калиногорский А.Н., Ганзер А.А. Сталеплавильное производство: современное состояние и направления развития. В кн.: Металлургия: технологии, инновации, качество. Труды XX междунар. науч.-практ. конф. Ч. 1. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ; 2019: 9–14.

Protopopov E.V., Kalinogorskii A.N., Ganzer A.A. Steelmaking production: Current state and directions of development. In: *Metallurgy: Technologies, Innovations, Quality. Proceedings of the XX Int. Sci. and Pract. Conf. Part 1.* Novokuznetsk: ITs SibSIU; 2019: 9–14. (In Russ.).

3. Леонтьев А.С., Рыбенко И.А., Борисов А.С., Волкова И.В. Опыт разработки и применения системы математического моделирования на «ЕВРАЗ ЗСМК». В кн.: Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах. Труды V всерос. науч.-практ. конф. с международным участием. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ; 2021: 250–255.

Leont'ev A.S., Rybenko I.A., Borisov A.S., Volkova I.V. Experience in development and application of a mathematical modeling system at JSC "EVRAZ ZSMK". In: *Modeling and High-Tech Information Technologies in Technical and Socio-Economic Systems. Proceedings of the V All-Russ. Sci. and Pract. Conf. with Int. Participation.* Novokuznetsk: ITs SibSIU; 2021: 250–255. (In Russ.).

Голодова М.А., Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Рыбенко И.А. Исследование условий процесса восстановления ванадия и железа из конвертерного ванадиевого шлака. Известия вузов. Черная металлургия. 2011; 54(4): 3–5.

Golodova M.A., Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Rybenko I.A. Study of process conditions for vanadium and iron reduction from vanadium converter slag. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011; 54(4): 3–5. (In Russ.).

5. Рыбенко И.А., Мочалов С.П. Моделирование и оптимизация стационарных режимов металлургических процессов. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ; 2015: 168.

Rybenko I.A., Mochalov S.P. *Modeling and Optimization of Stationary Modes of Metallurgical Processes*. Novokuznetsk: ITs SibSIU; 2015: 168. (In Russ.).

 Cech M., Lenort R., Tolstykh T., Shkarupeta E. Modeling metallurgical supply chain resilience using Markov process. In: *Proceedings of 28th Int. Conf. on Metallurgy and Materials.* 2019: 1798–1803.

https://doi.org/10.37904/metal.2019.782

 Рыбенко И.А. Решение задач оптимизации металлургических процессов с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия». Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018; 1(3): 42–47.

Rybenko I.A. Solving problems of optimization of metallurgical processes using the instrumental system "Engineering-Metallurgy". *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific*, *Technical and Economic Information*. 2018; 1(3): 42–47. (In Russ.).

 Теплообмен и повышение эффективности доменной плавки / Н.А. Спирин, Ю.Н. Овчинников, В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко. Екатеринбург: УГТУ; 1995: 243.
 Spirin N.A., Ovchinnikov Yu.N., Shvydkii V.S., Yaroshenko

Spirin N.A., Ovchinnikov Yu.N., Shvydkii V.S., Yaroshenko Yu.G. *Heat Exchange and Efficiency Improvement of Blast Furnace Smelting*. Yekaterinburg: USTU; 1995: 243. (In Russ.).

9. Фролов Ю.А. Агломерация. Технология, теплотехника. Москва: Металлургия; 2006: 600.

Frolov Yu.A. *Agglomeration. Technology, Heat Engineering.* Moscow: Metallurgiya; 2006: 600. (In Russ.).

- Bizhanov A., Chizhikova V. Agglomeration in Metallurgy. Springer; 2020: 453. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26025-5
- Majumder A., Biswas C., Saugata Dhar, Rajib Dey, Das G.C. Use of artificial neural network to predict the yield of sinter plant as a function of production parameters. In: *International Conference on Innovative Computing and Cuttingedge Technologies*. 2020: 13–26. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65407-8_2
- Kumar V., Sairam S.D.S.S., Kumar S., Singh A., Nayak D., Sah R., Mahapatra P.C. Prediction of iron ore sinter properties using statistical technique. *Transactions of the Indian Institute of Metals.* 2017; 70: 1661–1670. https://doi.org/10.1007/s12666-016-0964-y
- Mochón J., Ruiz-Bustinza I., Cores A., Verdeja L., etc. Iron ore sintering. Part 2. Quality indices and productivity. In: Network of Non-Commercial Academy-Owned Open Access Scientific Journals. 2014: 168–177. http://doi.org/10.15446/dyna.v81n183.41568
- 14. Shao H., Yi Z., Chen Z., Zhou Z., Deng Z. Application of artificial neural networks for prediction of sinter quality based on process parameters control. *Transactions of the Institute of Measurement and Control.* 2019; 42(3): 422–429. http://doi.org/10.1177/0142331219883501
- 15. Mallick A., Dhara S., Rath S. Application of machine learning algorithms for prediction of sinter machine productivity. Machine Learning with Applications. 2021; 6: 100186. http://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100186
- 16. Song L., Qing L., Xiaojie L., Yanqin S. Synthetically predicting the quality index of sinter using machine learning model. *Ironmaking & Steelmaking*. 2020; 47(7): 828–836. http://doi.org/10.1080/03019233.2019.1617573
- 17. Mitterlehner J., Loeffler G., Winter F., Hofbauer H., Schmid H., Zwittag E., Buergler T.H., Pammer O., Stiasny H. Modeling and simulation of heat front propagation in the iron ore sintering process. *ISIJ International*. 2004; 44(1): 11–20. http://doi.org/10.2355/isijinternational.44.11
- Yang W., Rui C., Choi S., Choi E., Lee D., Huh W. Modeling of combustion and heat transfer in an iron ore sintering bed with considerations of multiple solid phases. *ISIJ International*. 2004; 44(3): 492–499. http://doi.org/10.2355/isijinternational.44.492
- Calhoun P., Su X., Spoon K.M., Levine R.A., Fan J. Random forest. Wiley StatsRef: Statistics Reference Online. 2021: 1–20. http://doi.org/10.1002/9781118445112.stat08287

Леонтьев А.С., Рыбенко И.А. Опыт использования и повышения юзабилити системы математического моделирования производства ...

| Сведения об авторах | Information about the Authors |
|--|---|
| Алексей Сергеевич Леонтьев, аспирант кафедры прикладных информационных технологий и программирования, Сибирский государственный индустриальный университет <i>E-mail:</i> aleksey.leontiev@evraz.com | Aleksei S. Leont'ev, Postgraduate of the Chair of Applied Information Technologies and Programming, Siberian State Industrial University E-mail: aleksey.leontiev@evraz.com |
| Инна Анатольевна Рыбенко, d.т.н., профессор, заведующий кафедрой прикладных информационных технологий и программи- рования, Сибирский государственный индустриальный универ- ситет ORCID: 0000-0003-1679-0839 E-mail: rybenkoi@mail.ru | Inna A. Rybenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Applied Information Technologies and Programming, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0003-1679-0839 E-mail: rybenkoi@mail.ru |
| Вклад авторов | Contribution of the Authors |
| <i>А. С. Леонтьев</i> – теоретический анализ, проведение расчетов, анализ результатов исследований, формирование выводов, обзор литературы, подготовка текста. <i>И. А. Рыбенко</i> – научное руководство, анализ результатов иссле- дований, доработка текста, корректировка выводов. | A. S. Leont'ev – theoretical analysis, calculations, analysis of the research results, drawing conclusions, literary review, writing the text. I. A. Rybenko – scientific guidance, analysis of the research results, revision of the text, correction of conclusions. |
| Поступила в редакцию 04.04.2022 После доработки 25.04.2022 | Received 04.04.2022 Revised 25.04.2022 |

Accepted 18.12.2022

Принята к публикации 18.12.2022

IN THE ORDER OF DISCUSSION / В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ



UDC 622.7 DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-127-132



Оригинальная статья Original article

COMPOSITION OF TAILINGS

AFTER SELECTIVE REDUCTION OF LATERITE

F. Bahfie^{1, 2}, A. Manaf², W. Astuti¹, F. Nurjaman¹,

S. Suharto¹, U. Herlina¹, W. A. Adi³, M. Manawan⁴

¹ Research Center of Mining Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia (Jalan Ir. Sutami Km. 15, South Lampung, Lampung 35361, Indonesia)

² University of Indonesia (Pondok Cina, Beji, Depok City, West Java 16424, Indonesia)

³ Center for Advanced Materials Science and Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia,

15310, South Tangerang, West Java, PUSPIPTEK Serpong Area, Bld 43)

⁴ Indonesia Defense University (Kawasan IPSC Sentul, Bogor, West Java 16810, Indonesia)

💌 fath007@brin.go.id/azwar@ui.ac.id

Abstract. The selective reduction process generates products in the form of concentrates and tailing/by-products. There is high percentage of iron and other elements in the tailings that are not extracted in selective reduction process. Properties of by-products of selective reduction were investigated using X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP–OES), ultraviolet-visible (UV–VIS), and scanning electron microscopy energy dispersion spectroscopy (SEM–EDS). Based on the results of this study, the properties of iron-sulfur, iron-magnesium-aluminium, and silica phases in the tailings can be interpreted experimentally. For future research, it can be the reference for such processes as acid and base leaching. Pure iron extracted from tailings can be used for metal fuel in the future. The tailings composition data will help future researchers to find optimal processes for the tailings.

Keywords: composition, tailings, phase, microstructure

Acknowledgements: The work was supported by the Ministry of Education, Culture, Research, and Technology-Directorate of Higher Education, Research, and Technology under research project PDD 2022 and contract No. NKB-968/UN2.RST/HKP.05.00/2022. The authors express their gratitude to the Materials Science University of Indonesia and the Research Center of Mining Technology – National

The authors express their gratitude to the Materials Science University of Indonesia and the Research Center of Mining Technology – National Research and Innovation Agency of Indonesia for support and research facilities.

For citation: Bahfie F., Manaf A., Astuti W., Nurjaman F., Suharto S., Herlina U., Adi W.A., Manawan M. Composition of tailings after selective reduction of laterite. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023; 66(1): 127–132. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-127-132

Состав хвостов при избирательном восстановлении латерита

Ф. Бахфи^{1, 2}, А. Манаф², В. Астути¹, Ф. Нурьаман¹,

С. Сухарто¹, У. Херлина¹, В. А. Ади³, М. Манаван⁴

¹ Научно-исследовательский центр горных технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии (Индонезия, 35361, Лампунг, Южный Лампунг)

² Университет Индонезии (Индонезия, 16424, Западная Ява, Депок, Беджи)

³ Центр материаловедения и передовых технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии (Индонезия, 15310, Западная Ява, Южный Тангеранг)

⁴ Военный университет Индонезии (Индонезия, 16810, Западная Ява, Богор, Кавасан ИПЦС Сентул)

🖂 fath007@brin.go.id/azwar@ui.ac.id

Аннотация. В результате избирательного восстановления образуются концентраты и пустая порода (хвосты). В хвостах содержится высокий процент железа и других элементов, которые не извлекаются в процессе селективного восстановления. Свойства хвостов после избирательного восстановления исследовались методами рентгеноструктурного анализа, оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, оптической, УФ- и сканирующей электронной микроскопии, а также энергодисперсионного микроанализа на растровом

электронном микроскопе. Экспериментально установлено, что хвосты содержат сульфиды железа, соединения железа с алюминием и магнием, а также диоксид кремния. На основании полученных данных в дальнейшем возможна разработка технологий кислотного и щелочного экстрагирования минералов с целью получения чистого оксида железа, применяемого в качестве металлического топлива.

Ключевые слова: состав, хвосты, фаза, микроструктура

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства образования, культуры, исследований и технологий – Дирекции высшего образования, исследований и технологий в рамках исследовательского проекта PDD 2022 и договора № NKB-968/UN2.RST/HKP.05.00/2022. Авторы выражают благодарность Университету материаловедения Индонезии и Исследовательскому центру горных технологий – Национальному агентству исследований и инноваций Индонезии за поддержку и исследовательские возможности.

Для цитирования: Бахфи Ф., Манаф А., Астути В., Нурджаман Ф., Сухарто С., Херлина У., Ади В.А., Манаван М. Состав хвостов при избирательном восстановлении латерита. Известия вузов. Черная металлургия. 2023; 66(1): 108–132. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-127-132

INTRODUCTION

Extraction of nickel from the widely occurring laterite ores has become an important task of research [1-9]. Previous studies have shown that direct reduction roasting process followed by magnetic separation is an effective method for recovering nickel from laterite nickel ores [10 - 17]. To obtain nickel alloy powder with high nickel content, iron reduction needs to be controlled in the direct reduction roasting process. Selective reduction can be achieved by adjusting the reducing atmosphere [18 - 19] and the number of additives [20 - 22]. Li et al. [10] found that FeS is produced by direct reduction with the Na₂SO₄ additive. The formation of the Fe/FeS eutectic promotes the growth of Ni/Fe particles; simultaneously, in the magnetic separation process the nonmagnetic FeS will go to the tailings thus achieving the purpose of selective reduction. Also, the formation of FeS promotes the growth of metal particles. Jiang et al. [25] found that Na₂SO₄ reacts with silicates producing low melting point nepheline and suppressing FeO reduction by inhibiting the diffusion of the reducing gas; it can also promote the growth of nickel-iron particles through the formation of FeS. In the FeO reduction process, the diffusion of the reducing gas was impeded due to the increase in the amount of liquid phase in the roasting system. All of the above studies found that FeS plays an important role in the selective reduction of laterite nickel ore. In direct selective

reduction of laterite nickel ore, FeS also serves as a paramagnetic film covering the FeO surfaces. That thin layer blocks the contact between the reducing gas and FeO suppressing the reduction process. Iron-rich, it can be used as a nanoparticle's precursor in food technology, biomedicine, energy and fuel production, etc. [26, 27]. The best possible application of the iron nanoparticles precursor is for metal fuel which is illustrated in Fig. 1 [27]. Iron-rich by-product shall be seen as a primary source for the extraction processes to be used in the future.

MATERIAL AND METHODS

Data on tailings/by-products is taken from selective reduction process at the Research Unit for Mineral Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia, South Lampung, Lampung, Indonesia. First, the by-product was brought through a 200-mesh shaker sieve. After that the sample was dissolved in aqua regia for 5 days, diluted 50 and 1000 times, and analysed first by the ICP-OES Analytika Jena PQ9000 (with the resulting data converted in excel from ppm to weigh percent); and then by the XRD PANalytical X'Pert3 Powder (in the 200 mesh sample size, the 2 θ is in the range of $10 - 80^{\circ}$, step size 0.05, and analysis data by High Score Plus) (Fig. 3). For SEM–EDS Thermo-scientific Quatro 6 with magnification 5000× was used and Bruker for EDS.



Рис. 1. Примеры применения металлического горючего в будущем [22]

RESULTS

ICP and UV–VIS Study

Table 1 gives tailing specific chemical composition: 0.74 wt% Ni, 39.45 wt% Fe, 5.1 wt% Mg. Fig. 2 gives Fe, Ni, Mg, Mn, Al, and Co ratios in the tailings according to their absorbance and wave lengths [28]; therefore, the same elements are detected by UV–VIS and ICP. The agreement of the ICP and UV–VIS result shows that the aggregate amounts of components in both tests are the same; for example, iron is the greatest ingredient while cobalt, nickel, and manganese are the least ones.

XRD Study

In the sulfide phase, iron occurs in a higher percentage than in magnesioferrite, forsterite, and quartz phases, where there is less iron which occurs together with constituent elements magnesium or aluminium. The Rietveld refinement calculation results agree with the XRD results in Table 2. Significantly, it is the first time that the tailing product is addressed as raw material.

SEM-EDS Study

This study gives the same results for the elements and phases of the tailings which can be further identified in microstructure. The morphology of tailings, as shown in Fig. 4, convincingly proves that the major elements in

Table 1

Chemical composition of tailing

Таблица 1. Химический состав хвостов



Рис. 2 Результаты УФ- и оптической микроскопии хвостов

Table 2

Rietveld refinement calculations of tailing

Таблица 2. Фазовый состав хвостов по Ритвельду

| Compound | Total, % |
|-----------------|----------|
| Pyrite | 32.5 |
| Wuestite | 24.3 |
| Magnesioferrite | 21.5 |
| Forsterite | 16.3 |
| Quartz | 5.4 |
| | |

Table 3

Chemical composition of tailing in EDS

| Таблица . | 3. Химич | еский с | остав | хвостов, | получен | ный |
|-----------|----------|----------|--------|----------|----------|-------------|
| с помоі | цью эне | ргодиспе | ерсион | ного ми | кроаналі | 13 a |

| Sampling | | | Element (%wt) | | | | |
|----------|-------|----|---------------|-------|------|----|--|
| spots | Fe | Ni | Mg | Al | Mn | Со | |
| 1 | 57.48 | _ | 1.37 | — | 0.63 | — | |
| 2 | 47.77 | _ | 3.77 | 1.70 | 0.97 | _ | |
| 3 | 37.64 | _ | 1.99 | 5.13 | 1.03 | _ | |
| 4 | 20.45 | _ | 6.47 | 14.50 | 1.01 | _ | |
| 5 | 0.98 | - | _ | _ | _ | _ | |

the tailing are iron-sulfur, iron-magnesium-silica-oxide, natrium, and quartz extracted in selective reduction with sulfur appearing in XRD. From Table 3, the magnesiumiron-aluminium is appearing in spots 2 and 4 indicating the magnesioferrite and forsterite phases.

CONCLUSIONS

Based on the results, the tailing includes such phases as iron-sulfur, iron-magnesium-aluminium, and silica which can be interpreted so that the tailing is iron-rich and not





Fig. 4. SEM EDS of tailing in \times 5000 (*a*) area magnification mode: b - carbon, c - oxygen, d - sulfur, e - natrium, f - magnesium, g – aluminium, h – silica, i – iron

Рис. 4. Результаты энергодисперсионного микроанализа хвостов на растровом электронном микроскопе: $a - \times 5000; b -$ углерод; c -кислород; d -сера; e -натрий; *f* – магний; *g* – алюминий; *h* – двуокись кремния; *i* – железо

usable after process. The process under consideration can serve as reference for further processes such as acid and base leaching. Pure iron extracted from tailings can be used for metal fuel in the future.

REFERENCES / СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Li Y.J., Yu H.C., Wang D.Q., Yin W.X., Bai Y.S. The current status of laterite ore resources and its processing technology. Jinshu Kuangshan/Metal Mine. 2010; 11: 5-9.
- 2. Rao M.J., Li G.H., Jiang T., Luo J., Zhang Y.B., Fan X.H. Carbothermic reduction of nickeliferous laterite ores for nickel pig iron production in China: a review. JOM. 2013; 65(11): 1573-1583.

https://doi.org/10.1007/s11837-013-0760-7

- 3. Wang C.Y., Yin F., Chen Y.O., Wang Z., Wang J. Worldwide processing technologies and progress of nickel laterites. Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2008; 18(S1): 1-8.
- 4. Dalvi A.D., Bacon W.G., Osborne R.C. The past and the future of nickel laterites. PDAC 2004 Int. Conf. Trade Show and Investors Exchange, Toronto, 7-10 March, 2004: 1-27.
- Bahfie F., Manaf A., Astuti W., Nurjaman F., Prasetyo E., 5. Sumardi S. Characterization of thermal upgrading of nickel from limonite by selective reduction. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022; 65(7): 471-478. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-471-478

Бахфи Ф., Манаф А., Астути В., Нурджаман Ф., Прасетио Э., Сумарди С. Термическое обогащение никеля из лимонита методом селективного восстановления. Известия вузов. Черная металлургия. 2022; 65(7): 471-478. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-471-478

- 6. Bahfie F., Manaf A., Astuti W., Nurjaman F. Studies on reduction characteristics of limonite and effect of sodium sulphate on the selective reduction to nickel. Journal of the Institution of Engineers (India): Series D. 2020; 102(1): 149-157. https://doi.org/10.1007/s40033-020-00240-3
- 7. Bahfie F., Manaf A., Astuti W., Nurjaman F., Prasetyo E. Studies of carbon percentage variation and mixing saprolitelimonite in selective reduction. Materials Today: Proceedings. 2022; 62: 4156-4160.
 - https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.679
- 8. Bahfie F., Murti D.U., Nuryaman A., Astuti W., Nurjaman F., Prasetyo E., Sudibyo S., Susanti D. Kinetic properties of nickel leaching by ANOVA method. Progress in Physics of Metals. 2022; 23(3): 476-88. https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.476

Nurjaman F., Handoko A.S., Bahfie F., Astuti W., Suharno B.

- 9. Effect of modified basicity in selective reduction process of limonitic nickel ore. Journal of Materials Research and Technology. 2021; 15: 6476-6490. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.052
- 10. Li G.H., Shi T.M., Rao M.J., Jiang T., Zhang Y.B. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulphate. Minerals Engineering. 2012; 32: 119-26. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.012
- 11. Kim J., Dodbiba G., Tanno H., Okaya K., Matsuo S., FujitaT. Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation. Minerals Engineering. 2010; 23: 282-288. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.005
- 12. Zheng G.L., Zhu D.Q., Pan J., Li Q.H., An Y.M., Zhu J.H., Liu Z.H. Pilot scale test of producing nickel concentrate from low-grade saprolitic laterite by direct reduction-magnetic separation. Journal of Central South University. 2014; 21: 1771-1777. https://doi.org/10.1007/s11771-014-2123-0

- 13. Li B., Wang H., Wei Y.G., The reduction of nickel from lowgrade nickel laterite ore using a solid-state deoxidisation method. *Minerals Engineering*. 2011; 24: 1556–1562. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.08.006
- Liang W., Wang H., Fu J.G., He Z.X. High recovery of ferronickel from low grade nickel laterite ore. *Journal Central South University (Science and Technology)*. 2011; 42(8): 2173–2177.
- **15.** Li G.H., Rao M.J., Jiang T., Huang Q.Q., Tang T.M., Zhang Y.B. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2011; 21(12): 3137–3142.
- 16. Huang D.H., Zhang J.L., Lin C.C., Mao R. Production of ferro-nickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction. *Chinese Journal of Engineering*. 2011; 33(12): 1442–1447. https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2011.12.015
- Cao Z.C., Sun T.C., Yang H.F., Wang J.J., Wu X.D. Recovery of iron and nickel from nickel laterite ore by direct reduction roasting and magnetic separation. *Chinese Journal of Engineering*. 2010; 32(6): 708–712. https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2010.06.004
- Sun T.C., Ji Y.N., Jiang M. Influence mechanism of different types of coal on selective nickel reduction in nickel laterite reduction roasting. *Chinese Journal of Engineering*. 2011; 33(10): 1197–1203. https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2011.10.015
- Jiang M., Sun T.C., Liu Z.G., Kou J., Liu N., Cao Y.Y., Zhang S.Y. Effects of coal types and additives on selective
- direct reduction of nickel laterite. Mining and Metallurgical Engineering. 2012; 32(5): 77–81.
 Li C H. Boo M L. Jiang T. Shi T.M. Huang O.O. Beduction
- **20.** Li G.H., Rao M.J., Jiang T., Shi T.M., Huang Q.Q. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferous laterite ore in presence of sodium salts. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2012; 22(1): 274–278.

- 21. Sun T.C., Jiang M., Liu Z.G., Liu N., Zhang S.Y., Kou J., Xu C.Y. Research on the effect of additive on selective reduction of the laterite ores with low nickel and high iron content. *Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao/Journal of China University of Mining and Technology*. 2013; 42(5): 838–844.
- Zhu D.Q., Cui Y., Vining K., Hapugoda S., Douglas J., Pan J., Zheng G.L. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation. *International Journal of Mineral Processing*. 2012; 106–109: 1–7. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.01.003
- **23.** Valix M., Cheung W.H. Effect of sulphur on the mineral phases of laterite ores at high temperature reduction. *Minerals Engineering*. 2002; 15: 523–530. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00069-9
- 24. Lu J., Liu S.J., Shangguan J., Du W.G., Pan F., Yang S. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore. *Minerals Engineering*. 2013; 49: 154–164. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.023
- 25. Jiang M., Sun T.C., Liu Z.G., Kou J., Liu N., Zhang S.Y. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process. *International Journal of Mineral Processing*. 2013; 123: 32–38. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.005
- 26. Ali A., Zafar H., Zia M., ul Haq I., Phull A. R., Ali J. S., Hussain A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2016; 2016(9): 49–67. https://doi.org/10.2147/NSA.S99986
- Julien P., Bergthorson J. M. Enabling the metal fuel economy: green recycling of metal fuels. Sustainable Energy & Fuels. 2017; 3: 1–11. https://doi.org/10.1039/C7SE00004A
- William F. M., Charles H. C., Bourdon F. *Tables of Spectral-Line Intensities. Part I: Arranged by Elements*. U.S. Department of Commerce-National Bureau of Standards; 1975: 456.

| Information about the Authors / CBG | едения об авторах |
|-------------------------------------|-------------------|
|-------------------------------------|-------------------|

Fathan Bahfie, Researcher, Research Center of Mining Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia; Postgraduate, University of Indonesia ORCID: 0000-0003-3460-469X E-mail: fathanbahfie@gmail.com

Azwar Manaf, PhD, Prof. of the Chair of Physics, Faculty of Mathematics and Science, University of Indonesia ORCID: 0000-0002-6142-3918 *E-mail:* azwar@ui.ac.id

Widi Astuti, PhD, Researcher, Research Center of Mining Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia *ORCID:* 0000-0001-9364-4291 *E-mail:* widi.mineral@gmail.com

Fajar Nurjaman, PhD, Researcher, Research Center of Mining Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia *ORCID:* 0000-0002-1329-5296 *E-mail:* nurjaman_80@yahoo.com

Suharto Suharto, Researcher, Research Center of Mining Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia ORCID: 0000-0002-8105-2528 E-mail: harto_berg@yahoo.com Фатхан Бахфи, научный сотрудник, Научно-исследовательский центр горных технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии; *аспирант*, Университет Индонезии *ORCID*: 0000-0003-3460-469X

E-mail: fathanbahfie@gmail.com

Азвар Манаф, д.н., профессор кафедры физики факультета математики и естественных наук, Университет Индонезии ORCID: 0000-0002-6142-3918 *E-mail:* azwar@ui.ac.id

Види Астути, д.т.н., научный сотрудник, Научно-исследовательский центр горных технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии ORCID: 0000-0001-9364-4291 E-mail: widi.mineral@gmail.com

Фаджар Нурджаман, д.н., научный сотрудник, Научно-исследовательский центр горных технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии ORCID: 0000-0002-1329-5296 *E-mail:* nurjaman_80@yahoo.com

Сухарто Сухарто, научный сотрудник, Научно-исследовательский центр горных технологий, Национальное агентство исследований и инноваций Индонезии *ORCID:* 0000-0002-8105-2528 *E-mail:* harto_berg@yahoo.com Ulin Herlina, Researcher, Research Center of Mining Technology, Улин Херлина, научный сотрудник, Научно-исследовательский National Research and Innovation Agency of Indonesia центр горных технологий, Национальное агентство исследова-E-mail: ulin_herlina@yahoo.com ний и инноваций Индонезии E-mail: ulin herlina@yahoo.com Wisnu Ari Adi, PhD, Prof., Center for Advanced Materials Science and Вишну Ари Ади, д.н., профессор, Центр материаловедения и пере-Technology, National Research and Innovation Agency of Indonesia довых технологий, Национальное агентство исследований и E-mail: wisnu.ari.adi@brin.go.id инноваций Индонезии *E-mail:* wisnu.ari.adi@brin.go.id Maykel Manawan, Lecturer of Defense Technology Faculty, Indonesia Мейкель Манаван, преподаватель факультета оборонных тех-**Defense University** нологий, Военный университет Индонезии E-mail: maykeltem@gmail.com E-mail: maykeltem@gmail.com Received 17.05.2022 Поступила в редакцию 17.05.2022 Revised 27.05.2022 После доработки 27.05.2022 Accepted 22.10.2022 Принята к публикации 22.10.2022

НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА

В 2017 году международная база данных Scopus возобновила индексирование журнала «Известия ВУЗов. Черная металлургия». На инфографике отражены текущие показатели. Данные предоставлены сайтами <u>https://www.scopus.com</u>, <u>https://www.scimagojr.com</u> и <u>https://www.scival.com</u>

Издатель: Статистика просмотра статей мисис с сайта fermet.misis.ru Напиональный исследовательский ехнологический университет «МИСиС» ISSN: 03680797 Периоды индексирования: 1971, 1974 - 1988, 2001 - 2004, 2017 – н.в. **Science Index** THE место в рейтинге за 2021 г. Учредители: тематике «Металлургия» . 759 двухлетний мисис импакт-фактор РИНЦ СибГИУ ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ПОЛИТЕХ Санкт-Петербургский Политехнический Университет ибги Сибирский государственный **У**наука и инновации деральный OFILIEE ниверситет количество 9 цитирований EBPA3 H Index Среднее 2021 – *Q2* цитирование **SJR** CITESCORE Metals and Alloys на статью 2021 0.369 0,323 530 **SNIP 2021** 0,689

Над номером работали:

Л.И. Леонтьев, главный редактор

Е.В. Протопопов, заместитель главного редактора

Е.А. Ивани, заместитель главного редактора

Л.П. Бащенко, заместитель ответственного секретаря

Е.Ю. Потапова, заместитель главного редактора по развитию

О.А. Долицкая, научный редактор

Е.М. Запольская, ведущий редактор

Н.Н. Киселева, ведущий редактор

В.В. Расенець, верстка, иллюстрации

Г.Ю. Острогорская, менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.02.2023. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 16,5. Заказ 16872. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС. 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1. Тел./факс: (499) 236-76-17 Corrosion-resistant steels based on Fe – ~13 % Cr: Heat treatment, corrosion- and wear resistance. Review

Spraying wear-resistant coatings from clad powders TiB₂/Ti and HfB₂/Ti

Preliminary assessment of the possibility to use large-diameter pipes of X52 steel for transportation of pure gaseous hydrogen under pressure

Influence of silicon carbides on the structure and properties of composite nickel-phosphorus coating

Transformation of fine structure of lamellar pearlite under deformation of rail steel

Formation of grain structure and microhardness of $\rm Ni_{3}Al$ intermetallic compound as a result of SHS extrusion

Substructure parameters in deformed Cu - Mn alloys with a FCC lattice

Study of pipe steel resistance to deformation in laboratory conditions and on the data from industrial rolling with the use of machine learning tools

Investigation of spherical powder obtained by plasma spraying of wire from corrosion-resistant steel 03Kh17N10M2

Cracking in magnesium oxide briquettes

Effect of B₂O₃ on viscosity of high-magnesia blast furnace slag

Impact of barium and strontium on calcium recovery level in ladle treatment of steel by complex modifiers with alkaline-earth metals

Metallographic study on the structural features of thin slab and rolled products made from it

Mathematical model of slab heating in a furnace with walking beams

Experience in using and improving the usability of mathematical modeling system of production at a metallurgical enterprise

Composition of tailings after selective reduction of laterite

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-35456.

Подписной индекс 70383.

