

ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

2024 Tom 67 Nº 4

fermet.misis.ru

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Термодинамическое моделирование восстановления кобальта и никеля при использовании концентратов гидрометаллургического обогащения для легирования стали

материаловедение

Комплексная электронно-ионно-плазменная модификация поверхности нержавеющей высоколегированной стали

Физика упрочнения поверхности катания головки рельсов из заэвтектоидной стали после эксплуатации

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамические аспекты восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном



ISSN 0368-0797 eISSN 2410-2091

ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал Издается с января 1958 г. Выпускается 6 раз в год

2024 Tom 67 Nº 4

IZVESTIYA FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal Published since January 1958. Issued 6 times a year

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:



Главный редактор:

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, НИТУ «МИСИС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Заместитель главного редактора:

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

Издатель:

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адреса подразделений редакции:

в Москве

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1 Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» *Teл.*: +7 (495) 638-44-11 *E-mail*: ferrous@misis.ru

в Новокузнецке

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:

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

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

Е. П. Волынкина, д.т.н., советник, ОЮЛ «Кузбасская Ассоциация переработчиков отходов», 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., профессор, академик РАЕН, академик АИН РФ, 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, Германия

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., академик РАЕН, ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения», г. Москва

Ю. А. Курганова, д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва *Х. Линн*, 000 «Линн Хай Терм», Германия

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

В соответствии п. 5 Правил формирования перечня ВАК журнал «Известия вузов. Черная металлургия» входит в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, публикация в которых учитывается при защитах кандидатских и докторских диссертаций как индексируемый в МБД. *Р. Р. Мулюков*, д.ф.м.-н., профессор, чл.-корр. ФГБУН ИПСМ РАН, г. Уфа *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

Founders:



Editor-in-Chief:

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS"; Chief Researcher, Institute of Metallurgy UB RAS, Moscow

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

Deputy Editor-in-Chief:

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

Publisher:

National University of Science and Technology "MISIS"

Editorial Office Address:

in Moscow

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

in Novokuznetsk

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:

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, RANS, A.M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences, 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.), Academician of RANS, Electrostal Heavy Engineering Works JSC, Moscow

Yuliya A. Kurganova, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Bauman Moscow State Technical University, 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

In accordance with paragraph 5 of the Rules for the formation of the Higher Attestation Comission list journal "Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the list of leading peer-reviewed scientific journals, publication in which is taken into account in the defense of candidate and doctoral dissertations, as indexed in internatonal data bases. 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

Marcus Speidel, Dr. Natur. Sci., Prof., Swiss Academy of Materials, Switzerland *Nikolai A. Spirin*, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg *Guoi Tang*, 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.), Advisor, ALE "Kuzbass Association of Waste Processors", 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. 2024;67(4)

Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4)

СОДЕРЖАНИЕ / СОЛТЕЛТЯ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- сов М.С. Исследование малоцикловой усталости зон сварного соединения стали класса прочности X70 409

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Бащенко Л.П., Бендре Ю.В., Козырев Н.А., Михно А.Р., Шурупов В.М., Жуков А.В. Термодинамические аспекты восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном 449

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

MATERIALS SCIENCE

Ivanov Yu.F., Petrikova E.A., Teresov A.D., Lopatin I.V., Tolkachev O.S. Complex electron-ion-plasma surface modification of high-alloy stainless steel
Efimov M.O., Panchenko I.A., Shlyarova Yu.A. Gradient of microhardness in the contact zone coating (HEA CoCrFeNiMn) – substrate (alloy 5083)
Astafurov S.V., Mel'nikov E.V., Astafurova E.G., Kolu- baev E.A. Phase composition and microstructure of intermetallic alloys obtained using electron-beam addi- tive manufacturing
Galkin A.A., Kabaldin Yu.G., Mordovina Yu.S., Ano- sov M.S. Low-cycle fatigue of welded joint from steel of X70 strength class
Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., Egorov M.S., Verni- gorov Yu.M. Influence of inhomogeneities in chemical composition and porosity of sintered steel on develop- ment of martensitic transformation 417
Popova N.A., Gromov V.E., Yur'ev A.B., Martuse- vich E.A., Porfir'ev M.A. Physics of hardening of the rolling surface of rail head from hypereutectoid steel
after operation
Zorya I.V., Poletaev G.M., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S.

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

 Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4) Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4)

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

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS

Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Nepryakhin S.O. Stress state of billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 2 ... 457

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ / METALLURGICAL TECHNOLOGIES



УДК 669.168 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-384-390



Оригинальная статья Original article

Термодинамическое моделирование восстановления кобальта и никеля при использовании концентратов гидрометаллургического обогащения для легирования стали

И. А. Рыбенко [©], О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина, М. А. Голодова

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

🖂 rybenkoi@mail.ru

Аннотация. В статье приведены исследования восстановительных процессов в модельных термодинамических системах и процессов восстановления никеля из никелевого концентрата и кобальта и никеля из кобальт-никелевого концентрата. Концентраты получены при гидрометаллургическом обогащении полиметаллических марганецсодержащих руд Кемеровской обл. - Кузбасса. Методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Терра определено, что никель из оксида можно полностью восстановить в системе NiO-C при расходе углерода 0.08 кг/кг NiO и при расходе углерода 0.15 кг/кг NiO в системе NiO-Fe.O.-C. Восстановление кобальта в системе СоО-С начинается при температуре около 513 К при любых расходах углерода. С дальнейшим ростом температуры процесс восстановления зависит только от расхода восстановителя. Из полученных данных термодинамического моделирования следует, что восстановление кобальта из кобальт-никелевого концентрата начинается при температуре примерно 513 К и в дальнейшем от температуры зависит незначительно. Степень извлечения кобальта возрастает с увеличением количества восстановителя при температурах до 553 К, затем остается постоянной до температуры 1473 К. Восстановление никеля протекает при температуре выше 473 К. Степень восстановления никеля слабо зависит от температуры и количества восстановителя при его расходе более 0,02 кг/кг концентрата. Проведенные лабораторные исследования показали, что в период плавления можно восстановить никель из его оксида твердым углеродом практически полностью, так как никель обладает меньшим сродством к кислороду, чем железо. Теоретические и экспериментальные исследования прямого легирования стали показали, что при восстановлении никеля и кобальта целесообразно использовать твердофазный процесс. Концентрат никеля и кобальт-никелевый концентрат при выплавке стали в электропечи желательно вводить в завалку в виде смесей, окомкованных с углеродистым восстановителем.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, модельная система, никелевый концентрат, кобальт-никелевый концентрат

- *Благодарности:* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ (Кемеровская обл. Кузбасс) в рамках научного проекта № 20-48-420001/22.
- Для цитирования: Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А. Термодинамическое моделирование восстановления кобальта и никеля при использовании концентратов гидрометаллургического обогащения для легирования стали. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):384–390. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-384-390

THERMODYNAMIC MODELING OF COBALT AND NICKEL REDUCTION USING HYDROMETALLURGICAL ENRICHMENT CONCENTRATES FOR STEEL ALLOYING

I. A. Rybenko [©], O. I. Nokhrina, I. D. Rozhikhina, M. A. Golodova

Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

🖂 rybenkoi@mail.ru

Abstract. The article provides studies on reduction processes in model thermodynamic systems and processes of nickel reduction from nickel concentrate and cobalt and nickel from cobalt-nickel concentrate. Concentrates are obtained during hydrometallurgical enrichment of polymetallic manganese-containing ores of the Kemerovo region – Kuzbass. By thermodynamic modeling using TERRA software complex, it was determined that nickel can be completely reduced from oxide in the NiO–C system at a carbon consumption of 0.08 kg/kg NiO, and at a carbon consumption of 0.15 kg/kg NiO – in the NiO–Fe₂O₃–C system. It was found that cobalt reduction in the CoO–C system begins at a temperature of about 513 K at any carbon consumption. With a further increase in temperature, the reduction process depends only on consumption of the reducing agent. From the obtained thermo-

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2024;67(4):384-390.

Rybenko I.A., Nokhrina O.I., etc. Thermodynamic modeling of cobalt and nickel reduction using hydrometallurgical enrichment concentrates ...

dynamic modeling data, it follows that cobalt reduction from the cobalt-nickel concentrate begins at a temperature of about 513 K and subsequently depends slightly on temperature. The extraction of cobalt increases with the amount of reducing agent at temperatures up to 553 K, then remains constant up to 1473 K temperature. Nickel reduction takes place at a temperature above 473 K. The degree of nickel reduction slightly depends on the temperature and amount of reducing agent at consumption of the latter over 0.02 kg/kg of concentrate. Laboratory studies showed that during the melting period, nickel can be reduced from its oxide almost completely with solid carbon, since nickel has less sensitivity to oxygen than iron. Theoretical and experimental studies of steel direct alloying showed that it is advisable to use a solid phase process in reduction of nickel and cobalt. Nickel concentrate during steel smelting in an electric furnace is advisable to be introduced into charge in the form of mixtures pelletized with a carbonaceous reducing agent.

Keywords: thermodynamic modeling, model system, nickel concentrate, cobalt-nickel concentrate

- Acknowledgements: The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Subject of the Russian Federation (Kemerovo region Kuzbass) in the framework of the scientific project No. 20-48-420001/22.
- For citation: Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A. Thermodynamic modeling of cobalt and nickel reduction using hydrometallurgical enrichment concentrates for steel alloying. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):384–390. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-384-390

Актуальность

Современные технологии должны соответствовать определенным требованиям, основными из которых являются:

– рациональное использование материальных и энергетических ресурсов;

- расширение номенклатуры продукции;
- повышение качества продукции;
- экологическая безопасность.

Все эти проблемы в значительной мере присущи производству черных металлов. Большое значение имеют получение более дешевыми методами и в больших количествах особо чистой стали с низким содержанием нежелательных примесей; изменение структуры и типа потребляемых легирующих и раскислителей в сторону снижения требований к составу и соответствующее их удешевление.

Анализ современной технологии выплавки стали показывает, что наиболее весомыми статьями в себестоимости металла являются затраты на раскисление и легирование стали, а также технологическую энергию. Одним из путей решения задачи повышения эффективности производства стали является изменение технологии получения легирующих с переходом к прямому легированию стали в печи или в ковше с использованием руд и концентратов [1; 2].

В последние два десятилетия как в России [3 – 5], так и за рубежом [6 – 8] уделяется большое внимание поискам новых химических и гидрометаллургических методов обогащения бедных руд (в том числе марганцевых) в связи с решением проблемы ресурсосбережения. При комплексном обогащении полиметаллических марганецсодержащих руд Кузбасса по технологии, предложенной в работе [9], наряду с высококачественным марганцевым и железосодержащим концентратами получаются концентраты цветных металлов (никелевый концентрат, а также никель-кобальтовый), которые могут быть использованы для прямого легирования.

Технический прогресс в машиностроении, строительстве, химии и других отраслях промышленности обуславливает повышение спроса на качественные стали и сплавы. Наиболее востребованными являются конструкционные, жаропрочные, кислотоустойчивые и нержавеющие марки сталей, при производстве которых используются цветные металлы (одним из основных является никель).

Запасы богатых никелевых руд с содержанием никеля около 4 % ограничены, поэтому в производство вовлекают бедные силикатные руды с содержанием никеля до 1,5 % [10 - 12]. В настоящее время уделяется большое внимание поискам новых способов обогащения и использования никельсодержащих руд [13 - 15]. В связи с этим в качестве альтернативного сырья можно рассматривать полиметаллические марганецсодержащие руды и железомарганцевые конкреции, в которых содержание никеля достигает 0,5 % [16; 17].

Ежегодное мировое производство никеля сохраняется на уровне 1 млн т. В условиях глобальной мировой экономики спрос на никель продолжает расти, несмотря на постоянное повышение его цены. Постоянно растущий спрос на никель обусловлен широкими возможностями его использования. Большая часть произведенного никеля используется для легирования стали.

Возрастающая потребность различных областей науки и техники в кобальте, обусловленная развитием аэрокосмической отрасли, производства спецсталей для оборудования нефтедобывающей промышленности, вызывают необходимость увеличения объема его производства. Основная доля получаемого кобальта расходуется на изготовление различных сплавов. Кобальт чаще всего применяется в сплавах с железом, хромом, вольфрамом и молибденом. Он повышает режущие свойства быстрорежущей стали, поэтому нашел применение в инструментальной промышленности.

Кобальтовые сплавы обладают хорошими магнитными свойствами, коррозионной стойкостью, износостойкостью и высокой термостойкостью.

Добавление кобальта в сталь позволяет сохранять магнитные свойства при высоких температурах и вибрациях, а также увеличивает сопротивление размагничиванию. Так, например, японская сталь, содержащая до 60 % Со, имеет большую коэрцитивную силу и всего лишь на 2,0-3,5% теряет магнитные свойства при вибрациях. Магнитные сплавы на основе кобальта применяют при производстве сердечников электромоторов, трансформаторов и в других электротехнических устройствах [18; 19].

Анализ достоинств и недостатков прямого легирования стали показывает, что перспективность той или иной технологии определяется такими технико-экономическими показателями, как длительность плавки и расход восстановителя. В процессе исследований ставилась задача максимальной замены кремния – основного восстановителя легирующих элементов из концентратов, более дешевым восстановителем углеродом, и получение стабильного извлечения никеля и кобальта из оксидов, входящих в состав концентратов, полученных при гидрометаллургическом обогащении полиметаллических марганецсодержащих руд.

Методика исследований и материалы

В условиях выплавки стали в дуговых электропечах на разных этапах плавки в качестве восстановителей могут рассматриваться углерод, оксид углерода и кремний, растворенные в жидкой стали. Для определения условий восстановления легирующих элементов из концентратов использовали методы термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах [20]. При реализации термодинамического моделирования в настоящей работе использовали готовые программные продукты (программный комплекс Терра), разработанные в Московском государственном техническом университете, позволяющие на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий.

Элементарная система формируется путем задания количества составляющих ее компонентов и температуры. При необходимости формируются составы конденсированных растворов. При выбранных двух термодинамических параметрах реализуются многовариантные расчеты равновесных составов в зависимости от термодинамических параметров или расходов исходных материалов.

Набор веществ, который может образовываться при заданном элементном составе смеси, определялся в результате численного моделирования для выбранного диапазона температур и различных термодинамических состояний. Из полного перечня возможных веществ были выбраны только те вещества, концентрации которых превышали 10⁻⁴ моль/кг смеси. Расчет проводили в интервале температур от 573 до 1873 К, соответствующим температурам выплавки стали.

Термодинамическое моделирование восстановления никеля, кобальта и совместно никеля и кобальта проводили для чистых систем и концентратов, полученных при обогащении полиметаллического марганцевого сырья: никелевый концентрат (45,0 % Ni; 2,3 % Mn; 1,4 % Fe; 0,5 % Co; 0,1 % Cu; менее 0,015 % P; следы SiO₂ и 2,82 % п.п.п.); кобальт-никелевый концентрат (76,8 % CoO; 11,9 % NiO; 4,9 % Fe₂O₃; 1,2 % Mn₂O₃; 0,2 % SiO₂; 1,2 % CaCl₂; 3,8 % п.п.п.) и кокс ОАО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-сибирский металлургический комбинат» ($A^d = 13,6$ %; $V^{daf} = 2$ %; $W^p = 2$ %; 51,1 % SiO₂; 23,3 % Al₂O₃; 0,16 % MnO₂; 1,58 % MgO; 1,2 % CaO; 17,46 % Fe₂O₃; 0,5 % P₂O₅; 1,2 % K₂O; 0,2 % Na₂O; 74,4 % CO₂).

В ходе лабораторных исследований был экспериментально определен и опробован способ ввода оксида никеля в дуговую электропечь. Сталь выплавляли в дуговой лабораторной печи вместимостью 10 кг. Из никелевого концентрата, полученного при обогащении полиметаллических марганцевых руд фракцией менее 0,5 мм и коксовой мелочи, были изготовлены окатыши диаметром 20 – 30 мм. Окатыши загружали в печь по двум вариантам: *I* – в завалку; *II* – в восстановительный период на «зеркало» металла перед наведением шлака.

Расчет количества окатышей вели на содержание никеля в стали 1 %. Экспериментальные плавки вели по классической двухшлаковой технологии. При выплавке стали использовали металлический лом состава, мас. %: 0,275 C; 0,267 Si; 0,423 Mn; 0,175 Cr; 0,1 Ni; 0,027 S; 0,028 P; остальное Fe. Масса шихтовых материалов для опытных плавок приведена в таблице.

Исходные шихтовые материалы для опытных плавок

Initial charge materials for experimental heats

Π	Значение показателя для плавки								
Показатель	1	2	3	4	5	6			
Масса брикетов, кг	0,757	0,756	0,758	0,677	0,678	0,676			
Состав брикетов, мас. %:									
Никелевый концентрат	85	85	85	95	95	95			
Кокс	10	10	10	_	_	_			
Связующее	5	5	5	5	5	5			
Масса металлического лома, кг	9	9	9	9	9	9			

По окончании плавки отбирали пробы металла и шлака на химический анализ. Выпуск металла и шлака осуществляли в ковш. Полученный слиток разрезали по высоте на три равные части и анализировали металл.

Обсуждение результатов

Восстановление никеля из оксидов никелевого концентрата

Расчет возможных составов, получающихся в результате протекания процессов восстановления никеля в термодинамической системе, состоящей из элементов NiO-C, осуществляли изменением содержания углерода в системе, что позволило оценить границы концентрационных областей восстановительных процессов. Модельную систему NiO-C формировали путем задания исходного состава смеси 1 кг оксида NiO и углерода в количестве от 0,01 до 0,1 кг/кг оксида. Исследования проводили в интервале температур от 1073 до 1873 К. Зависимости коэффициентов извлечения никеля из оксида от количества углерода при температурах 1073, 1473 и 1873 К представлены на рис. 1. Термодинамические расчеты показали, что максимальное восстановление никеля достигается при расходе углерода 0,08 кг/кг NiO. Следовательно, полного вос-



Рис. 1. Зависимости параметров восстановления никеля от количества углерода в системе NiO−C при температурах 1073, 1473, 1873 К (*I* − 3): *а* − количество NiO; *б* − извлечение никеля





Рис. 2. Зависимость состава шлаковой фазы от расхода углерода при постоянной температуре 1873 К в системе NiO $-Fe_2O_3-C$: $l-3-Fe_3O_4$, FeO, NiO

Fig. 2. Dependence of slag phase composition on carbon flow rate at constant temperature 1873 K in the NiO–Fe₂O₃–C system: $l - 3 - \text{Fe}_{3}\text{O}_{4}$, FeO, NiO

становления никеля можно достичь при твердофазном восстановлении до появления жидкой фазы.

Результаты расчетов равновесных состояний системы NiO-Fe₂O₃-C в пределах изменения углерода 0,01 – 0,5 кг/кг NiO и исходном количестве оксидов NiO (1 кг), Fe₂O₃ (2 кг) представлены на рис. 2. В качестве значимых оказалась конденсированная фаза, состоящая из Ni, NiO, C, FeO и Fe₂O₃. Газовая фаза представлена оксидами CO и CO₂.

Шлаковая фаза рассматриваемой системы представлена оксидами FeO, Fe_2O_3 и NiO. При введении восстановителя в количестве более 0,2 кг/кг NiO шлаковая фаза системы состоит только из оксида железа FeO. Полное восстановление никеля из оксида происходит при содержании углерода 0,15 кг/кг NiO в системе NiO-Fe₂O₃-C.

Результаты термодинамического моделирования показали, что никель из оксида можно полностью восстановить как в системе NiO-C, так и в системе NiO-Fe₂O₃-C при температурах металлургических процессов.

В ходе лабораторных исследований был экспериментально определен оптимальный способ ввода оксида никеля в дуговую электропечь. В плавках 1-3 использовали окатыши, изготовленные из никелевого концентрата, в 4-6 – смеси никелевого концентрата и кокса (см. таблицу).

Результаты опытных плавок легирования стали с использованием никельсодержащих окатышей показали, что извлечение никеля из концентрата составило 92 – 95 % (вариант *I*), 75 – 78 % (вариант *II*).

Снижение извлечения никеля при присадке его в начале восстановительного периода, по-видимому, связано с его частичным испарением: при попадании в зону дуг никель восстанавливается и может частично испаряться, так как имеет относительно низкую температуру кипения.

В условиях выплавки стали в дуговой электропечи в интервале температур 1173 – 1873 К в период плавления практически полностью можно восстановить никель из его оксида твердым углеродом, так как никель обладает меньшим сродством к кислороду, чем железо.

Восстановление кобальта в элементарных системах

процесса Исследование диссоциации оксидов кобальта показало, что высший оксид кобальта Со,О, отсутствует в системе при температурах выше 473 К. Устойчивый при комнатной температуре оксид кобальта представляет собой сложный оксид Со₂О₄, имеющий структуру шпинели. В его кристаллической структуре одна часть узлов занята ионами Co^{2+} , а другая – ионами Co³⁺; он разлагается с образованием CoO при температуре выше 1173 К. Результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 3. Из представленных зависимостей следует, что оксид Со₃О₄ остается устойчивым до температуры 1173 К. В интервале температур от 1173 до 1223 К количество оксида Со₃О₄ снижается до нуля, при температуре 1173 К появляется оксид СоО и при температуре 1223 К его количество становится максимальным, устойчивым к изменению температуры.

При моделировании восстановления кобальта рассматривали систему CoO-C. Расчеты проведены в интервале температур от 273 до 1273 К и при расходе восстановителя (углерода) от 0,02 до 0,1 кг/кг CoO. Термодинамическое моделирование показало, что восстановление кобальта начинается при температуре около 513 К при любых расходах углерода. С дальнейшим ростом температуры процесс восстановления зависит только от расхода восстановителя (рис. 4). Кобальт полностью восстанавливается из оксида при расходе углерода 0,1 кг/кг CoO при температуре 1273 К.

Термодинамические расчеты восстановления кобальта в системах Co-O-Si и Co-O-Al в интервале температур от 273 до 1273 К показали, что он полностью восстанавливается при расходе кремния 0,1 кг/кг CoO или при расходе алюминия 0,24 кг/кг CoO при температуре 1273 К.

Восстановление никеля и кобальта из кобальт-никелевого концентрата

Было также исследовано восстановление кобальта и никеля из оксидов концентрата коксом в интервале температур от 273 до 2073 К. Расход кокса варьировался от 0,02 до 0,1 кг/кг концентрата.

В составе продуктов восстановления в значимых количествах присутствовали:

 – кобальт, никель, оксиды кобальта, никеля, железа, марганца, силикаты и алюминаты кальция и магния (конденсированная фаза);

 – пары воды, оксиды СО и СО₂, хлориды металлов (газовая фаза); хлориды определяли при температурах выше 1513 К.

Зависимости коэффициентов извлечения кобальта и никеля из кобальт-никелевого концентрата от температуры и расхода углерода приведены на рис. 5.

Из полученных термодинамических данных следует, что восстановление кобальта начинается при температуре примерно 513 К и в дальнейшем от температуры зависит незначительно. Степень извлечения кобальта возрастает с увеличением количества восстановителя при температурах до 553 К, затем остается постоянной до температуры 1473 К. С дальнейшим ростом температуры извлечение кобальта снижается. При расчете коэффициента извлечения кобальта учитывался только кобальт, содержащийся в конденсированной фазе. В газовой фазе присутствует соединение CoCl₂, количество которого возрастает с увеличением температуры.

Восстановление никеля протекает при температуре выше 473 К. Степень восстановления никеля слабо зависит от температуры и количества восстановителя при расходе последнего выше 0,02 кг/кг концентрата.



Рис. 3. Термическая диссоциация оксидов кобальта: *1*, *2* – Co₃O₄, CoO





Рис. 4. Зависимость количества восстановленного кобальта от температуры и расхода углерода в системе CoO-C

Fig. 4. Dependence of the amount of reduced cobalt on temperature and carbon consumption in the CoO–C system



Рис. 5. Зависимости коэффициентов извлечения никеля (*a*) и кобальта (*б*) из кобальт-никелевого концентрата от температуры и расхода углерода

Fig. 5. Dependences of extraction coefficients of nickel (a) and cobalt (6) from cobalt-nickel concentrate on temperature and carbon consumption

Результаты исследования показали, что при восстановлении никеля и кобальта из концентратов полное восстановление этих элементов достигается при температурах твердофазного восстановления в интервале 573 – 1073 К. Полученные данные согласуются с результатами работ [18; 19].

Выводы

Из результатов теоретических и экспериментальных исследований следует, что при восстановлении никеля и кобальта целесообразно использовать твердофазный процесс. Никель углеродом из никелевого концентрата можно полностью восстановить при температуре 1073 К, восстановление кобальта и никеля из кобальт-никелевого концентрата начинается при температуре примерно 513 К и в дальнейшем от температуры зависит незначительно. Следовательно, концентрат никеля и кобальт-никелевый концентрат при выплавке стали в электропечи целесообразно вводить в завалку в виде окомкованных с углеродистым восстановителем смесей.

Список литературы / References

- 1. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Дмитриенко В.И. Платонов М.А. Легирование и модифицирование стали с использованием природных и техногенных материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета; 2013:320.
- 2. Носов Ю.Н., Камшуков В.П., Соколов В.В. и др. Прямое легирование стали марганцевым агломератом в ковше на выпуске из конвертера. *Сталь.* 2004;(5):35–36.

Nosov Yu.N., Kamshukov V.P., Sokolov V.V., etc. Direct alloying of steel with manganese agglomerate in a ladle at converter tapping. *Stal*'. 2004;(5):35–36. (In Russ.).

3. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Едильбаев А.И., Едильбаев Б.А. Марганцевые руды Кемеровской области – Кузбасса и методы их обогащения. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2020;63(5):344–350.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-344-350

Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Edil'baev A.I., Edil'baev B.A. Manganese ores of the Kemerovo region – Kuzbass and methods of their enrichment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020;63(5):344–350. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-344-350

- Чернобровин В.П., Мизин В.Г., Сирина Т.П., Дашевский В.Я. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология. Челябинск: ЮУрГУ;
- 2009:294.
 5. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Рогожин А.А. Прорывные гидрометаллургические процессы для устойчивого развития технологий переработки минерального сырья. Москва: Научное издание ФГБУ «ВИМС»; 2019:106.
- Pan M.C., Liu X.L., Zou R., Huang J., Han J.C. Study of heat treatment technology on medium-carbon-low-alloy-steel large hammer formation of gradient performance. *Advanced Materials Research*. 2014;881-883:1288–1292. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1288
- Sun D., Li M.L., Li C.H., Cul R., Zheng X.Y. A green enriching process of Mn from low grade ore of manganese carbonate. *Applied Mechanics and Materials*. 2014;644–650: 5427–5430.

http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.644-650.5427

- Ayala J., Fernandez B. Recovery of manganese from silicomanganese slag by means of a hydrometallurgical process. *Hydrometallurgy*. 2015;158:68–73. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.007
- Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А., Голодова М.А., Израильский А.О. Гидрометаллургическое обогащение полиметаллических и железомарганцевых руд. Известия вузов. Черная металлургия. 2021;64(4): 273–281. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-273-281 Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Golodova M.A., Izrail'skii A.O. Hydrometallurgical enrichment of polymetallic and ferromanganese ore. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2021;64(4):273–281. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-273-281
- Pat. 7125436 USA, IPC7 from 22 at 15/00, from 22 at 11/08. The method of autoclave leaching of nickel ores. Run L., Maurt T. No. 10/907324. Published on 10.24.2006. NPC 75/724.
- 11. Wang K., Li J, McDonald R.G., Browner R.E. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmo-

spheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modeling. Hydrometallurgy. 2011;109(1-2):140-152. http://dx.doi.org/10.1016/i.hvdromet.2011.06.009

12. Anjum F., Shahid M., Akcil A. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale. Hydrometallurgy. 2012;117-118:1-12.

http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.007

- 13. Giannopoulou I., Panias D. Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. Hydrometallurgy. 2008;90(2-4):137-146. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.10.004
- 14. 1731623 EVP, IPC from 22 to 23/00. Method for teaching and extraction of nickel and cobalt. H. Yakushiji, S. Ito, K. Jura, M. Shimamori. Published on 12.13.2006.
- 15. Coto O., Galizia F., Hernandez I., Marrero J., Donati E. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bioacids. Hydrometallurgy. 2008; 94(1-4):18-22.

http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.20-21.107

Сведения об авторах

16. Ntuli F., Lewis A.E. Kinetic modelling of nickel powder precipitation by high-pressure hydrogen reduction. Chemical Engineering Science. 2009;64(9):2202-2215. http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.026

17. Прошунин И.Е., Нохрина О.И. Комплексное извлечение ценных компонентов из железомарганцевых конкреций. Известия вузов. Черная металлургия. 2009;52(8):17-19.

Proshunin I.E., Nokhrina O.I. Complex extraction of valuable components from ferromanganese nodules. Izvestiva. Ferrous Metallurgy. 2009;52(8):17–19. (In Russ.).

- 18. Козлов П.А. Исследование влияния легирования на состав жаропрочных 9 %-ных хромистых сталей для элементов теплоэнергетического оборудования: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02. Москва; 2011:25.
- 19. Книсс В.А. Физико-химические основы и технология восстановительной плавки закиси-окиси кобальта в электропечах постоянного тока: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02. Екатеринбург; 2008:31.
- 20. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах. В кн.: III межд. симпозиум «Горение и плазмохимия». 24-26 августа 2005. Алматы, Казахстан. Алматы: Казак университеті; 2005:52-57.

Information about the Authors

Inna A. Rybenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Applied Инна Анатольевна Рыбенко, д.т.н., профессор, заведующий кафед-Information Technologies and Programming, Siberian State Industrial University **ORCID:** 0000-0003-1679-0839

E-mail: rybenkoi@mail.ru

Ol'ga I. Nokhrina, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0001-9448-8948 E-mail: nvi52@mail.ru

Irina D. Rozhikhina, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-3034-4539 E-mail: rogihina_id@mail.ru

Marina A. Golodova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Architecture, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0003-0105-9285 E-mail: m.irina1976@mail.ru

Contribution of the Authors Вклад авторов И. А. Рыбенко - проведение термодинамических расчетов, обра-I. A. Rybenko - conducting thermodynamic calculations, processing ботка результатов расчетов. calculation results. O. I. Nokhrina - setting the task, analyzing literary sources, writing the О. И. Нохрина – постановка задачи, анализ литературных источmain text of the article, conducting experiments and processing their ников, написание основного текста статьи, проведение экспериментов и обработка их результатов. results. И. Д. Рожихина - проведение экспериментов и обработка их I. D. Rozhikhina - conducting experiments and processing their results, editing the article. результатов, редактирование статьи. M. A. Golodova - processing thermodynamic calculations, plotting and М. А. Голодова - обработка термодинамических расчетов, построение графиков и их описание, выполнение рисунков. describing of graphs, making drawings. Received 27.10.2023 Поступила в редакцию 27.10.2023

После доработки 12.01.2024 Revised 12.01.2024 Принята к публикации 14.03.2024 Accepted 14.03.2024

рой прикладных информационных технологий и программирования, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0003-1679-0839 E-mail: rybenkoi@mail.ru

Ольга Ивановна Нохрина, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0001-9448-8948 E-mail: nvi52@mail.ru

Ирина Дмитриевна Рожихина, д.т.н., профессор-консультант кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-3034-4539 E-mail: rogihina_id@mail.ru

Марина Анатольевна Голодова, к.т.н., доцент кафедры архитектуры, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-0105-9285 *E-mail:* m.irina1976@mail.ru

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



УДК 621.785.53; 539.25 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-391-397



Оригинальная статья Original article

Комплексная электронно-ионно-плазменная модификация поверхности нержавеющей высоколегированной стали

Ю. Ф. Иванов , Е. А. Петрикова, А. Д. Тересов,

И.В.Лопатин, О.С.Толкачев

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

💌 yufi55@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена выявлению и анализу закономерностей изменения элементного и фазового составов, дефектной субструктуры, механических (микротвердость) и трибологических (износостойкость и коэффициент трения) свойств нержавеющей высокохромистой стали, подвергнутой комплексной обработке, которая сочетает облучение в вакууме поверхностного слоя образцов интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия и последующее азотирование в условиях элионного нагрева образцов. В качестве материала исследования используется высокохромистая сталь 20Х23H18, являющаяся в исходном состоянии поликристаллическим агрегатом на основе ү-железа. Облучение стали импульсным электронным пучком авторы проводили на установке «СОЛО», оснащенной электронным источником с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы катодной плазмы и открытой границей анодной плазмы. Азотирование стали осуществлялось на установке «ТРИО» с размерами камеры 600×600×600 мм, дооснащенной блоком коммутации для реализации элионного (электронного и ионного) режима обработки. Азотирование проводили при температурах 723, 793 и 873 К в течение 1, 3 и 5 ч. Элионное азотирование при температурах 723 и 793 К в течение 3 ч образцов, предварительно облученных электронным пучком (при режиме 10 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.), сопровождается формированием керамического слоя, содержащего только нитриды железа и хрома. Наиболее высокие значения износостойкости стали после элионного азотирования, превышающие износостойкость исходной стали более чем в 700 раз, наблюдаются при параметрах азотирования 793 К, 3 ч.

- *Ключевые слова:* высокохромистая сталь, комплексная обработка, облучение импульсным электронным пучком, азотирование, структура, фазовый состав, твердость, износостойкость, коэффициент трения
- *Благодарности:* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWRM-2021-0006). Результаты ПЭМ-анализа получены на базе Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ.
- Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Лопатин И.В., Толкачев О.С. Комплексная электронно-ионно-плазменная модификация поверхности нержавеющей высоколегированной стали. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):391–397. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-391-397

COMPLEX ELECTRON-ION-PLASMA SURFACE MODIFICATION OF HIGH-ALLOY STAINLESS STEEL

Yu. F. Ivanov[®], E. A. Petrikova, A. D. Teresov,

I. V. Lopatin, O. S. Tolkachev

Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/3 Akademicheskii Ave., Tomsk 634055, Russian Federation)

💌 yufi55@mail.ru

Abstract. The work is devoted to identification and analysis of patterns of change in the elemental and phase composition, defective substructure, mechanical (microhardness) and tribological (wear resistance and friction coefficient) properties of stainless high-chromium steel subjected to complex processing, combining vacuum irradiation of the samples surface layer with an intense pulsed electron beam of submillisecond exposure duration and subsequent nitriding under electron-ionic heating conditions. High-chromium steel AISI 310S, which in the initial state is a polycrystalline aggregate

based on γ -iron, was used as the research material. Pulsed electron beam treatment of steel was carried out on a "SOLO" installation equipped with an electron source with a plasma cathode based on a low-pressure pulsed arc discharge with grid stabilization of the cathode plasma boundary and an open anode plasma boundary. Steel nitriding was carried out on a "TRIO" installation with a chamber size of 600×600×600 mm, equipped with a switching unit to implement the electron-ionic processing mode. Nitriding was carried out at 723, 793, and 873 K temperatures for 1, 3 and 5 h. It was found that electron-ionic nitriding of the samples pre-irradiated with an electron beam (10 J/cm², 200 µs, 3 pulses at 723 and 793 K for 3 h) is accompanied by the formation of a ceramic layer containing only iron and chromium nitrides. The highest values of steel wear resistance after electron-ionic nitriding, exceeding the wear resistance of the initial steel by more than 700 times, are observed at nitriding parameters of 793 K, 3 h.

- Keywords: high-chromium steel, complex processing, pulsed electron beam treatment, nitriding, structure, phase composition, hardness, wear resistance, friction coefficient
- Acknowledgements: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWRM-2021-0006). The results of the TEM analysis were obtained on the basis of the Scientific and Educational Innovation Center "Nanomaterials and Nanotechnology" of the TPU Research Institute.
- For citation: Ivanov Yu.F., Petrikova E.A., Teresov A.D., Lopatin I.V., Tolkachev O.S. Complex electron-ion-plasma surface modification of highalloy stainless steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):391–397. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-391-397

Введение

последних исследований выявили Результаты востребованность модификации поверхности металлов и сплавов путем комплексной обработки, сочетающей в различной последовательности насыщение поверхностного слоя атомами газовых элементов, напыление тонких пленок различных металлов с последующим перемешиванием под действием высокоэнергетических импульсных электронных пучков, нанесение твердых и сверхтвердых износостойких покрытий и т.д. [1; 2]. Следствием такой обработки является градиентная структура в приповерхностном слое с плавным изменением концентрации легирующих элементов по глубине, что позволяет значительно повысить твердость и износостойкость, коррозионную стойкость и электропроводность (и т.д.) поверхности [3-5]. Наиболее распространенным в промышленности ионно-плазменным методом азотирования является метод азотирования в аномальном тлеющем разряде [6-8], основным недостатком которого является сравнительно высокое рабочее давление, что не позволяет проводить эффективную ионную очистку поверхности обрабатываемой детали в процессе азотирования. С целью преодоления данного недостатка в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения РАН был разработан и успешно используется в течение четверти века плазмогенератор «ПИНК» [9-11]. Необходимая для процесса азотирования температура изделий при использовании плазмогенератора «ПИНК» поддерживается за счет потока ионов из плазмы разряда, ускоряемых до энергии, определяемой величиной электрического смещения на образцах. Весьма часто это приводит к интенсивному ионному растравливанию обрабатываемой поверхности и существенному увеличению ее шероховатости [12; 13]. Для снижения влияния фактора интенсивности ионного воздействия на формирование модифицированного слоя в работах [14; 15] было предложено использовать для подогрева обрабатываемых образцов электронную компоненту плазмы, реализуя элионный процесс обработки, который обеспечивает

кость и элек- ный аналог A 5]. Наиболее Mn 2; Ni 17 – 2

возможность изменения температуры обработки образцов без существенного изменения интенсивности их ионной бомбардировки.

Целью настоящей работы является установление закономерностей эволюции структуры, механических и трибологических свойств высокохромистой стали, подвергнутой комплексному воздействию, сочетающему облучение импульсным электронным пучком и последующее элионное азотирование в плазме газового разряда низкого давления.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали высокохромистую сталь марки 20Х23Н18 (зарубежный аналог AISI 310S) (состав, мас. %: С 0,2; Si 1; Mn 2; Ni 17 – 20; Cr 22 – 25; S 0,02; Р 0,035; остальное – Fe). Образцы имели форму пластинок размерами 10×10×5 мм. Облучение стали импульсным электронным пучком проводили на установке «СОЛО», оснащенной электронным источником с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы катодной плазмы и открытой границей анодной плазмы [17; 18]. Опираясь на результаты тепловых расчетов, выбрали плотность энергии пучка электронов (E_s) 10 и 30 Дж/см² (длительность импульса 200 мкс; количество импульсов 3 имп.; частота 0,3 с⁻¹). При плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² (200 мкс, 3 имп.) реализуется твердофазный режим воздействия, то есть превращения в поверхностном слое стали марки 20Х23Н18 протекают в пределах температурного интервала существования поверхностного слоя образца в твердом состоянии. При плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см² (200 мкс, 3 имп.) реализуется жидкофазный режим воздействия, то есть превращения в поверхностном слое стали 20Х23Н18 протекают в пределах температурного интервала существования поверхностного слоя образца в расплавленном состоянии. Азотирование стали проводилось на установке «ТРИО» с размерами камеры 600×600×600 мм, дооснащенной блоком

коммутации для реализации элионного (электронного и ионного) режима обработки [15], при температурах 723 – 873 К в течение 1 – 5 ч. Температура образцов регулировалась коэффициентом заполнения электронной фазы. Образцы закреплялись на неподвижном держателе в центре камеры на оси источников плазмы таким образом, чтобы держатель находился под углом 60° к каждому из них, а образцы находились на лицевой стороне держателя. Температура процесса измерялась хромель-алюмелевой термопарой, закрепленной через кварцевый стаканчик в держателе образцов.

Исследования структуры, элементного и фазового составов модифицированной стали осуществляли методами рентгенофазового анализа, оптической, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Механические свойства стали характеризовались микротвердостью (нагрузка на индентор 0,5 H); трибологические – износостойкостью и коэффициентом трения. Параметры трибологических испытаний в условиях сухого трения при комнатной температуре: контртело – шарик диаметром 6 мм из карбида кремния SiC, диаметр трека износа 4 мм, нагрузка 5 H, длина пути трения 2000 м.

Результаты исследования и их обсуждение

Обработка поверхности нержавеющей стали марки 20Х23H18 импульсным электронным пучком при $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$ (200 мкс, 3 имп.) сопровождается формированием на поверхности облучения следов скольжения (рис. 1, *a*), что указывает на интенсивную деформацию поверхностного слоя стали в результате релаксации упругих напряжений, формирующихся в поверхностном слое образцов в результате скоростного процесса ввода энергии и охлаждения. Поверхность образцов остается гладкой, микротрещины, микрократеры и микропоры на поверхности облучения не обнаруживаются. Последнее свидетельствует о том, что облучение стали не приводит к плавлению поверхностного слоя образцов.

Обработка поверхности нержавеющей стали 20Х23Н18 импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см² (200 мкс, 3 имп.) сопровождается формированием на поверхности облучения высокорельефной структуры, характеризующейся наличием большого количества микрократеров. В объеме зерен наблюдается структура ячеистого типа, что свидетельствует о плавлении и последующей высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя материала (рис. 1, б). Следовательно, при данном режиме облучения реализуется процесс высокоскоростного плавления поверхностного слоя стали, что хорошо согласуется с результатами расчета температурного поля. Размер ячеек кристаллизации изменяется в пределах от 330 до 500 нм. Следует отметить присутствие на поверхности стали микротрещин, расположенных вдоль границ зерен. Последнее указывает на высокий уровень остаточных напряжений, формирующихся в поверхностном слое образцов в результате высокоскоростного охлаждения.

Установлено, что увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к росту коэффициента износа (снижению износостойкости) стали от $1,9\cdot10^{-4}$ мм³/(H·м) при 10 Дж/см² до $5,2\cdot10^{-4}$ мм³/(H·м) при 30 Дж/см². Коэффициент износа стали до облучения импульсным электронным пучком составляет $4,9\cdot10^{-4}$ мм³/(H·м). Показано, что микротвердость образцов увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов от 1,7 ГПа в исходном состоянии до 2,4 ГПа после облучения при 30 Дж/см².

Последующее азотирование стали привело к многократному (в 4 – 9 раз относительно исходного состояния) увеличению твердости поверхностного слоя. Твердость стали снижается с ростом температуры азотирования и увеличением плотности энергии пучка



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности образцов стали 20Х23H18, облученной импульсным электронным пучком: $a - E_s = 10 \text{ Дж/см}^2 (200 \text{ мкс, 3 имп.});$ $\delta - E_s = 30 \text{ Дж/см}^2 (200 \text{ мкс, 3 имп.})$

Fig. 1. Electron microscopic image of the surface structure of AISI 310S steel samples irradiated with a pulsed electron beam: $a - E_S = 10 \text{ J/cm}^2 (200 \text{ } \mu\text{s}, 3 \text{ } \text{ } \text{pulses});$ $\delta - E_S = 30 \text{ J/cm}^2 (200 \text{ } \mu\text{s}, 3 \text{ } \text{ } \text{pulses})$ электронов. Максимальная толщина упрочненного слоя составляет 45 – 50 мкм и достигается при комплексной обработке, которая сочетает облучение при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² и последующее азотирование при температуре 793 К в течение 3 ч. Азотирование при температуре 793 К в течение 3 ч приводит к лучшим результатам при трибологических испытаниях, а именно, износостойкость образцов стали, облученных импульсным электронным пучком при $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$, составляет 1,2·10⁻⁶ мм³/(H·м), при $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2 - 0,58 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(H·м)$, что многократно выше износостойкости стали как в исходном, так и в облученном состояниях.

Методами рентгенофазового анализа установлено, что основными фазами модифицируемых образцов являются α -железо и γ -железо, а также нитриды железа составов Fe₄N, Fe₂N, нитриды хрома состава CrN и сложный нитрид состава Fe₃NiN. Установлено, что наиболее высокие значения микротвердости (15,8 и 15,6 ГПа) продемонстрировали образцы, подвергнутые комплексной обработке, которая сочетает предварительную обработку импульсным электронным пучком (10 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) и последующее азотирование при температурах 723 и 793 К в течение 3 ч. Для структуры поверхностного слоя данных образцов характерно формирование керамического слоя, содержащего только нитриды железа и хрома.

Методами сканирующей электронной микроскопии впервые обнаружено при электронно-ионно-плазменном азотировании явление блистеринга – формирование на поверхности материала пузырей (рис. 2, *a*).

Отметим, что образование пузырей наблюдается на поверхности металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов, подвергнутых интенсивному корпускулярному воздействию (ионы H⁺, B⁺, He⁺ и др.), наиболее ярко проявляется в технологиях ядерных и термоядерных реакторов, а также в космосе [19 – 21].

Установлено при исследовании поверхности излома образцов, предварительно облученных импульсным электронным пучком и подвергнутых азотированию элионным методом, что разрушение поверхностного слоя стали протекает преимущественно по квазихрупкому механизму (рис. 2, δ).

Дефектную структуру модифицированного слоя изучали методами просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что азотирование сопровождается формированием пластинчатой структуры (рис. 3).

Азотирование образцов, прошедших предварительную обработку импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см², длительности импульса 200 мкс, количестве импульсов 3, приводит к формированию структуры с чередующимися пластинами нитрида железа и нитрида хрома. Азотирование образцов, прошедших предварительную обработку импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см², длительности импульса 200 мкс, количестве импульсов 3, сопровождается формированием структуры с чередующимися пластинами γ-железа и преимущественно нитридов железа.



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 20Х23Н18, подвергнутой комплексному модифицированию, сочетающему облучение импульсным электронным пучком при 10 Дж/см², 200 мкс, 3 имп. (*a*) и при 30 Дж/см², 200 мкс, 3 имп. (*б*) и последующее азотирование при 793 К, 3 ч: *а* – поверхность модифицирования; *б* – поверхность излома

Fig. 2. Electron microscopic image of the AISI 310S steel structure subjected to complex modification, combining irradiation with a pulsed electron beam at 10 J/cm², 200 μ s, 3 pulses (*a*) and 30 J/cm², 200 μ s, 3 pulses (*b*) and subsequent nitriding at 793 K for 3 h:

a – modification surface; δ – fracture surface



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя стали 20Х23H18, подвергнутой комплексной модификации (облучение импульсным электронным пучком при 30 Дж/см², 200 мкс, 3 имп. и последующее азотирование при 793 К, 3 ч.):

a и δ – темное поле, полученное в рефлексах [111]ү-Fе и [002]ү-Fе + [002]Fe₄N; ϵ – микроэлектронограмма (стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля $l(a), 2(\delta)$)

Fig. 3. Electron microscopic images of the AISI 310S steel surface layer structure subjected to complex modification (irradiation with a pulsed electron beam at 30 J/cm², 200 μ s, 3 pulses and subsequent nitriding at 793 K for 3 h): *a* and δ – dark fields obtained in [111] γ -Fe and [002] γ -Fe + [002]Fe₄N reflections; *a* microscloated difference of the article article article at a structure of the dark fields of

e – microelectron diffraction pattern (arrows indicate reflections in which dark fields 1(a), 2(b) were obtained)

Выводы

Осуществлено азотирование предварительно облученных импульсным электронным пучком образцов стали марки 20Х23Н18 в плазме газового разряда низкого давления при нагревании образцов электронами плазмы (элионный метод азотирования). Обнаружено формирование на поверхности материала при элионном азотировании пузырей (блистеринг). Азотирование сопровождается формированием пластинчатой структуры с чередующимися пластинами нитрида железа и нитрида хрома (азотирование образцов, предварительно облученных импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см², длительности импульса 200 мкс, количестве импульсов 3) или формированием структуры с чередующимися пластинами ү-железа и преимущественно нитридов железа (азотирование образцов, предварительно облученных импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см², длительности импульса 200 мкс, количестве импульсов 3). Установлено, что наиболее высокие значения микротвердости (15,8 и 15,6 ГПа) продемонстрировали образцы, подвергнутые комплексной обработке, сочетающей предварительную обработку импульсным электронным пучком (10 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) и последующее азотирование при температурах 723 и 793 К в течение 3 ч. Наиболее высокая износостойкость (многократно превышающая износостойкость стали как в исходном, так и в облученном состояниях) наблюдается на образцах, предварительно облученных импульсным электронным пучком при $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$ и азотированных при температуре 793 К в течение 3 ч.

Список литературы / References

- Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. Москва: изд. МГТУ им Баумана; 1999:400.
- Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. Москва: Техносфера; 2012:464.
- Budilov V.V., Agzamov R.D., Ramazanov K.N. Ion nitriding in glow discharge with hollow cathode effect. *Metal Science* and Heat Treatment. 2007;49(7):358–361. http://dx.doi.org/10.1007/s11041-007-0065-y
- Koval N.N., Ryabchikov A.I., Sivin D.O., Lopatin I.V., Krysina O.V., Akhmadeev Yu.H., Ignatov D.Yu. Low-energy high-current plasma immersion implantation of nitrogen ions in plasma of non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes. *Surface and Coatings Technology*. 2018;340:152–158.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.064

5. Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.H., Koval N.N., Petrikova E.A. AISI 5140 steel nitriding in a plasma of a non-self-sustaining arc discharge with a thermionic cathode under the pulse action of ions. *IOP Conference Series: Journal of Physics*. 2018;1115(3):032042.

https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032042

- Shen L., Wang L., Wang Y., Wang C. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(20):3222–3227. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.018
- Wang L., Ji S., Sun J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(16-17):5067–5070. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.036
- 8. Kaestner P., Michler Th., Weidner H., Rie K.-T., Bräuer G. Plasma nitrided austenitic stainless steels for automotive hydrogen applications. *Surface and Coatings Technology*. 2008;203(5-7):897–900.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.024

- Meletis E.I. Intensified plasma-assisted processing: science and engineering. Surface and Coatings Technology. 2002;149(2-3):95–113. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01441-4
- Wei R., Benn C.R., Cooper C.V. High intensity plasma ion nitriding of aermet 100 martensitic steel. *Plasma Processes* and Polymers. 2007;4(S1):S700–S706. https://doi.org/10.1002/ppap.200731801
- 11. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Гончаренко И.М., Григорьев С.В. Азотирование конструкционных сталей в газовых разрядах низкого давления. Физика и химия обработки материалов. 2001;(3):16–19.

Shchanin P.M., Koval' N.N., Goncharenko I.M., Grigor'ev S.V. Nitriding of structural steels in low-pressure gas discharges. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2001;(3):16–19. (In Russ.).

12. Yeo S., Lee C.M., Yoon H.S., Kim J.H. Synthesis of plasmanitrided Cr coatings on HT9 steel for advanced chemical barrier property in a nuclear cladding application. *Applied Surface Science*. 2022;579:152133.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152133

- Godec M., Ruiz-Zepeda Fr., Podgornik B., Donik Čr., Kocijan Al., Skobir B., Danijela A. The influence of the plasmanitriding temperature on the microstructure evolution and surface properties of additive-manufactured 18Ni300 maraging steel. *Surface and Coatings Technology*. 2022;433:128089. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128089
- 14. Akhmadeev Yu.H., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Lopatin I.V., Petrikova E.A., Rygina M.E. Electron-ion-plasma modification of carbon steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2021;25(1):47–55.

https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021038031

 Ivanov Y., Lopatin I., Denisova Y., Petrikova E., Tolkachev O. Elion method of nitriding of high-chromium stainless steel: Structure and properties. In: *Proceedings – 2020 7th Int. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020.* 2020:783–787.

https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241927

Сведения об авторах

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

Елизавета Алексеевна Петрикова, младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0002-1959-1459 E-mail: elizmarkova@yahoo.com

Антон Дмитриевич Тересов, научный сотрудник лаборатории пучково-плазменной инжинерии поверхности, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0002-5363-0108 E-mail: tad514@yandex.ru

Илья Викторович Лопатин, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0002-5192-871X *E-mail:* lopatin@opee.hcei.tsc.ru

- 16. Ivanov Yu.F., Akhmadeev Yu.H., Lopatin I.V, Petrikova E.A., Denisova Yu.A., Teresov A.D., Krysina O.V. Complex beamplasma surface treatment of high-chromium steel. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1115(3):032031. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032031
- Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Получение сильноточных низкоэнергетичных электронных пучков в системах с плазменным эмиттером. Известия вузов. Физика. 2001;44(9):36–43.

Devyatkov B.N., Koval N.N., Shchanin P.M. Obtaining high-current low-energy electron beams in systems with a plasma emitter. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2001;44(9):36–43. (In Russ.).

18. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке. Известия вузов. Физика. 2008;51(5):60–70.

Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metalloceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian Physics Journal*. 2008;51(5):505–516. https://doi.org/10.1007/s11182-008-9073-7

- 19. Shu W.M., Wakai E., Yamanishi T. Blister bursting and deuterium bursting release from tungsten exposed to high fluences of high flux and low energy deuterium plasma. *Nuclear Fusion*. 2007;47(3):201–209. https://doi.org/10.1088/0029-5515/47/3/006
- Sznajder M., Geppert U., Dudek M. Degradation of metallic surfaces under space conditions, with particular emphasis on hydrogen recombination processes. *Advances in Space Research.* 2015;56(1):71–84.

https://doi.org/10.48550/arXiv.1506.01790

 Astrelin V.T., Burdakov A.V., Bykov P.V., Ivanov I.A., Ivanov A.A., Jongen Y., Konstantinov S.G., Kudryavtsev A.M., Kuklin K.N., Mekler K.I., Polosatkin S.V., Postupaev V.V., Rovenskikh A.F., Sinitskiy S.L., Zubairov E.R. Blistering of the selected materials irradiated by intense 200 keV proton beam. *Journal of Nuclear Materials*. 2010;396(1):43–48. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.051

Information about the Authors

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

Elizaveta A. Petrikova, Junior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences *ORCID:* 0000-0002-1959-1459 *E-mail:* elizmarkova@yahoo.com

Anton D. Teresov, Research Associate of the Laboratory of Beam-Plasma Surface Engineering, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-5363-0108 E-mail: tad514@yandex.ru

Il'ya V. Lopatin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-5192-871X E-mail: lopatin@opee.hcei.tsc.ru Олег Сергеевич Толкачев, младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0001-7816-9920 *E-mail*: ole.ts@mail.ru Oleg S. Tolkachev, Junior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0001-7816-9920 E-mail: ole.ts@mail.ru

Вклад авторов / Contribution of the Authors

Ю. Ф. Иванов – формулирование концепции работы, обсуждение результатов, написание текста статьи, проведение электронномикроскопических исследований, анализ результатов.

Е. А Петрикова – проведение трибологических и механических испытаний, проведение исследований поверхности образцов методами сканирующей электронной микроскопии, обсуждение результатов.

А. Д. Тересов – подбор оптимальных режимов электронно-пучковой обработки образцов, проведение облучения, обсуждение результатов.

И. В. Лопатин – подбор оптимальных режимов азотирования, проведение экспериментов по азотированию образцов при различных температурах, обсуждение результатов.

О. С. Толкачев – проведение электронно-микроскопических исследований образцов, анализ результатов.

Yu. F. Ivanov – concept formulation, discussion of results, writing the text, conducting electron microscopic studies, analysis of results.

E. A. Petrikova – conducting tribological and mechanical studies, conducting scanning electron microscopic studies, discussion of results.

A. D. Teresov – selection of optimal electron beam treatment modes, conducting irradiation, discussion of results.

I. V. Lopatin – selection of optimum nitriding modes, conducting experiments on nitriding at different temperatures, discussion of results.

0. S. Tolkachev – conducting electron microscopic studies, analysis of results.

 Поступила в редакцию 21.12.2023
 Received 21.12.2023

 После доработки 24.01.2024
 Revised 24.01.2024

 Принята к публикации 11.03.2024
 Accepted 11.03.2024

Ефимов М.О., Панченко И.А., Шлярова Ю.А. Градиент микротвердости в зоне контакта покрытие (ВЭС CoCrFeNiMn) – подложка (сплав 5083)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



УДК 536.625:539.25:539.651 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-398-400



Краткое сообщение Short report

Градиент микротвердости в зоне контакта покрытие (BЭC CoCrFeNiMn) – подложка (сплав 5083)

М. О. Ефимов, И. А. Панченко, Ю. А. Шлярова 📟

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

💌 rubannikova96@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе методом проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) на подложке из сплава 5083 формируется покрытие из высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn неэквиатомного состава. Авторы исследуют изменение микротвердости в зоне контакта системы покрытие – подложка. С помощью методов современного физического материаловедения проанализированы структурно-фазовое состояние, дефектная структура и элементный состав системы покрытие – подложка. Обнаружены физические механизмы, способствующие повышению твердости в зоне контакта.

Ключевые слова: микротвердость, зона контакта, подложка, покрытие, высокоэнтропийный сплав, структура

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания № 0809-2021-0013. Авторы выражают благодарность профессорам Ю.Ф. Иванову и В.Е. Громову за обсуждение результатов.

Для цитирования: Ефимов М.О., Панченко И.А., Шлярова Ю.А. Градиент микротвердости в зоне контакта покрытие (ВЭС CoCrFeNiMn) – подложка (сплав 5083). Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):398–400. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-398-400

GRADIENT OF MICROHARDNESS IN THE CONTACT ZONE COATING (HEA CoCrFeNiMn) – SUBSTRATE (ALLOY 5083)

M. O. Efimov, I. A. Panchenko, Yu. A. Shlyarova

Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

💌 rubannikova96@mail.ru

Abstract. In this work, a coating of a high-entropy alloy CoCrFeNiMn of non-atomic composition is formed on a substrate made of alloy 5083 by the method of wire-arc additive manufacturing (WAAM). The authors investigated the change in microhardness in the contact zone of the coating – substrate system. Using the methods of modern physical materials science, the structural and phase state, defect structure and elemental composition of the coating – substrate system were analyzed. The discovered physical mechanisms contribute to an increase in hardness in the contact zone.

Keywords: microhardness, contact zone, substrate, coating, high-entropy alloy, structure

Acknowledgements: The research was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 0809-2021-0013. The authors express their gratitude to professors Yu.F. Ivanov and V.E. Gromov for discussing the results.

For citation: Efimov M.O., Panchenko I.A., Shlyarova Yu.A. Gradient of microhardness in the contact zone coating (HEA CoCrFeNiMn) – substrate (alloy 5083). Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):398–400. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-398-400

В последние годы исследователи в области физического материаловедения уделяют особое внимание высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) [1; 2], которые отличаются аномально высокими значениями энтропии смешения, превышающими характерные для сложнолегированных сплавов. Концепция реализации ВЭС базируется на достижении максимальной энтропии смешения от пяти и более элементов в разных атомных соотношениях. В результате этого формируются однофазные структуры с сильным искажением решетки и затруднением диффузии, что обеспечивает рост прочностных свойств и их стабильность в широком температурном интервале [3 – 5]. Высокоэнтропийные сплавы, которые уже были разработаны, являются перспективными материалами и обладают свойствами для применения в электронике, атомной энергетике, транспортном машиностроении, ракетно-космической и других отраслях промышленности [6; 7]. Использование ВЭС не ограничится указанными выше областями, а будет расширяться в результате разработки новых составов и исследования их свойств. В настоящее время активно накапливается и осмысливается общирная информация о методах получения ВЭС, их структурно-фазовых состояниях, дефектной подструктуре и свойствах.

В настоящей работе проанализировано изменение микротвердости в зоне контакта системы покрытие (BЭС CoCrFeNiMn) – подложка (сплав 5083).

В исследовании использовались образцы системы покрытие – подложка, где покрытием являлся ВЭС CoCrFeNiMn неэквиатомного состава, сформированный на подложке из сплава 5083 с использованием метода проволочно-дугового аддитивного производства [3]. Твердость материала определяли методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 5 Н. Исследования структурно-фазовых состояний, дефектной субструктуры, элементного состава проводились с применением методов просвечивающей электронной дифракционной микроскопии на приборе JEM2100.

Микротвердость системы покрытие – подложка изменяется от 9,9 ГПа на границе покрытие – зона контакта до 1,5 ГПа на границе зона контакта – подложка. Микротвердость покрытия и подложки составляет 3,0 и 1,0 ГПа (рис. 1).

Значительное изменение микротвердости зоны контакта обусловлено структурно-фазовыми изменениями материала при нанесении покрытия на подложку. Микрорентгеноспектральным анализом была подтверждена химическая однородность покрытия



Рис. 1. Изменение микротвердости системы покрытие – подложка

Fig. 1. Change in microhardness of the coating – substrate system

и наличие в нем атомов алюминия, что свидетельствует об их диффузии из подложки.

Анализ электронно-микроскопических изображений зоны контакта показал формирование зеренно-субзеренной структуры с размером кристаллитов от 0,5 до 1,1 мкм (рис. 2, *a*). В объеме зерен такой структуры присутствуют хаотическая и ячеистая дислокационная субструктуры со скалярной плотностью примерно 10^{10} см⁻² (рис. 2, *б*).

В объеме зерен и субзерен, а также на их границах обнаружены частицы второй фазы. Размеры этих частиц в объеме зерен находятся в пределах от 15 до 17 нм, а на их границах – в пределах от 30 до 35 нм. Анализ микроэлектронограмм позволил установить, что химический состав частиц второй фазы Al₃Ni.

В зоне контакта со стороны подложки обнаружены образования пластинчатой формы. Анализ темнополь-



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения зоны контакта системы покрытие – подложка: а – зеренно-субзеренная структура; б – дислокационная субструктура

Fig. 2. Electron microscopic images of contact zone of the coating – substrate system: a – grain-subgrain structure; δ – dislocation substructure ных изображений и индицирование соответствующих микроэлектронограмм позволяет заключить, что эти включения являются алюминидом железа состава Al₃Fe₄.

Выводы

Анализ фазового элементного состава и дефектной субструктуры позволяет считать, что повышение микротвердости в зоне контакта системы покрытие – подложка обусловлено образованием субмикронной зеренносубзеренной структуры, содержащей наноразмерные частицы второй фазы; твердорастворным упрочнением в результате взаимного легирования покрытия и подложки; формированием пластинчатых алюминидов железа. Из-за различий теплофизических характеристик между покрытием и подложкой возможно формирование внутренних полей напряжений в зоне их контакта.

Список литературы / References

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of highentropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014;61:1–93. *https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001*

 Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. Физика металлов и металловедение. 2020;121(8):807–841. https://doi.org/10.31857/S0015323020080094

Rogachev A.S. Structure, stability and properties of highentropy alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 2020;121(8):733–764.

https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098

- Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and Properties of High-Entropy Alloys. Springer; 2021;107:110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78364-8
- 4. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*. 2014;16(9):4749–4768. *https://doi.org/10.3390/e16094749*
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122: 448–511. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
- Yeh J.–W. Physical metallurgy of high-entropy alloys. *JOM*. 2015;67(10):2254–2261. http://doi.org/10.1007/s11837-015-1583-5
- 7. Tsai M.–H., Yeh J.–W. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*. 2014;2(3):107–123. http://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690

Сведения об авторах	Information about the Authors
---------------------	-------------------------------

Михаил Олегович Ефимов, соискатель кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет *ORCID:* 0000-0002-4890-3730 *E-mail:* moefimov@mail.ru

Ирина Алексеевна Панченко, к.т.н., заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-1631-9644 E-mail: i.ri.ss@yandex.ru

Юлия Андреевна Шлярова, аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0001-5677-1427 E-mail: rubannikova96@mail.ru Mikhail O. Efimov, Candidates for a degree of Cand. Sci.(Eng.) of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-4890-3730

E-mail: moefimov@mail.ru

Irina A. Panchenko, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-1631-9644 *E-mail:* i.r.i.ss@yandex.ru

Yuliya A. Shlyarova, Postgraduate of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Researcher of Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0001-5677-1427 E-mail: rubannikova96@mail.ru

Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>М. О. Ефимов</i> – подготовка образцов, измерение микротвердости, обзор литературы. <i>И. А. Панченко</i> – ПЭМ анализ, формулирование концепции работы. <i>Ю. А. Шлярова</i> – обсуждение результатов, подготовка оконча- тельного варианта статьи.	 M. O. Efimov – sample preparation, microhardness measurement, literary review. I. A. Panchenko – TEM analysis, formulation of the work concept. Yu. A. Shlyarova – discussion of results, writing the final version of the article.
Поступила в редакцию 15.12.2023 После доработки 10.01.2024 Принята к публикации 12.02.2024	Received 15.12.2023 Revised 10.01.2024 Accepted 12.02.2024

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



удк 669.2/.8 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-401-408



Оригинальная статья Original article

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. В. Астафуров, Е. В. Мельников, Е. Г. Астафурова 🖱, Е. А. Колубаев

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

💌 elena.g.astafurova@ispms.ru

Аннотация. В работе проведено исследование микроструктуры и фазового состава интерметаллических сплавов на основе никеля и алюминия, полученных с использованием двухпроволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП). Актуальность проведенных исследований связана с широким использованием интерметаллических сплавов на основе никеля и алюминия (преимущественно Ni₄Al) в различных высокотемпературных приложениях и необходимостью использования современных методов производства при создании деталей машин и механизмов из этих сплавов. С помощью ЭЛАП были получены заготовки интерметаллических сплавов с разным отношением содержания основных компонентов. Изменение концентрации базовых элементов осуществлялось путем изменения соотношения скоростей подачи никелевой и алюминиевой проволок в процессе аддитивного производства в диапазоне от 1:1 до 3:1 соответственно. Результаты микроскопических исследований полученных сплавов показали, что независимо от содержания никеля полученные сплавы характеризуются крупнокристаллической структурой с размерами зерен в диапазоне 100-300 мкм для сплавов с соотношением компонентов 1:1 и 150-400 мкм для сплавов с соотношением компонентов 2:1 и 3:1. При этом сплав с равным содержанием базовых компонентов характеризуется более однородной зеренной микроструктурой по сравнению со сплавами с высоким содержанием никеля. При изменении соотношения концентрации компонентов, подаваемых в процессе аддитивного производства, можно целенаправленно управлять фазовым составом получаемой заготовки. В случае «эквиатомного» содержания в сплаве базовых компонентов формируется соединение на основе NiAl с небольшим содержанием фаз на основе интерметаллидов Ni_2Al_5 и Ni_5 циях никеля формируется интерметаллидная фаза Ni₄Al, а при соотношении компонентов 3:1 структура получаемой заготовки состоит преимущественно из фазы Ni, Al и у твердого раствора замещения на основе никеля. В работе продемонстрирована возможность прямого получения интерметаллических сплавов с заданным фазовым составом в процессе электронно-лучевого аддитивного производства.

Ключевые слова: интерметаллический сплав, аддитивное производство, микроструктура, фазовый состав

- *Благодарности:* Работа выполнена в рамках госзадания Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, тема номер FWRW-2022-0005. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В.Е. Рубцову и к.ф.-м.н. С.Ю. Никонову за помощь в аддитивном производстве сплавов. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» (Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск).
- Для цитирования: Астафуров С.В., Мельников Е.В., Астафурова Е.Г., Колубаев Е.А. Фазовый состав и микроструктура интерметаллических сплавов, полученных методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):401–408. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-401-408

PHASE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF INTERMETALLIC ALLOYS OBTAINED USING ELECTRON-BEAM ADDITIVE MANUFACTURING

S. V. Astafurov, E. V. Mel'nikov, E. G. Astafurova [©], E. A. Kolubaev

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

💌 elena.g.astafurova@ispms.ru

Abstract. The paper investigates the microstructure and phase composition of nickel- and aluminum-based intermetallic alloys obtained using two-wire electron-beam additive manufacturing (EBAM). Relevance of the research is related to the widespread use of intermetallic alloys based on nickel

and aluminum (mainly Ni_3Al) in various high-temperature applications and the need to use modern production methods when creating machine parts and mechanisms from these alloys. Using EBAM, the billets from intermetallic alloys with different ratios of the content of main components were obtained. Change in concentrations of the basic elements was carried out varying the ratio of feed rates of nickel and aluminum wires during additive manufacturing in the range from 1:1 to 3:1, respectively. The results of microscopic studies of the obtained alloys showed that, regardless of nickel content, the obtained alloys are characterized by a large–crystalline structure with grain sizes in the range of $100 - 300 \,\mu$ m for alloys with a component ratio of 1:1 and $150 - 400 \,\mu$ m for alloys with a component ratio of 2:1 and 3:1. At the same time, the alloy with an equal content of base components is characterized by more uniform grain and microstructure compared to those with high content of Ni. By changing the concentration ratio of the components, phase composition of the resulting billet can be purposefully controlled. In the case of an "equiatomic" content of the base components in the alloy, a NiAl-based compound with a small phase content based on the intermetallides Ni_3Al_5 and Ni_3Al is formed. At high concentrations of nickel, the intermetallic Ni_3Al phase is formed, and at a component ratio of 3:1, structure of the resulting billet consists mainly of Ni_3Al phase and the γ solid substitutional solution based on nickel. The paper demonstrates the possibility of direct production of intermetallic alloys with a given phase composition during electron-beam additive manufacturing.

Keywords: intermetallic alloy, additive manufacturing, microstructure, phase composition

- Acknowledgements: The work was performed in accordance with the state assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, subject no. FWRW-2022-0005. The authors express their gratitude to Cand. Sci. (Phys.-Math.) V.E. Rubtsov and Cand. Sci. (Phys.-Math.) S.Y. Nikonov for their assistance in additive manufacturing of the alloys. The research was carried out using the equipment of the Nanotech Research Center (Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk).
- For citation: Astafurov S.V., Mel'nikov E.V., Astafurova E.G., Kolubaev E.A. Phase composition and microstructure of intermetallic alloys obtained using electron-beam additive manufacturing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):401–408. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-01-408

Введение

Интерметаллические сплавы представляют собой твердые материалы на основе двух и более металлических химических элементов [1]. В отличие от традиционных сплавов интерметаллиды характеризуются упорядоченной кристаллической структурой с сильной ионной или ковалентной связью [1; 2]. Это определяет ряд уникальных физических и механических характеристик интерметаллических соединений, в частности, высокие температуру плавления и прочность даже при экстремально высоких температурах [1; 2].

Одним из наиболее интересных с точки зрения промышленного применения интерметаллических соединений является сплав Ni₃Al, который характеризуется высокой прочностью на растяжение и сжатие в широком интервале температур вплоть до 1100 °C [3-5], положительной температурной зависимостью предела текучести в интервале температур от 0 до $800 - 900 \,^{\circ}C[3 - 5]$, высокой коррозионной стойкостью, высокой стойкостью к усталостному разрушению, ползучести и износу, в том числе при повышенных температурах [6-8]. Благодаря своим уникальным свойствам сплавы на основе никеля и алюминия широко применяются в различных отраслях для высокотемпературных приложений, в частности, при производстве лопаток газотурбинных двигателей, роторов турбокомпрессорных дизельных силовых установок, элементов конструкций в автомобильной, космической, металлургической и металлообрабатывающей отраслях промышленности [2; 3; 9].

Существенными недостатками таких сплавов являются низкая пластичность и склонность к хрупкому разрушению, что существенно затрудняет их обработку при производстве изделий [1; 4; 5]. Традиционные методы порошковой металлургии (литье, спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, направленная кристаллизация [7; 9; 10]) не позволяют получить готовых изделий на основе интерметаллических сплавов [11 – 13]. В связи с этим перспективным методом производства деталей машин и механизмов на основе алюминида никеля является аддитивное производство, заключающееся в формировании изделия заданной формы из порошкового сырья или проволоки путем последовательного послойного нанесения материала и его плавления высокоэнергетическим пучком [10; 11; 14].

В работе [11] методом селективного лазерного спекания (SLS - selective laser sintering) с использованием различных массовых соотношений порошков алюминия и нихромового сплава были получены сплавы с композиционной структурой с матрицей на основе нихрома, наполненной интерметаллическими частицами Ni₂Al и NiAl. В работе [15] с использованием технологии селективного лазерного сплавления (SLM - selective laser melting) получены слоистые интерметаллические структуры на основе никеля и алюминия с различным стехиометрическим составом. В работе [16] методами SLM и прямого лазерного осаждения (DLMD - direct laser metal deposition) из порошков Ni₃Al получены образцы интерметаллического сплава с небольшой микропористостью и микротрещинами, образующимися в процессе остывания получаемых заготовок. При этом образцы, полученные методом SLS, характеризуются меньшим размером зерна по сравнению с образцами, сформированными в процессе DLMD аддитивного производства, что связано с разными режимами нагрева и охлаждения в процессе аддитивного производства. Растрескивания получаемых аддитивных интерметаллических заготовок можно избежать путем предварительного нагрева порошковой смеси до температуры 1100 °С [13]. В работе [17] методом селективного электролучевого сплавления (SEBM - selective electron beam melting) порошка интерметаллического сплава IC21 на основе никеля и алюминия был получен материал, структура которого не содержала пор и состояла преимущественно из γ' -фазы Ni₃Al. Сплав характеризовался высокими прочностными свойствами в широком (25 – 1000 °C) интервале температур. При формировании заготовок сплава IC21 с помощью SLM технологии получены образцы с дендритной структурой, состоящие преимущественно из γ' -фазы Ni₃Al и зернами γ - и NiMo-фаз в дендритах и междендритном пространстве соответственно [18]. В работе [18] также акцентировано внимание на существенном растрескивании полученных заготовок в процессе их кристаллизации.

Основными недостатками применения аддитивных технологий, основанных на использовании в качестве исходного сырья дисперсных порошков, являются высокая стоимость порошков, их быстрое окисление, низкая скорость осаждения и др. [12]. Решением указанных проблем является использование методов аддитивного производства, в которых в качестве исходного материала используются одна или несколько металлических проволок заданного состава. В работе [12] методом электродугового сварочного аддитивного производства (WAAM – wire and arc additive manufacturing) получены интерметаллические сплавы с использованием никелевой и алюминиевой проволок. Проволоку из тугоплавкого никеля расплавляли электродуговым источником, а легкоплавкую алюминиевую проволоку добавляли непосредственно в ванну расплава. Показано, что путем изменения скорости подачи проволок можно менять фазовый состав получаемых соединений (Ni₂Al, NiAl и др.). В работах [14; 19] М. Жанг с соавторами показали, что при использовании в WAAM двухпроволочной подачи материалов формируется дендритная $\gamma + \gamma'$ -структура с прослойками γ' -фазы в междендритном пространстве интерметаллического сплава Ni,Al, а прочность полученных заготовок сопоставима с коммерческими сплавами.

Недостатком метода WAAM, несмотря на его высокую производительность и отсутствие необходимости использования сложного и дорогого оборудования, является то, что процесс аддитивного производства происходит в среде инертного газа, что в полной мере не защищает получаемое изделие от вредных примесей и окисления. С этой точки зрения наиболее эффективным является использование аддитивных технологий, в которых печать заготовки осуществляется в вакууме. К таким методам можно отнести проволочное электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП или EBAM – *electron-beam additive manufacturing*) [20].

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и фазового состава интерметаллических сплавов на основе никеля и алюминия, полученных методом ЭЛАП с использованием алюминиевой и никелевой проволок.

Методика эксперимента

В работе с использованием разработанной в ИФПМ СО РАН лабораторной установки для электроннолучевого аддитивного производства были получены заготовки в виде вертикальных стенок размером 120×24×7 мм сплавов на основе никеля и алюминия. Для формирования заготовок использовали подачу в ванну расплава двух проволок диаметром 1,2 мм: никеля (сплав НП-2, 99,5 мас. % Ni) и алюминия (сплав ESAB ОК Autrod 1070, 99,8 мас. % Al). Процесс аддитивного производства заготовок осуществляли при следующих параметрах: ток луча $I = 30 \div 35$ мА; скорость движения луча вдоль наносимого слоя $V_b = 2,5$ мм/с; ускоряющее напряжение U = 30 kB; развертка луча эллиптическая от центра, частота развертки 100 Гц. Процесс аддитивного производства проводился в вакууме при давлении 10⁻³ Па. Заготовки получали путем последовательного нанесения слоев одинаковой толщины на подложку из стали марки 09Г2С. Для получения интерметаллических сплавов с разным объемным содержанием компонентов варьировали соотношение скоростей подачи проволок никеля и алюминия. В результате были получены заготовки со следующим соотношением никеля и алюминия: 1:1 (Ni + Al); 2:1 (2Ni + Al) и 3:1 (3Ni + Al).

Образцы для проведения структурных и механических исследований вырезали из поперечного сечения заготовок. Для исследования микроструктуры и фазового анализа полученные образцы подвергали механической шлифовке, электролитической полировке в растворе 25 г CrO₃ + 210 мл H₃PO₄ с последующим травлением в растворе 90 % $CH_3COOH + 10$ % H_3ClO_4 . Микроструктуру изучали методами оптической (ОМ, Альтами МЕТ 1С) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Zeiss Leo Evo 50 с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ЭДС). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы образцов были проведены на дифрактометре Дрон-3М (Буревестник) с использованием СоК_а-излучения. Параметр кристаллической решетки фаз определяли путем экстраполяции зависимости величин (ahkl), определенных для каждой рентгеновской линии с индексами (*hkl*), от функции ($\cos\theta \cot\theta$) [21].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Микроструктура сплавов, полученных методом ЭЛАП

На рис. 1 представлены ОМ и СЭМ изображения микроструктуры полученных с использованием ЭЛАП технологии интерметаллических сплавов на основе никеля и алюминия. Металлографический анализ показал, что полученные заготовки не содержат макрои микроскопических пор или трещин. Все три сплава характеризуются крупнокристаллической слоистой



Рис. 1. ОМ (*a*, *в*, *d*) и СЭМ (*б*, *е*, *e*) изображения микроструктуры интерметаллических сплавов Ni + Al (*a*, *б*), 2Ni + Al (*b*, *c*) и 3Ni + Al (*b*, *e*)

Fig. 1. Metallographic (a, e, ∂) and scanning electron microscopy (δ, e, e) images of microstructure of Ni + Al (a, δ) , 2Ni + Al (e, e) and 3Ni + Al (∂, e) intermetallic alloys

структурой. Внутри зерен при электролитической полировке образцов часто выявляется дендритная микроструктура различной морфологии: в зависимости от ориентации зерна по отношению к поверхности шлифа видны либо протяженные совершенные ветви дендритов, либо оборванные или частично растворенные дендритные ламели. Также наблюдаются участки (слои), для которых характерен однородный контраст на изображениях и в которых не выявлялись ликвации (рис. 1).

Сплав Ni + Al имеет достаточно однородную структуру с редкими прослойками. На макроскопическом уровне структура сплава более однородна, чем структура сплавов 2Ni + Al и 3Ni + Al, с точки зрения формирования слоистой структуры. При этом морфология внутризеренной микроструктуры в эквиатомном сплаве слабо изменяется по высоте заготовки (рис. 1, a, δ). Наблюдаются чаще всего равноосные зерна размером 100 – 300 мкм (рис. 1, a, δ). Сплавы 2Ni + Al и 3Ni + Al характеризуются более неоднородной структурой с достаточно толстыми прослойками (толщиной до 200 мкм) и зернами вытянутой в направлении роста заготовки формой (рис. 1, e - e), размер зерна составляет 150 – 400 мкм. Необходимо отметить, что в сплавах с большим содержанием никеля дендриты более узкие, их ветви часто не разорваны, то есть плотность границ дендрит/междендрит в этом материале существенно больше, чем в сплаве Ni + Al.

Таким образом, при использовании двухпроволочного ЭЛАП с равным соотношением компонентов, непосредственно после аддитивного производства формируется однородная (по микроструктуре) заготовка, не содержащая макро- и микроскопических дефектов (пор, трещин и т.п.).

Фазовый состав сплавов, полученных методом ЭЛАП

Согласно диаграмме состояния системы никель – алюминий сплавы этой двойной системы могут находиться в следующих фазовых состояниях [22 – 24]:

 $-NiAl_3$ (сплав с орторомбической решеткой, содержание никеля -25 ат. %);

 $-Ni_2Al_3$ (триагональная кристаллическая решетка, область гомогенности по никелю 37 – 41 ат. %);

– NiAl (ОЦК решетка, область гомогенности по никелю 42 – 69 ат. %);

 - Ni₅Al₃ (орторомбическая кристаллическая решетка, область гомогенности по никелю 64 – 68 ат. %); $-Ni_{3}Al$ (γ' -фаза с ГЦК решеткой (сверхструктура типа L1₂), область гомогенности по никелю 73 – 75 ат. %);

 $-Ni_3Al$ (γ -фаза, неупорядоченный твердый раствор с ГЦК решеткой с областью гомогенности по никелю 73 – 75 ат. %).

В рамках рассматриваемого в работе подхода по аддитивному производству интерметаллических сплавов содержание подаваемого в заготовку при ЭЛАП никеля достаточно велико (согласно химическому составу сплава НП-2 – не ниже 49,5 мас. % в случае заготовки Ni + Al). Следовательно, для получаемых заготовок ожидаемыми (прогнозируемыми на основе диаграммы состояния) фазами являются NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al и сплав на основе никеля, обогащенный алюминием по механизму замещения (при содержании никеля в системе более 75 ат. %).

Результаты рентгеновского фазового и микрорентгеноспектрального анализа показали, что фазовый состав получаемых методом ЭЛАП заготовок определяется соотношением скоростей подачи никелевой и алюминиевой проволок в ванну расплава или, другими словами, массовым соотношением компонентов формируемого интерметаллического сплава. На рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы и СЭМ изображения с обозначенными областями ЭДС спектров для полученных заготовок. В таблице приведены данные о химическом составе и соответствующей ему фазе в различных областях исследованных образцов (в соответствии с рис. 3), полученных на основе ЭДС анализа для трех заготовок с разным соотношением компонентов: никеля и алюминия (фазы определяли на основе сопоставления химического состава в области снятия ЭДС спектра с диаграммой состояния никель – алюминий [22-24]).

Из рис. 2, *а* видно, что в случае соотношения скоростей подачи двух проволок Ni:Al = 1:1 получаемая заготовка обладает гетерофазной структурой и состоит из фаз NiAl, Ni₅Al₃ и Ni₃Al. При этом согласно данным рентгенофазового исследования интерметаллическая фаза Ni₃Al не является основной, а по результатам ЭДС анализа рассматриваемая фаза не выявляется (рис. 3, *a*, см. таблицу). Следовательно, в процессе ЭЛАП при подаче в ванну расплава никелевой и алюминиевой проволок с одинаковой скоростью, то есть при близком массовом соотношении никеля и алюминия, формируемый интерметаллический сплав представлен преимущественно фазами NiAl и Ni₅Al₃.

При увеличении соотношения скоростей подачи проволоки в процессе ЭЛАП до Ni:Al = 2:1 формируется интерметаллический сплав с более сложным фазовым составом. Согласно рентгенофазовому исследованию (рис. 2, δ), формируемая заготовка обладает гетерофазной структурой и состоит из соединений NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al и Ni. При этом согласно данным ЭДС анализа основной фазой в этом случае является Ni₃Al, а содержание трех других фаз относительно невелико (рис. 2, б, см. таблицу).

Дальнейшее увеличение соотношения скоростей подачи проволок до Ni:Al = 3:1 приводит к формированию двухфазного сплава на основе Ni и Ni₃Al (рис. 2, *в*,



Рис. 2. Рентгенограммы интерметаллических сплавов Ni + Al, 2Ni + Al и 3Ni + Al (a - b)

Fig. 2. XRD-patterns of intermetallic alloys Ni + Al, 2Ni + Al and 3Ni + Al (a - e)



Рис. 3. СЭМ изображения микроструктуры интерметаллических сплавов Ni + Al, 2Ni + Al и 3Ni + Al (*a* - *в*) с нанесенными областями определения ЭДС спектров (см. таблицу)

Fig. 3. SEM-images of microstructure of intermetallic alloys Ni + Al, 2Ni + Al and 3Ni + Al (a - b) with EDS spectra positions (Table)

Химический и фазовый составы интерметаллических сплавов в областях проведения ЭДС анализа, обозначенных на рис. 3

	Ni:Al = 1:	1		Ni:Al = 2:	1	Ni:Al = 3:1			
Спектр	Al/Ni, at. %	Фаза	Спектр	Al/Ni, at. %	Фаза	Спектр	Al/Ni, at. %	Фаза	
A1	42,5/57,5	NiAl	Б1	40,6/59,4	NiAl	B1	18,2/81,8	Ni ₃ Al + Ni	
A2	41,8/58,2	NiAl	Б2	30,6/69,4	$Ni_5Al + Ni_3Al$	B2	16,1/83,9	Ni ₃ Al + Ni	
A3	42,8/57,2	NiAl	Б3	25,9/74,1	Ni ₃ Al	B3	15,4/84,6	Ni ₃ Al + Ni	
A4	40,7/59,3	NiAl	Б4	26,3/73,7	Ni ₃ Al	B4	15,1/84,9	Ni ₃ Al + Ni	
A5	35,0/65,0	Ni ₅ Al ₃	Б5	35,2/64,8	Ni ₅ Al ₃	B5	14,9/85,1	Ni ₃ Al + Ni	
A6	36,1/63,9	Ni ₅ Al ₃	Б6	22,7/77,3	Ni ₃ Al + Ni	B6	14,5/85,5	Ni ₃ Al + Ni	
A7	36,2/63,8	Ni ₅ Al ₃	Б7	27,4/72,6	Ni ₃ Al	B7	15,1/84,9	Ni ₃ Al + Ni	
A8	36,3/63,7	Ni ₅ Al ₃	Б8	26,9/73,1	Ni ₃ Al	B8	18,8/81,2	Ni ₃ Al + Ni	
A9	37,6/62,4	NiAl	Б9	26,6/73,4	Ni ₃ Al	B9	13,5/86,5	Ni ₃ Al + Ni	
A10	37,1/62,9	NiAl	Б10	46,0/54,0	NiAl	B10	15,3/84,7	Ni ₃ Al + Ni	

Chemical and phase composition of intermetallic alloys in the zones of EDS analysis shown in Fig. 3

рис. 3, в, см. таблицу). При этом формируемый интерметаллид Ni₃Al имеет параметр решетки a = 0,3572 нм. Это значение ниже характерной для γ' -фазы величины a = 0,3589 нм (для сверхструктуры L1₂ [23]). Такие различия могут быть вызваны формированием двухфазного состава ($\gamma + \gamma'$) в зернах Ni₃Al в процессе ЭЛАП, то есть образованием областей разупорядоченного γ' -твердого раствора на основе Ni₃Al совместно с упорядоченной γ -фазой. Параметр решетки никеля в формируемом сплаве, напротив, выше, чем в случае чистого ГЦК никеля (a = 0,3568 нм против a = 0,3526 нм [25]). Это может быть связано с формированием твердого раствора алюминия в никеле (по механизму замещения).

Результаты рентгенофазового и энергодисперсионного анализов полученных с помощью ЭЛАП интерметаллических сплавов показали, что их фазовый состав в целом соответствует массовому соотношению исходных материалов (проволок никеля и алюминия), подаваемых в ванну расплава при аддитивном производстве. Так, в случае Ni:Al = 1:1 основной фазой является NiAl, при Ni:Al = 2:1 формируется значительная доля фазы Ni₃Al, а избыточный алюминий перераспределяется при формировании зерен Ni₅Al₃. В случае трехкратного превышения содержания никеля над алюминием основной фазой является Ni₃Al. При этом рентгенофазовый и ЭДС анализы не выявили присутствия в полученных сплавах алюминия, что говорит о том, что он полностью участвует в формировании интерметаллических соединений в процессе ЭЛАП.

Таким образом, результаты исследования показали, что с использованием ЭЛАП возможно формировать интерметаллические сплавы на основе никеля и алюминия с заданным фазовым составом за счет варьирования массового соотношения компонентов сплава, подаваемых в ванну расплава.

Выводы

С использованием технологии электронно-лучевого аддитивного производства с двухпроволочной пода-

чей получены заготовки интерметаллических сплавов на основе никеля и алюминия с разным содержанием компонентов. Массовое соотношение никеля и алюминия варьировалось изменением соотношения скоростей подачи двух проволок в ванну расплава при аддитивном производстве. Полученные заготовки характеризовались крупнозернистой слоистой структурой. При этом сплав с одинаковым содержанием никеля и алюминия демонстрирует более однородную внутреннюю структуру по сравнению со сплавами, в которых соотношение составляло 2:1 и 3:1.

Фазовый состав полученных сплавов также определяется массовым соотношением компонентов, использованных при аддитивном производстве. В случае соотношения скоростей подачи проволок в ванну расплава 1:1 формируется сплав на основе NiAl с небольшим содержанием фаз на основе Ni₃Al₅ и Ni₃Al. Увеличение содержания никеля меняет фазовый состав получаемого интерметаллического сплава и при соотношении содержания никеля и алюминия 3:1 структура получаемой заготовки состоит преимущественно из ($\gamma + \gamma'$) Ni₃Al и γ -твердого раствора замещения на основе никеля с небольшим содержанием алюминия.

Полученные в работе результаты показали принципиальную возможность получения интерметаллических сплавов никеля и алюминия заданного химического состава с использованием технологии электроннолучевого аддитивного производства.

Список литературы / References

- Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities. *Materials*. 2015;8(5):2537–2568. https://doi.org/10.3390/ma8052537
- 2. Westbrook J.H., Fleischer R.L. Structural Applications of Intermetallic Compounds. Vol. 3. New York: John Wiley and Son Ltd.; 2000:292.
- **3.** Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*. 2015;79: 136–146. *https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.09.003*
- Iwabuchi Y., Kobayashi I. Various properties of dual-phase intermetallic compound in Ni–Al system. *Materials Science*. 2010;638-642:1348–1352.
- https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.1348 5. Lu Y., Gu J., Kim S., Hong H., Choi H., Lee J. Tensile beha-
- vior of directionally solidified Ni₃Al intermetallics with different Al contents and solidification rates. *Metals and Materials International* . 2014;20:221–2277. https://doi.org/10.1007/s12540-014-1021-1
- Sheng L.Y., Zhang W., Guo J.T., Wang Z.S., Ovcharenko V.E., Zhou L.Z., Ye H.Q. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion. *Intermetallics*. 2009;17(7):572–577. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.01.004
- 7. Овчаренко В.Е., Боянгин Е.Н., Мышляев М.М., Иванов Ю.Ф., Иванов К.В. Формирование мультизеренной

структуры и ее влияние на прочность и пластичность интерметаллического соединения Ni₃Al. *Физика твер- дого тела*. 2015;57(7):1270–1276.

Ovcharenko V.E., Boyangin E.N., Myshlyaev M.M., Ivanov Yu.F., Ivanov K.V. Formation of a multi-grain structure and its influence on strength and plasticity of the Ni₃Al intermetallic compound. *Fizika tverdogo tela*. 2015;57(7): 1270–1276. (In Russ.).

 Guo J., Sheng L., Xie Y., Zhang Z., Ovcharenko V., Ye H. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al and Ni₃Al-B alloys fabricated by SHS/HE. *Intermetallics*. 2011;19(2):137–142.

https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.08.027

- Liu C.T., Sikka V.K. Nickel aluminides for structural use. JOM. 1986;38:19–21. https://doi.org/10.1007/BF03257837
- Awotunde M.A., Ayodele O.O., Adegbenjo A.O., Okoro A.M., Shongwe M.B., Olubambi P.A. NiAl intermetallic composites a review of processing methods, reinforcements and mechanical properties. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019;104:1733–1747. https://doi.org/10.1007/s00170-019-03984-9
- Shishkovsky I.V. Laser-controlled intermetallics synthesis during surface cladding. *Laser Surface Engineering*. 2015:237–286. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-074-3.00011-8
- Meng Y., Li J., Gao M., Zeng X. Microstructure characteristics of wire arc additive manufactured Ni – Al intermetallic compounds. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;68(A):932–939. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.022
- Müller M., Heinen B., Riede M., López E., Brückner F., Leyens C. Additive manufacturing of β-NiAl by means of laser metal deposition of pre-alloyed and elemental powders. *Materials*. 2021;14(9):2246. https://doi.org/10.3390/ma14092246
- 14. Zhang M., Wang Y., Yang Z., Ma Z., Wang Z., Wang D. Microstructure and mechanical properties of twin wire and arc additive manufactured Ni₃Al-based alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2022;303:117529. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117529
- 15. Nazarov A., Safronov V.A., Khmyrov R.S., Shishkovsky I. Fabrication of gradient structures in the Ni – Al system via SLM process. *Procedia IUTAM*. 2017;23:161–166. https://doi.org/10.1016/j.piutam.2017.06.017
- Kotoban D., Nazarov A., Shishkovsky I. Comparative study of selective laser melting and direct laser metal deposition of Ni₃Al intermetallic alloy. *Procedia IUTAM*. 2017;23: 138–146. https://doi.org/10.1016/j.piutam.2017.06.014
- Yao Y., Xing C., Peng H., Guo H., Chen B. Solidification microstructure and tensile deformation mechanisms of selective electron beam melted Ni₃Al-based alloy at room and elevated temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;802:140629.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140629

- Chai H., Wang L., Lin X., Zhang S., Yang H., Huang W. Microstructure and cracking behavior of Ni₃Al-based IC21 alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Characterization*. 2023;196:112592. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112592
- Zhang M., Wang Y., Ma Z., Wang Z., Yang Z. Non-uniform high-temperature oxidation behavior of twin wire and arc additive manufactured Ni₃Al-based alloy. *Journal of Manu-*

facturing Processes. 2022;84:522–530. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.10.035

20. Kolubaev E.A., Rubtsov V.E., Chumaevsky A.V., Astafurova E.G. Micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and polymetallic materials by wire-feed electronbeam additive manufacturing. *Physical Mesomechanics*. 2022;25:479–491.

https://doi.org/10.1134/S1029959922060017

- Naidu S.V.N., Singh T. X-ray characterization of eroded 316 stainless steel. Wear. 1993;166(2):141–145. https://doi.org/10.1016/0043-1648(93)90255-K
- 22. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. Москва: Машиностроение; 1997:1024.
- **23.** Ковтунов А.И., Мямин С.В. Интерметаллидные сплавы. Тольятти: Изд-во ТГУ; 2018:77.
- 24. Nash P., Singleton M.F., Murray J.L. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. ASM International, Materials Park, OH; 1991:3–11.
- Hermann K. Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists. Weinheim: Wiley; 2011:298. http://dx.doi.org/10.1002/9783527633296

Сведения об авторах	Information about the Authors
Сергей Владимирович Астафуров, к.фм.н., старший науч- ный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материалове- дения Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0003-3532-3777 E-mail: svastafurov@gmail.com	Sergei V. Astafurov, Cand. Sci. (PhysMath.), Senior Researcher of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0003-3532-3777 E-mail: svastafurov@gmail.com
Евгений Васильевич Мельников, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и спла- вах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирс- кого отделения РАН ORCID: 0000-0001-8238-6055 E-mail: melnickow-jenya@yandex.ru	Evgenii V. Mel'nikov, Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0001-8238-6055 E-mail: melnickow-jenya@yandex.ru
Елена Геннадьевна Астафурова, д.фм.н., доцент, заведую- щий лабораторией физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0002-1995-4205 E-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru	Elena G. Astafurova, Dr. Sci. (PhysMath.), Assist. Prof., Head of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-1995-4205 E-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru
Евгений Александрович Колубаев, д.т.н., директор, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН ORCID: 0000-0001-7288-3656 E-mail: eak@ispms.ru	<i>Evgenii A. Kolubaev, Dr. Sci. (Eng.), Director,</i> Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences <i>ORCID:</i> 0000-0001-7288-3656 <i>E-mail:</i> eak@ispms.ru
Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>С. В. Астафуров</i> – обзор литературы, проведение микрострук- турных исследований, проведение рентгеновских исследований, анализ результатов, написание текста рукописи, оформление статьи	<i>S. V. Astafurov</i> – literary review, microstructural studies, analysis of results, X-ray studies, writing the text, design of the article.
<i>Е. В. Мельников</i> – обзор литературы, подготовка образцов, ана- лиз и графическое представление полученных результатов. <i>Е. Г. Астафурова</i> – научное руководство исследованиями, редак- тирование финальной версии статьм	<i>E. V. Mel'nikov</i> – literary review, sample preparation, analysis and graphical representation of results. <i>E. G. Astafurova</i> – scientific guidance, reviewing and editing of the final version of the article.

Е. А. Колубаев – научное руководство, редактирование финальной версии статьи.

E. A. Kolubaev – scientific guidance, reviewing and editing of the final version of the article.

 Поступила в редакцию 21.06.2023
 Received 21.06.2023

 После доработки 10.01.2024
 Revised 10.01.2024

 Принята к публикации 20.05.2024
 Accepted 20.05.2024

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



удк 621.791.052:539.431 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-409-416



Оригинальная статья Original article

Исследование малоцикловой усталости зон сварного соединения стали класса прочности X70

А. А. Галкин, Ю. Г. Кабалдин, Ю. С. Мордовина 🖱, М. С. Аносов

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (Россия, 603022, Нижний Новгород, ул. Минина, 24)

💌 ips4@nntu.ru

- Аннотация. Широкое применение в области тяжелого машиностроения получили стали класса прочности X70. Одним из наиболее важных вопросов при выборе стали для конструкций является ее поведение при циклических нагрузках. В научной литературе трудно найти описание поведения всех зон сварного соединения при усталости. Поэтому целью данного исследования является определение характеристик усталостной прочности сварных соединений из российского аналога стали S690QL с фиксацией параметров акустической и магнитной дефектоскопии для их применения при диагностике конструкций во время эксплуатации. В качестве объекта исследования были взяты образцы из отечественной стали класса прочности Х70. Химический состав определялся с помощью оптико-эмиссионной спектрометрии. Подготовка шлифов для микроструктурного анализа проводилась по стандартной методике с травлением в нитале. Испытание на усталость проводилось на специализированном стенде. Для акустических измерений применяли акустический комплекс АИС НРК-3, в качестве информативного параметра использовался акустический параметр D. Для оценки магнитных характеристик использовался коэрцитиметр MA-412MM. Оценивались остаточная намагниченность B_r, коэрцитивная сила H_c, отношение H_c/B_r. Наименьшее количество циклов соответствует зоне наплавленного металла. Снижение амплитуды показало значительный разбег в поведении материала в зависимости от зоны соединения. Однако кривые для зоны термического влияния (ЗТВ) и для наплавленного металла практически совпадают. При этом ЗТВ в меньшей степени отличается от основного металла, чем зона наплавленного металла. График акустического параметра по своему виду является обратным по отношению к графику магнитных характеристик. Так, для акустического параметра в зависимости от наработки имеется минимум, а для магнитных характеристик – максимум. Но для обоих графиков экстремумом является точка, соответствующая наработке 0,6.
- Ключевые слова: усталость, малоцикловая усталость, сварные соединения, акустический параметр, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, усталость сварных соединений, класс прочности X70
- Для цитирования: Галкин А.А., Кабалдин Ю.Г., Мордовина Ю.С., Аносов М.С. Исследование малоцикловой усталости зон сварного соединения стали класса прочности X70. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):409–416. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-409-416

LOW-CYCLE FATIGUE OF WELDED JOINT FROM STEEL OF X70 STRENGTH CLASS

A. A. Galkin, Yu. G. Kabaldin, Yu. S. Mordovina ²⁰, M. S. Anosov

R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University (24 Minina Str., Nizhny Novgorod 603022, Russian Federation)

🖂 ips4@nntu.ru

Abstract. Steels of X70 strength class are particularly widely used in the field of heavy engineering. One of the most important issues when choosing steel for structures is its behavior under cyclic loads. It is difficult to find a description of the behavior of all zones of the welded joint under fatigue. The purpose of this study was to determine the fatigue characteristics of welded joints made of the Russian analogue of S690QL steel with fixation of acoustic and magnetic parameters for their use in the diagnosis. The objects of the study were the samples from domestic steel of X70 strength class. The chemical composition was determined using optical emission spectrometry. The grinds for microstructural analysis were prepared according to the standard technique with etching in the metal. The fatigue test was carried out on a specialized test bench. The authors used the acoustic system AIS NRK-3 for acoustic measurements and the acoustic parameter D – as an informative parameter. A MA-412MM coercitimeter was applied to evaluate the magnetic characteristics. The following were evaluated: residual magnetization B_r , coercive force H_c , H_c/B_r ratio. The smallest number of cycles corresponds to the deposited metal zone. The decrease in amplitude showed a significant variation in the behavior of the material depending on the junction zone. However, the curves for heat affected zone (HAZ) and the deposited metal are practically the same. HAZ differs to a lesser extent from the base metal than the deposited metal zone. The graph of the acoustic parameter in its form is the reverse of the magnetic characteristics graph.

Thus, there is a minimum for the acoustic parameter, depending on the operating time, and a maximum for the magnetic characteristics. For both graphs, the extremum is the point corresponding to the operating time of 0.6.

Keywords: fatigue, low-cycle fatigue, welded joint, acoustic parameter, coercive force, residual magnetization, fatigue of welded joints, X70 strength class

For citation: Galkin A.A., Kabaldin Yu.G., Mordovina Yu.S., Anosov M.S. Low-cycle fatigue of welded joint from steel of X70 strength class. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):409–416. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-409-416

Введение

В настоящее время широкое применение в области производства землеройной техники, грузоподъемных машин и кранов получила высокопрочная сталь с пределом текучести 690 МПа (класс прочности – X70) [1]. Часто под высокопрочными понимают стали с пределом прочности 1800 – 2000 МПа [2; 3]. В конструкциях используются стали, называемые также высокопрочными (в зарубежной литературе – *High Strength Steel* (HSS)), однако их предел прочности начинается от 490 МПа [4; 5].

Данный класс сталей был получен путем комбинирования легирования с применением технологий контролируемой прокатки. К нему относятся: S700MC (стандарт EN 10149-2); S690Q, S690QL, S690QL1 (стандарт EN 10025-6); QStE 690 TM (Германия); Strenx 700MC (компания SSAB); E 690 D (Франция); A514 (AISI, США). В условиях импортозамещения в России были разработаны их аналоги.

Одним из наиболее важных вопросов при выборе стали для конструкций является ее поведение при циклических нагрузках, под воздействием которых развивается усталостное разрушение. Традиционно различают малоцикловую и многоцикловую усталость [6]. В последнее время вводятся также понятия гигацикловой и даже терацикловой усталости (гиперусталостное разрушение). Их различают по количеству рабочих циклов (*N*), предшествующих разрушению:

• малоцикловая – $N \le 5 \cdot 10^4$ циклов;

• многоцикловая – $5 \cdot 10^4 < N \le 10^8$ циклов;

• гигацикловая – *N* > 10⁸ циклов [7; 8];

• терацикловая – $N = 10^{10} \dots 10^{12}$ циклов [9].

В работе рассматривается малоцикловая усталость (МЦУ) – это усталость материала, при которой повреждение происходит при упругопластическом деформировании в микрообъеме. Максимальная долговечность до разрушения составляет примерно $N_{\rm k} = 5 \cdot 10^4$ циклов [10]. Малоцикловое разрушение в машиностроении связано в большинстве случаев со сравнительно редкими, но повторяющимися перегрузками. Данный тип разрушения может встретиться в любых отраслях машиностроения, но особенно часто фиксируется в авиадвигателях, аэрокосмической промышленности и на электростанциях [11; 12].

В основном характеристики сопротивляемости усталости определяются для металла, не подвергнутого воздействию сварки, либо описывается поведение только одной зоны соединения [13 – 15]. Поэтому вопрос о поведении материала при усталости более остро встает для зон сварных соединений, так как такие исследования представлены в гораздо меньшей степени. Еще сложнее найти информацию по новым маркам материалов, что связано с трудностями при закупке металла для исследования.

Широко известно, что наименее работоспособной областью сварного соединения является или зона термического влияния (ЗТВ) [16; 17], или зона наплавленного металла, который по своему химическому составу может сильно отличаться от свариваемого. Учитывая, что сварка является источником дефектов, возникающих в результате физических и структурных изменений, усталостная прочность сварных соединений ниже, чем у основного материала [18; 19]. Отмечается, что сварной шов при стандартных методах испытаний является наиболее надежным местом сварной конструкции, но именно при испытании на усталость он становится самым уязвимым: характеристики снижаются до 60 % по сравнению с металлом без сварки [20].

Целью настоящего исследования является определение характеристик усталостной прочности сварных соединений из новой отечественной стали (аналога S690QL) с одновременной фиксацией параметров акустической и магнитной дефектоскопии для применения полученных значений при дальнейшей диагностике конструкций из рассматриваемой стали во время эксплуатации.

Методы исследования и материалы

В качестве объекта исследования выступали сварные образцы из отечественной стали класса прочности X70. Исследуемая сталь – аналог европейской стали S690QL. Ее химический состав и механические свойства, указанные в СТО, представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Для выполнения сварного соединения встык был выбран присадочный материал – сварочная проволока диаметром 1,2 мм ESAB ArisroRod 69 (химический состав, мас. %: С 0,089; Cr 0,26; Mn 1,54; Mo 0,24; Ni 1,23; Si 0,53).

Фактический химический состав исследуемой стали определялся с помощью оптико-эмиссионной спектрометрии на спектрометре ARL 3460.

Таблица 1. Марочный химический состав исследуемой стали (указано максимальное содержание)

Элемент	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	V	Al
Содержание, %	0,20	0,86	1,80	0,018	0,01	1,00	0,50	1,10	0,30	0,07	0,14	0,05

Table 1. Chemical composition of the studied steel (maximum content)

Таблица 2. Механические свойства проката исследуемых сталей

Table 2. Mechanical properties of the studied rolled steel

Толщина листа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость, <i>КСV</i> _40, Дж/см ²
<40 мм	600	770 040	14	80,0
≥40 мм	690	//0 - 940	14	37,5

Подготовка шлифов для микроструктурного анализа проводилась по стандартной методике (шлифование на наждачной бумаге с последующим полированием на войлоке) с травлением в нитале. Для выявления и фиксирования изображений микроструктуры использовался микроскоп Альтами МЕТ 1С.

Испытание на усталость проводилось на специализированном стенде (рис. 1, *a*), который состоит из установки для испытаний на усталостную прочность, аппаратуры регистрации и обработки сигнала. На образец устанавливались датчики акустической эмиссии. Схема образцов для испытаний на усталость показана на рис. 1, б.

Нагружение во время испытания проводилось по схеме консольного изгиба (коэффициент асимметрии цикла R = -1) при температуре 20 °C с учетом требований ГОСТ 25.502 – 79. Частота упругопластического циклического нагружения была задана 25 Гц. Амплитуда нагружения (σ_{max}) рассчитывалась исходя из схемы нагружения, размеров образца и механических характеристик материала.

Для акустических измерений применяли акустический комплекс АИС НРК-3. В качестве информативного параметра при применении акустической эмиссии использовался безразмерный параметр D, называемый акустическим параметром и определяемый по формуле

$$D = \frac{c_1 + c_2}{c_3},$$

где c_1, c_2 – скорости распространения сдвиговых упругих волн с поляризацией (направлением колебания отдельных частиц) вдоль оси образца и поперек оси соответственно; c_3 – скорость распространения (задержка) продольной упругой волны [21; 22].

Для оценки магнитных характеристик использовался магнитный анализатор металлов – коэрцитиметр МА-412ММ. В качестве магнитных характеристик оценивались остаточная намагниченность В, коэрцитивная сила H_c , отношение H_c/B_r .



б – схема образца для испытаний

Fig. 1. Fatigue test: *a* – fatigue test bench; δ – diagram of a sample for fatigue test

Таблица З. Фактический химический состав стали класса прочности Х70

Tab	le 3.	Actual	chemical	composition	1 of the	e steel o	of X70	strength	class

Элемент	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	V	Al
Содержание, %	0,160	0,340	1,250	0,010	0,0006	0,280	0,220	0,030	0,050	0,020	0,003	0,040

Результаты работы и их обсуждение

Химический анализ показал, что в целом полученный результат соответствует марочному составу стали (табл. 3).

На рис. 2 показаны микроструктуры зон сварного соединения из исследуемой стали. Основной металл



Рис. 2. Микроструктура стыковых сварных соединений: *а* – наплавленный металл; *б* – зона термического влияния; *в* – основной металл

Fig. 2. Microstructure of butt welded joints: a – deposited metal; δ – heat affected zone; e – base metal представлен мелкими зернами феррита игольчатой ориентации с включениями сорбита отпуска. Зона термического влияния состоит из четко оформленных зерен феррита с включениями троостосорбита. Средний размер зерна составил 35 мкм. Микроструктура наплавленного металла состоит из феррита и перлита сорбитообразного, сфероидизированного, есть следы бейнита, кристаллы направлены параллельно теплоотводу.

Испытания на МЦУ проводились также на сварных образцах во всех трех зонах сварного соединения. Полученные данные представлены в табл. 4 и показаны в виде графиков на рис. 3. Большинство образцов из



Рис. 3. Кривые Велера для стали S690QL (Россия)
 в зависимости от испытанной зоны сварного соединения:
 a – абсолютные координаты;
 б – логарифмические координаты;
 l – основной металл; 2 – 3TB; 3 – наплавленный металл

Fig. 3. Wehler curves for S690QL steel (Russia) depending on the tested welded joint zone: a – absolute coordinates; δ – logarithmic coordinates; l – base metal; 2 – HAZ; 3 – deposited metal

Таблица 4. Результаты испытаний на МЦУ стали S690QL (Россия)

Table 4. Results of low-cycle fatigue tests of S690QL steel (Russia)

2		Напряжение, МПа								
Зона сварного	320	360	400	450	480	500				
соединения		τ	Іисло ци	клов						
Основной металл	59 000	28 560	12 200	3150	1200	500				
3TB	32 000	13 600	4900	1200	340	150				
Наплав- ленный металл	30 000	12 500	4500	1000	350	120				

стали S690QL (Россия) при испытании на МЦУ разрушилось в зоне наплавленного металла. Это могло быть вызвано тем, что наплавленный металл отличается от исследуемой стали по химическому составу, в результате чего не обладает теми же механическими свойствами, что и основной металл. Микроструктурная неоднородность также вносит свой вклад: в наплавленном металле есть признаки закалочной структуры, есть ориентированность структурных составляющих, что провоцирует снижение пластичности, а, следовательно, снижает энергетический порог для распространения усталостной трещины.

Тангенс угла наклона прямых на рис. 3, б (-0,0918; -0,0813; -0,0802) соответствует низкоуглеродистым малолегированным сталям ферритно-перлитного класса (например, 09Г2С).

Сравнение стойкости к усталости зон сварных соединений из стали S690QL (Россия) показало следующие результаты. • Графики усталости для всех зон сварного соединения пересекаются только в области высоких напряжений (порядка 500 МПа). Однако так кажется только из-за масштаба. В действительности при 500 МПа число циклов для основного металла на 230 % больше, чем в 3TB, и на 320 % больше, чем в зоне наплавленного металла.

• Дальнейшее снижение амплитуды показывает значительный разбег в поведении материала в зависимости от зоны соединения. Однако кривые для ЗТВ и наплавленного металла практически совпадают (как в абсолютных, так и в логарифмических координатах). Если построить зависимость процентной разности между характеристиками усталости для пар «основной металл – наплавленный металл» и «основной металл – ЗТВ», то получится график, представленный на рис. 4. По нему видно, что ЗТВ в меньшей степени отличается от основного металла, чем зона наплавленного металла. При этом характер изменения процентной разности для зоны наплавленного металла имеет практически линейный вид по сравнению с ЗТВ. Очевидно, что чем больше амплитуда напряжений, тем больше процентная разница для обеих зон.

Для исследования характера изменений параметров ультразвука были дополнительно проведены усталостные испытания с амплитудами напряжений 300, 350 и 450 МПа. Установлено, что наиболее информативной является закономерность изменения акустического параметра D. Исследование данного параметра проводили до момента появления магистральной трещины. Полученные зависимости акустического параметра D от наработки образца N/N^* (отношение количества циклов, соответствующего данной точке, к количеству циклов, зарегистрированных при растяжении) при исследуемых амплитудах напряжений показаны на рис. 5.



Рис. 4. Процентная разность для зон сварного соединения в сравнении с основным металлом: *1* – 3TB; *2* – наплавленный металл





Рис. 5. Зависимость акустического параметра D от наработки (N/N^*) для стали S690QL (Россия), МПа: I - 300; 2 - 350; 3 - 450

Fig. 5. Dependence of acoustic parameter *D* on operating time (*N*/*N**) for steel S690QL (Russia) at MPa: I - 300; 2 - 350; 3 - 450


Рис. 6. Зависимость магнитных характеристик от наработки (N/N^*) для стали S690QL (Россия): $1 - H_c$; $2 - H_c/B_r$



Для определения изменений поведения магнитных характеристик стали в зависимости от наработки была выбрана одна амплитуда – 350 МПа. Соответствующие зависимости показаны на рис. 6.

Анализ изменения акустического параметра (рис. 5) показывает, что при наработке стали S690QL (Россия) до 0,6 наблюдается монотонное снижение параметра *D* (кроме кривой для амплитуды 450 МПа) с последующим незначительным увеличением перед образованием магистральной трещины.

На рис. 6 показаны зависимости изменения магнитных характеристик в процессе усталостного нагружения. В целом зависимости коэрцитивной силы H_c и ее отношения к остаточной намагниченности (H_c/B_r) коррелируют между собой и с изменением акустического параметра. Данная зависимость практически не меняется при изменении амлитуды напряжений. Так, при наработке стали до 0,6 наблюдается монотонное увеличение магнитных характеристик с последующим уменьшением до исходных значений на стадии перед образованием магистральной трещины.

Такой же характер изменения акустического и магнитных параметров со схожими значениями был получен для стали 09Г2С [21], что объясняется химическим составом сталей (обе стали низкоуглеродистые малолегированные) и структурным классом (ферритно-перлитные при охлаждении на воздухе).

Выводы

Проведенные исследования показали, что наиболее слабым местом при усталости для стали класса прочности X70 является наплавленный металл из-за разницы химического состава сварочной проволоки и свариваемого металла (особенно по углероду: по марочному составу для стали – не более 0,2 %, для проволоки – не более 0,089 %).

Поведение зон сварных соединений из исследуемой стали имеет одинаковый характер, однако стойкость к усталости наплавленного металла и зоны термического влияния гораздо ниже, чем у основного металла. При этом в большей степени количество циклов при испытании на усталость снижается для наплавленного металла. Отмечается, что чем больше амплитудные напряжения, тем выше процентная разность между рассматриваемой зоной сварного соединения и основным металлом.

Зависимости акустического параметра и магнитных характеристик (коэрцитивной силы, ее отношения к остаточной намагниченности) показали экстремумы на соответствующих графиках в точке, соответствующей наработке 0,6, что говорит об образовании магистральной трещины. Таким образом, основной этап разрушения для стали класса прочности X70 наступает при выработке ресурса на 60 %.

Список литературы / References

- Nikolić R., Arsic D., Lazić V. Application of the S690QL class steel in responsible welded structures. *Materials Engineering-Materialove Inzinierstvo*. 2013;20(4):174–183.
- 2. Якушева Н.А. Высокопрочные конструкционные стали для деталей шасси перспективных изделий авиационной техники. Авиационные материалы и технологии. 2020;(2(59)):3–9.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9

Yakusheva N.A. High-strength constructional steels for landing gears of perspective products of aircraft equipment. *Aviation Materials and Technologies*. 2020;(2(59)):3–9. (In Russ.). *https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9*

Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор). Авиационные материалы и технологии. 2020;(1(58)): 3–11. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11

Kablov E.N., Bakradze M.M, Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE "VIAM" (review). *Aviation Materials and Technologies*. 2020;(1(58)):3–11. (In Russ.). https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11

- 4. Ivković D., Adamovic D., Arsic D., Ratkovic N., Mitrović A., Nikolić R. Review of the advanced high-strength steels used in the automotive industry review of advanced high-strength steels and their manufacturing procedures. *Mobility and Vehicle Mechanics*. 2023;49(3):47–64.
- Cadoni E. High and very-high strength steels under harsh conditions of temperature and loading. *Procedia Structural Integrity*. 2023;47:348–353.

https://doi.org/10.1016/j.prostr.2023.07.090

6. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T. Factors influencing the mechanism of superlong fatigue failure in steels. *Fatigue*

& Fracture of Engineering Materials & Structures. 1999;22(7):581–590.

https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.1999.00187.x

 Тотай А.В., Федонин О.Н., Хандожко А.В., Петрешин Д.И. Технологическое обеспечение гигацикловой усталости деталей класса валов. Транспортное машиностроение. 2023;2023(11):15–24. https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-11-15-24

Totay A.V., Fedonin O.N., Khandozhko A.V., Petreshin D.I. Technological support of gigacycle fatigue of shaft parts. *Transport Engineering*. 2023;(11(23)):15–24. (In Russ.). https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-11-15-24

 Ботвина Л.Р. Гигацикловая усталость – новая проблема физики и механики разрушения. Заводская лаборатория. 2004;70(4):41–51.

Botvina L.R. Gigacycle fatigue - a new problem of physics and mechanics of destruction. *Zavodskaya laboratoriya*. 2004;70(4):41–51. (In Russ.).

9. Селезнев М.Н., Мерсон Е.Д. Выявление зон усталостной трещины при гигацикловой усталости стали 42CrMo4 с применением количественной фрактографии. Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019;(3):33–39.

https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-3-33-39

Seleznev M.N., Merson E.D. Identification of fatigue crack zones in very high cycle fatigued 42CrMo4 steel with the use of quantitative fractography. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2019;(3):33–39. (In Russ.). *https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-3-33-39*

 Ерасов В.С., Орешко Е.И. Испытания на усталость металлических материалов (обзор). Часть 1. Основные определения, параметры нагружения, представление результатов испытаний. Авиационные материалы и технологии. 2020;(4(61)):59–70.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-4-59-70

Erasov V.S., Oreshko E.I. Fatigue tests of metal materials (review). Part 1. Main definitions, loading parameters, representation of results of tests. *Aviation Materials and Technologies*. 2020;(4(61)):59–70. (In Russ.).

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-4-59-70

11. Rémy L. Low cycle fatigue of alloys in hot section components: progress in life assessment. *Procedia Structural Integrity*. 2023;14:3–10.

https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.05.002

- Salehnasab B., Hashem-Sharifi S. Low cycle fatigue behavior and life prediction of a directionally solidified alloy. *Journal of Design Against Fatigue*. 2024;2(1):1–10. https://doi.org/10.62676/ygye8n63
- **13.** Zhu Z., Qianshuo F., Wang B., Zheng W., Yu Y. High-cycle fatigue performance of the heat-affected zone of Q370qENH weathering bridge steel. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2024;36(4):17056.

https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-17056

14. Grönlund K., Ahola A., Riski J., Pesonen T., Lipiäinen K., Björk T. Overload and variable amplitude load effects on the fatigue strength of welded joints. *Welding in the World*. 2023;68:411–425.

https://doi.org/10.1007/s40194-023-01642-z

15. Tang Z., Cai Z., Wu J. Influence of element segregation at grain boundary of heat affected zone on low-cycle fatigue

property of weldment. *Journal of Mechanical Engineering*. 2015;51(14):78–85.

https://doi.org/10.3901/JME.2015.14.078

16. Васечкин М.А., Егоров С.В., Коломенский А.Б., Чертов Е.Д. Временное сопротивление разрыву сварных конструкций, изготовленных из отечественных и импортных материалов. *Вестник ВГУИТ*. 2015;(4(66)):61–65.

Vasechkin M.A., Egorov S.V., Kolomenskii A.B., Chertov E.D. Temporary tensile strength of welded structures made from domestic and foreign materials. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2015;(4(66)):61–65. (In Russ.).

17. Лещик С.Д., Жуковский В.Е., Нощик Р.А. Влияние принудительного охлаждения сварного шва и зоны термического влияния в процессе сварки на характеристики сварного соединения. Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. 2023;13(1):45–55.

Leshchik S.D., Zhukovski V.E., Noshchik R.A. Influence of forced cooling of the weld and heat-affected zone during welding on the welded joint characteristics. *Vesnik Hrodzenskaha Dziarzhaunaha Universiteta Imia Ianki Kupaly. Seryia 6. Tekhnika*. 2023;13(1):45–55. (In Russ.).

- Song W., Liu X., Razavi N. Fatigue assessment of steel load-carrying cruciform welded joints by means of local approaches. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 2018;41(12):2598–2613. https://doi.org/10.1111/ffe.12870
- Płaczek D., Maćkowiak P., Boroński D. fatigue analysis of welded joints using a thin-walled Al/Fe explosive welded transition joints. *Materials*. 2023;16(18):6259. https://doi.org/10.3390/ma16186259
- 20. Гридасова Е.А., Веретковский А.В., Сафарьянц А.А., Леонтьев Л.Б. Исследования усталостных свойств сварных соединений в условиях высокочастотного нагружения. Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2019;(2(39)):3–11. https://dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2019-2-1

Gridasova E., Veretkovskiy A., Safariants A. Review of research of fatigue properties of welded joints under high-frequency loading. *FEFU: School of Engineering Bulletin.* 2019;(2(39)):3–11. (In Russ.).

https://dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2019-2-1

21. Аносов М.С., Рябов Д.А., Чернигин М.А., Соловьев А.А. Неразрушающий контроль накопления усталостных повреждений в стали Св-09Г2С, полученной 3D-печатью электродуговой наплавкой. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023;21(2):47–53.

https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-2-47-53

Anosov M.S., Ryabov D.A., Chernigin M.A., Solovyov A.A. Non-destructive testing of the accumulation of fatigue damage in steel Sv-09G2S produced by wire arc additive manufacturing. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*. 2023;21(2):47–53. (In Russ.). https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-2-47-53

22. Хлыбов А.А., Рябов Д.А., Соловьев А.А., Аносов М.С., Матвеев Ю.И. Влияние пластической деформации на структуру и свойства стали 20ХГСА, полученной методом аддитивного электродугового выращивания. Научные проблемы водного транспорта. 2023;(75):95–107. (In Russ.). https://doi.org/10.37890/jwt.vi75.382

Khlybov A.A., Ryabov D.A., Solovyov A.A., Anosov M.S., Matveev Yu.I. The effect of plastic deformation on the struc-

Сведения об авторах

Андрей Александрович Галкин, аспирант кафедры «Технология и оборудование машиностроения», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева *E-mail:* galkinnnov@mail.ru

Юрий Георгиевич Кабалдин, д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование машиностроения», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева ORCID: 0000-0003-4300-6659 *E-mail:* uru.40@mail.ru

Юлия Сергеевна Мордовина, инженер кафедры «Технология и оборудование машиностроения», аспирант, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева *E-mail:* ips4@nntu.ru

Максим Сергеевич Аносов, к.т.н., доцент кафедры «Технология и оборудование машиностроения», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева *E-mail:* anosov-maksim@list.ru ture and properties of 20CrMnSi steel obtained by additive electric arc cultivation. *Russian Journal of Water Transport*. 2023;(75):95–107. (In Russ.). *https://doi.org/10.37890/jwt.vi75.382*

Information about the Authors

Andrei A. Galkin, Postgraduate of the Chair "Technology and Equipment Engineering", R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

E-mail: galkinnnov@mail.ru

Yurii G. Kabaldin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Technology and Equipment Engineering", R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

ORCID: 0000-0003-4300-6659 *E-mail:* uru.40@mail.ru

Yuliya S. Mordovina, Engineer of the Chair "Technology and Equipment Engineering", Postgraduate, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University *E-mail:* ips4@nntu.ru

Maksim S. Anosov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Technology and Equipment Engineering", R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University *E-mail:* anosov-maksim@list.ru

Вклад авторов	Contribution of the Authors
 А. А. Галкин – подготовка всех образцов, проведение испытаний на усталость, обобщение данных. Ю. Г. Кабалдин – составление плана экспериментального исследования, научное руководство. Ю. С. Мордовина – металлографический анализ, оформление и редактирование статьи. М. С. Аносов – постановка задач исследования, проведение дефектоскопии. 	 A. A. Galkin – preparation of all samples, conducting fatigue tests, summarizing data. Yu. G. Kabaldin – drawing up an experimental research plan, scientific guidance. Yu. S. Mordovina – metallographic analysis, design and editing of the article. M. S. Anosov – setting research goals, conducting flaw detection.
Поступила в релакцию 27.02.2024	Received 27.02.2024

Поступила в редакцию 27.02.2024 После доработки 11.03.2024 Принята к публикации 19.06.2024

Received 27.02.2024 Revised 11.03.2024 Accepted 19.06.2024 Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., etc. Influence of inhomogeneities in chemical composition and porosity of sintered steel on development ...

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



УДК 669.1:66.04 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-417-423



Оригинальная статья Original article

Влияние неоднородностей химического состава и пористости спеченной стали на развитие мартенситного превращения

В. Н. Пустовойт, Ю. В. Долгачев , М. С. Егоров, Ю. М. Вернигоров

Донской государственный технический университет (Россия, 344003, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)

💌 yuridol@mail.ru

Аннотация. Авторы исследовали мартенситное превращение в пористых спеченных сталях. При анализе процесса развития мартенситного превращения учтено влияние двух факторов: обеднение углеродом приповерхностных слоев пор; изменение энергетического баланса за счет релаксации напряжений превращения на свободных поверхностях пор. Исследования проводились на образцах пористых сталей с содержанием углерода 1,56 мас. %, полученных после прессования и спекания в атмосфере водорода при температуре 1200 °С смеси порошков железа ПЖРВ и графита ГК-3. Проводилась также газовая цементация при температуре 1100 °С и гомогенизация, позволяющая достигнуть указанного содержания углерода. Закалка образцов проходила в растворе поваренной соли при температуре 27 °С. Применялось предварительное подстуживание с температур А_{ст} до 800 °С со скоростью 62 °С/с. Рентгеноспектральный микроанализ распределения углерода выполнялся на установке САМЕСА. Місгозопо М.S. 46 при диаметре зонда 2 мкм. Обнаружено преимущественное образование пластин мартенсита на поверхностях пор, а также близкая к ромбоидальной форма их поперечного сечения. Полученные данные о морфологии кристаллов α'-фазы, растущих от пор, и исследования методом рентгеноспектрального микроанализа распределения углерода. Как следствие, их влияние на развитие мартенсита подтверждают отсутствие каких-либо существенных изменений концентрации углерода. Как следствие, их влияние на развитие мартенситного превращения в районе пор не является ведущим. Для спеченных пористых сталей неустранимым фактором повышения температуры является наличие пористости в отличие от устранимым фактором повышения температуры является наличие пористости в отличие от устранимого фактора неоднородности химического состава, которая обусловлена неполнотой процессов гомогенизации сплава как при спекании, так и в процессе аустенитизации, предшествующей закалке.

Ключевые слова: мартенсит, спеченная сталь, поры, свободная поверхность, закалка, релаксация напряжений

Для цитирования: Пустовойт В.Н., Долгачев Ю.В., Егоров М.С., Вернигоров Ю.М. Влияние неоднородностей химического состава и пористости спеченной стали на развитие мартенситного превращения. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):417–423. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-417-423

INFLUENCE OF INHOMOGENEITIES IN CHEMICAL COMPOSITION AND POROSITY OF SINTERED STEEL ON DEVELOPMENT OF MARTENSITIC TRANSFORMATION

V. N. Pustovoit, Yu. V. Dolgachev[®], M. S. Egorov, Yu. M. Vernigorov

Don State Technical University (1 Gagarina Sqr., Rostov-on-Don 344002, Russian Federation)

💌 yuridol@mail.ru

Abstract. The article is devoted to the study of martensitic transformation in porous sintered steels. When analyzing the process of development of martensitic transformation in porous sintered steel, the influence of two factors was assessed: depletion of carbon in the near-surface layers of pores and a change in the energy balance due to relaxation of transformation stresses on free surfaces of the pores. The martensitic transformation was studied in porous steel with a carbon content of 1.56 wt. % obtained after pressing and sintering of a mixture of PZhRV iron powders and GK-3 graphite in hydrogen atmosphere at 1200 °C. Gas carburizing at 1100 °C and homogenization helped to achieve the specified carbon content. The samples were quenched in a sodium chloride solution at a temperature of 27 °C. Pre-cooling was used from temperatures A_{st} to 800 °C at a rate of 62 °C/s. X-ray microanalysis of carbon distribution was carried out using the installation CAMECA Microsonde M.S. 46 with a probe diameter of two microns. The martensite plates predominantly formed on the pores' surfaces and their cross section had shape close to rhomboidal. The data obtained on the morphology of α'-phase crystals growing from pores and the study by X-ray spectral micro-analysis of carbon distribution along the largest martensite plates convince us of the absence of any significant changes in carbon content and,

as a consequence, their influence on development of martensitic transformation in the area of pores is not the leader. For sintered porous steels, an irremovable factor in the increase in temperature is the presence of porosity, in contrast to a removable factor – inhomogeneity of the chemical composition, which is caused by incompleteness of the alloy homogenization processes, both during sintering and during the austenitization process that precedes quenching.

Keywords: martensite, sintered steel, pores, free surface, quenching, stress relaxation

For citation: Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., Egorov M.S., Vernigorov Yu.M. Influence of inhomogeneities in chemical composition and porosity of sintered steel on development of martensitic transformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):417–423. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-17-423

Введение

Особенности мартенситного превращения в пористых спеченных сталях исследованы достаточно подробно [1-3]. Для спеченных сталей характерен подъем точки М_и с ростом пористости (отношение объема пор к общему объему изделия). Вместе с тем объяснение этого явления связано с понижением сопротивляемости пластической деформации в ү-фазе, характерной для мартенситного превращения [1; 4; 5]. Однако зарождение мартенсита происходит в областях значительно меньшего диаметра, чем имеют поры и расстояния между ними, поэтому учет свойств сталей обычной плотности позволит уточнить процессы зародышеобразования. Кроме того, необходимо изучить влияние свободной поверхности на зарождение мартенсита. Таким образом, упругие взаимодействия между кристаллами мартенсита и свободными поверхностями пор могут оказывать решающее значение в развитии мартенситной реакции в спеченных сталях. Еще одной причиной подъема точки $M_{\scriptscriptstyle \rm H}$ могут быть ликвационные факторы, часто имеющие место в спеченной стали из-за процессов сегрегации и неполной растворимости между компонентами [1; 6-8]. Не исключается фактор обезуглероживания, приводящий к сдвигу точки M_{μ} , в результате выделений карбидов по границам пор (рядом с поверхностью) при закалке. Подобный эффект наблюдался при выделении цементита и других карбидов на зеренных границах. В работах [9; 10] выделение карбидов связывали с процессами зернограничной сегрегации серы, которая вызывает подвижность углерода. В пористой спеченной стали наблюдаются концентрации S и P \leq 0,05 % и O₂ \leq 0,25 %, поэтому также возможны сегрегационные процессы на границах разного типа. В работах [11; 12] рассмотрено мартенситное превращение, которое может инициироваться карбидными выделениями при старении высоколегированных аустенитных сталей. Эти процессы также требуют проверки для пористых спеченных сталей.

В настоящей работе провели анализ протекания мартенситной реакции в спеченных сталях с учетом возможности углеродного обеднения близкорасположенных к поверхности объемов пористого материала и изменений в энергетическом балансе из-за релаксационных процессов непосредственно на порах.

Методика проведения исследований

Возможное влияние неоднородностей химического состава около пор на $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение оценивали в экспериментах с образцами, полученными спеканием железного ПЖРВ и графитового ГК-3 порошков. Прессование и спекание проводили в водородной атмосфере при температуре 1200 °C в течение получаса, в результате была получена концентрация углерода 1,25 %, которая в дальнейшем в цементационном процессе при температуре 1100 °C и гомогенизационном отжиге поднялась до 1,56 %.

Закалку проводили в водном растворе NaCl при температуре 27 °C. Также применяли подстуживание перед закалкой с температур выше линии *SE* до 800 °C со скоростью примерно 62 °C/с.

Распределение углерода анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью установки CAMECA Microsonde M.S. 46 с зондом радиусом 2 мкм.

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктурный анализ показал, что преимущественно наблюдается образование кристаллов мартенсита от поверхности пор, причем форма кристаллов близка к ромбовидной (рис. 1, a, δ). Наблюдались двойникованные кристаллы размером 40 - 60 мкм (рис. 1, a).

Предварительное подстуживание приводило к зернограничному выделению Fe₃C, а также к выделению в глубине ү-матрицы. Поэтому последующая закалка привела к получению в обедненных углеродом аустенитных областях, прилегающих к цементитным пластинам, мартенсита, для которого характерна смешанная морфология кристаллов с преобладанием пакетной составляющей (рис. 2, а, б). В микрообъемах аустенита, свободных от выделений цементита, наблюдался двойниковый мартенсит (рис. 2, б). Вблизи карбидных образований имели место области малоуглеродистой α'-фазы различного морфологического типа размером около 3 мкм (рис. 2, б). Было обнаружено обезуглероживание рядом с пластинами Fe₃C, о чем свидетельствуют данные рентгеноспектрального микроанализа (рис. 3). При этом размеры обезуглероженного слоя вблизи Fe₃C как при рентге-

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2024;67(4):417-423.

Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., etc. Influence of inhomogeneities in chemical composition and porosity of sintered steel on development ...



Рис. 1. Микроструктура спеченной Fe – 1,56 % С стали после закалки: *a* – *e* – различные участки микрошлифа

Fig. 1. Microstructure of sintered Fe – 1.56 % C steel after quenching: a - e – various sections of the microsection



Рис. 2. Структура пористой Fe – 1,57 % С стали с выделениями карбидов при подстуживании: *а*, *б* – различные участки микрошлифа

Fig. 2. Structure of porous Fe – 1.57 % C steel with carbides released during cooling-down: a, δ – various sections of the microsection

носпектральном, так и при микроструктурном анализах совпадали.

В случае когда $\gamma \to \alpha'$ -переход в области края поры инициируется обезуглероживанием, это должно быть



Рис. 3. Результаты микроанализа (интенсивности K_α-излучения C) в перпендикулярном направлении от выделений Fe₃C: γ – участки аустенита; α' – оторочки мартенсита; θ – участки цементита

Fig. 3. Results of microanalysis (intensity of K_{α} -radiation C) in the perpendicular direction from Fe₃C precipitates: γ – austenite regions; α' – martensite edges; θ – cementite regions хорошо заметно при микроструктурном анализе. Однако морфологический анализ мартенситных кристаллов, образованных от поры, а также результаты, полученные при рентгеноспектральном микроанализе углеродной концентрации вблизи самых массивных кристаллов α' -фазы (рис. 1, ε), не показали значимых различий в содержании углерода и, как следствие, их влияние на процесс $\gamma \rightarrow \alpha'$ -перехода в области пор несущественно.

Влияние степени пористости на превращение при закалке анализировали теоретически, учитывая возможность релаксации на свободной поверхности пор напряжений, возникающих при превращении. Принимали, что при гетерогенном образовании зародыша часть свободной энергии, связанная с взаимодействиями между мартенситом и дефектами, будет неизменной в области поры и между порами. Считали, что образование зародыша от края поры произойдет в случае тождественности других частей свободной энергии той энергии, которая необходима для гомогенного зародышеобразования на порах и между ними. Также приняли, что вид энергетической функции для обоих случаев не изменяется. Таким образом, приравнивались значения свободной энергии в случае гомогенного зарождения на порах и между ними при достижении зародышем критического радиуса r^* .

Мартенситный кристалл моделировали в виде плоского зародыша эллиптической, прямоугольной и ромбовидной форм (рис. 4). Сдвиговую деформацию моделировали путем непрерывно расположенных дислокаций [13 – 15]. Энергию упругого сдвига при зарождении можно определить следующим образом [16]:

$$E_{1} = \frac{1}{2} \sum_{i} \int_{S_{i}} b_{i} \overline{\sigma}_{x,y}^{0} (x, Y_{i}) dS_{i}, \qquad (1)$$

где b_i – вектор Бюргерса *i*-ой петли дислокации; $\overline{\sigma}_{x,y}^{-0}$ – сдвиговое напряжение, обусловленное ансамблем дислокаций; Y_i – ордината плоскости *i*-ой петли; S_i – сечение пластины в плоскости *i*-ой петли.

Тогда

>

$$\overline{\sigma}_{x,y}^{0} = \sum \overline{\sigma}_{x,y}^{j}; \qquad (2)$$

$$\overline{\sigma}_{x,y}^{j}(x,y) = \frac{\mu b_{i}}{2\pi(1-\nu)} \times \left\{ \frac{\left(x+l_{j}\right)\left[\left(x+l_{j}\right)^{2}-\left(y-Y_{j}\right)^{2}\right]}{\left[\left(x+l_{j}\right)^{2}+\left(y-Y_{j}\right)^{2}\right]^{2}} - \frac{\left(x-l_{j}\right)\left[\left(x-l_{j}\right)^{2}-\left(y-Y_{j}\right)^{2}\right]}{\left[\left(x-l_{j}\right)^{2}+\left(y-Y_{j}\right)^{2}\right]^{2}} \right\}, \qquad (3)$$



 Рис. 4. Представление поперечного сечения зародышей мартенсита эллиптической, прямоугольной и ромбовидной форм:
 а – непрерывно расположенные дислокации в сплошной среде; б – в случае образования от свободной поверхности

Fig. 4. Representation of the cross-section of martensite nuclei ofellipsoidal, rectangular and rhomboidal shapes: a - continuously located dislocations in a continuous medium; $\delta - \text{ in the case of formation from a free surface}$

где µ – модуль сдвига; v – коэффициент Пуассона; l_j – абсолютная величина абсциссы *j*-ой петли; $b_i = |Y_j - Y_{j+1}| \gamma_x; \gamma_x$ – макроскопический сдвиг по оси x (принимая, что $\gamma_y^2 \ll \gamma_x^2$, дилатация не учитывается).

В случае роста от поры (рис. 4, *б*) зародыша такого же поперечного сечения упругую энергию определяют по аналогичным зависимостям:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_i \int_{S_i} b_i \overline{\sigma}_{x,y} (x, Y_i) dS_i; \qquad (4)$$

$$\overline{\sigma}_{x,y} = \sum \overline{\sigma}_{x,y}^{j} + \overline{\sigma}_{x,y}^{+}.$$
 (5)

По данным работы [17] можно вычислить величину $\overline{\sigma}_{x,y}^{+}$, которая определяет релаксацию напряжений превращения на краю поры, а далее рассчитать значения $E_1(c)$ и $E_2(c)$, где c = a/r (здесь *a* и r – полутолщина и радиус мартенситного кристалла, рис. 4). Полученные зависимости, пересчитанные на единицу объема $\frac{E_1(c)}{V}$

и $\frac{E_2(c)}{V}$, представлены на рис. 5. Становится очевидным,

что вид формы зародыша не существенен для полученных данных, хотя упругая энергия при зарождении от поры падает сильнее в случае ромбовидного сечения (рис. 5, кривая *l'*). Именно такой формы пластины, растущие от пор, обнаруживаются экспериментально (рис. 1). Поэтому в дальнейшем все полученные соот-



Рис. 5. Зависимости $\frac{E_1(c)}{V}$, $\frac{E_2(c)}{V}$ и $\frac{E_1(c)}{E_2(c)}$ для пластин с поперечным сечением в форме ромба (кривые *1*, *1'*, *1''*); прямоугольника (кривые *2*, *2'*, *2''*); эллипса (кривые *3*, *3'*, *3''*)

Fig. 5. Dependencies $\frac{E_1(c)}{V}$, $\frac{E_2(c)}{V}$ and $\frac{E_1(c)}{E_2(c)}$ for plates with a rhomboidal (curves 1, 1', 1"); rectangle (curves 2, 2', 2"); ellipse (curves 3, 3', 3") cross sections ношения относятся к пластине с поперечным сечением в форме ромба.

В интервале 0,1 $\leq c \leq$ 0,4 кривые $\frac{E_1(c)}{V}$ и $\frac{E_2(c)}{V}$ в предположении $c_2 \ll 1$ с точностью $\varepsilon < 5$ % описываются линейными уравнениями вида

$$\frac{E_1(c)}{V} = \frac{\mu \gamma_x^2}{\pi (1-\nu)} \left(1,188c + 0,03 \right) \ 1/\text{m}, \ \text{Дж/m}^3; \tag{6}$$

$$\frac{E_2(c)}{V} = \frac{\mu \gamma_x^2}{\pi (1-\nu)} \left(0,746c+0,019\right) \ 1/\text{m}, \ \text{Дж/m}^3.$$
(7)

Используя традиционный подход [18], находим значение барьера «классического» зарождения:

$$F^{*} = \frac{32}{27} \frac{\sigma^{2} A'}{\left(\Delta f^{\alpha \to \gamma} - A^{*}\right)^{2}};$$

$$A' = \frac{dE(c)/V}{dc};$$

$$A^{*} = \left(\frac{E(c)}{V}\right) - A'.$$
(8)

Из выражения (8) можно выразить точку $M_{\rm H}$ для случая зарождения у поверхности поры (в данном контексте обозначена как T_2), если известна T_1 – температура в точке $M_{\rm H}$ при образовании мартенсита в объеме аустенита между порами:

$$\Delta f^{\alpha \to \gamma}(T_2) = \sqrt{\frac{A_1'}{A_2'}} \left(\Delta f^{\alpha' \to \gamma}(T_1) - A_1^* \right) + A_2^*, \qquad (9)$$

где A'_1 и A^*_1 соответствуют A'_2 и A^*_2 в случае зарождения в объеме аустенита между порами (индекс 1) и на свободной поверхности пор (индекс 2).

Для величин $\mu = 8 \cdot 10^{10} \text{ H/m}^2$; $\nu = 0,23$; $\gamma_x = 0,18$; $\sigma = 0,2 \text{ H/m}^2$; $\Delta f^{\alpha' \to \gamma}(T_1) = 1,75 \cdot 10^8 \text{ Дж/m}^3$ [18] для сталей с концентрацией углерода 0,4 - 1,2 % находим, что превышение T_2 над T_1 составляет около 75 К.



Рис. 6. Расположение двумерной пластины под углом α к свободной поверхности пор

Fig. 6. Arrangement of two-dimensional plate at angle α to the pores' free surface

Можно подвести следующие итоги обсуждения результатов:

1. Релаксация напряжений на поверхности поры (рис. 5) будет являться минимально возможной в сравнении с ситуацией при наклонном положении кристалла относительно поверхности (рис. 6), для которого температура начала мартенситного превращения будет еще выше. Возможный подъем точки $M_{\rm \tiny H}$ зависит от угла α (рис. 6), максимумом будет являться равновесная температура превращающихся фаз. Если угол будет изменяться от 90° до 0, то количество плоскостей габитуса изменится в sinα paз. В случае поры сферической формы равновероятным может быть любой угол, следовательно, при уменьшении α вероятность зарождения от поры будет убывать по функции sinα. Результаты моделирования хорошо согласуются с опытными данными: в сталях с концентрацией $C = 0.4 \div 1.2 \%$ и пористостью примерно 30 % повышение точки старта мартенситного превращения составляет около 100 °C [2; 19].

2. Как видно из уравнения (9), превышение температуры T_2 над T_1 для сталей Fe – 0,4 ÷ 1,2 % С не зависит от состава сплава, что также подтверждается экспериментально [2; 20].

3. Известную линейную зависимость температуры $M_{\rm H}$ спеченных сталей от пористости можно связать с приблизительно линейным увеличением удельной свободной поверхности материала. Точность экспериментального определения температуры $M_{\rm H}$ позволяет зафиксировать ее только при появлении более 1% объемной доли α' -фазы, отсюда очевидным образом вытекает зависимость $M_{\rm H}$ от пористости.

4. Опытные данные показывают, что для кристаллов, образующихся под углом 90° от поры, наибольшие значения отношения полутолщины к радиусу составляют $c \le 0,23$. Теоретически максимальное значение равно 0,25.

Выводы

Результаты вычислений показывают, что наибольшей вероятностью зарождения обладают кристаллы мартенсита, распложенные под углом 90° к поре, при этом отношение их полутолщины к радиусу стремится к максимально возможному значению. Показано, что разница температур старта превращения при зарождении на поверхности поры и между порами не зависит от состава сплава, а известная линейная зависимость температуры старта мартенситного превращения от пористости определяется увеличением удельной свободной поверхности. Таким образом, для спеченных пористых сталей неустранимым фактором повышения температуры М, является наличие пористости. Ликвационные эффекты, возникающие из-за неполной гомогенизации при спекании или в процессе аустенитизации перед закалкой, могут быть исключены.

Список литературы / References

- 1. Гуревич Ю.Г., Рахманов В.И. Термическая обработка порошковых сталей. Москва: Металлургия; 1985:81.
- 2. Ермаков С.С. Термическая обработка порошковых стальных деталей. Ленинград: ЛДНТП; 1981:24.
- Егоров М.С., Егорова Р.В., Цорданиди Г.Г. Формирование структурных особенностей порошковых материалов при охлаждении после термической обработки. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2022;(2):69–75. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-69-75

Egorov M.S., Egorova R.V., Tsordanidi G.G. Formation of structural features of powder materials during cooling after heat treatment. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2022;(2):69–75. (In Russ.).

https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-69-75

Пустовойт В.Н., Долгачев Ю.В., Корнилов Ю.А., Сорочкина О.Ю. Неустойчивость кристаллической решетки перед мартенситным превращением и влияние внешнего магнитного поля в этих условиях. Вестник Донского государственного технического университета. 2009;9(2(41)):238–248.

Pustovoit V.N., Dolgachev Yu.V., Kornilov Yu.A., Sorochkina O.Yu. Unstable of the crystalline lattice before martensite transformation and the influence of the external magnetic field under these conditions. *Vestnik Donskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2009;9(2(41)):238–248. (In Russ.).

 Егоров М.С., Егорова Р.В. Определение зависимости механических свойств спеченных дисперсно-упрочненных сплавов на основе железа от условий спекания. Безопасность техногенных и природных систем. 2022;(2): 76–83. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-76-83

Egorov M.S., Egorova R.V. Determination of mechanical properties of sintered dispersion-strengthened iron-based alloys depending on sintering conditions. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2022;(2):76–83. (In Russ.). https://doi.org/10.23947/2541-9129-2022-2-76-83

6. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Исследования структуры мартенсита в спеченных углеродистых сталях. Известия вузов. Черная металлургия. 1982;25(5):99–102.

Antsiferov V.N., Gilev V.G. Studies of the structure of martensite in sintered carbon steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982;25(5):99–102. (In Russ.).

- Анциферов В.Н., Гревнов Л.М. Структура порошковых сталей. Екатеринбург: УрО РАН; 2011:219.
- 8. Анциферов В.Н. Формирование фуллеренсодержащей структуры в процессе спекания порошковых железо-

графитовых композиций. *Перспективные материалы*. 2009;(6):77-82.

Antsiferov V.N. Formation of fulleren-content structure in process of powders iron-graphite compound sintering. *Perspektivnye materialy*. 2009;(6):77–82. (In Russ.).

- Umemoto M., Furuhara T., Tamura I. Effects of austenitizing temperature on the kinetics of bainite reaction at constant austenite grain size in Fe–C and Fe–Ni–C alloys. *Acta Metallurgica*. 1986;34(11):2235–2245. https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90169-0
- Morsdorf L., Kashiwar A., Kübel C., Tasan C.C. Carbon segregation and cementite precipitation at grain boundaries in quenched and tempered lath martensite. *Materials Science and Engineering: A.* 2023;862:144369. https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144369
- 11. Butler E.P., Burke M.G. Chromium depletion and martensite formation at grain boundaries in sensitised austenitic stainless steel. *Acta Metallurgica*. 1986;34(3):557–570. https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90091-X
- 12. Zhang Y., Zhan D., Qi X., Jiang Z. Austenite and precipitation in secondary-hardening ultra-high-strength stainless steel. *Materials Characterization*. 2018;144:393–399. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.07.038
- 13. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии. *Успехи физических наук*. 1974;113:69–104.

Roitburd A.L. Theory of heterophase structure formation during phase transformations in solid state. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1974;113:69–104. (In Russ.).

- Olson G.B., Cohen M. Interphase-boundary dislocations and the concept of coherency. *Acta Metallurgica*. 1979;27(12): 1907–1918. https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90081-6
- **15.** Khachaturyan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids. Courier Corporation; 2008:576.
- 16. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. Москва: Наука; 1988:712.
- **17.** Anderson P.M., Hirth J.P., Lothe J. Theory of Dislocations. Cambridge University Press; 2017:699.
- Kaufman L., Cohen M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. *Progress in Metal Physics*. 1958;7: 165–246. https://doi.org/10.1016/0502-8205(58)90005-4
- Danninger H., Gierl C., Mühlbauer G., Gonzalez M.S., Schmidt J., Specht E. Thermophysical properties of sintered steels – Effect of porosity. *International Journal of Powder Metallurgy*. 2011;47(3):31–42.
- 20. Ternero F., Rosa L.G., Urban P., Montes J.M., Cuevas F.G. Influence of the total porosity on the properties of sintered materials – A review. *Metals*. 2021;11(5):730. https://doi.org/10.3390/met11050730

Сведения об авторах

Виктор Николаевич Пустовойт, д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение и технологии металлов», Донской государственный технический университет ORCID: 0000-0001-6999-3520 *E-mail:* pustovoyt45@gmail.com

Юрий Вячиславович Долгачев, к.т.н., доцент кафедры «Материаловедение и технологии металлов», Донской государственный технический университет ORCID: 0000-0002-8558-1136 E-mail: yuridol@mail.ru Information about the Authors

Viktor N. Pustovoit, Dr. Sci. (Eng.)., Prof. of the Chair of Materials Science and Metals Technology, Don State Technical University ORCID: 0000-0001-6999-3520 E-mail: pustovoyt45@gmail.com

Yurii V. Dolgachev, Cand. Sci. (Eng.)., Assist. Prof. of the Chair of Materials Science and Metals Technology, Don State Technical University ORCID: 0000-0002-8558-1136 *E-mail:* yuridol@mail.ru Максим Сергеевич Егоров, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Материаловедение и технологии металлов», Донской государственный технический университет *E-mail:* aquavdonsk@mail.ru

Юрий Михайлович Вернигоров, д.т.н., профессор кафедры «Физика», Донской государственный технический университет *E-mail:* jvernigorov@donstu.ru **Maksim S. Egorov,** Cand. Sci. (Eng.)., Assist. Prof., Head of the Chair of Materials Science and Metals Technology, Don State Technical University

E-mail: aquavdonsk@mail.ru

Yurii M. Vernigorov, Dr. Sci. (Eng.)., Prof. of the Chair of Physics, Don State Technical University *E-mail*: jvernigorov@donstu.ru

Вклад авторов	Contribution of the Authors
 В. Н. Пустовойт – формирование основной концепции, цели и задач исследования; научное руководство, редактирование гекста и выводов. Ю. В. Долгачев – проведение экспериментальных исследований, микроструктурный и рентгеноспектральный анализ, подготовка гекста, формулирование выводов. М. С. Егоров – получение спеченных образцов, их закалка и подгоговка для последующих анализов; участие в теоретической части исследования. Ю. М. Вернигоров – участие в создании модели мартенситного кристалла; обработка, анализ и обсуждение результатов исследования. 	 V. N. Pustovoit – formation of the basic concept, goals and objectives of the study; scientific guidance, editing of the text and conclusions. Yu. V. Dolgachev – conducting experimental studies, microstructural and X-ray spectral analysis, writing the text, formulation of conclusions. M. S. Egorov – obtaining sintered samples, their hardening and preparation for subsequent analyses; participation in theoretical parts of the study. Yu. N. Vernigorov – participation in the creation of a martensitic crystal model; processing, analysis and discussion of the results.
Поступила в редакцию 15.01.2024 После доработки 05.02.2024 Принята к публикации 06.02.2024	Received 15.01.2024 Revised 05.02.2024 Accepted 06.02.2024

Попова Н.А., Громов В.Е.и др. Физика упрочнения поверхности катания головки рельсов из заэвтектоидной стали после эксплуатации

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



УДК 669.539.382:669.17:6251 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-424-432



Оригинальная статья Original article

ФИЗИКА УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАНИЯ ГОЛОВКИ РЕЛЬСОВ ИЗ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Н. А. Попова¹, В. Е. Громов² [□], А. Б. Юрьев²,

Е. А. Мартусевич², М. А. Порфирьев²

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет (Россия, 634003, Томск, пл. Соляная, 2) ² Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

🖂 gromov@physics.sibsiu.ru

Аннотация. В России с ее протяженной сетью железных дорог более пяти лет производятся рельсы специального назначения повышенной износостойкости и контактной выносливости категории ДТ400ИК из стали с содержанием углерода более 0,8 %. На поверхности катания головки дифференцированно закаленных длинномерных рельсов из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 187 млн т брутто на экспериментальном кольце) методами просвечивающей электронной микроскопии выявлены морфологические составляющие структуры: пластинчатый перлит, фрагментированный перлит, разрушенный пластинчатый перлит, глобулярный перлит, полностью разрушенный перлит, субзеренная структура. Проведена количественная оценка вкладов упрочнения, обусловленных трением кристаллической решетки, твердорастворным упрочнением, упрочнением за счет перлита, упрочнением некогерентными частицами цементита, границами зерен и субграницами, дислокационной субструктурой и внутренними полями напряжений. Установлена иерархия этих механизмов и отмечено, что для поверхности скругления (выкружки) головки рельсов основным механизмом упрочнения является упрочнение некогерентными частицами, а также механизмы, обусловленные внутренними дальнодействующими (локальными) напряжениями, внутренними напряжениями сдвига («леса» дислокаций) и субструктурным упрочнением. Для поверхности катания по центральной оси головки рельсов основная роль в упрочнении принадлежит упрочнению дальнодействующими полями напряжений (особенно ее упругой компонентой), упрочнению некогерентными частицами и субструктурному упрочнению. С учетом объемных долей морфологических составляющих и их предела текучести определен аллитивный предел текучести на поверхности катания по центру головки и выкружке. Он составил 7950 и 2218 МПа для центра головки и выкружки. Представлена физическая интерпретация различия значений аддитивного предела текучести на поверхности катания головки рельсов в центре и на выкружке.

Ключевые слова: поверхность катания, рельсы, выкружка, механизмы упрочнения, аддитивный предел текучести, заэвтектоидная сталь

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003). Авторы выражают благодарность Е.В. Полевому за предоставленные образцы, И.Ю. Литовченко за помощь в проведении ПЭМ-исследований.

Для цитирования: Попова Н.А., Громов В.Е., Юрьев А.Б., Мартусевич Е.А., Порфирьев М.А. Физика упрочнения поверхности катания головки рельсов из заэвтектоидной стали после эксплуатации. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):424–432. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-424-432

PHYSICS OF HARDENING OF THE ROLLING SURFACE OF RAIL HEAD FROM HYPEREUTECTOID STEEL AFTER OPERATION

N. A. Popova¹, V. E. Gromov², A. B. Yur'ev²,

E. A. Martusevich², M. A. Porfir'ev²

¹ Tomsk State University of Architecture and Building (2 Solyanaya Sqr., Tomsk 634003, Russian Federation)
 ² Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

💌 gromov@physics.sibsiu.ru

Abstract. In Russia, with its extensive railway system, for more than 5 years, special-purpose rails of increased wear resistance and contact endurance of the DH400RK category were produced from steel with a carbon content >0.8 %. On the head rolling surface of differentially hardened long rails made of hypereutectoid steel after long-term operation, transmission electron microscopy methods revealed the morphological components

of the structure: lamellar pearlite, fragmented pearlite, destroyed lamellar pearlite, globular pearlite, completely destroyed pearlite, subgrain structure. The contribution of hardening due to: lattice friction, solid solution hardening, pearlite hardening, incoherent cementite particles, grain boundaries and subboundaries, dislocation substructure and internal stress fields were quantified. A hierarchy of these mechanisms was made and it was noted that for the fillet surface of the rail head, the main hardening mechanism is hardening by incoherent particles, as well as mechanisms caused by internal long-range (local) stresses, internal shear stresses ("forests" of dislocations) and substructural hardening. For the rolling surface along the central axis of the rail head, the main role in hardening belongs to long-range stress fields (especially its elastic component), hardening by incoherent particles and substructural hardening. Taking into account the volume fractions of the morphological components and their yield strength, the additive yield strength on the fillet was determined: 7950 and 2218 MPa, respectively. The paper presents a physical interpretation of the difference in values of the additive yield strength on the rolling surface of the rail head in the center and on the fillet.

Keywords: rolling surface, rails, fillet, hardening mechanisms, additive yield strength, hypereutectoid steel

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. FEMN-2023-0003). The authors express their gratitude to E.V. Polevoi for the samples provided and to I.Y. Litovchenko for assistance in conducting TEM studies.

For citation: Popova N.A., Gromov V.E., Yur'ev A.B., Martusevich E.A., Porfir'ev M.A. Physics of hardening of the rolling surface of rail head from hypereutectoid steel after operation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):424–432. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-424-432

Введение

Контактно-усталостные повреждения и поверхностный износ являются основными причинами, по которым рельсы изымаются из эксплуатации [1; 2]. В последние годы к рельсам предъявляются повышенные требования по эксплуатационной стойкости, что обусловлено ростом скоростей движения железнодорожного транспорта и нагрузок на ось [3-5]. С практической и фундаментальной точек зрения создание рельсов специального назначения с высокими эксплуатационными свойствами является актуальной проблемой [6-8]. В России, имеющей одну из самых протяженных в мире сеть железных дорог, эта задача с 2018 г. решается путем производства длинномерных дифференцированно закаленных рельсов повышенной износостойкости и контактной выносливости категории ДТ400ИК [9]. Эти рельсы изготавливаются из стали с содержанием углерода более 0,8 мас. %, что обеспечивает формирование в поверхностном слое субзеренной структуры с высоким содержанием малоугловых границ. Использование методов современного физического материаловедения и, в первую очередь, просвечивающей электронной микроскопии [10-12] позволяет проследить изменения структуры, фазового состава и дефектной субструктуры, которые приводят к деградации механических свойств [13-15]. Совершенствование технологии производства рельсов специального назначения и обеспечение высоких эксплуатационных свойств должны базироваться на понимании физической природы и закономерностей эволюции в поверхностных слоях рельсов структурно-фазовых состояний и тонкой субструктуры [16-18]. Такие данные могут быть полезны для обеспечения гарантированной наработки до 2 млрд т пропущенного тоннажа [19 – 21]. Для рельсов с содержанием углерода менее 0,8 мас. % из доэвтектоидной стали такой анализ выполнен в работах [22-25], что позволило количественно оценить физические механизмы упрочнения, установить их иерархию и определить суммарный предел текучести. Подобные работы для рельсов из заэвтектоидной стали в литературе практически отсутствуют.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ механизмов деформационного упрочнения поверхности катания и выкружки рельсов специального назначения категории ДТ400ИК после эксплуатации на экспериментальном кольце РЖД (г. Щербинка, пропущенный тоннаж 187 млн т брутто).

Материал и методы исследования

Изучение внутренней структуры и фазового состава проведено на образцах дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК из стали марки Э90ХАФ производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК» после пропущенного тоннажа 187 млн т брутто на экспериментальном кольце РЖД. Основные элементы, входящие в химический состав рельсовой стали Э90ХАФ согласно ГОСТ 5185 – 2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017, мас. %: 0,92 C; 0,4 Si; 1,0 Mn; 0,3 Cr; 0,14 V; основа – железо. Механические свойства: предел текучести – более 900 МПа; предел прочности – 1350 МПа; относительное удлинение – 9,0 %; относительное сужение – 18 %; ударная вязкость – 15 Дж/см²; твердость на поверхности катания головки – 400 – 450 HB.

Исследования выполнены на поверхности катания и скруглении головки рельса (выкружки) (рис. 1).

Исследования проводили методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах с применением электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) [26 – 28].

Для оценки механизмов упрочнения, формирующих предел текучести в исследуемой стали, для каждого образца была проведена классификация морфологических признаков структуры, определен фазовый состав, рассчитаны параметры тонкой структуры (а именно, объемные доли морфологических составляющих P_{ν}); установлены места локализации карбидной фазы (цементита) и в каждом конкретном месте определена форма частиц и рассчитаны их размеры d,



Рис. 1. Схематическое изображение образца рельса после пропущенного тоннажа 187 млн т с указанием мест, использованных для исследования структуры: 1 – поверхности катания и скругления головки рельса (выкружки)

Fig. 1. Schematic representation of a rail sample after passing a tonnage of 187 million tons, indicating the places used to study the structure: *l* – rolling surfaces and rounding of the rail head (fillet)

расстояния между частицами r и объемная доля δ ; в каждой морфологической составляющей и в целом по материалу рассчитаны скалярная ρ и избыточная ρ_{\pm} плотность дислокаций и создаваемые ими амплитуды внутренних напряжений (σ_n – напряжения сдвига или «леса» дислокаций (создаются дислокационной структурой) и σ_{π} – дальнодействующие или локальные напряжения (возникают в тех местах материала, где присутствует избыточная плотность дислокаций)). Все количественные параметры тонкой структуры определены в каждой морфологической составляющей, статистически обработаны, а их средние значения приведены в табл. 1 (где D_1 – размер фрагмента или субзерна; χ , χ_{nn} и χ_{ynp} – амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, пластическая и упругая ее составляющие; σ_{π}^{nn} и σ_{π}^{ynp} – пластическая и упругая составляющие амплитуды внутренних дальнодействующих напряжений.

Методика определения количественных параметров подробно изложена в работах [9; 29].

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что вне зависимости от места на поверхности головки рельса (рис. 1) в структуре наблюдаются следующие морфологические составляющие: пластинчатый (идеальный) перлит с параллельно чередующимися пластинками феррита и цементита; фрагментированный пластинчатый перлит, в котором наблюдается образование дислокационных стенок поперек направления и пластин а-фазы; разрушенный пластинчатый перлит с изогнутыми, разрезанными и измельченными пластинками Fe₃C; глобулярный перлит в виде зерен с глобулярными частицами Fe₃C; субзеренная структура – мелкие рав-

Таблица 1. Количественные параметры структуры заэвтектоидной рельсовой стали на поверхности скругления головки рельса (выкружки)

Π			Перли		Разрушенная	Субзеренная	
Параметр идеальный		идеальный	фрагментированный	разрушенный	глобулярный	структура	структура
P _v , %		5	20	10	3	60	2
D_1 , нм		_	80×125	_	_	—	90
ρ·10 ⁻¹⁰ , см ⁻² 6,		6,5	4,3	4,5	3,0	6,6	1,4
σ", МПа		510	415	425	345	515	235
$\chi = \chi_{nn} + \chi_{vnp}, cM^{-1}$		765 + 0	1075 + 75	805 + 0	740 + 0	1650 + 95	350 + 390
$ ho_{\pm} \cdot 10^{-10}, cm^{-2}$		3,1	4,3	3,2	3,0	6,6	1,4
$\sigma_{d} = \sigma_{d}^{\Pi \Pi} + \sigma_{d}^{y \Pi p}, M \Pi a \qquad 350 + 1$		350 + 0	415 + 120	355 + 0	345 + 0	515 + 150	235 + 625
F. C	<i>d</i> , нм	_	15×95	_	_	—	5×35
Fe ₃ C (на границах)	<i>r</i> , нм	_	105	_	_	—	85
	δ, %	_	0,7	_	_	—	0,05
E G	<i>d</i> , нм	15	5×15	20×110	45	8×30	—
Fe ₃ C (внутри)	<i>r</i> , нм	80	40	120	100	40	_
	δ, %	12,0	0,1	1,2	2,3	0,4	0
Fe ₋ C d, HM	<i>d</i> , нм	_	_	_	_	—	20
(в стыках	<i>r</i> , нм	_	_	_	_	_	115
субзерен)	δ, %	_	_	_	_	_	0,15

 Table 1. Quantitative parameters of the structure of hypereutectoid rail steel on the rounding surface of the rail head (fillet)

ноосные фрагменты, по границам и в стыках которых присутствуют частицы цементита. Изображения этих типов морфологических составляющих не отличаются от составляющих рельсов из доэвтектоидной стали, приведенных в работе [1].

Для поверхности выкружки выявлена еще одна разновидность структуры – полностью разрушенная. Эта структура с полностью разрушенными колониями перлита содержит мелкие карбидные частицы (Fe₃C), обладающие игольчатой формой и расположенные хаотически, и обладает высокой скалярной плотностью дислокаций (рис. 2, *a*).

Основную долю (90 %) материала на поверхности катания в центре головки составляет субзеренная структура (рис. 2, δ), на поверхности выкружки доля этой структуры составляет 2 %. Как показали проведенные исследования, во всех морфологических составляющих тип дислокационной структуры не изменяется: дислокационная субструктура представляет плотные дислокационные сетки. Во всех морфологических составляющих присутствуют изгибные экстинкционные контуры, источниками которых являются границы раздела зерен и колоний перлита, пластин цементита в зернах перлита, границы фрагментов и субзерен, карбидные частицы (частицы цементита) пластинчатой и округлой формы, расположенные на границах и внутри дислокационных фрагментов и субзерен, стыки субзерен, а также дислокационная субструктура.

В поверхностном слое выкружки, как показали выполненные расчеты [9], в идеальном, разрушенном и глобулярном перлите скалярная плотность дислокаций ρ выше избыточной плотности дислокаций ρ_{\pm} , определенной из ширины изгибных экстинкционных контуров (табл. 1), то есть $\rho > \rho_{\pm}$ и, соответственно, $\sigma_{\pi} < \sigma_{\pi}$. Это означает, что изгиб-кручение кристаллической решетки в этих морфологических составляющих носит чисто пластический характер. Во фрагментированном перлите, полностью разрушенной и субзеренной структурах величина ρ оказалась меньше рассчитанной величины ρ_{\pm} , то есть $\rho < \rho_{\pm}$ и, соответственно, $\sigma_{\pi} < \sigma_{\pi}$, и это означает, что изгиб-кручение кристаллической решетки в этих морфологических составляющих носит чисто в разрушенной и субзеренной структурах величина роказалась меньше рассчитанной величины ρ_{\pm} , то есть $\rho < \rho_{\pm}$ и, соответственно, $\sigma_{\pi} < \sigma_{\pi}$, и это означает, что изгиб-кручение кристаллической решетки в этих морфологических составляющих носит упруго-

пластический характер, но при этом, если во фрагментированном перлите и полностью разрушенной структуре $\chi_{nn} \gg \chi_{ynp}$, то в субзеренной структуре $\chi_{nn} \approx \chi_{ynp}$ (табл. 1).

В поверхностном слое центра головки рельса во всех морфологических составляющих величина ρ оказалась меньше рассчитанной из ширины экстинкционных контуров [9] величины ρ_{\pm} (табл. 2), то есть изгиб-кручение кристаллической решетки во всех морфологических составляющих – упруго-пластический и $\chi = \chi_{nn} + \chi_{ynp}$, причем в субзеренной структуре, которая занимает основной объем материала, $\chi_{ynp} > \chi_{nn}$ практически в три раза.

В поверхностном слое головки рельсов во всех присутствующих морфологических составляющих имеет место упруго-пластический изгиб-кручение кристаллической решетки, причем в субзеренной структуре, которая занимает основную (90 %) долю материала, величины χ и σ_{π} имеют наибольшие значения, при этом значение $\sigma_{\pi\pi}$ более чем на порядок меньше значения σ_{ynp} (табл. 2). Именно поэтому в таких участках наблюдается образование микротрещин.

Полученные в табл. 1 и 2 количественные результаты явились основой расчета величины аддитивного (суммарного) предела текучести в каждой морфологической составляющей и в целом по материалу. Необходимо отметить, что вклад отдельных механизмов в общее упрочнение различен, поскольку в каждом случае он определяется целым рядом факторов [30 – 32]. Поэтому при оценке аддитивного предела текучести σ_{ad} необходимо учитывать объемные доли P_v каждой морфологической составляющей σ_i

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum P_i \boldsymbol{\sigma}_i,$$

где *P_i* и σ_i – объемные доли и предел текучести каждой морфологической составляющей структуры.

Если ранее предполагалось, что аддитивный предел текучести можно находить простым суммированием вкладов отдельных механизмов упрочнения [30], то к настоящему времени доказано, что суммирование в ряде случаев должно реализоваться в квадратичном



Рис. 2. ПЭМ-изображения полностью разрушенной (a) и субзеренной структуры (б)

Fig. 2. TEM images of a completely destroyed (a) and subgrain structure (δ)

Парамотр				Субзеренная		
Параметр		идеальный	фрагментированный	разрушенный	глобулярный	структура
P _v , %		~1	10	0	0	90
<i>D</i> ₁ , нм		_	50×160	_	_	80
р·10 ⁻¹⁰ , см⁻	2	8,3	5,0	_	_	3,6
σ", МПа		575	445	_	_	380
$\chi = \chi_{\rm m} + \chi_{\rm vm}, \rm cm^{-1}$		2075 + 25	1250 + 1430	_	_	900 + 2660
$\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}, \text{ cm}^{-2}$		8,3	5,0	_	_	3,6
$\sigma_{\rm g} = \sigma_{\rm g}^{\rm nn} + \sigma_{\rm g}^{\rm ynp}, M\Pi a$		575 + 40	445 + 2280	_	_	380 + 4255
E C	<i>d</i> , нм	—	15	_	_	15
$Fe_{3}C$	<i>r</i> , нм	—	40	_	_	30
(на границах)	δ, %	_	0,6	_	_	1,0
E C	<i>d</i> , нм	15×20	15	_	_	10
Fe ₃ C (внутри)	<i>r</i> , нм	40	35	_	_	35
	δ, %	1,1	0,7	_	_	0,2
Fe ₂ C	<i>d</i> , нм	_	_	_	_	20
(в стыках	<i>r</i> , нм	_	_	_	_	100
субзерен)	δ, %	_	_	_	_	0,01

Таблица 2. Параметры тонкой структуры перлита в центре поверхности катания

Table 2. Parameters of the fine structure of pearlite in the rolling surface center

приближении	[31; 32].	Это, в	первую	очередь,	OTHO-
сится к механи	измам Δσ	ли Δσ _g ,	действун	ощим лов	ально
и неоднородно	внутри з	верен. Та	аким обр	азом,	

$$\begin{split} \sigma_{\rm ad} &= \Delta \sigma_{\rm n} + \Delta \sigma_{\rm TB} + \Delta \sigma_{\rm 3} + \Delta \sigma_{\rm op} + \Delta \sigma_{\rm перл} + \\ &+ \Delta \sigma_{\rm cc} + \sqrt{\Delta \sigma_{\rm d}^2 + \Delta \sigma_{\rm d}^2}, \end{split}$$

где $\Delta \sigma_n = 35 \text{ M}\Pi a [9] - напряжение трения дислокаций$ в кристаллической решетке α-железа; Δσ_{тв} – твердорастворное упрочнение (упрочнение твердого раствора феррита растворенными в нем легирующими элементами); Δσ₃ – зернограничное упрочнение (упрочнение за счет границ зерен); $\Delta \sigma_{op}$ – упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована; Δσ_{перл} – упрочнение, обусловленное перлитной составляющей (барьерное торможение в перлитных колониях); Δσ_{cc} – субструктурное упрочнение (упрочнение, обусловленное внутрифазными границами); Δσ_" – упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации (внутреннее напряжение сдвига); $\Delta \sigma_{_{\rm J}} = \Delta \sigma_{_{\rm ynp}} + \Delta \sigma_{_{\rm nn}}; \Delta \sigma_{_{\rm ynp}} -$ упругая составляющая дальнодействующих напряжений; Δσ_{пп}дальнодействующих пластическая составляющая напряжений.

Количественная оценка этих вкладов упрочнения осуществлялась по формулам, приведенным в работах [29; 31; 32]. Результаты представлены в табл. 3, 4.

Анализ данных свидетельствует о многофакторности прочности стали и совокупном характере

физических механизмов. Для поверхности выкружки основным механизмом упрочнения является упрочнение Орована Δσ_{ор}. Это связано с тем, что на поверхности выкружки основной объем (60 %) занимает полностью разрушенная структура. Значителен вклад дальнодействующих полей напряжений Δσ_α и напряжений «леса» дислокаций $\Delta \sigma_{n}$. Возникшая субзеренная структура формирует большое количество стыков зерен, что приводит к росту источников контуров экстинкции и, соответственно, к росту $\Delta \sigma_a$. Но поскольку $P_{...}$ субзеренной структуры невысока (2°%), то ее вклад в упрочнение поверхности выкружки небольшой. Упрочнение в основном формируют фрагментированная субструктура и полностью разрушенная структура. Аддитивный предел текучести на поверхности выкружки составляет 2218 МПа.

Для центральной части поверхности катания головки рельсов аддитивный предел текучести значительно выше и составляет 7950 МПа. Основными механизмами упрочнения (табл. 4) являются упрочнение внутренними упругими локальными напряжениями, а также субструктурное упрочнение и упрочнение некогерентными частицами.

Установленное значительное различие в величинах аддитивного предела текучести ($\sigma_{a,d}^{\text{выкр}} < \sigma_{a,d}^{\text{пентр}}$) может быть интерпретировано на основании того, что для поверхности катания в центре головки объемная доля субзеренной структуры в 45 раз превышает аналогичное значение для выкружки. Субзерна имеют нанометровый диапазон, что обеспечивает высокую

Таблица 3. Величины вкладов различных механизмов в упрочнение заэвтектоидной рельсовой стали в различных морфологических составляющих и в целом по материалу поверхности скругления головки рельса (выкружки)

Table 3. Contribution of various mechanisms to hardening of hypereutectoid rail steel in various morphological components
and in general according to the material of the rounding surface of the rail head (fillet)

Dremo mar		Перлит				Субзеренная	В
Вклады	идеальный	фрагментированный	разрушенный	глобулярный	структура	структура	материале
$P_{v}, \%$	5	20	10	3	60	2	100
$\Delta \sigma_{\Pi}$, ΜΠα	35	35	35	35	35	35	35
$\Delta \sigma_{_{\rm TB}},$ МПа	80	180	80	80	150	90	142
$\Delta \sigma_{_3}, M \Pi a$	_	_	205	360	195	_	148
$\Delta \sigma_{\text{перл}}, M \Pi a$	965	_	_	_	_	-	48
$\Delta \sigma_{cc}, M \Pi a$	_	1465	_	-	_	1665	326
$\Delta \sigma_{op}, M \Pi a$	—	1125	340	200	805	580	760
$\Delta \sigma_{_{\Pi}}, M\Pi a$	510	415	425	345	515	235	475
$\Delta \sigma_{_{\Pi \Pi}},$ МПа	350	415	355	345	515	235	467
$\Delta \sigma_{y \Pi p}, M \Pi a$	0	120	0	0	150	625	127
$\Delta \sigma_{_{\rm I}}, MΠa$	350	535	355	345	665	860	587
\sum Δσ _i , ΜΠα	1699	3482	1214	1163	2026	3261	2218
$Σ$ Δ $σ_i P_i$, ΜΠα	85	696	121	35	1216	65	2218

Таблица 4. Величины вкладов различных механизмов в упрочнение рельсовой стали в различных морфологических составляющих и в целом по материалу в центре головки рельса

 Table 4. Contribution of various mechanisms to hardening of rail steel in various morphological components and in general for the material in the rail head center

Dremo area		Перлит	Субзеренная	В		
Бклады	идеальный	фрагментированный	разрушенный	глобулярный	структура	материале
P _v , %	~1	10	0	0	90	100
$\Delta \sigma_{_{\Pi}}, M \Pi a$	35	35	_	_	35	35
$\Delta \sigma_{_{\rm TB}},$ МПа	80	210	_	_	210	210
$\Delta \sigma_{_3},$ МПа	_	_	_	_	_	0
$\Delta \sigma_{\text{перл}}, M \Pi a$	1120	_	—	_	_	10
$\Delta \sigma_{cc}$, МПа	_	1430	_	_	1875	1830
$\Delta \sigma_{_{\mathrm{op}}},$ МПа	_	1070	_	_	1435	1400
$\Delta \sigma_{_{\Pi}}, M\Pi a$	575	445	_	_	380	390
$\Delta \sigma_{nn}, M \Pi a$	575	445	_	_	380	390
Δσ _{упр} , МПа	40	2280	—	_	4255	4060
$\Delta \sigma_{\rm g}, MΠa$	615	2725	—	_	4635	4450
Σ Δ σ_i , ΜΠα	2077	5506	_	_	8206	7957
Σ Δσ _{<i>i</i>} P_i , ΜΠα	21	551			7385	7957

плотность субграниц и стыков (в большей степени тройных) субзерен, являющихся источниками контуров экстинкции (в основном упругих). Такие контуры приводят к высоким значениям внутренних дальнодействующих напряжений, причем их упругая составляющая более чем на порядок выше пластической. Все это и является определяющим фактором. На поверхности выкружки основными морфологическими составляющими являются разрушенный перлит и полностью разрушенная структура с низкой плотностью границ.

Выводы

Методами просвечивающей электронной микроскопии выявлены морфологические составляющие структуры поверхности катания головки рельсов из заэвтектоидной стали в центре и на выкружке: пластинчатый перлит, фрагментированный перлит, разрушенный пластинчатый перлит, глобулярный перлит, полностью разрушенный перлит, субзеренная структура. Проведен количественный анализ механизмов упрочнения, оценены вклады, обусловленные трением кристаллической решетки, твердорастворным упрочнением, упрочнением за счет перлита, некогерентными частицами цементита, границами зерен и субграницами, дислокационной субструктурой и внутренними полями напряжений. Для поверхности скругления (выкружки) установлено, что основным механизмом упрочнения является упрочнение некогерентными частицами, а также механизмы, обусловленные внутренними дальнодействующими (локальными) напряжениями, внутренними напряжениями сдвига («леса» дислокаций) и субструктурным упрочнением.

Для центральной части поверхности катания основными механизмами упрочнения являются упрочнение дальнодействующими полями напряжений, некогерентными частицами и субструктурное упрочнение. Определен аддитивный предел текучести на поверхности катания и дано объяснение различия его значений для центра головки и выкружки.

Список литературы / References

- 1. Юрьев А.А., Кузнецов Р.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Длинномерные рельсы: структура и свойства после сверхдлительной эксплуатации. Новокузнецк: «Полиграфист»; 2022:311.
- **2.** Шур Е.А. Повреждения рельсов. Москва: Интекст; 2012:153.
- 3. Steenbergen M. Rolling contact fatigue: Spalling versus transverse fracture of rails. *Wear*. 2017;380-381:96–105. http://doi.org/10.1016/j.wear.2017.03.003
- Skrypnyk R., Ekh M., Nielsen J.C.O., Palsson B.A. Prediction of plastic deformation and wear in railway crossings Comparing the performance of two rail steel grades. *Wear*. 2019;428-429:302–314.
 - http://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.019
- Miranda R.S., Rezende A.B., Fonseca S.T., Fernandes F.M., Sinatora A., Mei P.R. Fatigue and wear behavior of pearlitic and bainitic microstructures with the same chemical composition and hardness using twin-disc tests. *Wear*. 2022; 494-495:204253.

http://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204253

- 6. Pereira H.B., Alves L.H.D., Rezende A.B., Mei P.R., Goldenstein H. Influence of the microstructure on the rolling contact fatigue of rail steel: Spheroidized pearlite and fully pearlitic microstructure analysis. *Wear*. 2022;498-499:204299. http://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204299
- 7. Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Громов В.Е., Крюков Р.Е., Шлярова Ю.А. Структурно-фазовые состояния

в головке рельсов специального назначения после длительной эксплуатации. *Металлы*. 2023;(6):53–58. *https://doi.org/10.31857/S086957332306006X*

Ivanov Yu.F., Porfir'ev M.A., Gromov V.E., Kryukov R.E., Shlyarova Yu.A. Structural and phase states in the head of special-purpose rails after prolonged operation. *Metally*. 2023;(6):53–58. (In Russ.).

https://doi.org/10.31857/S086957332306006X

- **8.** Ivanisenko Yu., Fecht H.J. Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: Effect of high strain rate deformation. *Steel Tech*. 2008;3(1):19–23.
- Порфирьев М.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Попова Н.А., Шляров В.В. Тонкая структура длинномерных рельсов из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации. Новокузнецк: Полиграфист; 2023:285.
- Nikas D., Zhang X., Ahlstrom J. Evaluation of local strength via microstructural quantification in a pearlitic rail steel deformed by simultaneous compression and torsion. *Materials Science and Engineering: A.* 2018;737:341–347. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.067
- Masoumi M., Sinatora A., Sietsma H.G. Role of microstructure and crystallographic orientation in fatigue crack failure analysis of a heavy haul railway rail. *Engineering Failure Analysis*. 2019;96:320–329. http://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.10.022
- Turan M.E., Aydin F., Sun Y., Cetin M. Residual stress measurement by strain gauge and X-ray diffraction method in different shaped rails. *Engineering Failure Analysis*. 2019;96:
- 525–529. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.10.016
 13. Li X.C., Ding H.H., Wang W.J., Guo J., Liu Q.Y., Zhou Z.R. Investigation on the relationship between microstructure and wear characteristic of rail materials. *Tribology International*. 2021; 163:107152. http://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107152
- 14. Kanematsu Y., Uehigashi N., Matsui M., Noguchi S. Influence of a decarburized layer on the formation of microcracks in railway rails: On-site investigation and twindisc study. Wear. 2022;504–505:204427. https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204427
- Rong K.-J., Xiao Y.-L., Shen M.-X., Zhao H.-P., Wang W.-J., Xiong G.-Y. Influence of ambient humidity on the adhesion and damage behavior of wheel-rail interface under hot weather condition. *Wear*. 2021;486-487:204091. https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204091
- **16.** Совершенствование рельсовых сталей. *Железные дороги мира*. 2016;(1):74–76.

Improvement of rail steels. *Zheleznye dorogi mira*. 2016;(1):74–76. (In Russ.).

 Добужская А.Б., Галицын Г.А., Юнин Г.Н., Полевой Е.В., Юнусов А.М. Влияние химического состава, микроструктуры и механических свойств на износостойкость рельсовой стали. Сталь. 2020;(12):52–55.

Dobuzhskaya A.B., Galitsyn G.A., Yunin G.N., Polevoi E.V., Yunusov A.M. Effect of chemical composition, microstructure and mechanical properties on the wear resistance of rail steel. *Steel in Translation*. 2020;50(12):906–910. *https://doi.org/10.3103/S0967091220120037*

18. Wen J., Marteau J., Bouvier S., Risbet M., Cristofari F., Secorde P. Comparison of microstructure changes induced in two pearlitic rail steels subjected to a full-scale wheel/rail contact rig test. *Wear*. 2020;456-457:203354. http://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203354 Hu Y., Guo L.C., Maiorino M., Liu J.P., Ding H.H., Lewis R., Meli E., Rindi A., Liu Q.Y., Wang W.J. Comparison of wear and rolling contact fatigue behaviours of bainitic and pearlitic rails under various rolling-sliding conditions. *Wear*. 2020;460-461:203455.

http://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203455

- 20. Hu Y., Zhou L., Ding H.H., Lewis R., Liu Q.Y., Guo J., Wang W.J. Microstructure evolution of railway pearlitic wheel steels under rolling-sliding contact loading. *Tribology International*. 2021;154:106685. http://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106685
- **21.** Zhou L., Bai W., Han Z., Wang W., Hu Yu., Ding H., Lewis R., Meli E., Liu Q., Guo J. Comparison of the damage and microstructure evolution of eutectoid and hypereutectoid rail steels under a rolling-sliding contact. *Wear*. 2022;492-493:204233.

http://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204233

22. Bai W., Zhou L., Wang P., Hu Y., Wang W., Ding H., Han Z., Xu X., Zhu M. Damage behavior of heavy-haul rail steels used from the mild conditions to harsh conditions. *Wear*. 2022;496-497:204290.

http://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204290

- 23. Alwahdi F.A.M., Kapoor A., Franklin F.J. Subsurface microstructural analysis and mechanical properties of pearlitic rail steels in service. *Wear*. 2013;302(1-2):1453–1460. http://doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.058
- 24. Wang W.J., Lewis R., Yang B., Guo L.C., Liu Q.Y., Zhu M.H. Wear and damage transitions of wheel and rail materials under various contact conditions. *Wear*. 2016;362-363:146–152. http://doi.org/10.1016/j.wear.2016.05.021
- Pan R., Ren R., Zhao X., Chen C. Influence of microstructure evolution during the sliding wear of CL65 steel. *Wear*. 2018;400-401:169–176. http://doi.org/10.1016/j.wear.2018.01.005

- Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing; 2016:196. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8
- Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York: Springer; 2014:717.
- Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry. Berlin: Springer International Publishing; 2016:518. https://doi.org/10.1017/S1431927618000296
- 29. Попова Н.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Никоненко Е.Л., Шлярова Ю.А. Влияние длительной эксплуатации на структурно-фазовое состояние заэвтектоидной рельсовой стали. *Материаловедение*. 2023;(10): 17–28. https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-10-17-28

Popova N.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Porfir'ev M.A., Nikonenko E.L., Shlyarova Yu.A. Effect of long-term operation on the structural-phase state of hypereutectoid rail steel. *Materialovedenie*. 2023;(10):17–28. (In Russ.). *https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-10-17-28*

- **30.** Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. Москва: Металлургия; 1979:208.
- Козлов Э.В., Конева Н.А. Природа упрочнения металлических материалов. Известия вузов. Физика. 2002; 45(3):52–71.
 Kozlov E.V., Koneva N.A. The nature of metal materials hardening. Izvestiya vuzov. Fizika. 2002;45(3):52–71. (In Russ.).
- 32. Козлов Э.В., Малиновская В.А., Попова Н.А. Количественная оценка упрочнения нитроцементованной стали 20Х2Н4А после низкого отпуска. Известия вузов. Черная металлургия. 2006;49(6):37–39.

Kozlov E.V., Malinovskaya V.A., Popova N.A. Quantitative assessment of hardening of nitrocemented steel 20Kh2N4A after low tempering. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006; 49(6):37–39. (In Russ.).

Сведения об авторах / Information about the Authors

Наталья Анатольевна Попова, к.т.н., научный сотрудник научно-учебной лаборатории «Наноматериалы и нанотехнологии», Томский государственный архитектурно-строительный университет

ORCID: 0000-0001-8823-4562 *E-mail:* natalya-popova-44@mail.ru

Виктор Евгеньевич Громов, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-5147-5343 E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Алексей Борисович Юрьев, д.т.н., профессор, ректор, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-9932-4755 *E-mail:* rector@sibsiu.ru

Ефим Александрович Мартусевич, к.т.н., научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-2335-7788 *E-mail:* program.pro666@gmail.com

Михаил Анатольевич Порфирьев, научный сотрудник Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет *ORCID:* 0000-0003-3602-5739 *E-mail:* mporf372@gmail.com Natal'ya A. Popova, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Scientific and Educational Laboratory "Nanomaterials and Nanotechnologies", Tomsk State University of Architecture and Building ORCID: 0000-0001-8823-4562 E-mail: natalya-popova-44@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

Aleksei B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Rector, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0002-9932-4755 E-mail: rector@sibsiu.ru

Efim A. Martusevich, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University *ORCID:* 0000-0002-2335-7788

E-mail: program.pro666@gmail.com

Mikhail A. Porfir'ev, Research Associate of Department of Scientific Researches, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0003-3602-5739 E-mail: mporf372@gmail.com

Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):424-432.

Попова Н.А., Громов В.Е.и др. Физика упрочнения поверхности катания головки рельсов из заэвтектоидной стали после эксплуатации

Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>Н. А. Попова</i> – количественный расчет механизмов упрочнения. <i>В. Е. Громов</i> – формирование концепции статьи, обсуждение результатов, написание окончательного варианта статьи. <i>А. Б. Юрьев</i> – обсуждение результатов, написание чернового варианта статьи.	 N. A. Popova – quantitative calculation of hardening mechanisms. V. E. Gromov – formation of the article concept, discussion of the results, writing the article final version. A. B. Yur'ev – discussion of the results, writing the article draft.
<i>Е. А. Мартусевич</i> – подготовка образцов для ПЭМ-исследований, обработка результатов измерений. <i>М. А. Порфирьев</i> – изготовление фольг, участие в ПЭМ-исследованиях, обзор литературы.	<i>E. A. Martusevich</i> – preparation of samples for TEM studies, processing of measurement results. <i>M. A. Porfir'ev</i> – production of foils, participation in TEM studies, literary review.
Поступила в редакцию 02.02.2024	Received 02.02.2024

 Поступила в редакцию 02.02.2024
 Кесеіved 02.02.2024

 После доработки 19.02.2024
 Revised 19.02.2024

 Принята к публикации 29.03.2024
 Accepted 29.03.2024

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



УДК 621.791.927.5:620.178 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-433-439



Оригинальная статья Original article

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Г. В. Шляхова 🖻, В. И. Данилов

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

📨 shgv@ispms.ru

Аннотация. Наплавка, как и сварка, связана с нагревом металлов в широком интервале температур и последующим охлаждением нагретых зон с разными скоростями. Это приводит к сложным структурным и фазовым изменениям, имеющим определяющее значение для эксплуатационных свойств соединения защищаемый материал – покрытие. Строение и свойства зоны сплавления этих двух материалов зависят от степени проплавления, характера возникающих промежуточных слоев и диффузии углерода в приграничных участках. При наплавке на низкоуглеродистую сталь, в зависимости от состава наплавляемого металла, в зоне сплавления могут получаться структуры с превалирующим количеством мартенсита или аустенита в зависимости от содержания углерода. В работе исследовали структуру и механические свойства биметаллического соединения углеродистая сталь – нержавеющая сталь в зависимости от режимов электро-дуговой наплавки (под флюсом за один проход, в аргоне за один и два прохода). Установлено, что структурно-фазовый состав наплавленного металла – аустенит, мелкодисперсные карбиды и игольчатая составляющая. Структура наплавленного в аргоне за один проход соединение имеет однородную микроструктуру, но в слое образуется большое количество микродефектов, Кикротвердость плавно увеличивается по глубине наплавленного слоя. В результате наплавки в аргоне за два прохода соединение имеет однородную микроструктуру, но в слое образуется большое количество микродефектов, которые в дальнейшем могут привести к образованию трещины вблизи границы сплавления. При наплавке под флюсом скорость нагрева и удельное тепловложение недостаточны, поэтому наплавочная ванна плохо перемешивается, что приводит к неоптимальной структуре и формированию термических напряжений на границе сплавления и к формированию неоднородного по структуре и микротвердости покрытия.

Ключевые слова: электродуговая наплавка, проволока, структура, микротвердость, дефекты, мартенсит, видманштетт, скан-изображения

- *Благодарности:* Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, тема номер FWRW-2021-0011.
- Для цитирования: Шляхова Г.В., Данилов В.И. Исследование влияния электродуговой наплавки на структуру и свойства покрытий. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):433–439. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-433-439

EFFECT OF ELECTRIC ARC SURFACING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COATINGS

G. V. Shlyakhova[®], V. I. Danilov

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

🖂 shgv@ispms.ru

Abstract. Surfacing, like welding, is associated with heating metals in a wide range of temperatures and subsequent cooling of heated zones at different rates. This leads to complex structural and phase changes that are crucial for operational properties of the "protected material – coating" joint. The structure and properties of the alloyage zone of these two materials depend on the degree of penetration, nature of the intermediate layers that arise, and carbon diffusion in the boundary areas. When surfacing on low-carbon steel, depending on the composition of the deposited metal, the structures with a predominant amount of martensite or austenite can be obtained in the alloyage zone, depending on carbon content. The structure and mechanical properties of the bimetallic joint between carbon steel and stainless steel were studied depending on the modes of electric are surfacing (submerged arc surfacing in one pass, in argon for one and two passes). It was established that the structural and phase composition of the deposited metal is austenite, finely dispersed carbides and a needle component. The structure of the layer deposited in argon in one pass is more homogeneous and does not contain defects. The microhardness increases smoothly along the depth of the deposited layer. As a result of surfacing in argon in two passes, the joint has a homogeneous microstructure, but a large number of microdefects are formed in the layer, which can further lead to the formation of a crack near the alloyage boundary. In submerged surfacing, the heating rate and specific heat input are insufficient, therefore, the surfacing bath is

poorly mixed, which leads to a suboptimal structure and the formation of thermal stresses at the alloyage boundary and to the formation of a coating that is heterogeneous in structure and microhardness.

Keywords: electric arc welding, wire, structure, microhardness, defects, martensite, widmanstatten structure, scanned images

Acknowledgements: The work was performed in accordance with the state assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, subject no. FWRW-2021-0011.

For citation: Shlyakhova G.V., Danilov V.I. Effect of electric arc surfacing on the structure and properties of coatings. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):433–439. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-433-439

Введение

Во многих отраслях промышленности (химическая, атомная, авиационно-космическая и др.) конструктивная прочность контролируется стойкостью материалов к агрессивным средам. Технически эта задача полностью решается использованием коррозионностойких материалов [1-3]. Однако из экономических соображений такое решение может быть нерациональным, например, при перекачке охладителей второго контура на атомных станциях. Если для изготовления трубопроводов обязательно необходима коррозионностойкая сталь, то для запорной арматуры и ряда деталей насосов можно применять качественные углеродистые стали [4], нанося на соприкасающиеся с хладагентом поверхности антикоррозионные покрытия [5-7]. Наиболее широко распространенным и эффективным методом нанесения таких покрытий является электродуговая наплавка [8 – 12].

В настоящее время научные основы электродуговой наплавки хорошо известны, существуют многочисленные модификации данного метода. Электродуговая наплавка легко механизируется и поэтому обеспечивает высокую производительность труда. Она позволяет с достаточной равномерностью нанести на поверхность слои металла с нужными физико-механическими свойствами и выполнить тем самым поставленную технологическую задачу [13; 14]. В настоящем исследовании было необходимо обеспечить защиту запорной арматуры из малоуглеродистой стали от агрессивной жидкости. Затруднения возникли, когда пришлось переходить от ранее используемых наплавочных материалов к другим.

Наплавка, как и сварка, связана с нагревом металлов в широком интервале температур и последующим охлаждением нагретых зон с разными скоростями. Это приводит к сложным структурным и фазовым изменениям, которые имеют определяющее значение для эксплуатационных свойств соединения защищаемый материал – покрытие [15]. Покрытие образуется при кристаллизации жидкого электродного и оплавленного основного металла, приобретая литое строение. Большое значение для свойств и работоспособности покрытия имеет характер участка сплавления наплавленного слоя с основой, особенно, если они различны по составу и структурному классу сталей. Участок сплавления определяет надежность связи наплавленного металла с основным [14-16]. Основным металлом является низкоуглеродистая сталь, а наплавленным – нержавеющая сталь. Строение и свойства участка сплавления этих двух материалов будут зависеть от степени проплавления, характера возникающих промежуточных слоев и диффузии углерода в приграничных участках [17; 18]. При наплавке на низкоуглеродистую сталь, в зависимости от состава наплавляемого металла, в зоне сплавления могут получаться структуры с превалирующим количеством мартенсита или аустенита в зависимости от содержания углерода. Наплавленный металл в зависимости от содержания хрома и никеля может иметь аустенитную или аустенитно-ферритную структуру. При недостаточном содержании никеля и хрома металл наплавки может иметь вторичную аустенитномартенситную структуру [4; 8; 19]. На свойства металла наплавки и на образующуюся структуру наплавленного слоя большое влияние оказывает перемешивание основного и электродного металлов. Обычно стремятся к небольшому перемешиванию наплавленного металла с основным. При наплавке нержавеющих сталей на нелегированную сталь часто образуется резко выраженная переходная зона между наплавленным и основным металлами достаточно большой ширины [20; 21].

В настоящей работе изучалось влияние различных способов электродуговой наплавки на структуру и механические свойства биметаллического соединения углеродистая сталь – нержавеющая сталь.

Материалы и методики эксперимента

В работе исследовали структуру и свойства наплавленных покрытий, полученных механизированной наплавкой плавящимися электродами из нержавеющей проволоки системы легирования Fe-C-Cr-Ni-Si-Mn сплошного сечения диаметром 1,8 мм с разным количеством наплавленных слоев по следующим вариантам: наплавка под флюсом, один проход; наплавка в аргоне, один проход; наплавка в аргоне, два прохода. Химический состав проволоки системы Fe-C-Cr-Ni-Si-Mn следующий, мас. %: $\leq 0,12$ C; $\sim 15,0$ Cr; $\sim 0,8$ Mn; $\sim 4,5$ Si; $\sim 8,5$ Ni; < 0,04 S; < 0,04 P; остальное – железо.

Наплавку осуществляли на образцы качественной углеродистой стали 20 размерами 50×15×10 мм.

Для исследования микроструктуры были изготовлены поперечные шлифы на каждом образце после каждого режима. При изготовлении шлифов исполь-



Puc. 1. Схема характерных участков соединения для проведения металлографических исследований:
 1 – наплавленный валик; 2 – верхняя часть наплавленного металла;
 3 – нижняя часть наплавленного металла;
 4 – зона сплавления валика и основного металла;
 5 – основной металл; 6 – линия измерения микротвердости

Fig. 1. Diagram of typical connection zones for metallographic studies: *l* – deposited roller; *2* – the upper part of deposited metal; *3* – the lower part of deposited metal; *4* – alloyage zone of roller and base metal; *5* – base metal; *6* – microhardness measuring line

зовали механическую шлифовку, механическую полировку на алмазном синтетическом материале с переходом от крупного алмазного порошка к мелкому и химическое травление [8; 10; 22]. Исследования структуры и измерение микротвердости соединения покрытие – основной металл полированных образцов выполняли в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

Структурные исследования проводили методами оптической (OM) и атомно-силовой микроскопии (ACM) на микроскопах Neophot-21 и Solver PH47-PRO [22]. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,1 Н.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Визуальный осмотр непротравленных шлифов, выполненных по трем вариантам, показал, что макродефекты в виде пор и трещин в наплавленных слоях не обнаружены. Однако полученные на атомно-силовом микроскопе (ACM) скан-изображения поверхности протравленных шлифов показали, что при всех режимах наплавки преимущественно по границе сплавления нержавеющая сталь – сталь 20 присутствуют редкие одиночные микродефекты в виде пор сферической формы (рис. 2). Построенные методом секущих профилограммы позволили определить их морфологию и размеры. Максимальные размеры микрополости в продольном и поперечном измерении составили 10 и 15 мкм. Однако заметим, что из-за малости своих размеров они не относятся к дефектам наплавки.

Структура основного металла (область 5) во всех случаях соответствует структуре низкоуглеродистой стали 20 (рис. 3), она представлена полиэдрическими зернами феррита и перлита, средний размер зерна составил примерно 52 мкм, что соответствует $5 \div 6$ номеру зерна. Микротвердость составила HV_{0.1} = 1320 МПа.

Наплавленный металл, сформированный во всех трех вариантах наплавки, условно можно разделить на четыре области. Толщина областей меняется в зависимости от режима наплавки. Точка 4 соответствует границе сплавления (темная прослойка (рис. 4)) и зоны



Рис. 2. Топография дефектов вблизи границы сплавления (ACM) (3D изображения)

Fig. 2. Topography of defects near the alloyage boundary (AFM) (3D images)



Рис. 3. Структура стали 20

Fig. 3. Structure of 20 steel



Рис. 4. Структура наплавленного слоя (см. рис. 1), выполненного по варианту *l* – *3* (*a* – *s*): *l* – наплавленный валик; *2* – верхняя часть наплавленного металла; *3* – нижняя часть наплавленного металла; *4* – зона сплавления валика и основного металла

Fig. 4. Structure of deposited layer (Fig. 1), made according to option 1 - 3 (a - b): 1 – deposited roller; 2 – the upper part of deposited metal; 3 – the lower part of deposited metal; 4 – alloyage zone of roller and base metal

термического влияния (ЗТВ). В ЗТВ наблюдается видманштеттова структура, которая прилегает к границе сплавления. Непосредственно у линии сплавления выявлен обезуглероженный слой с наиболее низкой твердостью ($HV_{0,1} = 1000 \text{ MIa}$), толщина которого составила, соответственно, у образца по выполненному варианту *1* примерно 100 мкм и по варианту *2* – максимум до 120 мкм. В образце, наплавленном по режиму *3*, обезуглероженный слой не выявлен, местами встречаются небольшие очень редкие участки глубиной максимум до 15 мкм.

В наплавке, выполненной по варианту I, фазовый состав представлен в основном аустенитом с разной морфологией и разным размером структурных элементов (рис. 4, a). Протяженность характерных участков соединения (ΔL) и определенные в них значения микротвердости указаны в таблице (отсчет от верхней (свободной) поверхности наплавки, см. схему рис. 1). В области 3зерна аустенита содержат игольчатую составляющую, которую невозможно точно идентифицировать. Вероятнее всего, это мартенситные иглы, что подтверждается высокими значениями микротвердости (рис. 5):

Значения микротвердости в наплавленном слое

values of micronaraness in acposited layer	Values	of	microha	dness	in	deposited laye	r
--	--------	----	---------	-------	----	----------------	---

Области	HV _{0,1} , МПа	ΔL , мкм	НV _{0,1} , МПа	ΔL , мкм	HV _{0,1} , МПа	ΔL , мкм
OULIACIE	Вари	ант 1	Вари	ант 2	Вари	ант 3
1	3300	1680	2060	1000	2800	4200
2	3550	1400	2500	3500	3000	3900
3	5100	2100	3100	1050	3500	2100
4	6500	8	4200	60	4600	50

микротвердость области 3 почти в два раза выше, чем областей l и 2, и достигает $HV_{0,1} \approx 6500$ МПа. Вблизи границы раздела выявлены единичные микрополости.

Микроструктура наплавленного металла в соединении, полученном по варианту 2, более однородная, чем у образца, полученного по варианту l (рис. 4, δ). Микротвердость достаточно плавно меняется по глубине и максимального значения достигает только у границы сплавления (рис. 5, таблица). Зона сплавления (сильно травящаяся область 4) имеет толщину ≈60 мкм и твердость в 1,5 раза выше, чем в среднем по наплавленному металлу, однако существенно ниже, чем в образце, наплавленному по режиму 1 (6500 МПа). Фазовый состав наплавленного металла: аустенит, мелкодисперсные карбиды. Вблизи границы сплавления появляется игольчатая составляющая. В целом соединение, полученное по варианту 2, является наиболее совершенным. В нем отсутствуют дефекты типа микротрещин в наплавленном металле и по границе сплавления.

Структура наплавленного металла, выполненная по варианту 3, более однородная, чем образца, полученного по варианту 1, и близка к структуре наплавки образца по варианту 2 несмотря на то, что здесь применена наплавка в два прохода (рис. 4, 6). Микротвердость в основной части наплавки (более 80 %) существенно не меняется по глубине. На оставшихся 20 % толщины наплавки она возрастает примерно на 15 % и достигает максимума в приграничной области (см. таблицу). Сама граница (сильно травящаяся область) имеет толщину около 50 мкм и твердость в 1,5 выше, чем в среднем по наплавленному металлу (рис. 5). В целом соединение 3 имеет неплохую однородную микроструктуру, но в наплавленном металле вблизи границы образовалось наибольшее количество микрополостей.



Рис. 5. Зависимость микротвердости наплавленного слоя от способа наплавки

Fig. 5. Dependence of microhardness of deposited layer on surfacing method

Наплавка под флюсом (вариант *1*) приводит к формированию неоднородного по структуре и по микротвердости покрытия. Вблизи линии сплавления с основным металлом в покрытии обнаруживаются единичные микрополости. В этой части покрытия наблюдается повышенное содержание закалочной (игольчатой) структуры.

На основе макро- и микроструктурного анализа наплавленных слоев установлено, что наиболее совершенным по структуре является образец, выполненный по варианту 2 – при наплавке в аргоне за один проход. Структура наплавленного металла – аустенит, мелкодисперсные карбиды и игольчатая составляющая вблизи границы сплавления. Микротвердость наплавленного слоя плавно меняется по глубине и достигает максимальных значений только на границе сплавления. Микродефекты отсутствуют.

Анализ структурно-фазового состава металла, наплавленного по варианту 3 – при наплавке в аргоне за два прохода, показал, что соединение имеет хорошую однородную микроструктуру, однако в слое, наплавленном в первом проходе вблизи границы сплавления выявлено наибольшее количество микрополостей. Здесь же обнаружено повышенное содержание игольчатой составляющей и, как следствие, повышенная микротвердость.

Выводы

Установлено, что при наплавке происходит диффузия углерода в наплавляемый металл, которая приводит к формированию карбидов и возникновению закалочных структур в наплавленном металле (игольчатая структура). В зоне термического влияния образуется видманштеттова структура с тонкими иглами, отходящими от ферритных пластин. Структура основного металла феррито-перлитная.

При наплавке под флюсом скорость нагрева и удельное тепловложение недостаточные, поэтому наплавочная ванна плохо перемешивается, что приводит к неоптимальной структуре и формированию термических напряжений на границе сплавления. Аналогичная ситуация складывается при наплавке в два прохода, когда нижний слой не полностью проплавляется.

Список литературы / References

1. Сидоров В.П., Мельзитдинова А.В. Методика определения требований к точности параметров сварки. *Сварка и диагностика*. 2014;(3):10–13.

Sidorov V.P., Mel'zitdinova A.V. The methodology for determining the requirements for the accuracy of welding parameters. *Svarka i diagnostika*. 2014;(3):10–13. (In Russ.).

 Борисова А.Л., Миц И.В., Кайда Т.В., Дзыкович И.Я., Коржик В.Н. Структура и свойства электродуговых покрытий на основе ферробора, полученных из порошковых проволок. Автоматическая сварка. 1991;(9(462)):66–68. Borisova A.L., Mits I.V., Kaida T.V., Dzykovich I.Ya., Korzhik V.N. Structure and properties of ferroborum-based electric arc coatings obtained from powder wires. *Avtomaticheskaya svarka*. 1991;(9(462)):66–68. (In Russ.).

3. Скобло Т.С., Тихонов А.В., Рыбалко И.Н. Новый способ восстановления деталей. *Автомобильный транспорт.* 2012;(31):124–128.

Skoblo T.S., Tikhonov A.V., Rybalko I.N. New method for parts restoration. *Avtomobil'nyi transport*. 2012;(31):124–128. (In Russ.).

 Ивашко В.С., Кураш В.В., Кудина А.В. Формирование качественных износостойких металлопокрытий способом электродуговой наплавки в ультразвуковом поле с введением в расплав твердосплавной порошковой присадки. *Теория и практика машиностроения*. 2003;(2): 77–81.

Ivashko V.S., Kurash V.V., Kudina A.V. Formation of highquality wear-resistant metal coatings by electric arc surfacing in an ultrasonic field with introduction of a carbide powder additive into the melt. *Teoriya i praktika mashinostroeniya*. 2003;(2):77–81. (In Russ.).

 Козырев Н.А., Кибко Н.В., Уманский А.А., Титов Д.А., Соколов П.Д. Повышение качества наплавленного слоя прокатных валков за счет оптимизации состава порошковых проволок. *Сварочное производство*. 2017;(7):29–34.

Kozyrev N.A., Kibko N.V., Umanskii A.A., Titov D.A., Sokolov P.D. Improving the quality of deposited layer of rolling rolls by optimizing the composition of powder wires. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2017;(7):29–34. (In Russ.).

 Кузнецов М.А., Зернин Е.А., Колмогоров Д.Е., Шляхова Г.В., Данилов В.И. Строение, морфология и дисперсность металла, наплавленного дуговой сваркой плавящимся электродом в аргоне в присутствии наноструктурированных модификаторов. Сварка и диагностика. 2012;(6):8–10.

Kuznetsov M.A., Zernin E.A., Kolmogorov D.E., Shlyakhova G.V., Danilov V.I. Structure, morphology and dispersion of metal deposited by arc welding with a melting electrode in argon in the presence of nanostructured modifiers. *Svarka i diagnostika*. 2012;(6):8–10. (In Russ.).

- Il'yaschenko D.P., Chinakhov D.A., Danilov V.I., Schlyakhova G.V., Gotovshchik Yu.M. Physical nature of the processes in forming structures, phase and chemical compositions of medium-carbon steel welds. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015;91:012006. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012006
- 8. Кузнецов М.А., Зернин Е.А., Карцев Д.С., Шляхова Г.В., Данилов В.И. Микроструктура сварных соединений, полученных с применением оксогидроксида алюминия. *Сварка и диагностика*. 2016;(4):24–26.

Kuznetsov M.A., Zernin E.A., Kartsev D.S., Shlyakhova G.V., Danilov V.I. Microstructure of welded joints obtained using aluminum oxyhydroxide. *Svarka i diagnostika*. 2016;(4):24–26. (In Russ.).

9. Гусев А.И., Кибко Н.В., Попова М.В., Козырев Н.А., Осетковский И.В. Наплавка порошковыми проволоками систем С – Si – Mn – Mo – V – В и С – Si – Mn – Cr – Mo – V деталей горнорудного оборудования. Известия вузов. Черная металлургия. 2017;60(4):318–323. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-4-318-323 Gusev A.I., Kibko N.V., Popova M.V., Kozyrev N.A., Osetkovskii I.V. Surfacing of details of mining equipment by powder wires of C - Si - Mn - Mo - V - B and C - Si - Mn - Cr - Mo - V systems. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017;60(4):318–323. (In Russ.).

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-4-318-323

 Гусев А.И., Усольцев А.А., Козырев Н.А., Кибко Н.В., Бащенко Л.П. Разработка порошковой проволоки для наплавки деталей, работающих в условиях износа. Известия вузов. Черная металлургия. 2018;61(11):898– 906. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-11-898-906

Gusev A.I., Usol'tsev A.A., Kozyrev N.A., Kibko N.V., Bashchenko L.P. Development of flux-cored wire for surfacing of parts operating under conditions of wear. *Izvestiya*. *Ferrous Metallurgy*. 2018;61(11):898–906. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-11-898-906

- Świerczyńska A., Varbai B., Pandey Ch., Fydrych D. Exploring the trends in flux-cored arc welding: scientometric analysis approach. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2024;130:87–110. https://doi.org/10.1007/s00170-023-12682-6
- 12. Gusev A.I., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Mikhno A.R. Development of a flux-cored wire for surfacing mining equipment operating in the conditions of shockabrasive wear. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018;206:012034. https://doi.org/10.1088/1755-1315/206/1/012034
- 13. Pańcikiewicz K. Preliminary process and microstructure examination of flux-cored wire arc additive manufactured 18Ni–12Co–4Mo–Ti maraging steel. *Materials*. 2021;14(21):6725. https://doi.org/10.3390/ma14216725
- 14. Moreno J.S, Conde F.F., Correa C.A., Barbosa L.H., da Silva E.P., Avila J., Pinto H.C. Pulsed FCAW of martensitic stainless clads onto mild steel: microstructure, hardness, and residual stresses. *Materials*. 2022;15(8):2715. https://doi.org/10.3390/ma15082715
- **15.** Parshin S., Levchenko A., Wang P., Maystro A. Mathematical analysis of the influence of the flux-cored wire chemical composition on the electrical parameters and quality in the underwater wet cutting. *Advances in Materials Science*. 2021;21(1):77–89. https://doi.org/10.2478/adms-2021-0006
- 16. Чейлях Я.А., Чигарев В.В. Структура и свойства наплавленной износостойкой Fe–Cr–Mn стали с регулируемым содержанием метастабильного аустенита. Автоматическая сварка. 2011;(8):20–24.

Cheilyakh Ya.A., Chigarev V.V. Structure and properties of deposited wear-resistant Fe–Cr–Mn steel with a controlled content of metastable austenite. *Avtomaticheskaya svarka*. 2011;(8):20–24. (In Russ.).

- Mutaşcu D., Karancsi O., Mitelea I., Crăciunescu C.M., Buzdugan D., Uţu I.D. Pulsed TIG cladding of a highly carbon-, chromium-, molybdenum-, niobium-, tungsten- and vanadium-alloyed flux-cored wire electrode on duplex stainless steel X2CrNiMoN 22-5-3. *Materials*. 2023;16(13):4557. https://doi.org/10.3390/ma16134557
- Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. Welding International. 2008;22(11): 796–800. http://dx.doi.org/10.1080/09507110802593646
- **19.** Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Welding International*. 2005;20(6):961–976. http://dx.doi.org/10.1081/AMP-200060424

- 20. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D, Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016;32(4):320–327. http://dx.doi.org/10.1080/02670836.2015.1137410
- Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium – carbon austenite. *Welding International*. 2015;29(10):819–822. https://doi.org/10.1080/09507116.2014.986891
- 22. Шляхова Г.В., Баранникова С.А., Бочкарёва А.В., Ли Ю.В., Зуев Л.Б. Исследование структуры биметалла конструкционная углеродистая сталь – нержавеющая сталь. Известия вузов. Черная металлургия. 2018;61(4): 300–305. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-300-305

Shlyakhova G.V., Barannikova S.A., Li Yu.V., Bochkareva A.V., Zuev L.B. Study of the structure of bimetal construction carbon steel – stainless steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(4):300–305. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-300-305

Сведения об авторах Information about the Authors Galina V. Shlyakhova, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Labo-Галина Витальевна Шляхова, к.т.н., научный сотрудник лаборатории физики прочности, Институт физики прочности и материаratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials ловедения Сибирского отделения РАН Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0001-9578-2989 ORCID: 0000-0001-9578-2989 E-mail: shgv@ispms.ru E-mail: shgv@ispms.ru Владимир Иванович Данилов, д.ф.-м.н., профессор, главный науч-Vladimir I. Danilov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Mateный сотрудник лаборатории физики прочности, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН rials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-5741-7574 ORCID: 0000-0002-5741-7574 *E-mail:* dvi@ispms.ru E-mail: dvi@ispms.ru **Contribution of the Authors** Вклад авторов Г. В. Шляхова – подготовка образцов, проведение исследований, G. V. Shlyakhova - preparing the samples, conducting the research, analyzing the results, writing the text. анализ результатов, написание текста статьи. V. I. Danilov - formulating the article concept, discussing the results, В. И. Данилов – формулирование концепции работы, обсуждение результатов, подготовка плана статьи. preparing an outline for the article.

 Поступила в редакцию 27.02.2024
 Received 27.02.2024

 После доработки 15.03.2024
 Revised 15.03.2024

 Принята к публикации 25.03.2024
 Accepted 25.03.2024

Зоря И.В., Полетаев ГМ. и др. Молекулярно-динамическое исследование влияния примеси углерода на процесс кристаллизации ...

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ / MATERIALS SCIENCE



удк 538.953 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-440-448



Оригинальная статья Original article

Молекулярно-динамическое исследование влияния примеси углерода на процесс кристаллизации наночастиц аустенита при быстром охлаждении

И. В. Зоря¹, Г. М. Полетаев^{2, 3}, Ю. В. Бебихов⁴, А. С. Семенов⁴

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

² Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова (Россия, 655012, Республика Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90)

³ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Россия, 656038, Алтайский край, Барнаул, пр. Ленина, 46)

⁴ Политехнический институт Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Россия, 678170, Республика Саха (Якутия), Мирный, ул. Тихонова, 5)

💌 zorya.i@mail.ru

Аннотация. Методом молекулярной динамики проведено исследование формирования структуры при кристаллизации наночастиц аустенита в условиях наличия примеси углерода. Рассматривалось влияние скорости охлаждения расплава, размера частиц, концентрации атомов углерода в частице на особенности образующейся структуры при кристаллизации и температуру начала кристаллизации. Показано, что формированием нанокристаллической структуры наночастиц можно управлять путем варьирования скорости охлаждения и введения примеси углерода: при скорости охлаждения выше 10¹³ К/с в используемой модели кристаллизация не успевала произойти, при скорости ниже 5·10¹² К/с частица аустенита кристаллизовалась с образованием нанокристаллической структуры. При этом при снижении скорости охлажления наблюдалось уменьшение плотности дефектов в конечной структуре. При скорости 5.10¹¹ К/с и менее кристаллизация частиц без углерода проходила с образованием низкоэнергетических границ зерен (с высокой плотностью сопряженных узлов: специальных границ, двойников). Температура кристаллизации при охлаждении со скоростью ниже 1012 К/с обратно пропорциональна диаметру частицы: по мере уменьшения размера частицы увеличивается доля свободной поверхности, что приводит к уменьшению вероятности образования кристаллических зародышей. Кроме того, температура кристаллизации увеличивается при уменьшении скорости охлаждения. Введение примеси углерода приводило к снижению температуры кристаллизации наночастиц: при наличии 10 ат. % углерода она уменьшалась примерно на 200 К для частиц разного размера. Атомы углерода часто образовывали скопления, состоящие из нескольких атомов углерода. Такие скопления искажали образующуюся кристаллическую решетку металла вокруг себя, препятствуя кристаллизации. В условиях наличия примеси углерода конечная структура кристаллизовавшихся частиц имела более высокую плотность границ зерен и других дефектов. Атомы углерода, особенно скопления из них, закреплялись преимущественно на границах зерен и тройных стыках.

Ключевые слова: молекулярная динамика, наночастица, кристаллизация, нанокристалл, аустенит

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-20003, https://rscf.ru/project/23-12-20003/) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Для цитирования: Зоря И.В., Полетаев Г.М., Бебихов Ю.В., Семенов А.С. Молекулярно-динамическое исследование влияния примеси углерода на процесс кристаллизации наночастиц аустенита при быстром охлаждении. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):440–448. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-440-448

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE INFLUENCE OF CARBON IMPURITY ON AUSTENITE NANOPARTICLES CRYSTALLIZATION DURING RAPID COOLING

I. V. Zorya¹, G. M. Poletaev^{2, 3}, Yu. V. Bebikhov⁴, A. S. Semenov⁴

¹Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

² Katanov Khakassian State University (90 Lenina Ave., Abakan, Republic of Khakassia 655012, Russian Federation)

³ Polzunov Altai State Technical University (46 Lenina Ave., Barnaul, Altai Territory 656038, Russian Federation)

⁴ Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University (5 Tikhonova Str., Mirny, Republic of Sakha

(Yakutia) 678170, Russian Federation)

💌 zorya.i@mail.ru

Abstract. The molecular dynamics method was used to study the structure formation during austenite nanoparticles crystallization in the presence of carbon impurities. The paper describes the dependence of the melt cooling rate, particle size, concentration of carbon atoms in the particle on the resulting structure features during crystallization and temperature of the crystallization onset. Formation of the nanocrystalline structure of nanoparticles can be controlled by varying the cooling rate and introducing a carbon impurity: at a cooling rate above 10¹³ K/s in the model used, crystallization did not have time to occur; at a rate below $5 \cdot 10^{12}$ K/s, the austenite particle crystallized to form a nanocrystalline structure. At the same time, with a decrease in the cooling rate, a decrease in the density of defects in the final structure was observed. At a rate of $5 \cdot 10^{11}$ K/s or less, crystallization of carbon-free particles took place with the formation of low-energy grain boundaries (with a high density of conjugate nodes: special boundaries, twins). The crystallization temperature during cooling at a rate below 10^{12} K/s is inversely proportional to the particle diameter: as the particle size decreases, the proportion of free surface increases, which leads to a decrease in the probability of crystalline nuclei formation. In addition, the crystallization temperature increases with a decrease in the cooling rate. The introduction of a carbon impurity led to a decrease in the crystallization temperature of nanoparticles: in the presence of 10 at. %. As a percentage of carbon, it decreased by about 200 K for particles of different sizes. Carbon atoms often formed clusters consisting of several carbon atoms. Such clusters distorted the resulting crystal lattice of metal around them, preventing crystallization. In the presence of a carbon impurity, the final structure of the crystallized particles contained a higher density of grain boundaries and other defects. Carbon atoms, especially clusters

Keywords: molecular dynamics, nanoparticle, crystallization, nanocrystal, austenite

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-12-20003, https://rscf.ru/project/23-12-20003/) and the Government of the Republic of Khakassia.

For citation: Zorya I.V., Poletaev G.M., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S. Molecular dynamics study of the influence of carbon impurity on austenite nanoparticles crystallization during rapid cooling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):440–448. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-440-448

Введение

Металлические наночастицы имеют уникальный набор физических, химических и оптических свойств. Благодаря этим свойствам наночастицы имеют высокие перспективы применения в таких областях, как микроэлектроника, оптоэлектроника и плазмоника [1; 2], медицина и биология [3; 4], химический катализ, изготовление газовых сенсоров [5; 6]. При изготовлении наночастиц большое внимание уделяется управлению фазовым состоянием, размером и формой частиц из-за их критического влияния на полезные свойства [7-10]. Ввиду этого большое значение приобретает исследование факторов, влияющих на механизмы и кинетику фазовых переходов, а также на конечную структуру частиц. Большой интерес в последнее время представляют частицы с высоким уровнем беспорядка атомной структуры: аморфной или нанокристаллической [11-14]. Такие частицы обладают высокой запасенной энергией, имеют уникальную электронную структуру. Это делает перспективным применение таких частиц в областях катализа, биомедицины, оптики и электроники [15 – 17].

Нанокристаллическую структуру, то есть поликристаллическую структуру со сравнительно малым размером зерен (от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров) с высокой плотностью неравновесных границ зерен, можно получать не только путем интенсивной деформации, но и при достаточно быстром охлаждении, когда в процессе роста зерен рекристаллизация подавляется и образуется множество мелких зерен [18; 19]. С помощью компьютерного моделирования в работах [20-23], например, было показано, что наночастицы чистых металлов при охлаждении со скоростью порядка 10¹² К/с от расплавленного состояния кристаллизуются с образованием нанокристаллической структуры с высокой плотностью границ зерен и средним размером зерен всего около нескольких нанометров. В работах [20; 22; 23] показано, что при скорости охлаждения более 1013 К/с гомогенная кристаллизация уже не успевала произойти и охлажденные в молекулярно-динамической модели частицы имели аморфную структуру.

Большой научный и технологический интерес имеет взаимодействие примесных атомов легких элементов

с металлами. Атомы углерода, азота, кислорода даже при небольших концентрациях существенно влияют на свойства металлов. Несмотря на важность понимания механизмов и процессов, лежащих в основе влияния легирования примесями легких элементов на свойства металлов, в настоящее время остается много вопросов, касающихся поведения примесей на атомном уровне в металлической матрице. Одним из таких вопросов является определение влияния примесей на фазовые переходы, в частности, поиск путей управления температурными интервалами существования фаз в металлических наноматериалах путем варьирования примесей. Настоящая работа посвящена изучению на атомном уровне с помощью метода молекулярной динамики процесса кристаллизации наночастиц аустенита и влияния на данные процессы примеси углерода.

Описание модели

Для описания взаимодействий Fe-Fe в аустените использовался EAM потенциал Лау [24], хорошо воспроизводящий структурные, энергетические и упругие характеристики аустенита [24; 25]. Для описания взаимодействий атомов железа с атомами углерода и атомов углерода друг с другом в матрице металла использовались потенциалы Морзе [26], найденные с учетом экспериментальных данных по энергии растворения и энергии миграции примесных атомов углерода в кристалле аустенита, радиусу атомов, их электроотрицательности, энергии взаимной связи и другим характеристикам.

Круглая частица аустенита в модели на первом этапе создавалась путем вырезания шара соответствующего размера из идеального ГЦК кристалла. Рассматривались частицы диаметром от 1,5 до 12,0 нм. Частица находилась в расчетной ячейке в виде прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Для данной модели могут быть использованы и свободные условия (то есть отсутствие каких-либо граничных условий), но в настоящей работе использованы периодические, чтобы атомы, испаряющиеся при больших температурах с поверхности частицы, не улетали на большое расстояние от частицы, а оставались в расчетной ячейке. Расстояние между стенками расчетной ячейки достаточно большое, чтобы исключить взаимодействие частицы со своим виртуальным двойником [27; 28].

Примесные атомы углерода вводились случайно по всему объему металлической частицы. Концентрация примесей варьировалась от 0 до 10 ат. %. После создания начальной круглой частицы проводилась структурная релаксация, в течение которой устанавливалось равновесное состояние атомной структуры. Контроль температуры осуществлялся с помощью термостата Нозе-Гувера. Температура в модели задавалась через изменение скоростей атомов. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 1 фс.

Полученные частицы использовались как стартовые для моделирования постепенного нагревания и последующего охлаждения частиц. Для частиц каждого размера проводилось моделирование нагревания с постоянной скоростью от монокристаллического состояния до температуры, значительно превышающей температуру плавления (от 600 до 2000 К для больших частиц и, как правило, до 1800 К для относительно малых) и обратное охлаждение от температуры расплава до 600 К (для моделирования кристаллизации). Изменение температуры при нагревании и охлаждении осуществлялось с постоянной скоростью путем соответствующего изменения модулей скоростей всех атомов в модели. Известно, что при охлаждении расплавов со скоростью выше $10^{13} - 10^{14}$ К/с гомогенная кристаллизация не успевает произойти даже в чистых металлах и в таком случае получаются металлические стекла [29; 30]. В то же время скорости 10¹² К/с, как было показано в работах [20-23] и будет показано ниже, достаточно для протекания кристаллизации.

Результаты и обсуждение

В качестве основной характеристики состояния структуры наночастиц была выбрана средняя потенциальная энергия атома. На рис. 1 показаны зависимости средней энергии атома от температуры для частиц диаметром 8,0 и 2,5 нм при нагреве от монокристаллического состояния и обратном охлаждении от расплава с разными скоростями изменения температуры: 5·10¹¹, 10¹² и 5·10¹² К/с. Резкие изменения средней энергии атома на графиках, очевидно, соответствуют фазовым переходам: при подъеме – плавлению, при падении - кристаллизации. Фазовые переходы плавление – кристаллизация, как известно, происходят не мгновенно, фронт кристалл – жидкость движется с конечной скоростью, зависящей от температуры и, как правило, составляющей несколько десятков метров в секунду [31; 32]. Наличия неподвижного фронта кристалл – жидкость не наблюдалось; образовавшись, такой фронт обычно двигался до тех пор, пока не происходило плавления или кристаллизации всей частицы. В связи с вышесказанным определяли температуры фазовых переходов по моменту их начала (показаны стрелками на рис. 1).

Кристаллизация при постепенном охлаждении от расплава происходила при температуре, существенно ниже температуры плавления. Такое большое отличие температур T_m и T_c наночастиц – известное явление в моделировании [20; 22; 33]. Процесс кристаллизации, как можно видеть, более чувствителен к скорости изменения температуры, чем плавление: для всех трех скоростей начало плавления примерно совпадает, тогда как температуры начала кристаллизации явно отличаются,



Fig. 1. Dependences of the average potential energy of an atom on temperature at different heating/cooling rates of austenite nanoparticles with a diameter of 8.0 (a) and 2.5 nm (δ): I – heating of a single crystal particle; 2 – cooling of a particle from the molten state; T_m – melting point; T_c – crystallization temperature причем при скорости $5 \cdot 10^{12}$ К/с кристаллизация происходит (рис. 1, *a*) лишь частично для частицы диаметром 8,0 нм (это видно по сравнительно небольшому падению средней энергии атомов) и не наступает для частицы диаметром 2,5 нм. Гомогенная кристаллизация, как известно, состоит из двух этапов: зарождение кристаллических зародышей и их рост, то есть движение фронта кристаллизации. Эти этапы последовательные, и после образования устойчивых зародышей движение фронта осуществляется примерно с той же скоростью, что и при плавлении, что видно по похожему наклону графиков в большинстве случаев при плавлении и кристаллизации.

Следует заметить, что для частицы диаметром 8,0 нм после кристаллизации средняя энергия атома больше, чем в начальной монокристаллической частице (рис. 1, *a*, зависимость 2), причем, чем выше скорость охлаждения, тем больше эта разница. Это объясняется образованием после кристаллизации нанокристаллической структуры, для которой характерны более высокие значения средней энергии атома по сравнению с монокристаллической частицей из-за наличия границ зерен и других дефектов. Чем выше скорость охлаждения, тем меньше времени затрачивается на релаксацию структуры и тем выше плотность дефектов в охлажденной частице.

При уменьшении диаметра частицы зависимости средней энергии атома от температуры претерпевали качественные изменения. В первую очередь, заметно меньшее отличие энергий для кристаллического и аморфного состояний по сравнению с частицами большего размера (рис. 1, δ). Очевидно, это связано с относительно более высокой долей поверхностных атомов в данном случае. Кроме того, для малых частиц выше колебания значений энергии и выше погрешность определения температур фазовых переходов, что обусловлено сравнительно меньшим количеством атомов в них.

Еще одним важным изменением графиков при уменьшении размера частиц являлось снижение значений температур плавления и кристаллизации, а также более сильное влияние скорости охлаждения на температуру кристаллизации. Очевидно, это является следствием более высокой доли поверхностных атомов при уменьшении диаметра частиц. При скорости $5 \cdot 10^{12}$ К/с кристаллизация частиц диаметром менее 3 нм не произошла: это видно по отсутствию скачка энергии вниз, соответствующего кристаллизации (например, рис. 1, *б*, зависимость 2).

На рис. 2 изображена атомная структура в разрезе частиц диаметром 8,0 нм, полученная с помощью визуализатора кристаллических фаз. Данный визуализатор определяет принадлежность каждого атома к той или иной кристаллической структуре путем анализа расположения соседних атомов [34]. На рис. 2 хорошо видно, что с ростом скорости охлаждения размеры зерен уменьшаются, а количество структурных







Рис. 2. Атомная структура частиц аустенита диаметром 8,0 нм, не содержащих примеси углерода, в срезе, полученная в результате кристаллизации при скорости охлаждения 5 · 10¹² (*a*), 10¹² (*б*) и 5 · 10¹¹ К/с (*в*)

Fig. 2. Atomic structure of austenite particles with a diameter of 8.0 nm, free of carbon impurities, in a section obtained as a result of crystallization at a cooling rate of $5 \cdot 10^{12}$ (*a*), 10^{12} (*ô*) and $5 \cdot 10^{11}$ K/s (*6*)

несовершенств, в том числе границ зерен, увеличивается. При скорости охлаждения 5·10¹¹ К/с, судя по очень близкому расположению зависимостей *1* и *2* на рис. 1, то есть незначительному отличию средней энергии монокристаллической и закристаллизовавшейся частиц, кристаллизация, по всей видимости, проходила зачастую с образованием низкоэнергетических границ зерен (с высокой плотностью сопряженных узлов: специальных границ, двойников).

Для математического описания влияния свободной поверхности наночастиц на их температуру плавления часто используют формулу, основанную на предположении, что изменение температуры фазового перехода пропорционально отношению площади поверхности к объему частицы [35 – 37], то есть для круглой частицы это изменение должно быть пропорционально $N^{-1/3}$ или d^{-1} (где N – количество атомов в частице; d – диаметр частицы). В настоящей работе использовано предположение для температуры кристаллизации, добавлена поправка δ , учитывающая конечную толщину приповерхностного слоя частицы:

$$T_c(d) = T_c^0 \left(1 - \frac{\alpha_c}{d - \delta} \right),\tag{1}$$

где T_c и T_c^0 – температуры кристаллизации частицы и массивного материала; α_c – параметр, отвечающий за степень влияния поверхности частицы на ее кристаллизацию.

Формула (1) использована для построения аппроксимационной кривой зависимости температуры кристаллизации наночастиц от их диаметра (штриховые линии на рис. 3). Как можно видеть, для скоростей охлаждения 10^{12} и $5 \cdot 10^{11}$ К/с полученные в модели значения (показаны маркерами на рис. 4) достаточно хорошо совпадают с аппроксимационными кривыми,



Рис. 3. Температура кристаллизации частицы аустенита в зависимости от ее диаметра при разной скорости охлаждения расплава

Fig. 3. Crystallization temperature of an austenite particle depending on its diameter at different melt cooling rates

что подтверждает ведущую роль свободной поверхности не только в процессе плавления, но и кристаллизации наночастиц. Значения величин для расчета по формуле (1): $T_c^0 = 1190$ К, $\alpha_c = 0,38$ К·нм, $\delta = 0,4$ нм для скорости 5·10¹¹ К/с и $T_c^0 = 1190$ К, $\alpha_c = 0,49$ К·нм, $\delta = 0,4$ нм для скорости 10¹² К/с.

Как можно видеть по зависимостям на рис. 3, при уменьшении скорости охлаждения температура кристаллизации увеличивается. Этот факт является подтверждением того, что образование очагов кристаллизации является вероятностным процессом, требующим сравнительно продолжительного времени для формирования устойчивых зародышей. При скорости охлаждения $5 \cdot 10^{12}$ К/с частицы диаметром менее 3 нм не кристаллизовались (треугольные маркеры на рис. 3). Погрешность определения начала кристаллизации при данной скорости была больше, чем при других рассмотренных скоростях. Тем не менее хорошо видно, что при наибольшей из рассмотренных скоростей $5 \cdot 10^{12}$ К/с кристаллизация наступает при меньших температурах, чем при более низких скоростях.



Рис. 4. Зависимости температуры кристаллизации частицы аустенита при охлаждении со скоростью 10¹² К/с от диаметра частицы при разных концентрациях примеси углерода (*a*) и от концентрации углерода при разных размерах частиц (*б*)

Fig. 4. Dependences of crystallization temperature of an austenite particle during cooling at a rate of 10^{12} K/s on the particle diameter at different concentrations of carbon impurity (*a*) and on carbon concentration at different particle sizes (δ)



Рис. 5. Атомная структура частиц аустенита диаметром 8,0 нм, содержащих 3 ат. % углерода, в срезе, полученная в результате кристаллизации при скорости охлаждения $5 \cdot 10^{12} (a), 10^{12} (\delta)$ и $5 \cdot 10^{11}$ К/с (b)

Fig. 5. Atomic structure of austenite particles with a diameter of 8.0 nm containing 3 at. % carbon, in the section obtained as a result of crystallization at a cooling rate of $5 \cdot 10^{12}$ (*a*), 10^{12} (*o*) and $5 \cdot 10^{11}$ K/s (*e*)

Введение примеси углерода приводило к снижению температуры кристаллизации. На рис. 4 изображены зависимости температуры кристаллизации от диаметра частицы (рис. 4, *a*) и от концентрации примеси углерода (рис. 4, *б*). Были получены следующие значения величин для расчета по формуле (1): $T_c^0 = 1155$ К, $\alpha_c = 0,57$ К·нм для концентрации 3 ат. %; $T_c^0 = 1120$ К, $\alpha_c = 0,59$ К·нм для концентрации 6 ат. %. Величина δ, имеющая смысл ширины поверхностного слоя, во всех случаях оказалась одинаковой – 0,4 нм.

С ростом концентрации углерода в рассматриваемом диапазоне концентрации примесных атомов температура кристаллизации частицы аустенита снижалась довольно сильно: почти на 200 К при концентрации 10 ат. % (рис. 4, δ). Атомы углерода, диффундируя в решетке металла, часто образовывали скопления, состоящие из нескольких атомов углерода (рис. 5). Такие скопления искажали образующуюся кристаллическую решетку металла вокруг себя, препятствуя кристаллизации. Зародыши кристаллизации возникали преимущественно в объеме частицы, далее следовал интенсивный рост кристаллов и образование поликристаллической структуры.

На рис. 5 изображена атомная структура кристаллизовавшихся при разной скорости охлаждения частиц диаметром 8,0 нм, содержащих 3 ат. % углерода. При сравнении со структурами, изображенными на рис. 2 для частиц без примеси углерода, следует отметить, что количество структурных несовершенств, границ зерен и других дефектов при наличии углерода заметно больше. Наибольшее отличие наблюдалось для наименьшей из рассмотренных скоростей охлаждения: 5·10¹¹ К/с. Без примеси углерода частица кристаллизовалась с гораздо меньшей плотностью дефектов (рис. 2, в), чем при наличии углерода (рис. 5, в). В последнем случае структура почти не отличалась от структуры, полученной при охлаждении со скоростью 10^{12} К/с (рис. 5, б). Примесные атомы углерода, особенно скопления из них, закреплялись преимущественно на границах зерен и тройных стыках.

Выводы

Методом молекулярной динамики проведено исследование формирования структуры при кристаллизации наночастиц аустенита в условиях наличия примеси углерода. Рассматривалось влияние скорости охлаждения расплава, размера частиц, концентрации атомов углерода в частице на особенности образующейся структуры при кристаллизации и температуру начала кристаллизации. Показано, что формированием нанокристаллической структуры наночастиц можно управлять путем варьирования скорости охлаждения и введения примеси углерода: при скорости охлаждения выше 10¹³ К/с в используемой модели кристаллизация не успевала произойти, при скорости ниже 5·10¹² К/с частица аустенита кристаллизовалась с образованием нанокристаллической структуры. При этом при уменьшении скорости охлаждения наблюдалось снижение плотности дефектов в конечной структуре. При скорости 5·10¹¹ К/с и менее кристаллизация частиц без углерода проходила с образованием низкоэнергетических границ зерен (с высокой плотностью сопряженных узлов: специальных границ, двойников).

Температура кристаллизации при охлаждении со скоростью ниже 10¹² К/с обратно пропорциональна диаметру частицы: по мере уменьшения размера частицы увеличивается доля свободной поверхности, что приводит к уменьшению вероятности образования кристаллических зародышей. Кроме того, температура кристаллизации увеличивается при уменьшении скорости охлаждения.

Введение примеси углерода приводило к снижению температуры кристаллизации наночастиц: при наличии 10 ат. % углерода она уменьшалась примерно на 200 К для частиц разного размера. Атомы углерода часто образовывали скопления, состоящие из нескольких атомов. Такие скопления искажали образующуюся кристаллическую решетку металла вокруг себя, препятствуя кристаллизации. В условиях наличия примеси углерода в конечной структуре кристаллизовавшихся частиц наблюдалась более высокая плотность границ зерен и других дефектов. Атомы углерода, особенно их скопления, закреплялись преимущественно на границах зерен и тройных стыках.

Список литературы / References

- Humbert C., Noblet T., Dalstein L., Busson B., Barbillon G. Sum-frequency generation spectroscopy of plasmonic nanomaterials: A review. *Materials*. 2019;12(5):836. https://doi.org/10.3390/ma12050836
- Mantri Y., Jokerst J.V. Engineering plasmonic nanoparticles for enhanced photoacoustic imaging. ACS Nano. 2020;14(8): 9408–9422. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05215
- Jain T.K., Morales M.A., Sahoo S.K., Leslie-Pelecky D.L., Labhasetwar V. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. *Molecular Pharmaceutics*. 2005; 2(3):194–205. https://doi.org/10.1021/mp0500014
- Shim S.Y., Lim D.K., Nam J.M. Ultrasensitive optical biodiagnostic methods using metallic nanoparticles. *Nanomedicine*. 2008;3(2):215–232. https://doi.org/10.2217/17435889.3.2.215
- Kodama K., Nagai T., Kuwaki A., Jinnouchi R., Morimoto Y. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles. *Nature Nanotechnology*. 2021;16:140–147. https://doi.org/10.1038/s41565-020-00824-w
- Mitchell S., Qin R., Zheng N., Perez-Ramirez J. Nanoscale engineering of catalytic materials for sustainable technologies. *Nature Nanotechnology*. 2021;16:129–139. https://doi.org/10.1038/s41565-020-00799-8
- 7. Wagener P., Jakobi J., Rehbock C., Chakravadhanula V.S.K., Thede C., Wiedwald U., Bartsch M., Kienleand L., Barcikowski S. Solvent-surface interactions control the phase

structure in laser-generated iron-gold core-shell nanoparticles. *Scientific Reports*. 2016;6:23352. https://doi.org/10.1038/srep23352

- Ziefub A.R., Reichenberger S., Rehbock C., Chakraborty I., Gharib M., Parak W.J., Barcikowski S. Laser fragmentation of colloidal gold nanoparticles with high-intensity nanosecond pulses is driven by a single-step fragmentation mechanism with a defined educt particle-size threshold. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2018;122(38):22125–22136. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04374
- Amikura K., Kimura T., Hamada M., Yokoyama N., Miyazaki J., Yamada Y. Copper oxide particles produced by laser ablation in water. *Applied Surface Science*. 2008;254(21): 6976–6982. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.091
- Barcikowski S., Compagnini G. Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3022–3026. https://doi.org/10.1039/C2CP90132C
- 11. Liang S.-X., Zhang L.-C., Reichenberger S., Barcikowski S. Design and perspective of amorphous metal nanoparticles from laser synthesis and processing. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23(19):11121–11154. https://doi.org/10.1039/D1CP00701G
- Sun J., Sinha S.K., Khammari A., Picher M., Terrones M., Banhart F. The amorphization of metal nanoparticles in graphitic shells under laser pulses. *Carbon.* 2020;161:495–501. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.067
- 13. He D.S., Huang Y., Myers B.D., Isheim D., Fan X., Xia G.-J., Deng Y., Xie L., Han S., Qiu Y., Wang Y.-G., Luan J., Jiao Z., Huang L., Dravid V.P., He J. Single-element amorphous palladium nanoparticles formed via phase separation. *Nano Research*. 2022;15:5575–5580. https://doi.org/10.1007/s12274-022-4173-1
- 14. Qian Y., Silva A., Yu E., Anderson C.L., Liu Y., Theis W., Ercius P., Xu T. Crystallization of nanoparticles induced by precipitation of trace polymeric additives. *Nature Communications*. 2021;12(1):2767. https://doi.org/10.1038/s41467-021-22950-2
- Pei Y., Zhou G., Luan N., Zong B., Qiao M., Tao F. Synthesis and catalysis of chemically reduced metal-metalloid amorphous alloys. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(24): 8140–8162. https://doi.org/10.1039/c2cs35182j
- 16. Jia Z., Wang Q., Sun L., Wang Q., Zhang L.C., Wu G., Luan J.H., Jiao Z.B., Wang A., Liang S.X., Gu M., Lu J. Metallic glass catalysts: attractive in situ self-reconstructed hierarchical gradient structure of metallic glass for high efficiency and remarkable stability in catalytic performance. *Advanced Functional Materials*. 2019;29(19): 1970131. https://doi.org/10.1002/adfm.201970131
- Chen Q., Yan Z., Guo L., Zhang H., Zhang L.-C., Wang W. Role of maze like structure and Y₂O₃ on Al-based amorphous ribbon surface in MO solution degradation. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;318:114318. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114318
- Kumar K.S., Van Swygenhoven H., Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*. 2003;51(19):5743–5774. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.032
- Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*. 2006;51(4):427–556. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003

- Nguyen T.D., Nguyen C.C., Tran V.H. Molecular dynamics study of microscopic structures, phase transitions and dynamic crystallization in Ni nanoparticles. *RSC Advances*. 2017;7(41):25406–25413. https://doi.org/10.1039/C6RA27841H
- 21. Trang G.T.T., Kien P.H., Hung P.K., Ha N.T.T. Molecular dynamics simulation of microstructure and atom-level mechanism of crystallization pathway in iron nanoparticle. *Journal of Physics: Conference Series.* 2020;1506:012020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1506/1/012020
- 22. Poletaev G.M., Gafner Y.Y., Gafner S.L. Molecular dynamics study of melting, crystallization and devitrification of nickel nanoparticles. *Letters on Materials*. 2023;13(4):298–303. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-4-298-303
- Poletaev G.M., Bebikhov Y.V., Semenov A.S. Molecular dynamics study of the formation of the nanocrystalline structure in nickel nanoparticles during rapid cooling from the melt. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;309:128358. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128358
- 24. Lau T.T., Forst C.J., Lin X., Gale J.D., Yip S., Van Vliet K.J. Many-body potential for point defect clusters in Fe–C alloys. *Physical Review Letters*. 2007;98(21):215501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.215501
- 25. Oila A., Bull S.J. Atomistic simulation of Fe-C austenite. Computational Materials Science. 2009;45(2):235–239. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.09.013
- 26. Lv B., Chen C., Zhang F., Poletaev G.M., Rakitin R.Y. Potentials for describing interatomic interactions in γFe–Mn–C–N system. *Metals*. 2022;12(6):982. https://doi.org/10.3390/met12060982
- 27. Poletaev G., Gafner Y., Gafner S., Bebikhov Y., Semenov A. Molecular dynamics study of the devitrification of amorphous copper nanoparticles in vacuum and in a silver shell. *Metals*. 2023;13(10):1664. *https://doi.org/10.3390/met13101664*
- Gafner Y., Gafner S., Redel L., Poletaev G. Estimation of the structure of binary Ag-Cu nanoparticles during their crystallization by computer simulation. *Journal of Nanoparticle Research*. 2023;25:205. https://doi.org/10.1007/s11051-023-05850-y
- 29. Liang S.–X., Zhang L.–C., Reichenberger S., Barcikowski S. Design and perspective of amorphous metal nanoparticles from laser synthesis and processing. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23(19):11121–11154. https://doi.org/10.1039/D1CP00701G
- 30. Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S.X. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature*. 2014;512:177–180. https://doi.org/10.1038/nature13617
- 31. Chan W.-L., Averback R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver. *Physical Review Letters*. 2009;102(9):095701. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.095701
- 32. Zhang H.Y., Liu F., Yang Y., Sun D.Y. The molecular dynamics study of vacancy formation during solidification of pure metals. *Scientific Reports*. 2017;7:10241. https://doi.org/10.1038/s41598-017-10662-x
- **33.** Qi Y., Cagin T., Johnson W.L., Goddard III W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: the mesoscale regime. *The Journal of Chemical Physics*. 2001;115(1):385–394. https://doi.org/10.1063/1.1373664
- 34. Tsuzuki H., Branicio P.S., Rino J.P. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic

neighborhood. Computer Physics Communications. 2007; 177(6):518–523. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.05.018

- 35. Xiong S., Qi W., Cheng Y., Huang B, Wang M., Li Y. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(22):10652–10660. https://doi.org/10.1039/C0CP90161J
- 36. Nanda K.K. Liquid-drop model for the surface energy of nanoparticles. *Physics Letters A*. 2012;376(19):1647–1649. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.03.055
- 37. Safaei A., Attarian Shandiz M., Sanjabi S., Barber Z.H. Modeling the melting temperature of nanoparticles by an analytical approach. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(1):99–105. https://doi.org/10.1021/jp0744681

Сведения об авторах / Information about the Authors

Ирина Васильевна Зоря, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теплогазоводоснабжения, водоотведения и вентиляции, Сабирский государственный индустриальный университет tri ORCID: 0000-0001-5748-813X Светай: zorya.i@mail.ru Е-н

Геннадий Михайлович Полетаев, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова; профессор, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова ORCID: 0000-0002-5252-2455 *E-mail:* gmpoletaev@mail.ru

Юрий Владимирович Бебихов, к.ф.-м.н., доцент, Политехнический институт Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова ORCID: 0000-0002-8366-4819 *E-mail:* bebikhov.yura@mail.ru

Александр Сергеевич Семенов, д.ф.-м.н., директор, Политехнический институт Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова ORCID: 0000-0001-9940-3915 *E-mail:* as.semenov@s-vfu.ru Irina V. Zorya, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Chair of Heat-Gas-Water Supply, Water Disposal and Ventilation, Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0001-5748-813X E-mail: zorya.i@mail.ru

Gennadii M. Poletaev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Chair of Advanced Mathematics, Polzunov Altai State Technical University; Prof., Katanov Khakassian State University ORCID: 0000-0002-5252-2455 E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Yurii V. Bebikhov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof., Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University *ORCID:* 0000-0002-8366-4819 *E-mail:* bebikhov.yura@mail.ru

Aleksandr S. Semenov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Director, Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University *ORCID:* 0000-0001-9940-3915 *E-mail:* as.semenov@s-vfu.ru

Вклад авторов	Contribution of the Authors
 И. В. Зоря – постановка задачи, анализ литературных источников, обработка результатов, написание основного текста статьи. Г. М. Полетаев – постановка задачи, разработка компьютерной модели, анализ литературных источников, обработка результатов, редактирование финальной версии статьи. Ю. В. Бебихов – проведение расчетов и получение результатов, создание рисунков и графиков для статьи. А. С. Семенов – проведение расчетов и получение результатов, создание рисунков и графиков для статьи. 	 I. V. Zorya – problem statement, literary analysis, processing of results, writing the main text. G. M. Poletaev – problem statement, development of a computer model, literary analysis, processing of results, editing the article final version. Yu. V. Bebikhov – performing calculations and obtaining results, creating drawings and graphs. A. S. Semenov – performing calculations and obtaining results, creating drawings and graphs.
Поступила в редакцию 18.03.2024 После доработки 05.04.2024 Принята к публикации 10.04.2024	Received 18.03.2024 Revised 05.04.2024 Accepted 10.04.2024

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES



удк 621.791:624 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-449-456



Оригинальная статья Original article

Термодинамические аспекты восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном

Л. П. Бащенко¹, Ю. В. Бендре¹, Н. А. Козырев², А. Р. Михно¹, В. М. Шурупов¹, А. В. Жуков¹

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

² Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (Россия, 105005, Москва, ул. Радио, 23/9)

💌 mikno-mm131@mail.ru

Аннотация. В настоящее время разработке и исследованию новых материалов для деталей машин горно-металлургического комплекса методом наплавки порошковой проволокой уделяется большое внимание. Широкое распространение для наплавки сталей с высокой износостойкостью получили порошковые проволоки, в которых в качестве наполнителей используется восстановленный вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты. Однако в связи с дефицитностью и высокой стоимостью вольфрама актуальной задачей является его рациональное использование. Для практического применения представляет интерес технология наплавки вольфрамсодержащей порошковой проволокой, при использовании которой достигается максимальное извлечение вольфрама в наплавленный слой за счет восстановительных процессов в дуге. С целью повышения полезного использования вольфрама заслуживают рассмотрения технологии косвенного легирования вольфрамом при наплавке под флюсом из порошковых проволок, в которых в качестве наполнителя используются, с одной стороны – оксид вольфрама, а с другой – восстановители. Можно ожидать, что при дуговом разряде в процессе наплавки могут образовываться вольфрам и (или) химические соединения вольфрама с восстановителями. В настоящей работе представлены результаты сравнительного анализа протекания термодинамических процессов восстановления оксида вольфрама углеродом, кремнием, алюминием и титаном при дуговом разряде, возникающем во время наплавки порошковыми проволоками под слоем флюса. Проведенный термодинамический анализ 41 реакции в стандартных состояниях показал, что наличие в используемой для наплавки порошковой проволоке восстановителей (углерода, кремния, алюминия, титана) будет способствовать образованию силицидов и карбидов вольфрама, а, возможно, и самого вольфрама. Определено, что лучшим состоянием для участия оксида вольфрама в реакциях в дуге является газообразное состояние WO₃(г).

Ключевые слова: восстановление, оксид вольфрама, термодинамика, стандартная энергия Гиббса реакции, углерод, кремний, алюминий, титан, неметаллические включения, термодинамическая вероятность протекания реакции

Для цитирования: Бащенко Л.П., Бендре Ю.В., Козырев Н.А., Михно А.Р., Шурупов В.М., Жуков А.В. Термодинамические аспекты восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):449–456. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-449-456
THERMODYNAMIC ASPECTS OF WO₃ TUNGSTEN OXIDE REDUCTION BY CARBON, SILICON, ALUMINUM AND TITANIUM

L. P. Bashchenko¹, Yu. V. Bendre¹, N. A. Kozyrev², A. R. Mikhno¹, V. M. Shurupov¹, A. V. Zhukov¹

¹ Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)
 ² I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy (23/9 Radio Str., Moscow 105005, Russian Federation)

💌 mikno-mm131@mail.ru

Abstract. The development and research of new materials for machine parts of the mining and metallurgical complex by the method of surfacing with flux cored wire has a lot of attention nowadays. Flux cored wires are widely used for surfacing of steels with high wear resistance, in which reduced tungsten in the form of ferroalloys, ligatures and metal powder of various degrees of purity are used as fillers. However, due to the scarcity and high cost of tungsten, its rational use is an urgent task. For practical application, the technology of surfacing with tungsten-containing flux cored wire is of interest; using it the maximum extraction of tungsten into the deposited layer is achieved due to reduction processes in the arc. In order to increase the beneficial use of tungsten, the technologies of indirect alloying with tungsten during surfacing under the flux of flux cored wires, in which tungsten oxide is used as a filler on the one hand, and reducing agent – on the other, deserve consideration. It can be expected that during arc discharge, tungsten and (or) chemical compounds of tungsten with reducing agents can be formed during the surfacing process. This paper presents the results of a comparative analysis of the thermodynamic processes of tungsten oxide reduction by carbon, silicon, aluminum and titanium during arc discharge occurring during surfacing with flux cored wires under a layer of flux. The thermodynamic analysis of 41 reactions in standard states showed that the presence of reducing agents (carbon, silicon, aluminum, titanium) in the flux cored wire used for surfacing will contribute to the formation of silicides and tungsten carbides, and, possibly, tungsten itself. It was determined that the best state for the participation of tungsten oxide in reactions in the arc is WO₃(g) gaseous state.

Keywords: reduction, tungsten oxide, thermodynamics, standard Gibbs energy of reaction, carbon, silicon, aluminum, titanium, non-metallic inclusions, thermodynamic probability of reaction

For citation: Bashchenko L.P., Bendre Yu.V., Kozyrev N.A., Mikhno A.R., Shurupov V.M., Zhukov A.V. Thermodynamic aspects of WO₃ tungsten oxide reduction by carbon, silicon, aluminum and titanium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):449–456. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4449-456

Введение

На протяжении длительного времени (более 40 лет) широкое распространение имеет способ наплавки сварочной порошковой проволокой. Ее использование в сочетании с прогрессивными методами наплавки позволяет на качественно новом уровне решать сложные технологические задачи [1 – 3].

Разработка технологии нанесения износостойкой наплавки включает следующие основные этапы: анализ характера износа детали; оценку свариваемости конструкционного материала и допускаемых изменений геометрии детали, связанных с тепловым воздействием наплавки; выбор износостойкого сплава; выбор способа наплавки; разработку режимов наплавки [4 – 8].

Особое внимание при изготовлении порошковой проволоки в последнее время уделяется выбору шихтовых материалов [9 – 11]. Одним из компонентов шихтовых материалов порошковой проволоки является порошок вольфрама. Вольфрамовые покрытия характеризуются высокой износостойкостью в условиях трения «металл по металлу» при повышенных температурах, хорошей тепло- и термостойкостью. Основное применение они находят в металлургии и машиностроении: для наплавки валков горячей прокатки, ножей для горячей резки металла, штампов горячей прокатки и т.д. [12 – 15]. Однако из-за дороговизны

чистого порошка и отсутствия на территории РФ изготовителей этого компонента возникают предложения о замене «чистого» порошка вольфрама на оксид вольфрама [16 – 18].

Целью настоящей работы является проведение сравнительной термодинамической оценки вероятности протекания процессов восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном при дуговом разряде, возникающем при наплавке порошковыми проволоками под слоем флюса.

Материалы и методы исследования

Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций:

$$2/3WO_3(\kappa, \varkappa) + 2C(\kappa, \varkappa) = 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2CO(\Gamma);$$
 (1)

$$2/3WO_3(\Gamma) + 2C(\kappa, \pi) = 2/3W(\kappa, \pi) + 2CO(\Gamma);$$
 (1*a*)

$$2/3WO_3(\kappa, \kappa) + C(\kappa, \kappa) = 2/3W(\kappa, \kappa) + CO_2(\Gamma);$$
 (2)

$$1/3WO_3(\kappa, \varkappa) + CO(\Gamma) = 1/3W(\kappa, \varkappa) + CO_2(\Gamma);$$
 (3)

 $W(\kappa, \varkappa) + C(\kappa, \varkappa) = WC(\kappa, \varkappa); \qquad (4)$

$$W(\kappa, \kappa) + 1/2C(\kappa, \kappa) = 1/2W_2C(\kappa, \kappa);$$
(5)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 5/3C(\kappa, \varkappa) =$$

$$= 2/3WC(\kappa, \varkappa) + CO_{2}(\Gamma); \qquad (6)$$

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 4/3C(\kappa, \varkappa) =$$

$$= 1/3W_{2}C(\kappa, \varkappa) + CO_{2}(\Gamma); \qquad (7)$$

$$1/4WO_{3}(\kappa, \kappa) + 5/4CO(\Gamma) =$$

$$= 1/4WC(\kappa, \kappa) + CO_2(\Gamma);$$
 (8)

$$2/7WO_{3}(\kappa, \kappa) + 8/7CO(\Gamma) =$$

$$= 1/7W_2C(\kappa, \varkappa) + CO_2(\Gamma); \qquad (9)$$

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 8/3C(\kappa, \varkappa) =$$

= 2/3WC(\kappa, \kappa) + 2CO(\kappa); (10)

$$2/3WO_{2}(\kappa, \kappa) + 7/3C(\kappa, \kappa) =$$

$$= 1/3W_2C(\kappa, \kappa) + 2CO(\Gamma);$$
 (11)

$$2/3WO_3(\kappa, \kappa) + Si(\kappa, \kappa) =$$

$$= \text{SiO}_{2}(\kappa, \varkappa) + 2/3 W(\kappa, \varkappa);$$
 (12)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \kappa) + 7/3Si(\kappa, \kappa) =$$

$$=\operatorname{SiO}_{2}(\kappa, \varkappa) + 2/3\operatorname{WSi}_{2}(\kappa, \varkappa); \qquad (13)$$

$$2/3WO_3(\kappa, \kappa) + 21/15 Si(\kappa, \kappa) =$$

$$= \text{SiO}_{2}(\kappa, \varkappa) + 2/15 W_{5} \text{Si}_{3}(\kappa, \varkappa); \qquad (14)$$

$$W(\kappa, \varkappa) + 2Si(\kappa, \varkappa) = WSi_2(\kappa, \varkappa); \qquad (15)$$

$$W(\kappa, \kappa) + 3/5Si(\kappa, \kappa) = 1/5W_5Si_3(\kappa, \kappa);$$
 (16)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 2Si(\kappa, \varkappa) = 2SiO(\Gamma) + 2/3W(\kappa, \varkappa);$$
 (17)

$$2/3WO_3(\Gamma) + 2Si(\kappa, \pi) = 2SiO(\Gamma) + 2/3W(\kappa, \pi);$$
 (17*a*)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 10/3Si(\kappa, \varkappa) =$$

= 2SiO(Γ) + 2/3WSi₂(κ, \varkappa); (18)

$$2/3WO_3(\kappa, \kappa) + 36/15 Si(\kappa, \kappa) =$$

$$= 2SiO(\Gamma) + 2/15W_5Si_3(\kappa, \varkappa);$$
(19)

$$2/3WO_3(\kappa, \varkappa) + 4/3Al(\kappa, \varkappa) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2/3W(\kappa, \pi) + 2/3Al_2O_3(\kappa, \pi);$$
(20)

$$2/3WO_3(\mathfrak{K}) + 4/3Al(\kappa, \mathfrak{K}) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2/3W(\kappa, \kappa) + 2/3Al_2O_3(\kappa, \kappa);$$
 (21)

$$2/3WO_3(r) + 4/3Al(\kappa, \kappa) \rightarrow$$

$$2/3W(\kappa, \varkappa) + 2/3Al_2O_3(\kappa, \varkappa);$$
 (22)

$$2/3WO_{3}(\Gamma) + 4/3Al(\mathfrak{K}) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2/3W(\kappa, \mathfrak{K}) + 2/3Al_{2}O_{3}(\kappa, \mathfrak{K}); \qquad (23)$$

$$2/3WO_3(\Gamma) + 4/3Al(\Gamma) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2/3Al_2O_3(\kappa, \varkappa); \qquad (24)$$

$$2/3 WO_3(\Gamma) + 2/3 Al_2(\Gamma) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2/3 W(\kappa, \varkappa) + 2/3 Al_2O_3(\kappa, \varkappa); \qquad (25)$$

$$2/3WO_{3}(\Gamma) + 4/3Al(\Gamma) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2/3W(\mathfrak{K}) + 2/3Al_{2}O_{3}(\mathfrak{K}, \mathfrak{K}); \qquad (26)$$

$$2/3WO_{3}(\Gamma) + 4/3Al(\Gamma) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2/3W(\Gamma) + 2/3Al_{2}O_{3}(\kappa, \kappa); \qquad (27)$$

$$2/3WO_{3}(\Gamma) + 4/3Al(\Gamma) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2/3Al_{2}O_{3}(\varkappa); \qquad (28)$$

$$2/3WO_3(\Gamma) + 2Al(\Gamma) \rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2AlO(\Gamma); \quad (29)$$

$$2/3WO_3(\Gamma) + Al(\Gamma) \rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + AlO_2(\Gamma);$$
 (30)

$$2/3WO_3(\Gamma) + 4Al(\Gamma) \rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2Al_2O(\Gamma); \quad (31)$$

$$2/3WO_3(\Gamma) + 2Al(\Gamma) \rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + Al_2O_2(\Gamma); \quad (32)$$

$$2/3WO_3(\Gamma) + 2Al_2(\Gamma) \rightarrow 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2Al_2O(\Gamma);$$
 (33)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + 2Ti(\kappa, \varkappa) =$$
$$= 2/3W(\kappa, \varkappa) + 2TiO(\kappa, \varkappa); \qquad (34)$$

$$2/3WO_{3}(\Gamma) + 2Ti(\kappa, \varkappa) =$$

= 2/3W(\kappa, \kappa) + 2TiO(\kappa, \kappa); (34a)

$$2/3 WO_3(\kappa, \kappa) + 4/3 Ti(\kappa, \kappa) =$$

= $2/3 W(\kappa, \kappa) + 2/3 Ti_2O_3(\kappa, \kappa);$ (35)

$$2/3WO_3(\kappa, \varkappa) + 6/5Ti(\kappa, \varkappa) =$$

= $2/3W(\kappa, \varkappa) + 2/5Ti_3O_5(\kappa, \varkappa);$ (36)

$$2/3WO_3(\kappa, \kappa) + 8/7Ti(\kappa, \kappa) =$$

= $2/3W(\kappa, \kappa) + 2/7Ti_4O_7(\kappa, \kappa);$ (37)

$$2/3WO_{3}(\kappa, \varkappa) + Ti(\kappa, \varkappa) =$$
$$= 2/3W(\kappa, \varkappa) + TiO_{2}(\kappa, \varkappa).$$
(38)

Необходимые для сравнительной оценки восстановительных свойств углерода, кремния, алюминия и титана по отношению к оксиду WO₃ термодинамические характеристики реакций (1) – (38) в стандартных условиях [$\Delta_r H^{\circ}(T)$, $\Delta_r S^{\circ}(T)$, $\Delta_r G^{\circ}(T)$] для веществреагентов в твердом кристаллическом (к), жидком (ж) и газообразном (г) состояниях в зависимости от температуры рассчитывали известными методами [19] в интервале температур сварочной дуги (1500 – 3500 К) по термодинамическим свойствам [[$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$], $S^{\circ}(T)$, $\Delta_{f}H^{\circ}(298,15 \text{ K})$] реагентов WO₃, W, C, CO, CO₂, Si, SiO, SiO₂,WSi₂, W₅Si₃, Al, Al₂, Al₂O₃, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂, Ti, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiO₂. В расчетах использованы данные справочников [19; 20]. Все реакции записывали на 1 моль кислорода.

В интервале 1500 – 3500 К фазовые переходы (плавление, кипение) претерпевают: WO₃ (1745 K), W₂C (3008 K), WC (3058 K), W₅Si₃ (2623 K), Si (1685 K), SiO₂ (1696 K), Al (2791 K), Al₂O₃ (2327 K), Ti (1939 K), TiO (2023 K), Ti₂O₃ (2115 K), Ti₃O₅ (2050 K), Ti₄O₇ (1950 K), TiO₂ (2130 K).

Результаты и их обсуждение

Наиболее легкоплавким веществом из рассматриваемых твердых кристаллических восстановителей является алюминий. Он же после плавления наиболее легко должен переходить в пар.

Для оценки степени влияния на термодинамические свойства реакций возможного испарения оксида вольфрама WO₃ в дуге рассчитывали термодинамические характеристики 15 реакций, в которых в качестве стандартного для оксида вольфрама выбрано газообразное состояние WO₃(г) (реакции 1*a*, 17*a*, 22 – 33, 34*a*).

Реакции (4), (5) и (15), (16) не являются реакциями восстановления оксида вольфрама. Их термодинамика в сравнении с термодинамикой реакций (6), (7) и (13), (14) соответственно показывает меньшую вероятность образования карбидов и силицидов вольфрама в результате прямого взаимодействия вольфрама с углеродом (4), (5) и кремнием (15), (16), чем образования этих же карбидов и силицидов при восстановлении оксида вольфрама углеродом (6), (7) или кремнием (13), (14).

Стандартные энергии Гиббса всех 41 реакций по четырем группам в зависимости от природы восстановителя и температуры приведены в таблице. Результаты и частные выводы по эффективности каждого восстановителя (углерода, кремния, алюминия, титана) рассмотрены в работах [21 – 23] соответственно. По сравнению с работой [23], реакции (34) – (38) восстановления оксида WO₃ титаном в настоящей работе записаны на 1 моль кислорода O₂, а не на 1 моль Ti.

Следующим этапом работы являлся выбор наиболее эффективных восстановителей и условий протекания реакций.

Известно, что частная производная от стандартной энергии Гиббса реакции по температуре при постоянном давлении равна стандартной энтропии реакции с противоположным знаком:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^{\circ}(T)}{\partial T}\right)_{\rm p} = -\Delta_r S^{\circ}(T).$$
(39)

Из этого уравнения следует, что характер изменения стандартной энергии Гиббса реакции от температуры определяется знаком стандартной энтропии реакции. При этом $S_r^{\circ} > S_{\pi}^{\circ} > S_{\kappa}^{\circ}$ для одного и того же вещества. Поскольку в реакциях (1) – (38) присутствуют вещества во всех трех агрегатных состояниях, то для многих реакций наблюдается значительное изменение $\Delta_r G^{\circ}(T)$ в зависимости от температуры, причем как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения.

Из анализа данных таблицы следует, что при температуре 1500 К $\Delta_r G^{\circ}(T)$ изменяется от +58,44 кДж для реакции (32) до –929,12 кДж для реакции (31), при 3500 К – от +1389,31 кДж для реакции (32) до –803,92 кДж для реакции (11). При таких значительных отличиях значений $\Delta_r G^{\circ}(T)$ имеет смысл оставить для анализа наиболее термодинамически вероятные реакции. Номера этих реакций показаны в таблице звездочками, а зависимости $\Delta_r G^{\circ}(T)$ от температуры приведены на рисунке.

Очевидно, что графики на рисунке визуально разделяются на три группы. Первая группа – наиболее вероятные реакции в интервале температур 1500 - 2500 К. Это реакции (31), (33), (28), (23) между газообразными оксидом вольфрама WO₃ и алюминием с образованием жидких или газообразных оксидов алюминия. При образовании в газе димера алюминия Al₂ имеется высокая вероятность получения вольфрама вместе с оксидом AlO₂(г) вплоть до температуры 3000 К (реакция (33)).

Вторая, более многочисленная группа – это реакции (1), (1*a*), (11), (17), (17*a*), (18), (19), которые имеют большую вероятность протекания в интервале температур 2500 - 3500 К. В этих реакциях восстановители – углерод и кремний, для которых характерно и известно усиление восстановительных свойств с ростом температуры. Для углерода и кремния характерно также при реакциях с оксидами металлов (особенно активных металлов) диспропорционирование, поэтому высокую термодинамическую вероятность протекания имеют реакции (11), (18) и (19), в которых, наряду с оксидами СО(г) и SiO(г) (степень окисления углерода и кремния положительная), образуются карбиды и силициды различного состава (степень окисления углерода и кремния отрицательная).

В третью группу выделены реакции (34), (34*a*), (35), (36), (37), (38). Это реакции с титаном, для которого не характерно испарение и образование оксидов в газообразном состоянии. Поэтому графики отличаются небольшим наклоном вверх, в сторону менее отрицательных значений $\Delta_r G^{\circ}(T)$ при увеличении температуры. Как и в случае с другими восстановителями, испарение оксида вольфрама приводит к увеличению термодинамической вероятности его восстановления титаном (реакция (34*a*)). Можно сказать, что титан – качественный восстановитель, который выполняет свои функции при всех температурах наплавочной дуги.

Анализ термодинамических свойств реакций показал, что наличие в используемой для наплавки порошковой проволоке, наряду с оксидом вольфрама WO₃ восСтандартные энергии Гиббса реакций (1) – (38) в зависимости от температуры

Decomercentre	Deerward	$\Delta_r G^{\circ}(T)$, кДж, при T , К				
Восстановитель	Реакция	1500	2000	2500	3000	3500
	(1)*	-172,23	-326,83	-469,26	-607,39	-742,27
	(1 <i>a</i>)*	-347,58	-449,50	-545,97	-644,87	-746,81
	(2)	-81,04	-151,09	-210,61	-267,20	-321,74
	(3)	5,08	12,32	24,02	36,49	49,40
	(4)	-47,76	-54,97	-63,57	-73,34	-83,87
Varana (C)	(5)	-35,11	-47,77	-61,80	-76,87	-92,47
углерод (С)	(6)*	-112,88	-187,74	-252,99	-316,10	-377,65
	(7)*	-104,45	-182,94	-251,81	-318,45	-383,38
	(8)	14,66	39,43	66,79	94,08	121,21
	(9)	7,35	22,02	39,88	57,92	76,00
	(10)*	-204,07	-363,48	-511,64	-656,29	-798,18
	(11)*	-195,64	-358,68	-510,46	-658,64	-803,92
	(12)	-328,43	-305,67	-270,56	-234,84	-198,98
	(13)*	-435,49	-414,30	-377,62	-362,83	-348,71
	(14)	-361,28	-337,12	-298,79	-267,13	-237,75
	(15)	-160,59	-162,95	-160,59	-191,99	-224,60
Кремний (Si)	(16)	-49,27	-47,17	-42,35	-48,44	-58,16
	(17)*	-139,95	-268,31	-373,17	-473,62	-570,77
	(17 <i>a</i>)*	-315,29	-392,63	-457,24	-520,75	-583,70
	(18)*	-247,01	-376,94	-480,23	-601,61	-720,50
	(19)*	$-172,\!80$	-299,76	-401,40	-505,91	-609,54
	(20)	-487,08	-456,23	-430,31	-387,47	-302,46
	(21)	-493,67	-448,82	-407,37	-348,34	-246,88
	(22)	-657,76	-568,48	-486,78	-390,80	-259,87
	(23)*	-657,75	-568,48	-486,78	-420,08	-356,00
	(24)	-844,31	-681,37	-527,86	-390,80	-259,87
	(25)	-825,37	-694,55	-573,26	-468,49	-369,83
А поминий (А1)	(26)	-826,07	-667,47	-518,28	-385,57	-258,64
	(27)	-418,44	-303,12	-197,12	-107,41	-23,50
	(28)*	-824,33	-671,84	-527,86	-354,05	-259,87
	(29)	-232,62	-200,33	-169,51	-140,93	-114,48
	(30)	-103,20	-66,548	-30,876	3,831	37,348
	(31)*	-929,12	-768,84	-609,48	-451,04	-293,75
	(32)	58,44	385,76	717,33	1052,17	1389,32
	(33)*	-872,28	-808,38	-745,69	-684,09	-623,66
	(34)*	-491,61	-476,89	-467,84	-457,20	-440,10
	(34 <i>a</i>)*	-662,29	-596,54	-547,24	-499,67	-453,08
Титан (Ті)	(35)*	-431,27	-417,72	-403,45	-390,66	-371,58
	(36)*	-409,99	-398,06	-388,98	-380,15	-365,78
	(37)*	-397,80	-385,35	-375,47	-364,24	-347,54
	(38)*	-363,22	-344,96	-325,39	-308,68	-286,65

Standard Gibbs energies of reactions (1) – (38) depending on temperature

становителей (углерода, кремния, алюминия, титана) как в отдельности, так и всех вместе, будет способствовать образованию силицидов и карбидов вольфрама, и, вероятно, самого вольфрама. Оксид вольфрама имеет наивысшую реакционную способность в газообразном состоянии WO₃(г), что находится в полном соответствии с физическими свойствами WO₃. В литературе оксид WO₃ характеризуется как «летучий при прокаливании».



Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (38) в зависимости от температуры

Standard Gibbs energies of reactions (1) - (38) depending on temperature

Алюминий обладает наивысшим химическим сродством к оксиду вольфрама $WO_3(\Gamma)$ в виде $Al(\Gamma)$ и димера $Al_2(\Gamma)$ в интервале температуры 1500 - 3000 К. В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование $Al_2O(\Gamma)$. За счет этого можно рассчитывать на отсутствие неметаллических включений $Al_2O_3(\kappa)$ в наплавленном металле. Самым эффективным восстановителем при относительно низких температурах в дуге является алюминий.

Использование в качестве восстановителя кремния и углерода способствует образованию в металлическом расплаве как вольфрама, так и его силицидов и карбидов за счет реакций диспропорционирования, которые являются характерными для этих элементов. Углерод и кремний – самые эффективные восстановители при самых высоких температурах в дуге.

Качественным восстановителем является титан, который выполняет восстановительные функции во всем интервале температуры наплавочной дуги. При использовании титана в порошковой проволоке вероятно получение оксидов TiO₂(к) и Ti₄O₇(к) в качестве неметаллических включений в наплавленном металле.

Выводы

По имеющимся термодинамическим данным для веществ-реагентов проведен расчет свойств [$\Delta_r H^{\circ}(T)$, $\Delta_r S^{\circ}(T)$, $\Delta_r G^{\circ}(T)$] реакций восстановления оксида вольфрама WO₃ углеродом, кремнием, алюминием и титаном (41 реакция) в стандартных состояниях в интервале температуры 1500 – 3500 К.

Наличие в используемой для наплавки порошковой проволоке, наряду с оксидом вольфрама WO₃, восстановителей (углерода, кремния, алюминия, титана) как

в отдельности, так и всех вместе, будет способствовать образованию силицидов и карбидов вольфрама, и, вероятно, самого вольфрама.

Алюминий обладает наивысшим химическим сродством к оксиду вольфрама $WO_3(\Gamma)$ в виде $Al(\Gamma)$ и димера Al₂(г) в интервале температуры 1500 – 3000 К. В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование Al₂O(г). За счет этого можно рассчитывать на отсутствие неметаллических включений Al₂O₂(к) в наплавленном металле. Самым эффективным восстановителем при относительно низких температурах в дуге является алюминий. Использование в качестве восстановителя кремния и углерода способствует образованию в металлическом расплаве как вольфрама, так и его силицидов и карбидов. Качественным восстановителем во всем интервале температуры наплавочной дуги является титан, при его использовании вероятно получение оксидов TiO₂ и Ti₄O₇ в качестве неметаллических включений в наплавленном металле.

Полученные данные по восстановлению WO₃ являются основой в проведении практических экспериментов по введению в состав шихты порошковой проволоки оксида вольфрама и восстановителей.

Список литературы / References

- Li W., Wang H., Yu R., Wang J., Wang J., Wi M., Maksimov S.Yu. High-speed photography analysis for underwater flux-cored wire arc cutting process. *Transactions on Intelligent Welding Manufacturing*. 2020:141–151. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8192-8_7
- 2. Eremin E.N., Losev A.S., Ponomarev I.A., Borodikhin S.A., Volochayev M.N. Wear resistance of steel obtained by surfacing a flux-cored wire 30N8Kh6M3STYu. *Journal of*

Physics: Conference Series. 2020;1546:012060. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1546/1/012060

3. Moreno J.R.S., Guimarães J.B., Lizzi E.A. da S., Correa C.A. Analyze and optimize the welding parameters of the process by pulsed tubular wire (FCAW – Flux Cored Arc Welding) based on the geometry of the weld beads resulting from each test. *Journal of Material Science and Technology Research*. 2022;9(1):11–23.

https://doi.org/10.31875/2410-4701.2022.09.02

- Il'yaschenko D.P., Zernin E.A., Sapozhkov S.B., Loskutov L.G. Method for predicting the composition of the protective coating in MMA. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;939:012029. https://doi.org/10.1088/1757-899X/939/1/012029
- Kobernik N.V., Pankratov A.S., Sorokin S.S., Petrova V.V., Galinovskii A.L., Orlik A.G., Stroitelev D.V. Effect of chromium carbide introduced into a flux cored wire charge on the structure and properties of the hardfacing deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020;2020(13):1485–1490. https://doi.org/10.1134/S0036029520130145
- Wu W., Zhang T., Chen H., Peng J., Yang K., Lin S., Wen P., Li Z., Yang S., Kou S. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of deposited metal of E120C-K4 high strength steel flux-cored wire. *Materials*. 2023;16(8):3239. https://doi.org/10.3390/ma16083239
- Smolentsev A.S., Votinova E.B., Veselova V.E., Balin A.N. Study of microstructure and properties of high-strength alloy steel welded joints made with austenitic flux-cored wire with nitrogen. *Metallurgist*. 2023;67(7-8):928–937. https://doi.org/10.1007/s11015-023-01582-5
- Liu H.-Yu., Song Zh.-L., Cao Q., Chen S.-P., Meng Q.-S. Microstructure and properties of Fe-Cr-C hardfacing alloys reinforced with TiC-NbC. *Journal of Iron and Steel Research*, *International*. 2016;23(3):276–280. https://doi.org/10.1016/s1006-706x(16)30045-0
- 9. Малушин Н.Н., Громов В.Е., Романов Д.А., Бащенко Л.П., Ковалев А.П. Разработка комплексной технологии упрочнения валков холодной прокатки плазменной наплавкой. Заготовительные производства в машиностроении. 2023;21(7):296–302.

https://doi.org/10.36652/1684-1107-2023-21-7-296-302

Malushin N.N., Gromov V.E., Romanov D.A., Bashchenko L.P., Kovalev A.P. Development of complex hardening technology of cold rolling rolls by plasma surfacing. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2023;21(7): 296-302. (In Russ.).

https://doi.org/10.36652/1684-1107-2023-21-7-296-302

Рябцев И.А., Лентюгов И.П., Безушко О.Н., Гончарова О.Н., Рябцев И.И., Лукьяненко А.А. Влияние способов подготовки шихты порошковых проволок на структуру наплавленного металла и экологическую безопасность рабочей зоны при дуговой наплавке. Сварочное производство. 2022;(8):47–53.

Ryabtsev I.A., Lentyugov I.P., Bezushko O.N., Goncharova O.N., Ryabtsev I.I., Lukyanenko A.A. Influence of methods of preparation of a charge of flux-cored wires on the structure of the deposited metal and the environmental safety of the working area during arc surfacing. *Welding Production*. 2022;(8):47–53. (In Russ.).

11. Malushin N.N., Martyushev N.V., Valuev D.V., Karlina A.I., Kovalev A.P., Gizatulin R.A. Strengthening of metallurgical equipment parts by plasma surfacing in nitrogen atmosphere. *Metallurgist.* 2022;65(11-12):1468–1475. *https://doi.org/10.1007/s11015-022-01292-4*

 Vinokurov G.G., Vasil'eva M.I., Kychkin A.K., Moskvitina L.V. Structure and tribological properties of the wearresistant coatings deposited using flux-cored wires modified by tantalum and tungsten. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019;2019(13):1357–1362.

https://doi.org/10.1134/S0036029519130391

- 13. Ma Q., Li H., Liu S., Liu D., Wang P., Zhu Q., Lei Y. Comparative evaluation of self-shielded flux-cored wires designed for high strength low alloy steel in underwater wet welding: Arc stability, slag characteristics, and joints' quality. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022;31(4): 5231–5244. https://doi.org/10.1007/s11665-022-06683-x
- Zou Z., Liu Z., Han X. Effect of W on microstructure and properties of Fe-Cr-C-W-B surfacing alloy. *Transactions of the China Welding Institution*. 2021;42(7):91–96. https://doi.org/10.12073/j.hjxb.20210208001
- 15. Смоленцев А.С., Веселова В.Е., Березовский А.В., Усольцев Е.А., Шак А.В. Структура и свойства сварных соединений из высокопрочных сталей, выполненных металлопорошковой проволокой с азотом. *Металлург*. 2023;(9):71–77.

Smolentsev A.S., Veselova V.E., Berezovsky A.V., Usoltsev E.A., Shak A.V. Structure and properties of welded joints of high-strength steels made by metal-core wire with nitrogen. *Metallurg*. 2023;(9):71–77. (In Russ.).

- 16. Malushin N.N., Romanov D.A., Kovalev A.P., Bashchenko L.P., Semin A.P. Stress state in deposited steel cast rolls with high surface hardness after argon plasma-jet hard-facing. *Russian Physics Journal*. 2022;64(12):2185–2192. https://doi.org/10.1007/s11182-022-02575-8
- Pandova I., Makarenko V., Mitrofanov P., Dyadyura K., Hrebenyk L. Influence of non-metallic inclusions on the corrosion resistance of stainless steels in arc surfacing. *MM Science Journal*. 2021;2021(6):4775–4780. https://doi.org/10.17973/MMSJ.2021 10 2021032
- Малушин Н.Н., Ковалев А.П., Смагин Д.А. Выбор способа наплавки для упрочнения деталей горно-металлургического оборудования. Вестник научных конференций. 2015;(2-1(2)):105–106.

Malushin N.N., Kovalev A.P., Smagin D.A. The choice of a surfacing method for hardening parts of mining and metallurgical equipment. *Bulletin of Scientific Conferences*. 2015; (2-1(2)):105–106. (In Russ.).

- **19.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. Москва: Наука; 1978:440.
- Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag; 1977.
- 21. Крюков Р.Е., Горюшкин В.Ф., Бендре Ю.В., Бащенко Л.П., Козырев Н.А. Некоторые термодинамические аспекты восстановления Cr₂O₃ углеродом. Известия вузов. Черная металлургия. 2019;62(12):950–956. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-950-956

Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. Thermodynamic aspects of Cr_2O_3 reduction by carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019; 62(12):950–956. (In Russ.).

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-950-956

22. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления вольфрама из оксила WO, кремнием. Известия вузов. Черная металлургия. 2017;60(6): 481-485. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-481-485 Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozy-

rev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of WO, recovery by silicon. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2017;60(6):481-485. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-481-485

Сведения об авторах

Людмила Петровна Бащенко, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0003-1878-909X E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Юлия Владимировна Бендре, к.х.н., доцент кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет *E-mail:* bendre@list.ru

Николай Анатольевич Козырев, д.т.н., заместитель директора научного иентра качественных сталей. Центральный научноисследовательский институт черной металлургии им. И.П. Барлина

ORCID: 0000-0002-7391-6816 E-mail: n.kozyrev@chermet.net

Алексей Романович Михно, директор НПЦ «Сварочные процессы и технологии», Сибирский государственный индустриальный университет ORCID: 0000-0002-7305-6692

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

Вадим Михайлович Шурупов, аспирант кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет E-mail: shurupovvm@sgaz.pro

Андрей Владимирович Жуков, аспирант кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет E-mail: Svarka42@mail.ru

Вклад авторов

Л. П. Бащенко – сбор данных исследований, анализ результатов исследований, подготовка материалов для статьи.

Ю. В. Бендре – проведение термодинамических расчетов, аналитическая оценка полученных результатов.

Н. А. Козырев – формирование основной идеи исследований, разработка плана исследований, постановка задач, анализ результатов исслелований.

А. Р. Михно - обработка полученных результатов, оформление статьи.

В. М. Шурупов - проведение практических экспериментов по полученным результатам, оформление статьи.

А. В. Жуков – организация испытаний образцов, анализ результатов исследований.

23. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Ознобихина Н.В. Термодинамические аспекты восстановления оксидов металлов алюминием и титаном при термитной сварке рельсов. Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2021;3(37):13-19.

Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Oznobikhina N.V. Thermodynamic aspects of metal oxides reduction by aluminum and titanium during thermite welding of rails. Bulletin of the Siberian State Industrial University. 2021;3(37):13-19. (In Russ.).

Information about the Authors

Lyudmila P. Bashchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Thermal Power and Ecology", Siberian State Industrial University ORCID: 0000-0003-1878-909X E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Yuliya V. Bendre, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial Universitv

E-mail: bendre@list.ru

Nikolai A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Scientific Center for High-Quality Steels, I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: n.kozyrev@chermet.net

Aleksei R. Mikhno, Director of the Scientific and Production Center "Welding Processes and Technologies", Siberian State Industrial Universitv **ORCID:** 0000-0002-7305-6692

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

Vadim M. Shurupov, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University E-mail: shurupovvm@sgaz.pro

Andrei V. Zhukov, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University E-mail: Svarka42@mail.ru

Contribution of the Authors

L. P. Bashchenko - collecting research data, analysis of results, preparing materials for the article.

Yu. V. Bendre - conducting thermodynamic calculations, analytical evaluation of results.

N. A. Kozyrev – forming the research main idea, developing a research plan, setting tasks, analysis of results.

A. R. Mikhno - processing of results, design of the article.

V. M. Shurupov - conducting practical experiments on the results obtained, design of the article.

A. V. Zhukov - organization of sample testing, analysis of results.

Поступила в редакцию 06.02.2024 После доработки 25.03.2024 Принята к публикации 29.03.2024 Received 06.02.2024 Revised 25.03.2024 Accepted 29.03.2024 Инновации в металлургическом промышленном и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах INNOVATION IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS



УДК 621.746+621.771 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-457-462



Оригинальная статья Original article

Напряженное состояние системы заготовка – оправка при получении стальной полой заготовки на установке непрерывного литья и деформации. Часть 2

О. С. Лехов¹ [□], А. В. Михалев², С. О. Непряхин³

¹ Российский государственный профессионально-педагогический университет (Россия, 620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11)

² ОАО «Уральский трубный завод» (Россия, 623107, Свердловская обл., Первоуральск, ул. Сакко и Ванцетти, 28)

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

💌 MXLehov@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты теоретического исследования напряженно-деформированного состояния системы заготовка – оправка при производстве стальных полых заготовок на установке совмещенного непрерывного литья и деформации, в которой рабочие поверхности калиброванных бойков выполнены с переменным радиусом. Обоснована необходимость выполнения рабочей поверхности калиброванных бойков с переменным радиусом и приведены исходные данные для расчетов. Результаты рассматриваются по линиям объемной модели, проходящим через характерные точки очагов деформации. Авторы определили усилия при обжатии бойками стенки полой заготовки и силу вытягивания полой заготовки из кристаллизатора установки. Исследованы закономерности осевых перемещений металла и напряжений в очагах деформации при сжатии стенки полой заготовки при совмещенном процессе непрерывного литья и деформирования. Характер напряженного состояния металлической стенки полой заготовки рассматривается с точки зрения повышения е качества. Изученная методика позволяет определить напряженно-деформированное состояние оправки при изготовлении полой стальной заготовки с использованием установки непрерывного литья и деформации. Авторами представлены рекомендации для осуществления надежного захвата и обжатия калиброванными бойками полой стальной заготовки, поступающей из водоохлаждаемого медного кристаллизатора установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Ключевые слова: установка, непрерывное литье, боек, деформация, полая заготовка, напряжение, конечный элемент

Для цитирования: Лехов О.С., Михалев А.В., Непряхин С.О. Напряженное состояние системы заготовка – оправка при получении стальной полой заготовки на установке непрерывного литья и деформации. Часть 2. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):457–462. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-457-462

STRESS STATE OF BILLET – MANDREL SYSTEM DURING PRODUCTION OF HOLLOW STEEL BILLET IN A UNIT OF CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION. PART 2

O. S. Lekhov¹, A. V. Mikhalev², S. O. Nepryakhin³

¹ Russian State Vocational Pedagogical University (11 Mashinostroitelei Str., Yekaterinburg 620012, Russian Federation)

² JSC "Ural Pipe Plant" (28 Sakko i Vantsetti Str., Pervouralsk, Sverdlovsk Region 623107, Russian Federation)

³ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (28 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

💌 MXLehov@yandex.ru

Abstract. The paper presents the results of theoretical research of stress-strain state of a billet – mandrel system when producing steel hollow billets in a unit of combined continuous casting and deformation, in which the working surface of the calibrated anvils are made with a variable radius. The necessity of making the working surface of the calibrated anvils with a variable radius is substantiated and initial data for the calculations

is given. The calculation results are considered along the lines of the volumetric model passing through the characteristic points of deformation centers. The authors determined the forces when the anvils compress the wall of a hollow billet and the force of pulling the hollow billet from the mold. The laws of metal axial displacements and stresses in the deformation centers during compressing the wall of a hollow billet was established at the combined process of continuous casting and deformation in the unit. Nature of the stressed state of the metal wall of a hollow billet is considered from the perspective of improving its quality. The technique studied allows to determine the stress-strain state of a mandrel when producing a hollow steel billet using such a unit. The authors provided the recommendations for reliable gripping and compression with calibrated anvils of a hollow steel billet coming from a water-cooled copper mold of the unit of combined continuous casting and deformation.

Keywords: unit, continuous casting, anvil, deformation, hollow billet, stress, finite element

For citation: Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Nepryakhin S.O. Stress state of billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 2. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):457–462. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-457-462

Введение

В работе [1] приведены результаты расчета напряженно-деформированного состояния металла в очагах деформации при получении стальной полой заготовки на установке непрерывного литья и деформации, в которой рабочие поверхности бойков выполнены по постоянному радиусу. В настоящей работе представлены результаты расчета зоны гибки и очага деформации трубы при обжатии заготовки бойком на 5 мм с одновременным опусканием последнего на 5 мм, причем рабочая поверхность бойка выполнена по переменному радиусу. Это позволяет надежно осуществлять захват и обжатие бойками полой заготовки, выходящей из кристаллизатора установки.

Результаты расчета

Проведено моделирование обжатия заготовки бойком на 5 мм (перемещение бойка на -5 мм по оси X) с одновременным опусканием бойка на 5 мм (перемещение бойка на -5 мм по оси Z).

Результаты расчета приведены через точки по линиям, расположенным в плоскости Y = 0 (рис. 1).

Характер перемещений и напряжений приведен на рис. 1, 2.

Для линий перемещения и напряжения в декартовой системе координат совпадают с напряжениями в цилиндрической системе координат [2 – 4].

При этом усилие при обжатии стенки полой заготовки бойками по оси *X* составляет 694 кН, а по оси *Y* – 384 кН. Усилие вытягивания заготовки из кристаллизатора по оси *Z* – 41 кН.

Дополнительно к графикам (рис. 2) в табл. 1 приведены конкретные значения перемещений и напряжений в точках l - 15. Поскольку максимумы и минимумы параметров не всегда находятся в точках l - 15, то дополнительно приведены также максимальные и минимальные перемещения и напряжения вдоль этих трех линий.

Из полученных данных следует, что по длине очага деформации (линия 2 - 3 - 4) в точке 3 происходит обжатие стенки заготовки на 5 мм с одновременным перемещением заготовки на 5 мм по направлению литья

(табл. 1, рис. 2, *a*). Следует отметить, что при обжатии калиброванными бойками стенки полой заготовки перемещение металла по оси *X* снижается до 3 мм (точка 8), а по оси *Z* увеличивается до 6,6 мм (рис. 2, δ , точка 9).

При обжатии полой заготовки бойками с рабочей поверхностью, выполненной по переменному радиусу, изменяется характер напряженного состояния металла в очаге деформации [5 - 7]. В этом случае возникают наибольшие сжимающие напряжения в стенке заготовки по оси X и линии 3 - 8 - 13 и, соответственно, равные -152,0,-187,5 и -190,0 МПа (табл. 1, рис. 2, *в*, *г*, 3). Причем максимальное сжимающее напряжение (-190 МПа) возникает на контактной поверхности стенки полой заготовки с оправкой (табл. 1, точка 13).



Рис. 1. Положение точек для представления результатов расчета

Fig. 1. Location of points for representing the calculation results



Рис. 2. Характер перемещений (а) и напряжений (б, в, г) по линиям, проведенным через точки 1 - 2 - 3 - 4 - 5 (а, б), 6 - 7 - 8 - 9 - 10 (в)
и 11 - 12 - 13 - 14 - 15 (г) (обжатие заготовки бойком на 5 мм с одновременным опусканием последнего на 5 мм, рабочая поверхность бойка выполнена по переменному радиусу)

Fig. 2. Patterns of displacements (a) and stresses (δ, e, c) along the lines passing through points 1 - 2 - 3 - 4 - 5 (a, δ), 6 - 7 - 8 - 9 - 10 (e) and 11 - 12 - 13 - 14 - 15 (c)
(billet compression with the anvil by 5 mm while simultaneous lowering by 5 mm, working surface of the anvil is made with a variable radius)

Расчет напряженно-деформированного состояния оправки

Приведены результаты расчета напряженно-деформированного состояния оправки диаметром 60 мм с диаметром канала 10 мм. Для этого решена упругопластическая задача методом конечных элементов

Таблица 1. Результаты расчета перемещений и напряжений в точках 1 – 5, 6 – 10 и 11 – 15 (обжатие заготовки бойком на 5 мм с одновременным опусканием последнего на 5 мм; рабочая поверхность бойка выполнена по переменному радиусу)

Table 1. Results of calculation of displacements and stresses at the points 1 – 5, 6 – 10 and 11 – 15 (billet compression with the anvil by 5 mm with simultaneous lowering of it by 5 mm; working surface of the anvil is made with a variable radius)

Точка	Пер- щени	еме- е, мм	Н	Напряжение, МПа				
	UX	UZ	SX	SY	SZ	SXZ		
Результаты по линии, проходящей через точки 1 – 5						- 5		
1	-3,9	0,2	0	-22,7	0,5	0		
2	-4,4	-2,3	-91,0	-43,4	-8,7	-7,7		
3	-5,0	-5,0	-152,0	-106,7	-105,7	5,2		
4	-0,4	-6,2	0,2	24,4	29,4	1,5		
5	-0,1	-6,3	-2,1	-5,2	0,9	1,2		
Min по линии 1 – 5	0	0,2	9,3	24,4	33,9	28,0		
Мах по линии <i>l</i> – 5	-5,0	-6,3	-155,0	-127,0	-112,8	-24,3		
Результаты і	10 лин	ии, пр	оходяще	й через 1	точки б –	10		
6	-4,1	0,2	0	-7,1	0,5	0		
7	-2,3	-1,6	-84,7	-39,4	-44,7	-5,9		
8	-3,0	-5,2	-186,5	-104,1	-71,0	10,8		
9	-0,3	-6,6	-24,9	-5,4	-23,5	-9,1		
10	0	-6,3	-17,6	-12,3	-0,2	-1,2		
Min по линии 6 – 10	0	0,2	0	15,1	5,2	10,8		
Мах по линии 6 – 10	-4,4	-6,7	-188,4	-104,1	-73,7	-14,5		
Результаты п	о лини	ии, про	ходящеі	і́ через т	очки 11 -	- 15		
11	0	-1,6	-0,2	6,0	1,6	-0,6		
12	-0,1	-2,5	-106,4	-52,4	-43,0	31,3		
13	-0,1	-3,7	-190,0	-131,2	-117,6	-39,1		
14	0	-6,4	-42,0	-11,3	-15,5	-12,3		
15	0	-6,3	-30,9	-16,1	-9,1	-2,5		
Min по линии 11 – 15	0	-1,4	-0,2	13,8	2,1	36,4		
Мах по линии 11 – 15	-0,1	-6,5	-190,0	-137,0	-137,2	-48,6		



Рис. 3. Положение точек для представления результатов расчета оправки

Fig. 3. Location of points for representing the calculation results of the mandrel





Fig. 4. Stress patterns along the lines passing through the points 16 - 17 - 18 - 19 - 20: *a* and δ - compression by 5 and 11 mm Таблица 2. Результаты расчета в точках линий, а также максимальные и минимальные значения исследуемых параметров по линии, проходящей через точки 16 – 20 (рабочая поверхность бойка по переменному радиусу)

Table 2. Results of calculation at the lines' points,maximum and minimum values of the studied parameters
along the line passing through the points 16 - 20(working surface of the anvil is made with a variable radius)

Точка	Пер- щени	еме- е, мм	Напряжение, МПа			
	UX	UZ	SX	SY	SZ	SXZ
16	-0,01	-0,08	0	0	3,90	0
17	-0,07	-0,15	-66,90	-13,20	-10,00	19,60
18	-0,12	-0,27	-127,20	-29,20	-20,20	-25,60
19	-0,06	-0,27	-56,80	-30,10	-37,00	-22,10
20	0	-0,25	-5,30	-2,10	-4,00	-3,80
Min по линии 16 – 20	0	-0,08	0	0	8,60	19,60
Мах по линии 16 – 20	-0,12	-0,29	-130,80	-47,50	-51,20	-37,40

в объемной постановке в многофункциональном пакете ANSYS [8 – 10].

Проведено моделирование [11 - 13] обжатия заготовки бойком на 5 мм (перемещение бойка на -5 мм по оси X) с одновременным опусканием бойка на 5 мм (перемещение бойка на -5 мм по оси Z).

Результаты расчета приведены по линии, проведенной через точки 16 - 20 (рис. 3). Характер напряжений приведен на рис. 4. Дополнительно к графикам в табл. 2 приведены конкретные значения перемещений и напряжений в точках 16 - 20. Поскольку максимумы и минимумы параметров не всегда находятся в точках 16 - 20, то дополнительно приведены также максимальные и минимальные перемещения и напряжения вдоль этой линии [14 - 16].

Из расчетных данных следует, что на контактной поверхности оправки со стенкой заготовки в зоне очага деформации (по линии 17 - 18 - 19) в оправке возникают максимальные сжимающие напряжения (-130,8 МПа) в направлении оси X. Это следует учитывать при выборе конструктивных параметров и материала оправки [17 - 20].

Выводы

Определены закономерности распределения перемещений металла и осевых напряжений в очагах деформации при обжатии стенки полой заготовки бойками, рабочая поверхность которых выполнена по переменному радиусу. Определено напряженное состояние оправки при получении стальной полой заготовки на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Список литературы / References

 Лехов О.С., Михалев А.В., Непряхин С.О. Напряженное состояние системы заготовка – оправка при получении стальной полой заготовки на установке непрерывного литья и деформации. Часть 1. Известия вузов. Черная Металлургия. 2023;66(4):485–491. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-485-491

Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Nepryakhin S.O. Stressed state of the billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):485–491. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-485-491

- Вюнненберг К. Производство непрерывнолитых заготовок, отвечающих высшим требованиям качества. В кн.: Труды шестого международного конгресса железа и стали. Т. 3. Москва: Машиностроение; 1990:364–376.
- Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1978;18(8):510–518.

https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.62.14_1813

- Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1977;63(8):1297–1304. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8 1297
- Лехов О.С., Михалев А.В. Установка непрерывного литья и деформации для производства стальных листов и сортовых заготовок. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ; 2020:307.
- Лехов О.С., Гузанов Б.Н., Лисин И.В., Билалов Д.Х. Исследование совмещенного процесса непрерывной разливки и циклической деформации для получения листов из стали. Сталь. 2016;(1):59–62.

Lekhov O.S., Guzanov B.N., Lisin I.V., Bilalov D.Kh. Study of combined continuous casting and cyclic deformation process for production of steel sheets. *Stal*'.2016;(1):59–62. (In Russ.)

 Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Нагруженность и напряженное состояние бойков установки непрерывного литья и деформации полосы при получении листов из стали для сварных труб. Сообщение 1. Известия вузов. Черная металлургия. 2018;61(4):268–273. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-268-273

Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. Load and strain status of CCM backups and stripe deformation at production of steel sheets for welded pipes. Report 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(4):268–273. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-268-273

- 8. ANSYS. Structural Analysis Guide. Rel. 15.0.
- Богатов А.А., Нухов Д.Ш., Пьянков К.П. Конечно-элементное моделирование процесса толстолистовой прокатки. *Металлург.* 2015;(2):19–23.
 Bogatov A.A., Nukhov D.Sh., P'yankov K.P. Finite element modeling of plate rolling. *Matallurg.* 2015;(2):19–23. (In

modeling of plate rolling. *Metallurg*. 2015;(2):19–23. (In Russ.).

- Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling. *Steel Research International*. 2011;82(10):1240–1247. https://doi.org/10.1002/srin.201100078
- Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in of tubes under tension. *Journal of Materials Processing Tech*nology. 2010;210:336–362.
- Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form. *Applied Mathematical Modelling*. 2013; 37(10–13):6918–6928. https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026
- Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. Metal Forming and Finite-Element Method. New York: Oxford University Press; 1989:377.
- Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication. In: *High Performance Computing for Computational Science – VECPAR* 2012. Springer: Berlin, Heidelberg; 2013:128–139.
- **15.** Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: Applied Mathematical and Physical Models in Iron and Steel Industry. *Proceedings of the 3rd Process Tech. Conf., Pittsburgh, Pa, 28–31 March 1982.* New York; 1982:264–270.
- Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings: II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997; 72(1):32–41.
- Ефименко Л.А., Прыгаев А.К. Определение фактических механических свойств металла трубопроводов на основе измерения твердости. Москва: изд. РТУ нефти и газа; 2007:18.
- Кудря А.В. Критические факторы металлургического качества сталей повышенной прочности. В кн.: Перспективные материалы. Т. V. Тольятти: изд. ТГУ; 2013: 332–362.
- 19. Казаков А.А., Киселев Д.В. Современные методы оценки качества структуры материалов на основе панорамных исследований на основе анализатора изображений TXIXOMET. В кн.: Перспективные материалы. Т. V. Тольятти: изд. ТГУ; 2013:270–329.
- 20. Kyung-Moon L., Hu-Chul L. Grain refinement and mechanical properties of asymmetrically rolled low carbon steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010;210(12):1574–1579. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.05.004

Сведения об авторах 🖌 Information about the Authors

Олег Степанович Лехов, д.т.н., профессор кафедры инжиниринга и профессионального обучения в машиностроении и металлургии, Российский государственный профессионально педагогический университет Oleg S. Lekhov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Engineering and Vocational Training in Machinery and Metallurgy, Russian State Professional Pedagogical University

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

Александр Викторович Михалев, к.т.н., генеральный директор, ОАО «Уральский трубный завод» *E-mail:* mialex@trubprom.com

Сергей Олегович Непряхин, к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина *E-mail:* s.o.nepriakhin@urfu.ru Aleksandr V. Mikhalev, Cand. Sci. (Eng.), General Director, JSC "Ural Pipe Plant"

E-mail: mialex@trubprom.com

Sergei O. Nepryakhin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Metal Forming, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin *E-mail:* s.o.nepriakhin@urfu.ru

Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>О. С. Лехов</i> – идея статьи, анализ результатов расчета, написание статьи. <i>А. В. Михалев</i> – проведение эксперимента на опытной установке. <i>С. О. Непряхин</i> – проведение компьютерных расчетов.	 O. S. Lekhov – formulation of the article idea, analysis of the calculation results, writing the text. A. V. Mikhalev – conducting an experiment on a pilot unit. S. O. Nepryakhin – conducting computer calculations.
Поступила в редакцию 15.03.2023 После доработки 23.11.2023 Принята к публикации 19.02.2024	Received 15.03.2023 Revised 23.11.2023 Accepted 19.02.2024

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



УДК 621.74.045 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-463-470



Оригинальная статья Original article

Напряженно-деформированное состояние керамической оболочковой формы при формировании в ней стальной шарообразной отливки. Часть 2

В. И. Одиноков, А. И. Евстигнеев²², Э. А. Дмитриев, А. Н. Намоконов, А. А. Евстигнеева, Д. В. Чернышова

Комсомольский-на-Амуре государственный университет (Россия, 681013, Хабаровский край, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27)

💌 diss@knastu.ru

Аннотация. В статье приведены результаты численного решения задачи по моделированию процесса возможного трещинообразования в оболочковой форме (ОФ) шарообразной конфигурации при заливке в нее жидкой стали и охлаждении затвердевающей отливки. Численная схема осесимметричной задачи и алгоритм решения были приведены в части 1. Трещиностойкость оценивается по величине нормальных напряжений в керамической ОФ в процессе ее совместного охлаждения с затвердевающей отливкой. При детальном анализе результатов были учтены поля перемещений, напряжений, температур как в сферической ОФ, так и в нарастающей корочке затвердевшего металла. При решении учитывалось изменение модуля сдвига материала формы от температуры, и была дана оценка этого уточнения. Задачу решали двумя способами. Первый – с постоянным модулем сдвига ОФ; второй – с модулем сдвига ОФ, зависящим от температуры. Между этими вариантами есть существенная разница в величине нормальных напряжений, возникающих в ОФ. Авторы проанализировали стойкости ОФ сферической геометрии от внешних воздействий со стороны опорного наполнителя (OH) оболочковой формы и заливочной воронки. Была решена задача по определению контактной и свободной поверхностей на границе ОФ и OH. Результаты решения задачи представлены графически в виде эпюр напряжений, температур по исследуемой области в разных ее сечениях и временных интервалах охлаждения ОФ и нарастающей корочки металла. Показана роль сжимающих нормальных напряжений σ_{22} , σ_{33} на поверхности соприкосновения ОФ с жидким металлом в начальный момент охлаждения на вероятность трещинообразования в сферической форме. Уровень напряжению состояния в сферической ОФ при охлаждении в ней стальной отливки существенно определяенсо определяется зависимостью модуля сдвига ОФ от температуры.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, оболочковая форма, напряженное состояние, моделирование, трещинообразование

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда № 24-29-00214, https://rscf.ru/project/24-29-00214/.

Для цитирования: Одиноков В.И., Евстигнеев А.И., Дмитриев Э.А., Намоконов А.Н., Евстигнеева А.А., Чернышова Д.В. Напряженно-деформированное состояние керамической оболочковой формы при формировании в ней стальной шарообразной отливки. Часть 2. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):463–470. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-463-470

STRESS-STRAIN STATE OF CERAMIC SHELL MOLD DURING FORMATION OF SPHERICAL STEEL CASTING IN IT. PART 2

V. I. Odinokov, A. I. Evstigneev[®], E. A. Dmitriev,

A. N. Namokonov, A. A. Evstigneeva, D. V. Chernyshova

Komsomolsk-na-Amure State University (27 Lenina Ave., Komsomolsk-on-Amur, Khabarovsk Territory 681013, Russian Federation)

💌 diss@knastu.ru

Abstract. The paper presents the results of numerical calculations of the solution to the problem of modeling the process of possible cracking in a spherical shell mold when pouring liquid steel into it and cooling the solidifying casting. The numerical scheme of the axisymmetric problem and

the algorithm for its solution were given in Part 1. The crack resistance is estimated by magnitude of the normal stresses in the ceramic shell during its co-cooling with a solidifying casting. The results detailed analysis considered: fields of displacement, stresses, and temperatures both on spherical surface and in growing crust of solidified metal. The solution took into account the change in the shear modulus of the mold material from temperature, and an assessment of this refinement was given. The problem was solved in two ways. The first – with a constant shift modulus of the shell mold; the second – with its temperature-dependent shift modulus. There is a significant difference between these variants in terms of magnitude of the normal stresses arising in the shell mold. The authors analyzed resistance of the shell mold spherical geometry to external influences from its support filler and filling funnel. The problem of determining the contact and free surfaces at the boundary of the shell mold and support filler was solved. The results are presented graphically in the form of diagrams of stresses and temperatures over the studied area in its different sections and time intervals for cooling of the growing metal crust. The role of compressive normal stresses σ_{22} , σ_{33} on the surface of contact of the shell mold with liquid metal at the initial moment of cooling on probability of cracking in a spherical mold is shown. The level of strain-stress state in a spherical shell mold when cooling a steel casting in it is significantly determined by dependence of shift modulus of the shell mold on temperature.

Keywords: investment casting, shell mold, stressed state, modeling, cracking

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-29-00214, https://rscf.ru/project/24-29-00214/.

For citation: Odinokov V.I., Evstigneev A.I., Dmitriev E.A., Namokonov A.N., Evstigneeva A.A. Chernyshova D.V. Stress-strain state of ceramic shell mold during formation of spherical steel casting in it. Part 2. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):463–470. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-63-470

Введение

Ранее исследования по влиянию напряженнодеформированного состояния (НДС) на ее трещиностойкость при заливке жидким металлом и охлаждении совместно с затвердевающей отливкой проводились на оболочковой форме (ОФ) для литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) в виде стояка, имеющего как цилиндрическую, так и сферическую форму (зумпф). Проведено множество теоретических и экспериментальных исследований по установлению особенностей напряженно-деформированного состояния (НДС) керамической оболочковой формы и получаемых отливок в литье по выплавляемым моделям: по влиянию на НДС материалов выплавляемых моделей [1; 2], формы и геометрии ОФ [3; 4], толщины стенки формы [5; 6], материала формы [7; 8], геометрии отливок [9-11], методов испытаний формы на прочность и пр. [12; 13].

Математическое моделирование рассматриваемых процессов также представлено в других работах (методы моделирования [14], исследований [15 – 17], с использованием численного моделирования [18 – 20], специальных математических моделей [21 – 23] и программных средств [24; 25].

Вызывает как научный, так и практический интерес изготовление отливок шаровой и сферической форм при помощи ЛВМ, а значит, и стойкость ОФ к трещинообразованию при формировании в ней таких отливок. Именно на решение этой задачи и направлены материалы настоящей работы.

В работе [26] приведены общая постановка задачи по построению математической модели по определению НДС и температуры в ОФ при охлаждении в ней сферической отливки, численная схема и алгоритм решения задачи с использованием разработанных комплексов программ [27; 28]. В настоящей работе представлены результаты теоретического и численного исследований решения поставленной задачи.

Основная часть

В работе [26] изложена общая постановка задачи по охлаждению шарообразной отливки в оболочковой форме.

На рис. 1 представлена расчетная схема исследуемого процесса с учетом осевой симметрии (здесь угол α определяет величину окна литниковой воронки, а угол φ – величину охвата ОФ опорным наполнителем (OH)).

Исходные данные

Геометрические параметры: S = 5 мм, $R_1 = 20$ мм.

Временные интервалы $\Delta \tau_n$: 0,1; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 5,0; 5,0; 10,0; 10,0; 1,0; 2,0; 5,0; 1,0; 1,0; 3,0; 3,0; 5,0; 10,0; 10,0 с; параметр трения на поверхности S_3 (рис. 1) принимается $\psi = 0,001$.

Разбиение области: $N_1 \times N_2 = 10 \times 30$.

Приняты следующие физические параметры разливаемой стали при температуре $\theta > 1000$ °C ($\theta_{\rm M}^* = 1500$ °C): G = 1000 кг/мм² (модуль сдвига); $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ (коэффициент линейного расширения); $\lambda = 0,0298$ Вт/(мм·°C) (коэффициент теплопроводности); $L = 270 \cdot 10^3$ Дж/кг (скрытая теплота плавления); C = 444 Дж/(кг·°C) (удельная теплоемкость); $\gamma = 7,80 \cdot 10^{-6}$ кг/мм³ (удельная масса); $\theta_{\rm k} = 1450$ °C (температура кристаллизации).

Физические свойства керамической формы: $G_{\phi} = 2910 \text{ kг/мm}^2$; $\alpha = 0.51 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$; $\lambda = 0.000812 \text{ Br/(mm °C)}$; C = 840 Дж/(кг °C); $\gamma = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ кг/мm}^3$.

Некоторые результаты теоретического исследования показали [29], что при охлаждении стали в ОФ с величиной α 10 и 30° и $\varphi = (180 - \alpha)$ имеют место значительные сжимающие напряжения σ_{22} , σ_{33} , которые могут превосходить предел прочности керамики при сжатии. Причем при $\alpha = 30^{\circ}$ напряжения σ_{ii} , i = 2, 3 несколько меньше по абсолютной величине, чем при $\alpha = 10^{\circ}$. На рис. 2 приведены эпюры нормальных напряжений σ_{11} в ОФ при $\alpha = 10^{\circ}$ поз. a – через 7,1 с охлаждения, поз. δ – через 51,1 с.



Рис. 1. Расчетная схема шарообразной ОФ, заформованной в опорный наполнитель и залитой жидким металлом, с учетом осевой симметрии: ЖМ – жидкий металл; ТМ – твердый металл; ОФ – оболочковая форма; ОН – опорный наполнитель; S_1 – внутренняя поверхность контакта жидкого и затвердевшего металла; S_2 – внутренняя поверхность контакта затвердевшего металла и оболочковой формы; S_3 – внешняя поверхность соболочковой формы; S_4 – свободная поверхность торца литниковой чаши ОФ; R_1 – радиус шарообразной отливки; S – толщина оболочковой формы; S_T – толщина корочки затвердевшего металла; α – угол наклона литниковой воронки; ϕ – угол охвата поверхности оболочковой формы

Fig. 1. Calculation scheme of a spherical ceramic shell mold molded in support filler and filled with liquid metal, taking into account axial symmetry: $\mathcal{K}M - \text{liquid metal}; TM - \text{solid metal}; O\Phi - \text{shell mold};$ $OH - \text{support filler}; S_1 - \text{inner contact surface of liquid and solidified metal}; S_2 - \text{inner contact surface of solidified metal} and shell mold;$ $S_3 - \text{outer surface of shell mold}; S_4 - \text{free surface of the end face of casting cup; } R_1 - \text{radius of spherical casting}; S - \text{thickness of shell mold};$ $\varphi - \text{angle of enclosing surface of shell mold with a support filler}$

На рис. 3 приведены эпюры напряжений σ_{22} и σ_{33} в образующейся корочке металла через 60,1 с охлаждения отливки; сплошными линиями показаны эпюры при $\alpha = 30^\circ$; штриховыми – $\alpha = 10^\circ$.

Величина σ_{22} , σ_{33} на поверхности, примыкающей к жидкому металлу, больше (по модулю), чем на поверхности ОФ, это объясняется тем, что модуль сдвига G_m образующегося твердого металла принят постоянным (1000 кг/мм²), независящим от температуры. Также как и в ОФ, напряжения σ_{22} , σ_{33} – сжимающие и при $\alpha = 10^{\circ}$ они больше, чем при $\alpha = 30^{\circ}$.

На рис. 4, *а* показаны эпюры напряжений σ_{11} в корочке закристаллизовавшегося металла через 60,1 с. Напряжения σ_{11} – сжимающие по всему сечению: сплошными линиями обозначены σ_{11} при $\alpha = 30^{\circ}$, штриховыми – при $\alpha = 10^{\circ}$.



Рис. 2. Эпюры нормальных напряжений σ_{11} в ОФ при $\alpha = 10^{\circ}$ при времени охлаждения отливки 7,1 с (*a*) и 51,1 с (*б*)

Fig. 2. Diagrams of normal stresses σ_{11} in shell mold at $\alpha = 10^{\circ}$ and time of casting cooling 7.1 s (*a*) and 51.1 s (*b*)



Рис. 3. Эпюры нормальных напряжений $\sigma_{22}(a)$ и $\sigma_{33}(\delta)$ в образующей корочке металла при $\alpha = 30^{\circ}$ (сплошные линии) и $\alpha = 10^{\circ}$ (штриховые линии) и времени охлаждения отливки 60,1 с

Fig. 3. Diagrams of normal stresses $\sigma_{22}(a)$ and $\sigma_{33}(b)$ in forming metal crust at $\alpha = 30^{\circ}$ (solid lines) and $\alpha = 10^{\circ}$ (dashed lines) and time of casting cooling 60.1 s

На рис. 4, δ показаны кривые роста величины корочки *S* и напряжения σ_{33} со временем охлаждения. С увеличением угла α нормальные напряжения незначительно уменьшаются (по модулю).

Дальнейшее увеличение α не имеет смысла, поскольку идет нарастание корочки металла при незначительном изменении нормальных напряжений.

Результаты получены при постоянной (средней) величине модуля сдвига ОФ (G_{ϕ}).

Как следует из работы [29], температура в ОФ, примыкающей к кристаллизующемуся металлу, очень



Рис. 4. Эпюры нормальных напряжений σ₁₁ (a) в закристаллизовавшейся корочке металла через время охлаждения отливки 60,1 с и кривые роста величины корочки металла (S) и напряжений σ₃₃ (б) со временем охлаждения

Fig. 4. Diagrams of normal stresses $\sigma_{11}(a)$ in crystallized metal crust after casting cooling for 60.1 s and growth curves of metal crust (S) and stresses $\sigma_{33}(\delta)$ with cooling time

высока (порядка 1300 °C). При такой температуре керамика находится практически в размягченном состоянии, а значит и модуль сдвига в ней будет намного ниже, чем средняя величина G_{ϕ} оболочковой формы. Воспользуемся экспериментальными данными (рис. 5), полученными в работе [30] при испытании керамических образцов, выполненных из связующего материала (SiO₂ + MgPO₄).

Аппроксимируя результаты, представленные на рис. 5, получим:

$$G_{\Phi} = 6412 - 6,37 \theta$$
, кг/мм² при 300 °C < θ < 1000 °C;
 $G_{\Phi} = 40$ кг/мм² при $\theta \ge 1000$ °C;
 $G_{\Phi} = 4500$ кг/мм² при $\theta < 300$ °C.

Результаты решения с изменяющимся от температуры модулем сдвига ОФ приведены на рис. 6 при $\alpha = 10^{\circ}$ в виде эпюр σ_{ii} , i = 1, 2, 3 при $\tau = 1, 12$ с – сплошные линии; $\tau = 7, 12$ с – штриховые линии.

При термическом ударе и времени охлаждения $\tau = 1,12$ с напряжения σ_{22} , σ_{33} имеют наибольшие значения (по абсолютной величине) в ОФ в зоне контакта с металлом, но уже резко меняются со временем охлаждения. Все нормальные напряжения – сжимающие. Напряжения σ_{33} в образующейся корочке S = 6 мм через $\tau = 7,12$ с приведены на рис. 7.

При дальнейшем охлаждении напряжения $\sigma_{_{ii}}$ уменьшаются.

Наиболее опасен к разрушению начальный период охлаждения ($0 < \tau < 8$ с) (рис. 6).

На рис. 8, 9 приведены результаты расчета при $\alpha = 30^{\circ}$, $\tau = 1,12$ с (сплошные линии); $\tau = 7,12$ с (штри-ховые линии).

Как видим, картина примерно та же, но значения σ_{ii} , i = 1, 2, 3 несколько ниже, чем при $\alpha = 10^{\circ}$, даже появились небольшие растягивающие напряжения σ_{22} , σ_{33} в ОФ на стыке с ОН (рис. 8). В корочке металла S = 6 мм при $\tau = 7,12$ с приведены напряжения σ_{33} (рис. 9), они также ниже, чем при $\alpha = 10^{\circ}$ (рис. 3, δ).

 $SiO_2 + MgPO_4$

Т	Е	<i>Et/E</i> 20	<i>G</i> , МПа	Коэф. объемн. расширения
20	11250000000	1,0000	45 000	4,44444 E–06
100	11250000000	1,0000	45 000	4,44444 E06
200	11250000000	1,0000	45 000	4,44444 E06
300	11250000000	1,0000	45 000	4,44444 E06
400	9642857143	0,8571	38 571	5,18519 E06
500	8437500000	0,7500	33 750	5,92593 E-06
600	5625000000	0,5000	22 500	8,88889 E-06
700	4218750000	0,3750	16 875	1,18519 E–05
800	2596153846	0,2308	10 385	1,92593 E-05
900	1687500000	0,1500	6750	2,96296 E-05
1000	96428571	0,0086	386	5,18519 E-04
1100	61363636	0,0055	245	8,14815 E-04



Рис. 5. Экспериментальные данные при испытании керамических образцов, выполненных из связующего материала (SiO₂ + MgPO₄)

Fig. 5. Experimental data on tests of ceramic samples made of a binder $(SiO_2 + MgPO_4)$





Рис. 6. Поле температур (*a*), эпюры нормальных напряжений σ₂₂ (*б*) и σ₃₃ (*в*) в ОФ при α = 10° и времени охлаждения отливки 1,12 с (—) и 7,12 с (---)

Fig. 6. Temperatures field (*a*), diagrams of normal stresses σ_{22} (*b*) and σ_{33} (*s*) in ceramic mold at time of casting cooling 1.12 s (---) and 7.12 s (---)



Рис. 7. Эпюры нормальных напряжений σ_{33} в образующейся металлической корочке (S = 6 мм) при времени охлаждения отливки 7,12 с

Fig. 7. Diagrams of normal stresses σ_{33} in resulting metal crust (S = 6 mm) at time of casting cooling 7.12 s

Дальнейшее охлаждение показывает, что нормальные напряжения падают, а эпюры σ_{ii} при $\tau = 32,12$ и 52,12 с близки друг к другу.

Что касается вопроса влияния материала цилиндрической ОФ на ее стойкость, то такие результаты были представлены в предыдущих работах авторов, где в рассматриваемом случае наиболее опасными для возможного трещинообразования в ОФ являются растягивающие нормальные напряжения σ_{22} в наружном (внешнем) слое оболочки, контактирующем с опорным наполнителем.

Учет зависимости модуля сдвига в ОФ от температуры существенно влияет на напряженно-деформированное состояние в ОФ при охлаждении в ней стальной отливки. При принятых внешних воздействиях на процесс охлаждения металла в сферической ОФ стойкость ее к разрушению в начальный момент заливки является проблематичной.

Выводы

Осуществлено более корректное решение задачи с учетом изменения модуля сдвига материала формы от температуры, что существенно отразилось на результатах решения. Анализ НДС в ОФ сферической формы при заливке в нее стальной отливки показал, что опасными являются сжимающие напряжения σ_{22} , σ_{33} на



Рис. 8. Поле температур (*a*), эпюры нормальных напряжений $\sigma_{22}(\delta)$, $\sigma_{33}(\epsilon)$ и $\sigma_{11}(\epsilon)$ в ОФ при $\alpha = 30^{\circ}$ через время охлаждения отливки 1,12 с (—) и 7,12 с (––)

Fig. 8. Temperatures field (*a*), diagrams of normal stresses $\sigma_{22}(\delta)$, $\sigma_{33}(\delta)$ and $\sigma_{11}(z)$ at $\alpha = 30^{\circ}$ after casting cooling for 1.12 s (---)



Рис. 9. Эпюры нормальных напряжений σ_{33} в образующейся корочке металла через время охлаждения отливки 7,12 с ($\alpha = 30^\circ$)

Fig. 9. Diagrams of normal stresses σ_{33} in formed metal crust after casting cooling for 7.12 s ($\alpha = 30^{\circ}$)

поверхности соприкосновения ОФ с жидким металлом в начальный момент охлаждения. Значительные сжимающие напряжения σ_{11} (до 10 МПа) на поверхности соприкосновения ОФ с ОН указывают на возможность и необходимость дальнейшего теоретического исследования данного процесса посредством моделирования величины поверхности охвата ОН сферической ОФ.

Список литературы / References

- Bansode S.N., Phalle V.M., Mantha S.S. Optimization of process parameters to improve dimensional accuracy of investment casting using Taguchi approach. *Advances in Mechanical Engineering*. 2019;11(4):1–12. https://doi.org/10.1177/1687814019841460
- Mittal Y.G., Kamble P., Gote G., Patil Y., Patel A. K., Bernard A., Karunakaran K.P. Mathematical modelling of pattern sublimation in rapid ice investment casting. *International Journal of Metalcasting*. 2022;16(2):1002–1009. http://dx.doi.org/10.1007/s40962-021-00665-w
- Kanyo J.E., Schafföner S., Uwanyuze R.Sh., Leary K.S. An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(15):4955–4973.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.013

- Rafique M.M.A., Iqbal J. Modeling and simulation of heat transfer phenomena during investment casting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009;52(7–8):2132–2139. http://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.11.007
- Singh R. Mathematical modeling for surface hardness in investment casting applications. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2012;26:3625–3629. http://dx.doi.org/10.1007/s12206-012-0854-0
- 6. Jafari H., Idris M. H., Ourdjini A. Effect of thickness and permeability of ceramic shell mould on in situ melted AZ91D investment casting. *Applied Mechanics and Materials*.

2014;465–466:1087–1092. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.465-466.1087

 Bansode S.N., Phalle V.M., Mantha S. Taguchi approach for optimization of parameters that reduce dimensional variation in investment casting. *Archives of Foundry Engineering*. 2019;19(1):5–12.

https://dx.doi.org/10.24425/afe.2018.125183

- Pattnaik S., Karunakar D.B., Jha P.K. Developments in investment casting process – A review. *Journal of Materials Processing Technology*. 2012;212(11):2332–2348. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003
- Zhang J., Li K.W., Ye H.W., Zhang D.Q., Wu P.W. Numerical simulation of solidification process for impeller investment casting. *Applied Mechanics and Materials*. 2011;80–81: 961–964.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.80-81.961

 Dong Y.W., Li X.L., Zhao Q., Jun Y., Dao M. Modeling of shrinkage during investment casting of thin walled hollow turbine blades. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017;244:190–203.

https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.01.005

- 11. Rakoczy Ł., Cygan R. Analysis of temperature distribution in shell mould during thinwall superalloy casting and its effect on the resultant microstructure. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018;18(4):1441–1450. https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.05.008
- Yameng W., Zhigang L. The design of testing methods for strength of ceramic shell mold in investment casting. Proceedings of the Asia-Pacific Conf. on Intelligent Medical 2018 & Int. Conf. on Transportation and Traffic Engineering. 2018;336–341. https://doi.org/10.1145/3321619.3321686
- **13.** Kolczyk J., Zych J. High temperature strength of ceramic moulds applied in the investment casting method. *Archives of Foundry Engineering*. 2011;11(3):121–124.
- Anglada E., Meléndez A., Maestro L., Domínguez I. Finite element model correlation of an investment casting process. *Materials Science Forum*. 2014;797:105–110. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.797.105
- 15. Liu C., Sun J., Lai X., He B., Li F. Influence of complex structure on the shrinkage of part in investment casting process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2015;77:1191–1203. https://doi.org/10.1007/s00170-014-6523-y
- 16. Liu C., Wang F., Jin S., Li F., Lai X. Permafrost analysis methodology (PAM) for ceramic shell deformation in the firing process. *International Journal of Metalcasting*. 2019;13(4):953–968. http://dx.doi.org/10.1007/s40962-019-00317-0
- 17. Everhart W.A., Lekakh S.N., Richards V., Chen J., Li H., Chandrashekhara K. Corner strength of investment casting shells. *International Journal of Metalcasting*. 2013;7:21–27. https://doi.org/10.1007/BF03355541
- **18.** Sabau A.S. Numerical simulation of the investment casting process. *Transactions of American Foundry Society*. 2005;113:407–417.
- Zheng K., Lin Y., Chen W., Liu L. Numerical simulation and optimization of casting process of copper alloy water-meter shell. *Advances In Mechanical Engineering*. 2020;12(5):1–12. http://dx.doi.org/10.1177/1687814020923450
- **20.** Manzari M.T., Gethin D.T., Lewis R.W. Optimisation of heat transfer between casting and mould. *International Journal of*

Cast Metals Research. 2000;13(4):199–206. https://doi.org/10.1080/13640461.2000.11819402

- **21.** Rafique M.M.A., Shah U. Modeling and simulation of heat transfer phenomenon related to mold heating during investment casting. *Engineering*. 2020;12(5):291–314. http://dx.doi.org/10.4236/eng.2020.125024
- Dong Y., Bu K., Zhang D. Numerical simulation of displacement field of solidification process for investment casting. In: 2008 Asia Simulation Conf. – 7th Int. Conf. on System Simulation and Scientific Computing. 2008:715–720. https://doi.org/10.1109/asc-icsc.2008.4675453
- Upadhya G.K., Das S., Chandra U., Paul A.J. Modelling the investment casting process: a novel approach for view factor calculations and defect prediction. *Applied Mathematical Modelling*. 1995;19(6):354–362. https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)90001-0
- 24. Khan M.A.A., Sheikh A.K. Simulation tools in enhancing metal casting productivity and quality: A review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2016;230(10):1799–1817. https://doi.org/10.1177/0954405416640183
- 25. Banerjee S., Sutradhar G. Analysis of casting defects in investment casting by simulation. Advances in Materials, Mechanical and Industrial Engineering: Selected Contributions from the First Int. Conf. on Mechanical Engineering, Jadavpur University, Kolkata, India. Springer International Publishing. 2019:247–271.

http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-96968-8_12

26. Одиноков В.И., Евстигнеев А.И., Дмитриев Э.А., Намоконов А.Н., Евстигнеева А.А., Чернышова Д.В. Напряженно-деформированное состояние керамической оболочковой формы при формировании в ней стальной шарообразной отливки. Часть 1. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(2):211–218.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-2-211-218

Odinokov V.I., Evstigneev A.I., Dmitriev E.A., Namokonov A.N., Evstigneeva A.A., Chernyshova D.V. Stress-strain state of ceramic shell mold during formation of spherical steel casting in it. Part 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(2):211–218.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-2-211-218

- 27. Одиноков В.И., Прокудин А.Н., Сергеева А.М., Севастьянов Г.М. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012111389. ОДИССЕЙ. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 13.12.2012.
- 28. Одиноков В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И., Иванкова Е.П. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021111121 «Программа математического моделирования оптимизации выбора температуры опорного наполнителя, физических свойств материала и структуры оболочковой формы по выплавляемым моделям для повышения ее трещиностойкости при охлаждении в ней отливки». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11.04.2021 г.
- 29. Евстигнеев А.И., Одиноков В.И., Дмитриев Э.А., Чернышова Д.В., Евстигнеева А.А., Иванкова Е.П. О трещиностойкости керамической оболочковой формы по выплавляемым моделям при затвердевании в ней шарообразной стальной отливки. Литейное производство. 2022;(9):22–25.

Evstigneev A.I., Odinokov V.I., Dmitriev E.A., Chernyshova D.V., Evstigneeva A.A., Ivankova E.P. On the crack resis-

tance of a ceramic shell mold according to smelted models when a spherical steel casting solidifies in it. Liteinoe proizvodstvo. 2022;(9):22-25. (In Russ.).

30. Одиноков В.И., Каплунов Б.Г., Песков А.В., Баков А.В. Математическое моделирование сложных технологических процессов. Москва: Наука; 2008:178.

Сведения об авторах	Information about the Authors
Валерий Иванович Одиноков, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Управления научно-исследовательской деятельнос- тью, Комсомольский-на-Амуре государственный университет ORCID: 0000-0003-0200-1675 E-mail: 79122718858@yandex.ru	Valerii I. Odinokov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Depart- ment of Research Activities, Komsomolsk-on-Amur State University ORCID: 0000-0003-0200-1675 E-mail: 79122718858@yandex.ru
Алексей Иванович Евстигнеев, д.т.н., профессор, главный науч- ный сотрудник Управления научно-исследовательской деятель- ностью, Комсомольский-на-Амуре государственный университет ORCID: 0000-0002-9594-4068 E-mail: diss@knastu.ru	Aleksei I. Evstigneev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Department of Research Activities, Komsomolsk-on-Amur State Univer- sity ORCID: 0000-0002-9594-4068 E-mail: diss@knastu.ru
<i>Эдуард Анатольевич Дмитриев, д.т.н., доцент, ректор,</i> Комсо- мольский-на-Амуре государственный университет <i>ORCID:</i> 0000-0001-8023-316X <i>E-mail:</i> rector@knastu.ru	<i>Eduard A. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Rector,</i> Komsomolsk- on-Amur State University <i>ORCID:</i> 0000-0001-8023-316X <i>E-mail:</i> rector@knastu.ru
Александр Николаевич Намоконов, аспирант, Комсомольский- на-Амуре государственный университет ORCID: 0009-0003-9269-7713 <i>E-mail:</i> namokonovsasha@mail.ru	Aleksandr N. Namokonov, Postgraduate, Komsomolsk-on-Amur State University ORCID: 0009-0003-9269-7713 E-mail: namokonovsasha@mail.ru
<i>Анна Алексеевна Евстигнеева, студент,</i> Комсомольский-на- Амуре государственный университет <i>ORCID:</i> 0000-0003-0667-2468 <i>E-mail:</i> annka.ewstic@mail.ru	Anna A. Evstigneeva, Student, Komsomolsk-on-Amur State University ORCID: 0000-0003-0667-2468 E-mail: annka.ewstic@mail.ru
Дарья Витальевна Чернышова, аспирант, Комсомольский-на- Амуре государственный университет ORCID: 0000-0001-5142-2455 E-mail: daracernysova744@gmail.com	Dar'ya V. Chernyshova, Postgraduate, Komsomolsk-on-Amur State University ORCID: 0000-0001-5142-2455 E-mail: daracernysova744@gmail.com
Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>В. И. Одиноков</i> – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование и корректировка финальной версии статьи.	<i>V. I. Odinokov</i> – scientific guidance, analysis of research results, editing and correction of the article final version.
<i>А. И. Евстигнеев</i> – формирование концепции статьи, определе- ние цели и задачи исследования, анализ результатов исследова- ния, подготовка текста.	A. I. Evstigneev – formation of the article concept, definition of the purpose and objectives of the study, analysis of research results, writing the text.

Э. А. Дмитриев – проведение расчетов, их анализ, подготовка и корректировка текста.

А. Н. Намоконов – проведение расчетов, подготовка библиографического списка, обработка графического материала.

А. А. Евстигнеева – проведение расчетов, подготовка текстового и графического материала.

Д. В. Чернышова – обработка расчетных результатов, подготовка графического материала.

E. A. Dmitriev - conducting calculations and their analysis, writing and correction of the text.

A. N. Namokonov - conducting calculations, preparation of references, processing of graphic material.

A. A. Evstigneeva - conducting calculations, preparation of the text and graphic material.

D. V. Chernyshova - processing of calculated results, preparation of graphic material.

Received 19.04.2024 Поступила в редакцию 19.04.2024 После доработки 24.05.2024 Revised 24.05.2024 Принята к публикации 25.05.2024 Accepted 25.05.2024

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



удк 669.18 DOI 10.17073/0368-0797-2024-4-471-480



Оригинальная статья Original article

Разработка методики определения содержания неметаллических включений в стали

А. О. Морозов¹, О. А. Комолова¹, А. Ю. Ем¹, А. А. Жемков¹,

К. В. Григорович¹, Е. В. Якубенко², Т. И. Черкашина², А. И. Дагман²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49) ² ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (Россия, 398040, Липецк, пл. Металлургов, 2)

💌 morozov-morozov.an@yandex.ru

Аннотация. В рамках исследования предложена методика оценки чистоты металла по неметаллическим включениям (HB) с использованием оптико-эмиссионной спектрометрии. Для оценки содержания HB в слябах отобраны по два столбика металла от двух слябов низколегированного металла, раскисленного алюминием. Каждый столбик поделен на семь образцов в направлении от малого радиуса непрерывнолитой заготовки к большому. На данных образцах проведены исследования по оценке загрязненности металла HB методами количественной оптической металлографии по стандарту ASTM E1245-03, фракционного газового анализа (ФГА) и оптико-эмиссионного спектрального PDA анализа. Исследования по стандарту ASTM E1245-03 показали, что во всех образцах процентное соотношение содержания оксидов и сульфидов в среднем составляет 10 и 90 % соответственно. По результатам ФГА сделан вывод о том, что в пробах металла обоих слитков преобладают такие оксидные HB, как алюминаты. Проведено сравнение результатов определения кислорода в HB, полученного методом ФГА, и количества попаданий искр (спарков) во включения при анализе методом PDA. Анализ зависимостей показал, что есть два четко выраженных распределения типов в образцах металла и рассчитать их объемную долю.

Ключевые слова: неметаллические включения, ASTM E1245-03, фракционный газовый анализ, PDA

Для цитирования: Морозов А.О., Комолова О.А., Ем А.Ю., Жемков А.А., Григорович К.В., Якубенко Е.В., Черкашина Т.И., Дагман А.И. Разработка методики определения содержания неметаллических включений в стали. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):471–480. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-471-480

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR DETERMINING THE CONTENT OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL

A. O. Morozov¹, O. A. Komolova¹, A. Yu. Em¹, A. A. Zhemkov¹, K. V. Grigorovich¹, E. V. Yakubenko², T. I. Cherkashina², A. I. Dagman²

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

³ PJSC "Novolipetsk Metallurgical Plant" (2 Metallurgov Sqr., Lipetsk 398040, Russian Federation)

💌 morozov-morozov.an@yandex.ru

Abstract. As part of the study, a method was proposed for assessing the metal purity for non-metallic inclusions using optical emission spectrometry. To assess the content of non-metallic inclusions in the slabs, two columns of metal were selected from two slabs of low-alloy metal deoxidized with aluminum. Each column was divided into seven samples in the direction from the small radius of the continuously cast ingot to the large one. We studied these samples to assess metal contamination with non-metallic inclusions using quantitative optical metallography according to ASTM E1245-03, fractional gas analysis (FGA) and optical emission spectral analysis PDA. Analysis of the samples according to ASTM E1245-03 standard showed that in all samples the percentage of oxides and sulfides is on average 10 and 90 %, respectively.

According to the results of FGA, it was concluded that such non-metallic oxide inclusions as aluminates predominate in the metal samples of both ingots. A comparison was made between the results of the determination of oxygen in non-metallic inclusions obtained by FGA method and the number of sparks in inclusions at the analysis by PDA method; analysis of the dependencies showed that there are two clearly defined point distributions. To carry out PDA analysis, a program was developed that allows determining the number of inclusions of various types and calculate their volume fraction.

Keywords: non-metallic inclusions, ASTM E1245-03, fractional gas analysis, PDA

For citation: Morozov A.O., Komolova O.A., Em A.Yu., Zhemkov A.A., Grigorovich K.V., Yakubenko E.V., Cherkashina T.I., Dagman A.I. Development of a methodology for determining the content of non-metallic inclusions in steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(4):471–480. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-471-480

Введение

Большое влияние на качество стали оказывают неметаллические включения (HB). Присутствие HB в готовом металле нарушает его однородность, ухудшает поверхностные свойства стали, усталостную прочность ипластические характеристики металла [1-3]. Неметаллические включения являются концентраторами напряжений при деформации, прокатке и штамповке стального листа, что в дальнейшем приводит к возникновению поверхностных дефектов [4-7]. Негативным последствием повышенного содержания HB в стальном расплаве также является «зарастание» сталеразливочных стаканов, которое сильно снижает скорость разливки и ухудшает технологичность производства [8].

На количество, форму, размер, тип оксидных НВ в стали оказывают влияние различные факторы производства:

 – химический состав, окисленность, температура стали и шлака;

 – химический и фракционный состав расскислителей, шлакообразующих и легирующих материалов и режим их ввода;

- режим продувки расплава инертным газом;
- технология вакуумирования;
- химический состав футеровки.

Включения, размер которых превышает 50 мкм, распределены неравномерно и их количество гораздо меньше. Однако они существенно влияют на качество готового продукта, поскольку усталостное разрушение всегда происходит в зоне крупных НВ независимо от их состава [4; 9 – 11].

Большинство исследователей считают, что НВ рассматриваются как места инициирования водородного растрескивания [12–14]. Существует взаимосвязь между включениями CaO–Al₂O₃, MgO–Al₂O₃ и дефектами внутренней и внешней неравномерности металла [15; 16].

Задачей настоящего исследования является сравнение методик определения загрязненности металла HB. Одним из самых распространенных способов количественной оценки содержания HB в стали является металлографический анализ. Он заключается в сравнении размеров и формы найденных в металле HB с эталонными шкалами с использованием бальных шкал и количественной оптической микроскопии по стандарту ASTM E1245-03 с определением объемной доли и размерного распределения включений [17 – 20].

Метод фракционного газового анализа (ФГА) дает возможность определить общее содержание кислорода в различных типах оксидных НВ и их объемную долю, что обеспечивает более полную картину содержания различных типов НВ в стали [21 – 23].

Определение загрязненности металла НВ методом оптической микроскопии по стандарту ASTM E1245-03

Определение загрязненности металла НВ методом оптической микроскопии по стандарту ASTM E1245-03 осуществлялось с помощью оптического микроскопа на шлифе, приготовленном надлежащим образом. Изображение фотографировали с помощью камеры. Распознавание и выделение включений основывается на разнице в интенсивности уровня серого при их сравнении друг с другом и с нетравленной матрицей. Проводимые измерения и разделения НВ зависят от природы распознанных элементов (оксиды, сульфиды) на изображении. Эти измерения проводятся на каждом выбранном поле зрения. Поверхность шлифа должна быть достаточно большой по площади (не менее 160 мм²), чтобы была возможность измерить, по крайней мере, 100 полей зрения при необходимом увеличении.

Для исследования содержания НВ отобраны по два столбика от двух непрерывнолитых заготовок. Один столбик взят из середины непрерывнолитой заготовки, другой из зоны 1/4 ширины слитка. Каждый столбик поделен на семь образцов. Схема отбора образцов представлена на рис. 1. В табл. 1 показана маркировка исследуемых образцов.

Из каждого столбика проанализированы образцы 1, 2, 4, 6, 7. Образцы 3 и 5 не исследовались.

С целью подготовки образцов для проведения оценки загрязненности металла НВ методом оптической микроскопии по стандарту ASTM E1245-03 образцы металла подвергались шлифовке и полировке для получения требуемого качества поверхности. Анализ по стандарту ASTM E1245-03 проводили на поверхности площадью 200 мм² для каждого образца.



Таблица 1. Маркировка образцов

Маркировка образца	Описание образца
11 V	Столбик из 1/2 ширины сляба 1,
11A	X – номер образца в столбике
12X	Столбик из 1/4 ширины сляба 1,
	X-номер образца в столбике
21X	Столбик из 1/2 ширины сляба 2,
	Х-номер образца в столбике
223	Столбик из 1/4 ширины сляба 2,
	Х-номер образца в столбике

Table 1. Sample labeling

В результате анализа выделены два основных типа HB: оксиды и сульфиды. Также наблюдались соединения оксидов с сульфидами в виде оксисульфидов. Данные оксисульфидные включения разделены по оттенкам серого на две части: оксидную и сульфидную. В табл. 2 представлены результаты расчета общей объемной доли HB и отдельно объемные доли оксидных и сульфидных включений.

Результаты исследований показали, что среднее процентное содержание оксидов и сульфидов в металле по всем образцам составляет 10 и 90 % соответственно. Однако в образцах 111 и 121 относительное содержание оксидов выше (31 и 17 % сульфидов соответственно), наблюдается неравномерное распределение НВ. В образцах, расположенных ближе к малому радиусу (111, 121), также обнаружено неравномерное распределение HB. В верхней зоне образцов установлено минимальное содержание НВ, их размер не превышает 10 мкм, а основное количество всех включений расположено ниже 1/3 по высоте образцов, т. е. верхняя 1/3 образцов по высоте чище по включениям, чем нижние 2/3. Образцы (111, 112, 121, 122, 211, 212, 221, 222), находившиеся ближе всего к малому радиусу, имели большую объемную долю НВ относительно

других образцов. На рис. 2 – 5 приведено сравнение результатов расчета объемной доли НВ, полученных при исследовании одинаковых образцов в лабораториях ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) (ЦЛК и R&D) и в лаборатории № 17 ИМЕТ РАН.

Из рис. 2 – 5 видно, что чистота металла по HB во втором слябе несколько выше, чем в первом. Объемная доля HB в металле второго сляба не превышает 0,035 %, а в первом слябе варьируется в диапазоне от 0,02 до 0,055 %. Можно сделать вывод о том, что второй сляб более однородный по содержанию HB по всей высоте и содержит меньше включений, чем первый сляб.

Определение загрязненности образцов металла НВ методом ФГА

Для определения содержания оксидных HB, образующихся в стали, проведен фракционный газовый анализ отобранных образцов металла. Метод ФГА позволяет определить в образце общее содержание кислорода и азота, количество кислорода в разных типах оксидных HB и рассчитать объемную долю разных

Таблица 2. Объемная доля всех НВ в образцах и объемная доля оксидных и сульфидных включений, %

Table 2. Total volume fraction of non-metallic inclusions in the samples and volume fraction of oxide and sulfide inclusions, %

Проба	Общая объемная доля НВ	Оксидные НВ	Сульфидные НВ
111	0,0444	0,0139	0,0305
112	0,0447	0,0047	0,0400
114	0,0230	0,0020	0,0210
116	0,0220	0,0020	0,0200
117	0,0104	0,0007	0,0097
121	0,0553	0,0093	0,0460
122	0,0391	0,0031	0,0360
124	0,0379	0,0029	0,0350
126	0,0286	0,0026	0,0260
127	0,0219	0,0019	0,0200
211	0,0274	0,0024	0,0250
212	0,0298	0,0018	0,0280
214	0,0215	0,0025	0,0190
216	0,0265	0,0025	0,0240
217	0,0200	0,0020	0,0180
221	0,0250	0,0020	0,0230
222	0,0264	0,0014	0,0250
224	0,0292	0,0022	0,0270
226	0,0204	0,0024	0,0180
227	0,0186	0,0016	0,0170



Рис. 2. Сравнения результатов расчета объемных долей НВ для образцов, отобранных от центрального столбика слитка *I*:

Fig. 2. Comparison of the results of calculating the volume fractions of non-metallic inclusions for the samples from the central column of *l* ingot:





типов оксидных HB. Главным достоинством метода ФГА является то, что анализ обеспечивает оперативное получение информации о содержании общего кислорода и азота в металле, а также кислорода, распределенного в разных типах оксидных HB.

Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Анализ основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При повышении температуры расплава оксиды восстанавливаются углеродом, а кислород экстрагируется из расплава в виде оксида углерода по реакции

$$Z_x O_{\underline{v}}(k) + y C(rp.) = x[Z](Fe - C(Hac.)) + y CO(r)$$



Fig. 4. Comparison of the results of calculating the volume fractions of non-metallic inclusions for the samples from the central column





Восстановление оксидных НВ, содержащихся в металле, представляет сложный процесс, включающий несколько стадий:

 плавление образца и растекание расплава по графитовому тиглю;

диффузия углерода из графитового тигля в материал образца;

 диссоциация и восстановление оксидных включений углеродом в расплаве с образованием молекул и пузырьков CO;

внутренний массоперенос продуктов реакции к поверхности образца;

 отвод продуктов реакции от реакционной поверхности и массоперенос в газовой фазе.

Типичная кривая интенсивности выделения двуокиси углерода из образца металла в зависимости от температуры расплава представлена на рис. 6. Резуль-



Рис. 6. Кривая газовыделения из образца (эволограмма)

Fig. 6. Gas emission curve from the sample (evologram)

таты ФГА, обработанные при помощи оригинального программного обеспечения Oxide Separation Pro, показаны на рис. 7.

Для проведения исследований методом ФГА от каждой пробы металла вырезались по три образца мас-





в программе Oxide Separation Pro



сой 1,0 – 1,5 г. Их поверхность зачищалась напильником для того, чтобы убрать оксидную пленку и загрязнения. После механической очистки образцы промывали спиртом и высушивали. Результаты ФГА представлены на рис. 8 – 11.



I -кислород; 2 – азот *Fig. 11.* FGA results of the samples from the outer column (1/4 width) of ingot 2: – silicates; – aluminates; – spinel;

1 - oxygen; 2 - nitrogen

силикаты;

– алюминаты; – шпинель;

Таблица 3. Средние значения и СКО общего кислорода и азота, кислорода в НВ для слитков 1 и 2	2, %	6
--	------	---

Таблица 3. Average values and SD of total oxygen and nitrogen, oxygen in non-metallic inclusions for ingots 1 and 2, %

Слиток	0	O (CKO)	N	N (CKO)	О в НВ	О в НВ (СКО)
1	0,0034	0,0005	0,0041	0,0004	0,0028	0,0004
2	0,0020	0,0004	0,0021	0,0002	0,0016	0,0002

В табл. 3 представлены средние значения и среднее квадратичное отклонение (СКО) общего кислорода и азота, а также кислорода в НВ для образцов слитков *l* и *2*.

Из результатов ФГА можно сделать вывод, что в пробах металла обоих слитков преобладают такие оксидные HB, как алюминаты (рис. 8 – 11). На рис. 8, 9 для слитка I наблюдается динамика увеличения содержания шпинелей от центральной части столбцов (пробы 114, 124) к большому радиусу слитка (пробы 116, 117 и 126, 127). В пробах слитка 2 (рис. 10, 11), в отличие от проб слитка I, практически отсутствуют включе-



Рис. 12. Корреляция между содержанием кислорода в HB, полученного методом ФГА, и количеством попаданий спарков во включения методом PDA (R&D) для образцов разных слитков

Fig. 12. Correlation between the oxygen content in non-metallic inclusions obtained by FGA method and number of sparks in inclusions by PDA (R&D) method for the samples of different ingots



Рис. 13. Корреляция между содержанием кислорода в НВ, полученного методом ФГА, и количеством попаданий спарков во включения методом PDA (ЦЛК) для образцов разных слитков

Fig. 13. Correlation between oxygen content in non-metallic inclusions obtained by FGA method and number of sparks in inclusions by PDA method (Plant Central Laboratory – PCL)

ния типа шпинели. Среднее содержание общего кислорода в слитке *1* составляет 0,0036 % для образцов 11X и 0,0033 % для образцов 12X. Среднее содержание азота – 0,0041 и 0,0040 % соответственно. В слитке *2* среднее содержание общего кислорода составляет 0,0021 % для образцов 21X и 0,0020 % для образцов 22X. Среднее содержание азота – 0,0020 и 0,0022 % соответственно.

Исходя из результатов средних содержаний кислорода, азота и кислорода в НВ, можно сделать вывод, что слиток 2 чище, чем слиток 1. Это соответствует результатам, полученным при расчете объемных долей включений металлографическим методом. На рис. 12 и 13 представлены корреляции между содержанием кислорода в HB, полученным методом ФГА в исследованных образцах, и количеством попаданий искр (спарков) во включения при анализе методом оптико-эмиссионного спектрального PDA анализа для одинаковых образцов на двух различных спектрометрах (R&D и ЦЛК). На рис. 14 представлена корреляция между общим содержанием кислорода в НВ и содержанием кислорода в алюминатах, полученных методом ФГА. На рис. 15 показана корреляция между содержанием кислорода в HB, полученного методом ΦГА, и содержанием оксидов, полученного при анализе шлифов на оптическом микроскопе по стандарту ASTM E1245-03 в лаборатории № 17.

На рис. 12, 13 выделены две области точек. Первой области соответствуют результаты определений на слитке 2, второй – на слитке 1.



Рис. 14. Корреляция между общим содержанием кислорода в НВ и количеством кислорода, содержащегося в алюминатах, полученных методом ФГА

Fig. 14. Correlation between oxygen content in non-metallic inclusions and amount of oxygen in aluminates obtained by FGA method



Рис. 15. Корреляция между общим содержанием кислорода в НВ, полученного методом ФГА и содержанием оксидов, полученного методом ASTM в лаборатории № 17



Между содержанием кислорода в НВ и количеством кислорода, содержащегося в алюминатах, полученных методом ФГА, наблюдается четкая корреляция (рис. 14).

Проведен анализ массива результатов спектрального анализа образцов металла на спектрометрах. В файлах отображаются интенсивности излучения спектральных длин волн различных элементов для каждого спарка (I_{sy}) .

На основании результатов оценки загрязненности металла HB по стандарту ASTM E1245-03 найдено корреляционное уравнение, которое связывает площадь HB с I_{3n} .

На основании полученного уравнения рассчитаны объемные доли НВ для исследуемых образцов.

Все варианты расчета сопоставлены с результатами определения объемной доли HB с помощью оптической микроскопии (ОД-HB – общая объемная доля HB по результатам обработки данных спектрального анализа двух спектрометров на предприятии) (рис. 16).

Из рис. 16 видно, что результаты определения объемной доли НВ в образцах металла по стандарту ASTM E1245-03 и методом PDA согласуются. Данные анализов образцов металла показывают значимое различие содержания НВ в различных частях слябов.

Выводы

Исследования методами количественной оптической металлографии по стандарту ASTM E1245-03 показали, что во всех образцах процентное соотношение содержания оксидов и сульфидов в общей объемной доле в среднем составляет 10 и 90 % соответственно. Однако в образцах 111 и 121 содержание оксидов выше и составляет 31 и 17 % соответственно, также в данных образцах наблюдается неравномерное распределение НВ. В образцах, расположенных ближе к малому радиусу (111, 121), установлено неравномерное распределение НВ. В верхней зоне образцов обнаружено минимальное содержание НВ, их размер не превышает 10 мкм, а основное количество всех включений расположено ниже 1/3 по высоте образцов, т. е. верхняя 1/3 образцов по высоте чище по включениям, чем нижние 2/3.





Fig. 16. Comparison of the results of determining the volume fraction of non-metallic inclusions according to ASTM E1245-03 standard (PCL – Laboratory No. 17, R&D) and by PDA method (total volume fraction of non-metallic inclusions, %):

– VF of NMI; – PCL; – Laboratory No. 17; – R&D

Образцы (111, 112, 121, 122, 211, 212, 221, 222), находящиеся ближе всего к малому радиусу разливки, по сравнению с другими имеют наибольшую объемную долю HB. Установлены общие объемные доли HB в образцах и отдельно объемные доли оксидных и сульфидных включений.

Сравнения результатов определения объемной доли НВ методами количественной оптической металлографии по стандарту ASTM E1245-03 сотрудниками ЦЛК, R&D и лаборатории № 17 показало хорошую сходимость результатов измерений.

Для нахождения содержания основных типов оксидных НВ в различных частях слябов проведен ФГА отобранных образцов металла. По результатам анализа сделан вывод о том, что в пробах металла обоих слитков преобладают такие оксидные НВ, как алюминаты.

Для слитка *1* наблюдается динамика увеличения содержания шпинелей от центральной части столбцов (пробы 114, 124) к большому радиусу слитка (пробы 116, 117 и 126, 127). Установлено, что в пробах слитка 2, в отличие от проб слитка *1*, практически отсутствуют включения типа шпинели. Среднее содержание общего кислорода в слитке / составляет 0,0036 % для образцов 11Х и 0,0033 % для образцов 12Х, среднее содержание азота – 0,0041 и 0,0040 % соответственно. Среднее содержание общего кислорода в слитке 2 составляет 0,0021 % для образцов 21Х и 0,0020 % для образцов 22X, среднее содержание азота – 0,0020 и 0,0022 % соответственно. Исходя из данных средних содержаний кислорода, азота и кислорода в НВ можно сделать вывод, что слиток 2 значительно чище по оксидным НВ, чем слиток 1.

Проведено сравнение результатов определения кислорода в НВ, полученного методом ФГА, и количества попаданий спарков во включения при анализе методом оптико-эмиссионного спектрального анализа PDA (по данным R&D и ЦЛК ПАО «НЛМК»). Анализ зависимостей показал, что имеются два четко выраженных распределения точек. Первому распределению точек соответствует слиток 2, второму – слиток 1. По результатам исследований также наблюдается четкая корреляция между содержанием кислорода в НВ и количеством кислорода, содержащегося в алюминатах, полученных методом ФГА.

Выполнен анализ массива результатов спектрального анализа отобранных образцов металла, полученных на спектрометре цеха. Для проведения анализа разработано программное обеспечение, позволяющее определить количество включений различных типов и рассчитать их объемную долю НВ. Показана хорошая сходимость результатов анализа проб металла методом оптико-эмиссионного спектрального анализа PDA и методами количественной оптической металлографии по стандарту ASTM E1245-03.

Список литературы / References

- Xue H.B., Cheng Y.F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. *Corrosion Science*. 2011;53(4):1201–1208. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.011
- Huang F., Liu J., Deng Z.Y., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X.G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials Science and Engineering*. 2010;527(26):6997–7001.

http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.022

- Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. *Corrosion Science*. 2008;50(12): 3336–3342. https://doi.org/10.1016%2Fj.corsci.2008.09.030
- Bate P.S. Texture development in the cold rolling of IF steel. Materials Science and Engineering: A. 2004;380(1-2): 365–377. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.007
- Ma J., Zhang B., Xu D., Han E., Ke W. Effects of inclusion and loading direction on the fatigue behavior of hot rolled low carbon steel. *International Journal of Fatigue*. 2010;32(7): 1116–1125. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.12.005
- Ikäheimonen J., Leiviskä K., Ruuska J., Matkala J. Nozzle clogging prediction in continuous casting of steel. In: 15th Triennial World Congress, July 21–26 Barcelona, Spain. 2002:143–147.
- Tehovnik F., Burja J., Arh B., Knap M. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel. *Metalurgija*. 2015;54(2):371–374.
- 8. Щукина Л.И., Туваев В.Ф., Комолова О.А., Григорович К.В. Исследование причин снижения разливаемости листовой стали на отечественных предприятиях. *Материалы XV Международного конгресса сталеплавильщиков. Конгресс металлургов.* 2018:357–362.
- **9.** Xiaolei Z., Zhe S., Guifang Z. The evolution of non-metallic inclusions in IF steel. *Applied Mechanics and Materials*. 2015;696:62–65.

http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.696.62

10. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Семернин Г.В., Мишнев П.А., Жиронкин М.В., Бикин К.Б. Анализ возникновения поверхностных дефектов в холоднокатаных изделиях из IF-сталей. Электрометаллургия. 2012;(7):36–40.

Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Khoroshilov A.D., Mezin F.I., Semernin G.V., Mishnev P.A., Zhironkin M.V., Bikin K.B. Analysis of surface defects occurrence in cold-rolled products from IF-steels. *Elektrometallurgiya*. 2012;(7):36–40. (In Russ.).

11. Shiozawa K., Lu L. Effect of non-metallic inclusion size and residual stresses on gigacycle fatigue properties in high strength steel. *Advanced Materials Research*. 2008; 44–46:33–42.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.44-46.33

 Liu Z.Y., Li X. G., Du C. W., Lu L., Zhang Y. R., Cheng Y.F. Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment. *Corrosion Science*. 2009;51(4):895–900.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.007

13. Maiti R., Hawbolt E.B. The effect of inclusion parameters on the fracture toughness of two X-70 Pipeline steels. *Journal of*

Materials for Energy Systems. 1985;6(4):242–250. https://doi.org/10.1007/BF02833513

- Dong C.F., Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(24):9879–9884. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.090
- Li B.S., Zhu H.Y., Xue Z.L., Qin Z.F., Sun J. Analysis of inner fold and bulge defects on J55 steel for oil casing pipe. *AIP Advances*. 2019;9:085109. http://dx.doi.org/10.1063/1.5100889
- **16.** Zhu H.Y., Wang L.Q., Li J.L., Zhao J.X., Yu Y. Effects of metallurgical factors on reticular crack formations in Nbbearing pipeline steel. *High Temperature Materials and Processes*. 2020;39(1):81–87.

http://dx.doi.org/10.1515/htmp-2020-0043

- Vander-Voort G.F. Materials Characterization. "Image Analysis": Metals Handbook. ASM, Metals Park, OH; 1986;10(9):309–322.
- Karasev A.V., Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pct Ni–M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999;30(2):259–270. https://doi.org/10.1007/s11663-999-0055-0
- **19.** Ohta H., Suito H. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe10 mass % Ni alloy. *ISIJ International*.

2006;46(1):14–21.

http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.46.14

 Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P.G. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples. *ISIJ International*. 2011;51(4):593–602. http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.593

21. Pande M.M., Guo M. Determination of steel cleanliness in ultra-low carbon steel by pulse discrimination analysis optical emission spectroscopy technique. *ISIJ International*. 2011;51(11):1778–1787.

http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.1778

22. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений при обработке низкоуглеродистой стали в ковше. Известия вузов. Черная металлургия. 2019;62(5):345–352.

http://dx.doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-345-352

Gorkusha D.V., Grigorovich K.V., Karasev A.V., Komolova O.A. Content modification of different types of nonmetallic inclusions during low-carbon IF steel ladle treatment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2019;62(5):345–352.(In Russ.). http://dx.doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-345-352

 Komolova O.A., Grigorovich K.V. Mathematical models, algorithms and software for dynamic simulation of ladle treatment technology. *Metallurgia Italiana*. 2019;111(3):20–24.

Сведения об авторах

Антон Олегович Морозов, младший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-0810-4088 *E-mail:* morozov-morozov.an@yandex.ru

Ольга Александровна Комолова, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0001-9517-8263 *E-mail:* o.a.komolova@gmail.com

Антон Юрьевич Ем, младший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-9743-5996 *E-mail:* tony.yem1994@gmail.com

Антон Алексеевич Жемков, младший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН *E-mail:* zhemkov96@mail.ru

Константин Всеволодович Григорович, академик РАН, д.т.н., заведующий лабораторией диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ORCID: 0000-0002-5669-4262 *E-mail:* grigorov@imet.ac.ru

Елена Всеволодовна Якубенко, начальник отдела, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» *E-mail:* yakubenko_ev@nlmk.com

Татьяна Игоревна Черкашина, начальник лаборатории, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» *E-mail:* cherkashina_ti@nlmk.com

Information about the Authors

Anton O. Morozov, Junior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-0810-4088 E-mail: morozov-morozov.an@yandex.ru

Ol'ga A. Komolova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences *ORCID:* 0000-0001-9517-8263 *E-mail:* o.a.komolova@gmail.com

Anton Yu. Em, Junior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-9743-5996

E-mail: tony.yem1994@gmail.com

Anton A. Zhemkov, Junior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences *E-mail:* zhemkov96@mail.ru

Konstantin V. Grigorovich, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-5669-4262 E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Elena V. Yakubenko, Head of the Department, PJSC "Novolipetsk Metallurgical Plant" *E-mail:* yakubenko_ev@nlmk.com

E-mail: yakubenko_ev@nimk.com

Tat'yana I. Cherkashina, Head of the Laboratory, PJSC "Novolipetsk Metallurgical Plant" *E-mail:* cherkashina_ti@nlmk.com Алексей Алексей Дагман, руководитель экспертного направления дирекции по разработке новых технологий процесса, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» *E-mail:* dagman_ai@nlmk.com Aleksei I. Dagman, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Expert Direction of the Directorate of Development of New Process Technologies, PJSC "Novolipetsk Metallurgical Plant" *E-mail*: dagman_ai@nlmk.com

Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>А. О. Морозов</i> – проведение исследования методом оптической микроскопии по стандарту ASTM E1245-03, подготовка текста, формирование выволов.	<i>A. O. Morozov</i> – conducting research by optical microscopy according to ASTM E1245-03 standard, preparing text, forming conclusions.
<i>О. А. Комолова</i> – разработка алгоритма и программного обеспечения обработки интенсивностей излучения элементов, корректировка текста.	O. A. Komolova - development of an algorithm and software for processing the radiation intensities of elements, text correction.
<i>А. Ю. Ем</i> – проведение исследования методом фракционного газового анализа.	<i>A. Yu. Em</i> – conducting research by fractional gas analysis.
<i>А. А. Жемков</i> – проведение исследования методом фракционного газового анализа.	<i>A. A. Zhemkov</i> – conducting research by fractional gas analysis.
<i>К. В. Григорович</i> – научное руководство, анализ результатов исследований, доработка текста, корректировка выводов.	<i>K. V. Grigorovich</i> – scientific guidance, analysis of research results, text revision, correction of conclusions.
<i>Е. В. Якубенко</i> – проведение исследований методом оптико-эмис- сионного спектрального анализа.	<i>E. V. Yakubenko</i> – conducting research using optical emission spectral analysis.
<i>Т. И. Черкашина</i> – проведение исследований методом оптико- эмиссионного спектрального анализа.	<i>T. I. Cherkashina</i> – conducting research using optical emission spectral analysis.
<i>А. И. Дагман</i> – организация работ, анализ результатов исследо- ваний.	<i>A. I. Dagman</i> – work organization, analysis of research results.
	Pageived 14.02.2024

Поступила в редакцию 14.03.2024 После доработки 30.06.2024 Принята к публикации 05.07.2024 Received 14.03.2024 Revised 30.06.2024 Accepted 05.07.2024 Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY



УДК 669.187.2:621.365.21 **DOI** 10.17073/0368-0797-2024-4-481-489



Оригинальная статья Original article

ПРОБЛЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ В ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ В АСПЕКТЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

А. В. Сивцов¹, О. Ю. Шешуков^{1, 2}, Д. К. Егиазарьян^{1, 2},

М. М. Цымбалист¹, П. П. Орлов²

¹ Институт металлургии Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101) ² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

💌 aws2004@mail.ru

Аннотация. В работе определен и сформулирован подход к управлению основными режимами выплавки стального полупродукта в сверхмощных дуговых сталеплавильных печах (ДСП) с использованием технологии цифровых двойников. Существующие регуляторы мощности не обладают функцией симметрирования полезных мощностей фаз и, соответственно, электрических дуг, так как они ориентированы на работу со средней величиной сигнала. Авторы предлагают использовать анализ динамических характеристик, построенных на мгновенных значениях входных параметров вместо действующих, как принято в большинстве реализованных устройств. Это дает возможность получить более точные данные о состоянии столба дуги и снизить количество требуемых времени и вычислительных мощностей на получение результата и формирование рекомендаций. Длительная регистрации данных при работе сверхмощной ДСП-135 показала связь постоянной составляющей напряжения дуги с окисленностью металлического расплава. Приведен пример ее использования в качестве критерия управления окислительной стадией плавки, что позволяет снизить расход электрохимических датчиков на каждую плавку в случае серийности выплавляемого металла. На основе регистрируемых данных подтверждена возможность своевременного определения неравномерности выделения дуговой мощности между электродами печи и выдачи рекомендаций по регулированию работы газогорелочных устройств для выравнивания скорости осаждения лома у электродов с меньшим выделением мощности. Авторами предложена идея использования цифровых двойников на базе моделей распределения активной мощности по зонам ванны и зависимости окисленности металла от расхода кислорода для контроля и управления электрическим режимом и режимом газового дутья на окислительной стадии процесса. Приведены упрощенные схемы этих двойников.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь, цифровой двойник, система управления, электрический режим, электрическая дуга, рафинировочный период, постоянная составляющая напряжения дуги

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института металлургии Уральского отделения РАН.

Для цитирования: Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Цымбалист М.М., Орлов П.П. Проблемы автоматизированного управления технологическим процессом в дуговых сталеплавильных печах в аспекте применения технологии цифровых двойников. Известия вузов. Черная металлургия. 2024;67(4):481–489. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-481-489

AUTOMATED PROCESS CONTROL IN ELECTRIC ARC FURNACES IN THE ASPECT OF DIGITAL TWIN TECHNOLOGY

A. V. Sivtsov¹, 0. Yu. Sheshukov^{1, 2}, D. K. Egiazar'yan^{1, 2}, M. M. Tsymbalist¹, P. P. Orlov²

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

🖂 aws2004@mail.ru

Abstract. An approach to managing the main modes of smelting steel in heavy-duty electric arc furnaces (EAF) using digital twin technology was defined and formulated. It was noted, that the existing power regulators do not have the function of balancing the effective power of phases and, accordingly, electric arcs because they are focused on working with a certain average value of the signal. It is proposed to use the analysis of dynamic characteristics based on instantaneous values of input parameters instead of operating ones, as it's usually implemented in most devices. This allows us to obtain more accurate data on the arc state and reduce the amount of time and computing power required to obtain a result and form recommendations. Based on the data obtained as a result of long - term observations of the heavy-duty EAF-135 operation, the relationship of the constant component of the arc voltage (CCAV) with the metal oxidation is shown. An example of its use as a criterion for controlling the melting oxidative stage is given. This reduces the consumption of electrochemical sensors for each melting in the case of serial metal production. Based on the recorded data, it is possible to timely determine the unevenness of the arc power release between the furnace electrodes and issue recommendations on gas burners operation regulating to equalize the rate of scrap melting at electrodes with less power release. The authors propose the idea of using digital twins based on models of the active power distribution across the melting bath zones and dependence of metal oxidation on oxygen blowing for monitoring and controlling the electric mode and the oxygen blast mode at the oxidative stage of the melting process. Simplified schemes of these twins are given.

Keywords: electric arc furnace, digital twin, control system, electric mode, electric arc, refining period, constant component of arc voltage

Acknowledgements: The work was performed within the state assignment of the Institute of Metallurgy of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Egiazar'yan D.K., Tsymbalist M.M., Orlov P.P. Automated process control in electric arc furnaces in the aspect of digital twin technology. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2024;67(4):481–489. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-4-481-489

Введение

В настоящее время во многих областях промышленности и экономики прослеживается явная тенденция к широкомасштабному внедрению технологии цифровых двойников для управления процессами [1; 2]. Данный подход во многих случаях уже доказал свою эффективность в части снижения энергетических затрат и экономии сырьевых материалов. Суть указанного подхода состоит в создании виртуального аналога (собственно цифрового двойника управляемого агрегата), технологического режима или процесса, реализуемого посредством математического моделирования [3 – 5].

Одним из основных условий применения данного подхода является обеспечение двусторонней связи объекта с его виртуальным аналогом. В общем случае эта связь может осуществляться как путем непосредственного воздействия на элементы управления печью, так и в форме совета технологу или оператору дуговых сталеплавильных печей (ДСП) по применению того или иного управляющего воздействия на ход процесса. Вполне вероятно, что разработки автоматизированных систем контроля и управления технологическим процессом с функциями формирования совета можно отнести к разряду задач технологии цифровых двойников, по меньшей мере, в качестве предпосылок к их созданию. Поэтому задачи исследования особенностей процессов, происходящих в электродуговых печах, с целью разработки методов контроля основных технологических параметров остаются по-прежнему актуальными.

В производстве стали и чугуна технологии цифровых двойников пока не нашли должного применения. Предпосылками к их созданию могут служить работы по математическому моделированию технологических процессов в сталеплавильных [6; 7] и доменных печах [8 – 10]. В качестве одного из первых существенных шагов в применении цифровых двойников к управлению ДСП следует отметить работу ученых ФГБОУ ВО МГТУ им. Г.И. Носова (МГТУ) [11], в которой достаточно подробно описан алгоритм и приведен пример его использования в регуляторе мощности.

Электрический режим ДСП сильно изменяется в течение плавки [12 – 15]. Как показывает практика регулирования, операторы и технологи очень редко используют такой эффективный рычаг управления, как изменение ступени напряжения по ходу плавки. Установив в начале какой-либо технологической стадии определенную ступень, они работают на ней практически в течение всей стадии, невзирая на изменение технологической обстановки и условий горения дуг.

Авторы, используя алгоритм цифрового двойника и результаты своих предшествующих исследований [16; 17], реализовали отслеживание ситуаций, в которых настройки ПИ-регулятора не оптимальны, и осуществляется итерационный подбор новой, соответствующей текущему состоянию объекта, оптимальной настройки. Это позволило существенно стабилизировать электрический режим за счет снижения стандартных отклонений токов и мощностей дуг соответственно на 15,9 и 4,8 % и снизить удельный расход электроэнергии (УРЭ) на 3 %, а время работы печи под током сократить на 2 мин.

Однако такой подход предполагает управление перемещением электродов по параметрам условно средней фазы и не обеспечивает симметрию полезной нагрузки печи. Это приводит к существенной неравномерности выделения дуговой мощности в областях отдельных электродов в условиях присущей практически всем сталеплавильным печам асимметрии короткой сети. Такая задача требует довольно сложного технического решения, связанного с организацией точек отбора сигналов напряжений непосредственно с электродов печи. Желательно, чтобы в своих дальнейших исследованиях авторы обратили внимание и на данный аспект оптимизации электрического режима.

Методика регистрации сигнала от объекта исследования

Назначение электрического режима состоит в подаче и рациональном распределении в рабочем пространстве печи электрической мощности. При этом в качестве основной составляющей полезной электрической нагрузки выступает электрическая дуга – элемент с ярко выраженными свойствами и особенностями. От степени развития дугового разряда (мощности) и его стабильности зависят эффективность процесса плавления и основные технико-экономические показатели. Среднеквадратические (стандартные) отклонения действующих значений тока дуги и фазной мощности от некоторых заданных в соответствии со стадией процесса значений, безусловно, могут весьма успешно выступать в роли индикаторов стабильности разряда и даже теплового состояния печи. Для модели цифрового двойника регулятора мощности такой прием приемлем. Однако в целом для подсистемы управления электрическим режимом как средства обеспечения рационального распределения мощности в ванне печи требуется более детальная информация о характеристиках электрической дуги.

Поэтому предлагается применять в модели электрического режима не действующие, а мгновенные значения входных параметров. Целесообразность такого подхода подтверждается и проявлением в последние десятилетия интереса к гибридным моделям дуги переменного тока Касси-Майра, основанным на решении уравнений электрической проводимости дугового столба [18-21]. Однако использование таких моделей сопряжено с достаточно сложным математическим аппаратом и расчетами, требующими существенных затрат времени и оперативной памяти. К тому же, далеко не всегда модельные представления соответствуют реальным характеристикам объекта, в частности, осциллограммам тока и напряжения электрической дуги. Следовательно, следует отдать предпочтение анализу динамических характеристик, построенных по мгновенным значениям исходных сигналов:

 – динамической вольтамперной характеристике (BAX) – зависимости активной составляющей фазного напряжения от тока;

– фазовой траектории – зависимости производной тока от тока дуги.

Их типичные формы представлены на рис. 1.

По форме динамической ВАХ, в частности, по углам наклона ее прямолинейных участков к оси токов можно единственным образом определить величины включенных последовательно с дугой и шунтирующих ее сопротивлений. Это составляет основу метода динамических ВАХ, изложение которого достаточно подробно дано в работе [22].

С его помощью можно определить параметры электрической схемы замещения рабочего пространства ДСП: падения напряжения на дуге, сопротивления рас-



Рис. 1. Типичные формы динамической ВАХ и фазовой траектории цепей со свободно горящей (*a*) и шунтированной (б) электрической дугой, а также данные с реальной ДСП в период горения на жидкий металл (усреднение) (*в*)

Fig. **1**. Typical forms of dynamic VAC and phase trajectory of circuits with non-shunted (*a*) and shunted (δ) electric arc; data from a real EAF during the combustion period for liquid metal (averaging) (*s*)

плава и участка короткой сети, а также мощности дуг. На стадии рафинирования при шунтировании дуг шлаком можно определить токи в шлаковой и дуговой ветвях и мощности, выделяющиеся в этих зонах. Анализ фазовой траектории также имеет практическое применение в математической модели автоматизированного контроля параметров электрического режима ДСП.

В отличие от применения стандартных отклонений мощности и действующих значений тока в электроде, а также фазного напряжения для оценки стабильности дугового разряда, анализ форм фазовых траекторий и динамических ВАХ дает более наглядную информацию, позволяет контролировать по ходу плавки тепловое состояние печи и своевременно применять управляющие воздействия на ход процесса. Для оценки нестабильности дуговой плазмы на отдельных временных интервалах используют эффективные методы обработки сигналов, в том числе и кратковременное преобразование Фурье [22]. Применяемый авторами в этих целях показатель (индекс) нестабильности дуги

$$\tilde{\nu}_{a} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sqrt{\frac{u_{\phi i}^{2} - \tilde{u}_{\phi i}^{2}}{U_{1}^{2}}}$$
(1)

представляет собой отнесенное к амплитуде первой гармоники (U_1) среднее по цифровой реализации $(i = 1 \dots N)$ сигнала фазного напряжения $u_{\phi i}$ квадратичное отклонение исходного сигнала от его усредненного по нескольким (8 - 12) периодам Фурье-представления $\tilde{u}_{\phi i}$. Процедура усредненного преобразования Фурье более подробно описана в работе [23].

Экспериментальная апробация методики

На рис. 2 приведены характерные для различных стадий плавки от начала до конца плавильного процесса реальные и усредненные динамические ВАХ и фазовые траектории. Они получены в результате отбора и аналого-цифрового преобразования электрических сигналов напряжений с выходов печного трансформатора и производных токов в электродах, отобранных с помощью поясов Роговского. Динамическая ВАХ обладает гистерезисом, поскольку построена для значений полного фазного напряжения. Видно, что по мере нагрева, плавления шихты и образования единой ванны жидкого сплава теплосодержание печи возрастает и характеристики стабилизируются, концентрируясь во все более узкой области.

Этот процесс находит свое отражение в изменении показателей нестабильности дуги на отдельных фазах, представленном на рис. 3. Данные были получены на сверхмощной ДСП-135 при выплавке стального полупродукта. Загрузка шихты осуществлялась в два приема, поэтому первый участок характеристики соответствует расплавлению первой бадьи шихты, второй участок – плавлению второй бадьи и рафинировочному периоду. Практическое значение контроля этого показателя заключается в формировании совета сталевару по изменению уставок электрического режима, переключению ступени напряжения и принятию решений об отключении печи для загрузки второй бадьи или начале окислительной стадии процесса.



Рис. 2. Изменение динамических характеристик цепи с электрической дугой на стадиях плавления лома (*a*), горения дуги на ванну жидкого металла (*б*) и окислительного рафинирования (*в*)

Fig. 2. Change in dynamic characteristics of a circuit with electric arc at the stages of scrap melting (*a*), liquid metal bath forming (δ) and oxidative refining (*b*)



Рис. 3. Изменения показателя нестабильности дуги в ходе плавки

Fig. 3. Changes in arc instability index during melting

Своевременность принятия этих решений позволит сократить время плавки и снизить удельный расход электроэнергии (УРЭ). Отметим также запаздывание стабилизации напряжения на первой фазе. Вследствие асимметрии мощности дуг показатель нестабильности достигает значений, характерных для показателей остальных электродов, только спустя несколько минут. Для компенсации дефицита энергии и ускорения процесса плавления необходимо увеличить расход газа на горелках, работающих в зоне действия запаздывающей фазы.

Что же касается проблемы разработки цифрового двойника подсистемы управления электрическим режимом, то его весьма упрощенную схему можно представить на рис. 4.

В соответствие с данной схемой на вход подсистемы поступают сигналы фазного напряжения и токов в электродах (или при наличии поясов Роговского производных тока) от каждой из фаз. Их нормируют, оцифровывают с помощью аналого-цифрового преобразователя, подвергают дискретному преобразованию Фурье (ДПФ) с последующим определением показателя нестабильности дуги и обрабатывают по методу динамических ВАХ. Выходные характеристики (мощности дуг и пока-



Рис. 4. Упрощенная блок-схема цифрового двойника подсистемы управления электрическим режимом в функции «Совет технологу»

затель нестабильности) поступают в блок определения асимметрии режима и напрямую в блок формирования совета технологу. Сформированный на основании информации о состоянии объекта совет заключается в указании оператору на применение того или иного управляющего воздействия, а именно: смены ступени напряжения, изменения уставок тока (проводимости или импеданса фазы) или изменения интенсивности газового дутья.

Регулирование электрического режима – важная, но отнюдь не основная задача управления технологическим процессом выплавки стали. Проблема качества выплавляемого продукта всегда имела наиболее высокий приоритет среди основных целей производства. В условиях постоянно снижающегося качества металлолома ее значение только растет.

Качество выплавляемого в сверхмощных печах стального полупродукта в наибольшей степени зависит от реализации окислительного периода плавки. От нее зависят и энергетические показатели процесса, в частности, удельный расход электроэнергии и время работы печи под током. Недоокисленный сплав служит причиной повышенного содержания фосфора в конечном продукте, а избыточное окисление вызывает повышенный расход ферросплавов на стадии обработки в агрегате ковш-печь, увеличение длительности этой стадии и соответствующее повышение расхода кислорода и УРЭ. Поэтому непрерывный контроль степени окисления металлического расплава по ходу рафинировочного периода играет главную роль в управлении технологическим процессом.

На практике определение окисленности металла проводят эпизодически (2 – 3 раза за плавку) с помощью одноразовых электрохимических зондов. Из-за нерегулярности измерений и частых отказов зондов в работе данная методика контроля может быть расценена как оценочная и не отвечающая задачам оперативного контроля. Следовательно, необходим альтернативный метод, основанный на измерении параметра электрической природы, тесно связанного с окисленностью металла [24; 25].

Таким параметром является постоянная составляющая напряжения дуги (ПСНД), возникающая в цепях переменного тока вследствие разности токов термоэлектронной эмиссии из электродов различного химического состава [26 – 29]. Плотность тока термоэлектронной эмиссии описывается формулой Ричардсона-Дэшмана

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_e}{kT}\right),\tag{2}$$

где A — эмиссионная постоянная; φ_e — работа выхода электрона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Как следует из формулы, на разность эмиссионных токов оказывают влияние два фактора: температурный

Fig. 4. Simplified block diagram of a digital twin of electrical mode control subsystem in the "Advice to the technologist" function
и химический. Поскольку температуры электродов лимитированы процессами сублимации графита и испарения железа, на разность токов наибольшее влияние оказывает химический фактор – разность работ выхода электронов, тем более, что этот параметр находится в показателе экспоненты. На величину работы выхода достаточно сильно влияют примеси. При этом, если химический состав графита не претерпевает какихлибо изменений по ходу плавки, то металлический расплав всегда содержит примеси, концентрация которых изменяется. Следовательно, в ходе окислительной стадии изменение ПСНД в большинстве случаев будет связано с изменением состава расплава.

Рафинировочная стадия плавки стального полупродукта организована таким образом, что после окончания процесса плавления лома в печь подают шлакообразующие материалы и восстановитель в виде кокса или антрацита. Кокс используют в качестве материала, способствующего вспениванию шлака. При этом рас-



Рис. 5. Зависимость степени окисления металлического расплава от расхода кислорода на стадии рафинирования

Fig. 5. Dependence of metal oxidation degree on oxygen consumption at refining stage

творение углерода в жидком металле вызывает увеличение работы выхода электронов из расплава и соответствующее снижение ПСНД. И наоборот, насыщение расплава кислородом приводит к росту ПСНД.

Таким образом, непрерывный контроль ПСНД в течение окислительного периода плавки позволяет в любой момент времени оценивать окисленность металла в ванне печи. В работах [30 – 32] авторами достаточно полно изложена методика ее определения по величине ПСНД. Здесь дано только краткое описание алгоритма установления взаимосвязи этих характеристик и в качестве результата приводится зависимость степени окисления металлического расплава от расхода кислорода (рис. 5). Далее показано, каким образом он может быть использован в технологии цифрового двойника рафинировочной стадии плавки полупродукта в сверхмощных печах.

Основой двойника математической модели служит статистическая зависимость, связывающая средние значения ПСНД и окисленности металла. Как показано в работе [31], ее график представляет собой довольно широкое облако точек, вытянутое вдоль восходящего линейного тренда. Коэффициент корреляции этой зависимости низкий и не превышает 0,5. Тем не менее, эта аппроксимация использована в модели как статическая характеристика, служащая для задания некого начального приближения искомой связи.

Приведенная на рис. 5 зависимость изначально представляла собой сглаженный с помощью фильтра скользящего среднего временной ряд, отражающий изменения ПСНД в ходе окислительной стадии процесса и приведенный посредством аппроксимации к кривой Ехр. Исходя из экспоненциального характера процесса декарбонизации сплава и линейности процесса окисления, путем аппроксимации конечных отрезков линейными зависимостями выделяем из исходной характеристики Ехр зависимость $[O] = f(G_{O_2})$. При этом, зная



Рис. 6. Упрощенная блок-схема цифрового двойника регулирования параметров окислительной стадии процесса: u(t); i(t) – входные электрические сигналы фазных напряжений и токов электродов; $G_{O_2}(t)$ – расход кислорода; CaO, MgO, CaF₂ – магнезиально-известковые добавки, плавиковый шпат; БД – база данных

Fig. 6. Simplified block diagram of a digital twin for regulating the oxidative stage parameters: u(t); i(t) – input electrical signals of phase voltages and electrode currents; $G_{O_2}(t)$ – oxygen consumption; CaO, MgO, CaF₂ – magnesia-lime additives; fluorspar; E_{A} – database

изменения параметров кислородного дутья, временную ось преобразовываем в ось расхода кислорода к данному моменту времени.

Отдельными точками на графике представлены значения окисленности расплава, полученные с помощью электрохимических датчиков. Нетрудно заметить, что эти точки, качественно повторяя скачок характеристики, лежали существенно выше исходной кривой Ехр, но после проведенных преобразований практически приняли значения скорректированной зависимости $[O] = f(G_{O_2})$. Блок-схема цифрового двойника контроля окисленности металла и регулирования кислородного дутья представлена на рис. 6.

На вход двойника поступают электрические сигналы от всех фаз (мгновенные значения), значение расхода кислорода на горелках, время и масса корректирующих добавок шихтовых материалов. По приведенному алгоритму определяют окисленность расплава, проверяют условие соответствия текущего значения заданному и формируют совет оператору, который принимает решение о применении управляющих воздействий на ход процесса. Параллельно информация заносится в базу данных с целью ее дальнейшей статистической обработки для уточнения настраиваемых параметров алгоритма. Настройка параметров должна быть адаптирована к конкретному агрегату и учитывать качество сырья, особенности печи, характер и величину отклика на применение воздействия и, вполне вероятно, марку выплавляемого продукта.

Выводы

Рациональное управление электрическим режимом требует более широкого подхода, чем обеспечение надежной работы регулятора мощности на заданных ступенях напряжения и уставках регулируемого параметра. Проблемы асимметрии активной мощности фаз и дуг, не находящие эффективного решения даже при использовании современных регуляторов, целесообразно решать с помощью цифрового двойника подсистемы управления электрическим режимом. Это позволит существенно расширить и круг регулируемых параметров, и функциональные возможности системы управления.

Контроль состояния окислительной стадии процесса выплавки полупродукта и его регулирование наиболее рационально вести с использованием цифрового двойника, основанного на взаимосвязи окисленности металла с постоянной составляющей напряжения дуги и анализе ее зависимости от расхода кислорода газовыми горелками. В этом случае, за счет накопления и систематизации статистической информации в базе данных, время адаптации системы к конкретному агрегату существенно сократится.

Технология цифровых двойников пока еще новое и постоянно развивающееся направление в управлении процессами и агрегатами металлургического комплекса. Его перспективы в части экономии материально-энергетических ресурсов и повышении технико-экономических показателей производства широки и особо востребованы при переходе от систем автоматизированного контроля к автоматическим регуляторам технологических режимов и отдельных агрегатов сталеплавильного производства.

Список литературы / References

- Shvedenko V.N., Mozokhin A.E. Concept of digital twins at life cycle stages of production systems. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2020;20(6):815–827. https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-6-815-827
- Xiang F., Zhi Z., Jiang G. Digital twins technology and its data fusion in iron and steel product life cycle. In: 2018 IEEE 15th Int. Conf. on Networking, Sensing and Control (ICNSC), 27–29 March 2018. Zhuhai: 1–5. https://doi.org/10.1109/ICNSC.2018.8361293
- 3. Ueda S., Natsui S., Nogami H., Yagi J., Airuama T. Recent progress and future perspective on mathematical modeling of blast furnace. *ISIJ International*. 2010;50(7):913–923. https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.914
- Takatani K., Inada T., Ujisawa Y. Three-dimensional dynamic simulator for blast furnace. *ISIJ International*. 1999;39(1): 15–22. https://doi.org/10.2355/isijinternational.39.15
- Matsuzaki S., Nishimura T., Shinotake A., Kunimoto K., Naito M., Sugiyama T. Development of mathematical model of blast furnace. *Nippon Steel Technical Report*. 2006; 94:87–95.
- Чистякова Т.Б., Новожилова И.В., Козлов В.В., Лактионов Н.В. Программный комплекс для управления электросталеплавильным процессом в дуговой печи. Известия СПбГТИ(ТУ). 2019;51(77):82–89. https://doi.org/10.36807/1998-9849-2019-51-77-82-89

Chistyakova T.B., Novozhilova I.V., Kozlov V.V., Laktionov N.V. Software complex for control of electrosteel process in the arc furnaces. *Izvestiya SPbGTI(TU)*. 2019;51(77):82–89. (In Russ.).

https://doi.org/10.36807/1998-9849-2019-51-77-82-89

- Николаев А.А. Повышение эффективности работы дуговых сталеплавильных печей и установок ковш-печь за счет применения усовершенствованных алгоритмов управления электрическими режимами: Монография. Магнитогорск: Издательство МГТУ им. Носова; 2015:161.
- 8. Дмитриев А.Н., Золотых М.О., Витькина Г.Ю. Мониторинг состояния огнеупорной футеровки горна доменной печи на основе цифровых технологий. Екатеринбург: АМБ; 2022:156.
- Спирин Н.А., Лавров В.В., Рыболовлев В.Ю., Краснобаев А.В., Онорин О.П., Косаченко И.Е. Модельные системы поддержки принятия решений в АСУ ТП доменной плавки. Екатеринбург: УрФУ; 2011:462.
- **10.** Дмитриев А.Н., Чэнь К., Золотых М.О., Витькина Г.Ю. Математическое моделирование доменного процесса. Екатеринбург: АМБ; 2023:232.
- 11. Николаев А.А., Дема Р.Р., Тулупов П.Г., Рыжевол С.С. Разработка алгоритма энергоэффективного управления дуговой сталеплавильной печью с использованием циф-

рового двойника. *Черные металлы*. 2023;(8):4–12. https://doi.org/10.17580/chm.2023.08.01

Nikolaev A.A., Dema R.R., Tulupov P.G., Ryzhevol S.S. Development of an algorithm for energy-efficient control of an arc steelmaking furnace using a digital twin. *Chernye metally*. 2023;(8):4–12. (In Russ.).

https://doi.org/10.17580/chm.2023.08.01

- Mironov Yu.M., Mironova A.N. Analysis of characteristics of electric arc furnaces as control objects. *Russian Electrical Engineering*. 2017;88(7):395–399. https://doi.org/10.3103/S1068371217070124
- Mironov Yu.M., Mironova A.N. Analysis of electrical conditions of electric arc furnaces during different periods of melting. *Metallurgist*. 2021;65:177–184. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01146-5
- Raisz D., Sakulin M., Renner H., Tehlivets Y. Recognition of the operational states in electric arc furnaces. In: *Ninth Int. Conf. on Harmonics and Quality of Power. Proceedings* (*Cat. No.00EX441*), 1–4 Oct. 2000, Orlando, Florida USA. IEEE; 2:475–480. https://doi.org/10.1109/ichqp.2000.897725
- Zhao H., Chen F., Zhao Z. Study about the methods of electrodes motion control in the EAF based on intelligent control. In: 2010 Int. Conf. on Computer, Mechatronics, Control and Electronic Engineering 24–26 Aug. 2010 Changchun, China. IEEE; 4:68–71. https://doi.org/10.1109/cmce.2010.5610213
- 16. Николаев А.А., Корнилов Г.Л., Якимов И.А. Исследование режимов работы дуговых сталеплавильных печей в комплексе со статическими тиристорными компенсаторами реактивной мощности. Часть 2. Электрометаллургия. 2014;(6):9–13.

Nikolaev A.A., Kornilov G.L., Yakimov I.A Investigation of the operating modes of electric arc furnaces in combination with static thyristor reactive power compensators. Part 2. *Elektrometallurgiya*. 2014;(6):9–13. (In Russ.).

17. Корнилов Г.П., Николаев А.А., Ячиков И.М., Якимов И.А., Карандаев А.С. Быстродействующая система управления электрическим режимом дуговой сталеплавильной печи. Известия вузов. Электромеханика. 2017;60(6):45–54. https://doi.org/10.17213/0136-3360-2017-6-45-54

Kornilov G.P., Nikolaev A.A., Yachikov I.M., Yakimov I.A., Karandaev A.S. High-speed control system for the electric mode of an arc steelmaking furnace. *Izvestiya vuzov. Elektro-mekhanika*. 2017;60(6):45–54. (In Russ.). https://doi.org/10.17213/0136-3360-2017-6-45-54

18. Yang F., Tang Z., Shen Y., Su L., Yang Z. Parameter determination method of cassie-mayr hybrid arc model based on magnetohydrodynamics plasma theory. *Frontiers in Energy Research*. 2022;10.

https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.808289

- 19. Guardado J.L., Maximov S.G., Melgoza E., Naredo J.L., Moreno P. An improved arc model before current zero based on the combined Mayr and Cassie arc models. *Transactions* on Power Delivery. 2005;20(1):138–142. https://doi.org/10.1109/TPWRD.2004.837814
- Chittora P., Singh A., Singh M. Modeling and analysis of power quality problems in electric arc furnace. In: *Annual IEEE India Conf. (INDICON). New Delhi: 17-20 December* 2015. IEEE: 1–6.

https://doi.org/10.1109/INDICON.2015.7443638

21. King-Jet T., Yaoming W., Vilathgamuwa D.M. An experimentally verified hybrid Cassie-Mayr electric arc model for power electronics simulations. *IEEE Transactions on Power Electronics*. 1997;12(3):429–436. https://doi.org/10.1109/63.575670

- **22.** Shakti P.S., Debi P.D., Santosh K.B., Nigamananda R. Instability and fault analysis of arc plasma using advanced signal processing methods. *Review of Scientific Instruments*. 2023;94(10):104710. https://doi.org/10.1063/5.0161187
- 23. Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Tsymbalist M.M., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K., Makhnutin A.V., Orlov P.P. Steel semiproduct melting intensification in electric arc furnaces using coordinated control of electric and gas conditions: II. On-line control of the state of the charge and melt zones in electric arc furnaces. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019;2019(6):565–569.

https://doi.org/10.1134/S003602951906017X

- 24. Sivtsov A.V., Egiazar'yan D.K., Sheshukov O.Yu., Tsymbalist M.M., Orlov P.P., Mikheenkov M.A. Method for controlling the parameters and characteristics of an electric arc to evaluate the efficiency of using briquetted metallized scale for steel smelting. *Metallurgist*. 2022;66:11–18. https://doi.org/10.1007/s11015-022-01296-0
- 25. Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Tsymbalist M.M., Nekrasov I.V., Egiazar'yan D.K. The valve effect of an electric arc and problems in controlling electric-arc furnaces *Metallurgist*. 2015;59(5–6):380–385. https://doi.org/10.1007/s11015-015-0113-6
- Никольский В.Н. Выпрямляющее действие дуги трехфазной сталеплавильной печи. Электричество. 1951; (11):34–37.

Nikol'skii V.N. Rectifying effect of arc of a three-phase steelmaking furnace. *Elektrichestvo*. 1951;(11):34–37. (In Russ.).

27. Марков Н.А., Баранник О.В. Влияние на работу дуговой сталеплавильной электропечи постоянной составляющей токов электродов. Электрические аппараты: Труды Куйбышевского политехнического института. 1970;(2):145–150.

Markov N.A., Barannik O.V. Effect of a constant component of electrode currents on operation of an electric arc steelmaking furnace. *Elektricheskie apparaty: Tr. Kuibyshevskogo politekhnicheskogo instituta.* 1970;(2):145–150. (In Russ.).

28. Педро А.А., Суслов А.П. Вентильный эффект в электродной печи. *Цветные металлы*. 2012;(12):91–95.

Pedro A.A., Suslov A.P. Valve effect in an electrode furnace. *Tsvetnye metally*. 2012;(12):91–95. (In Russ.).

29. Белоглазов И.И., Педро А.А. О природе вентильного эффекта в рудно-термической печи. Электрометаллургия. 2016;(2):20–27.

Beloglazov I.I., Pedro A.A. On valve effect in an ore-thermal furnace. *Elektrometallurgiya*. 2016;(2):20–27. (In Russ.).

- 30. Пат. RU 2485185. Способ контроля окисленности шлака и металла при выплавке сплавов на основе железа в электродуговых печах переменного тока / Сивцов А.В., Цымбалист М.М., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В.; заявлено 13.09.2011; опубликовано 20.06.2013, Бюллетень № 17.
- 31. Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Цымбалист М.М., Егиазарьян Д.К., Орлов П.П. О некоторых особенностях применения постоянной составляющей напряжения дуги для контроля окисленности металла на стадии рафинирования стали. Электрометаллургия. 2020;(1):2–8.

Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Tsymbalist M.M., Egiazar'yan D.K., Orlov P.P. On some features of application of arc voltage constant component to control metal oxidation during steel refining. Elektrometallurgiya. 2020;(1):2-8. (In Russ.).

32. Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Цымбалист М.М., Лобанов Д.А. Регулирование шлакового режима выплавки стали в электродуговой печи на основе контроля электрических параметров в ходе окислитель-

Сведения об авторах

Андрей Владиславович Сивцов, д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории проблем техногенных образований, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-7840-1088 E-mail: aws2004@mail.ru

Олег Юрьевич Шешуков, д.т.н., главный научный сотрудник, Институт металлургии Уральского отделения РАН; профессор, директор Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ORCID: 0000-0002-2452-826X E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Денис Константинович Егиазарьян, к.т.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, Институт металлургии Уральского отделения РАН; доцент кафедры металлургии железа и сплавов Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина ORCID: 0000-0002-9833-7191

E-mail: avari@mail.ru

Михаил Михайлович Цымбалист, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии восстановительных процессов, Институт металлургии Уральского отделения РАН ORCID: 0000-0002-9570-040X E-mail: cherknimne@yandex.ru

Павел Петрович Орлов, к.т.н., инженер, старший преподаватель кафедры металлургии железа и сплавов института новых материалов и технологий, Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина ORCID: 0000-0003-4616-306X

E-mail: p.p.orlov@urfu.ru

ного периода плавки. Известия вузов. Черная металлургия. 2022;65(9):619-628.

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-619-628

Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Egiazar'yan D.K., Tsymbalist M.M., Lobanov D.A. Slag mode regulation in electric arc furnace based on electrical parameters control during melting oxidation period. Izvestiva. Ferrous Metallurgy. 2022;65(9):619-628. (In Russ.).

https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-619-628

Information about the Authors

Andrei V. Sivtsov, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Technogenic Formations Problems, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-7840-1088 E-mail: aws2004@mail.ru

Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Prof., Director of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin ORCID: 0000-0002-2452-826X E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Denis K. Egiazar'an, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Technogenic Formations Problems, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Assist. Prof. of the Chair of Metallurgy of Iron and Alloys of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin ORCID: 0000-0002-9833-7191 E-mail: avari@mail.ru

Mikhail M. Tsymbalist, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Reduction Processes, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ORCID: 0000-0002-9570-040X E-mail: cherknimne@yandex.ru

Pavel P. Orlov, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Senior Lecturer of the Chair of Metallurgy of Iron and Alloys of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin ORCID: 0000-0003-4616-306X

E-mail: p.p.orlov@urfu.ru

Contribution of the Authors Вклад авторов

А. В. Сивцов - общее руководство исследованием, теоретические изыскания, планирование эксперимента, проведение промышленных испытаний, написание статьи.

О. Ю. Шешуков – постановка задачи исследований, планирование промышленных испытаний, корректировка и редактирование статьи.

Д. К. Егиазарьян - проведение лабораторных исследований, обсуждение результатов.

М. М. Цымбалист - программное обеспечение экспериментальных исследований, проведение промышленных испытаний. П. П. Орлов – проведение лабораторных исследований.

A. V. Sivtsov - general scientific guidance, conducting theoretical research, planning experiments, conducting industrial tests, writing the text.

O. Yu. Sheshukov - setting the research task, planning industrial tests, correcting and editing the article.

D. K. Egiazaryan - conducting laboratory research, discussing the results.

M. M. Tsymbalist - software for experimental research, conducting industrial tests.

P. P. Orlov - conducting laboratory research.

Поступила в редакцию 28.02.2024 После доработки 09.04.2024 Принята к публикации 19.06.2024

Received 28.02.2024 Revised 09.04.2024 Accepted 19.06.2024

ЮБИЛЕИ ANNIVERSARIES





Редакционная статья Editorial article

К 90-летию Леонида Андреевича Смирнова



12 августа отмечает юбилей выдающийся ученый в области металлургии, материаловедения и конструкционных материалов, доктор технических наук, профессор, академик РАН, научный руководитель ОАО «Уральский институт металлов», главный научный сотрудник Института металлургии УрО РАН Леонид Андреевич Смирнов.

Леонид Андреевич родился в селе Дегтяриха Костромской области в 1934 году. После окончания в 1952 г. с серебряной медалью средней школы, а в 1957 г. – с отличием Уральского политехнического института им. С.М. Кирова он начал свою трудовую деятельность в Уральском институте металлов (УИМ), где прошел путь от младшего научного сотрудника до генерального директора этой организации, которую возглавлял в течение 28 лет. В настоящее время академик Л.А. Смирнов является научным руководителем Уральского института металлургии.

В 1983 г. Л.А. Смирнов защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические основы, разработка и внедрение технологии комплексной переработки чугунов специального состава в кислородных конвертерах», в 1986 г. получил ученое звание профессора.

В 1991 г. избран членом-корреспондентом РАН, в 2011 г. – академиком РАН по специальности «Конструкционные материалы», является почетным членом Международной и Российской инженерных академий.

Большой опыт изучения фундаментальных свойств металлургических систем, глубокое понимание теории и технологии металлургических процессов в сочетании с высокими организаторскими способностями позволили Л.А. Смирнову возглавить исследования в области физико-химических свойств расплавов, термодинамики и кинетики реакций в сложных металлических и оксидных системах, являющихся основой полиметаллических природно-легированных руд и чугунов специального состава (ванадиевых, фосфористых и низкомарганцовистых). Результаты этих исследований легли в основу разработки технологических решений их переработки в кислородных конвертерах с получением высококачественных сталей широкого сортамента, сплавов, металлургических шлаков и повышением извлечения сопутствующих железу ценных компонентов: ванадия, марганца, титана и фосфора. Разработаны и реализованы новые технологические и технические решения в металлургии, имеющие отраслевое, государственное и мировое значение.

Л.А. Смирнов - один из основоположников применения кислородного дутья в конвертерном производстве стали в СССР. Развивая уральскую научную школу по совершенствованию конвертерного передела, принимал активное участие в освоении и совершенствовании технологии выплавки стали в кислородно-конвертерных цехах НТМК, ЗСМК, ММК, КарМК, НЛМК, Северстали. Разработанная под его руководством уникальная технология передела ванадийсодержащих чугунов дуплекс-процессом обеспечила выход России в число ведущих производителей ванадия в мире, эта технология реализована на ряде металлургических комбинатов в КНР. Технология выплавки конвертерной стали из низкомарганцовистых чугунов получила широкую известность и используется во всех конвертерных цехах России и стран СНГ. Большое внимание Л.А. Смирнов уделяет вопросам экологии, он активный участник разработки и реализации областной, федеральной и Президентской программ по переработке техногенных образований и отходов Свердловской области. Разработка и реализация на их основе технологии получения комплексных магнезиальных флюсов обеспечивает значительное повышение стойкости футеровки конвертеров и электропечей. В последние годы под его руководством выполняются актуальные исследования по разработке физико-химических и технологических основ высокотемпературной деванадации и дефосфорации железоуглеродистых ванадийсодержащих расплавов и производству высокопрочных сталей микролегированием и модифицированием азотом и бором, а также редкоземельными металлами.

Научная и организационная деятельность Леонида Андреевича отмечена высокими государственными наградами – благодарностью Президента Российской Федерации, орденом Трудового Красного Знамени и орденом «Знак Почета», присвоением почетного звания «Заслуженный металлург РФ».

Леонид Андреевич удостоен двух Государственных премий СССР, Государственной премии России, трех премий Правительства Российской Федерации, премии им. акад. И.П. Бардина Президиума РАН, им. В.Е. Грум-Гржимайло УрО АИН РФ и рядом других высоких наград. Он является автором 20 монографий, более 600 научных работ, 300 авторских свидетельств и патентов, главным редактором журнала «Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации», членом редакционных коллегий ряда научных журналов, Почетным профессором университета Паньчжихуа (КНР).

Профессор Смирнов Л.А. является членом диссертационного совета Д2.6.03.08 при Уральском федеральном университете им. Первого президента России Б.Н. Ельцина. Под его руководством и научным консультированием подготовлено 9 кандидатов и 5 докторов технических наук.

Свой юбилей Леонид Андреевич встречает в расцвете творческих сил. Его активная жизненная позиция, многолетняя творческая деятельность и тесные партнерские отношения с учеными и специалистами из разных уголков нашей страны позволили воспитать плеяду талантливых учеников, развивающих и преумножающих достижения его научной школы.

Редакционная коллегия журнала, коллектив Института металлургии УрО РАН, металлурги России, коллеги и друзья сердечно поздравляют Леонида Андреевича с великолепным юбилеем, желают ему крепкого здоровья, дальнейших творческих достижений, неиссякаемого оптимизма и семейного благополучия!

ЮБИЛЕИ / ANNIVERSARIES





Редакционная статья Editorial article

Памяти Юсфина Юлиана Семеновича



Отмечая 90-летнюю годовщину со дня рождения Юлиана Семеновича, хочется вспомнить о том, что он был не только крупным ученым, отличным организатором научной и педагогической работы, но и замечательным человеком, добрым, отзывчивым товарищем и верным другом.

Юлиан Семёнович был необычайно эрудированным во многих вопросах. Как ученый-металлург он великолепно разбирался не только в фундаментальных основах и практике аглодоменного производства, чем долгое время специализированно занималась его родная кафедра, но и прекрасно владел вопросами бескоксовой металлургии, переработки вторичных ресурсов, защиты окружающей среды от негативного воздействия металлургических процессов.

По его инициативе кафедра расширила номенклатуру специальностей подготовки студентов, в перечень специальностей по защите диссертаций введены вопросы переработки техногенных отходов и охраны окружающей среды.

При этом он был человеком высокой культуры, блестящим политическим аналитиком и серьезно разбирался в экономических вопросах.

И все же главное его качество – человечность. Она проявлялась и в отношениях с подчиненными, и в общении с коллегами. Он был признанным экспертом в металлургии, ему приходилось быть арбитром во многих вопросах, от которых зависело будущее исследователей и даже предприятий. Свое компетентное мнение он всегда высказывал аргументированно, предлагая оптимальный путь решения.

Научное чутье и предвидение, умение понимать развитие процессов, подсказало Юлиану Семеновичу важность возрождения и развития культуры научных публикаций в стране. Он понимал значимость научной периодики и смог увлечь своей идеей руководство НИТУ МИСИС, убедив в необходимости поддержки научных журналов. Это дело, которому он посвятил много времени в последние годы жизни. С коллективом единомышленников, которых собрал Юлиан Семенович, мы продолжаем развивать журнал, воплощая его мечты и задавая новые цели.

Бережно храню в своей памяти лучшие моменты нашей дружбы и совместной работы...

Главный редактор журнала «Известия вузов. Черная металлургия», друг, коллега, соавтор, профессор кафедры, которой Юлиан Семенович руководил много лет академик Л.И. Леонтьев



24 июля исполнилось 90 лет со дня рождения Юсфина Юлиана Семеновича, крупного ученого, посвятившего всю свою профессиональную жизнь созданию научной и педагогической школы на одной из основных металлургических кафедр Института стали и сплавов, которой он бессменно руководил долгие годы, начиная с 1987 г.

По его инициативе исконно металлургическая кафедра руднотермических процессов расширила номенклатуру специальностей подготовки студентов, в перечень специальностей по защите диссертаций были введены вопросы переработки техногенных отходов и охраны окружающей среды.

Юлиан Семенович сумел убедить скептиков, что в XXI веке нельзя рассматривать металлургию отдельно от остальных сфер деятельности человечества. Он инициировал и активно продвигал парадигму изменения вектора научно-исследовательской деятельности в сторону поиска новых способов и приемов в металлургии, которые приведут к уменьшению вредных производственных факторов, способных ухудшить здоровье работающего персонала, и к сокращению опасных выбросов.

Такой аспект развития металлургии надо было отстаивать, что совсем непросто. Юлиан Семенович смог это сделать.

Как ученый-металлург он великолепно разбирался не только в фундаментальных основах и практике аглодоменного производства, чем долгое время специализированно занималась кафедра под его руководством, но и прекрасно владел вопросами бескоксовой металлургии, переработки вторичных ресурсов, защиты окружающей среды от негативного воздействия металлургических процессов.

Юлиан Семёнович, как учёный, внес неоценимый вклад в развитие металлургической науки. Это и подготовка научных кадров для высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов СССР и России. Это и большая работа по пропаганде научных достижений, в которой он выступал и как автор, и как организатор работы журнала Известия вузов. Черная металлургия.

Юлиан Семенович обладал потрясающим талантом общения, всегда находил необходимые слова при обсуждении любых проблем, независимо от титула и положения собеседника.

Результаты его творческой деятельности отмечены высокими государственными и отраслевыми наградами.

В памяти коллектива кафедры Юлиан Семенович останется Учителем, наставником в нашей научной деятельности, его обаяние, скромность, чуткость, профессионализм всегда будут примером для всех нас – его учеников.

> Коллектив кафедры энергоэффективных ресурсосберегающих промышленных технологий НИТУ МИСИС Институт технологий

Над номером работали:

Л.И. Леонтьев, главный редактор

Е.В. Протопопов, заместитель главного редактора

Е.А. Ивани, ответственный секретарь

Л.П. Бащенко, заместитель ответственного секретаря

Е.Ю. Потапова, заместитель главного редактора по развитию

О.А. Долицкая, научный редактор

Е.М. Запольская, ведущий редактор

А.О. Гашникова, ведущий редактор

В.В. Расенець, верстка, иллюстрации

Г.Ю. Острогорская, менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.08.2024. Формат 60×90 $^{1/}{}_{8}.$ Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,5. Заказ 20334. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС. 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17 Thermodynamic modeling of cobalt and nickel reduction using hydrometallurgical enrichment concentrates for steel alloying

Complex electron-ion-plasma surface modification of high-alloy stainless steel

Gradient of microhardness in the contact zone coating (HEA CoCrFeNiMn) - substrate (alloy 5083)

Phase composition and microstructure of intermetallic alloys obtained using electron-beam additive manufacturing

Low-cycle fatigue of welded joint from steel of X70 strength class

Influence of inhomogeneities in chemical composition and porosity of sintered steel on development of martensitic transformation

Physics of hardening of the rolling surface of rail head from hypereutectoid steel after operation

Effect of electric arc surfacing on the structure and properties of coatings

Molecular dynamics study of the influence of carbon impurity on austenite nanoparticles crystallization during rapid cooling

Thermodynamic aspects of WO₃ tungsten oxide reduction by carbon, silicon, aluminum and titanium Stress state of billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 2

Stress-strain state of ceramic shell mold during formation of spherical steel casting in it

Development of a methodology for determining the content of non-metallic inclusions in steel

Automated process control in electric arc furnaces in the aspect of digital twin technology

To the 90th Anniversary of Leonid Andreevich Smirnov

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-35456.

Подписной индекс 70383.

