



УДК 669.187.2.001.2; 669.15 74-189-154

СТАЛЬ ГАДФИЛЬДА: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ КРЕСТОВИН ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ СТРЕЛОЧНЫХ ПЕРЕВОДОВ

М. И. Гасик

Обобщены результаты фундаментальных и прикладных исследований в рамках материаловедческой проблемы повышения качества стали 110Г13Л (стали Гадфильда) для получения цельнолитых крестовин и сердечников стрелочных переводов магистральных и отраслевых железнодорожных путей.

Results of fundamental and applied studies in the scope of materials science problem of increasing the quality of steel 110G13L (Hadfield steel) to produce all-cast frogs and cores of switches of main and branch railway tracks are generalized.

Ключевые слова: сталь Гадфильда; стрелочные переводы; параметры кристаллических решеток; карбиды; карбофосфиды; энергия дефекта упаковки; аустенит; неметаллические включения; фракционный газовый анализ включений; физико-химическое моделирование; технология электроплавки стали

Актуальность проблемных задач материаловедения стали Гадфильда

Высокомарганцевая сталь Гадфильда широко применяется для отливок крестовин и сердечников стрелочных переводов, являющихся основными элементами конструкции железнодорожного пути [1, 2]. При развернутой эксплуатируемой длине магистральных путей 22,56 тыс. км количество стрелочных переводов превышает 50 тыс. единиц. Масса отливки сердечника в зависимости от типоразмера составляет от 0,2 до 0,6 т, а цельнолитых крестовин — до 1,2 т. Срок службы крестовин от их установки до изъятия из пути из-за наличия дефекта контактной усталости, повышенного износа и других видов отказа не превышает 2–3 лет. Одной из главных причин относительно низкой эксплуатационной стойкости крестовин является фактор качества металла. Несмотря на проведенные ранее системные исследования по совершенствованию сквозной технологии производства крестовин, включающей выплавку стали в дуговых электропечах, отливку и термическую обработку [1, 3], выход товарных крестовин первой группы качества по требованиям межгосударственного стандарта ГОСТ 7370–98 (табл. 1) не превышал 15 %.

Решение проблемной задачи улучшения качества крестовин из стали Гадфильда с целью обеспечить безопасность движения поездов и повысить их скорость выходит за национальные рамки и имеет геополитическое значение. Из девяти кипрских транспортных коридоров три — железнодорожные проходят по территории Украины и поэтому их рассматривают как пути интеграции нашей страны в Европу. Ниже изложены результаты металлофизических, физико-химических и технологических исследований по проблеме материаловедения крестовин из высокомарганцевой углеродистой аустенитной стали (стали Гадфильда).

Дифракционное исследование влияния термовременной обработки на структурное состояние жидкой стали 110Г13Л

Структура жидкой стали во многом определяет термокинетические особенности протекания окислительно-восстановительных реакций в различные периоды электроплавки, а также предопределяет кристаллическую структуру, комплекс физико-ме-

Таблица 1. Требования ГОСТ 7370–98 к качеству отливок крестовин и сердечников из стали 110Г13Л

Группа качества	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU , ² МДж/м ²
I	>880	355	>30	>27	>2,5
II	780...880	355	25...30	22...27	2,0...2,5
III	690...780	355	16...25	16...22	1,7...2,0

ханических свойств и эксплуатационные характеристики крестовин и отливок другого функционального назначения.

В работе [4] исследовано влияние термовременной обработки расплава стали 110Г13Л (13,8 % Mn; 1,02 % C; 0,3 % Si; 0,08 % P и 0,02 % S) при температурах 1773 и 1973 К. Структурное состояние жидкой стали экспериментально определяли на высокотемпературном автоматическом рентгеновском дифрактометре Института металлофизики НАН Украины.

При получении дифракционными методами сведений о взаимном расположении атомов жидкости исходят из сферической симметрии усредненного радиального размещения атомов. Характеристикой структуры жидкой стали является функция радиального распределения атомов (ФРРА) $\rho(r)$, которая не зависит от начала отсчета и при ее определении движение атомов несущественно.

По экспериментальной измеренной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(S)$ рассчитывали ФРРА по выражению

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{1(S)}{f^2(S)} - 1 \right) S \sin SrdS, \quad (1)$$

где $\rho_0 = N/V$ — средняя плотность атомов (N — число атомов в объеме V); r — расстояние от произвольно выбранного атома; f — фактор когерентного рассеяния; $S = 4\pi\lambda^{-1} \sin \Theta$ (Θ — половина угла рассеяния; λ — длина волны монохроматических рентгеновских лучей).

Существенная упорядоченность в распределении атомов в жидкой стали проявляется в четко выраженном первом дифракционном максимуме структурных факторов. Сравнение структурных факторов и ФРРА стали 110Г13Л при температурах 1773 и 1923 К показало, что оба параметра имеют характерную сложную форму второго максимума, выражающуюся в асимметрии либо наплыве со стороны больших углов. Первый максимум ФРРА также имеет сложную форму с асимметрией либо наплывом справа, причем, как будет показано ниже, степень асимметрии зависит от температуры расплава. Для рассматриваемых температур область первого максимума ФРРА охватывает расстояние от 0,20 до 0,34 нм. Этой области отвечают две координационные сферы упаковки, в которых расстояние между атомами составляет 0,257 нм, и лишь одна координационная сфера упаковки с атомами, расположенными на расстоянии 0,261 нм.

Опытные данные подтверждают различие структурных характеристик стали 110Г13Л при температурах 1773 и 1923 К. Первый максимум ФРРА при 1923 К на 15 % больше и симметричнее, чем при 1773 К, что свидетельствует о тенденции к увеличению наиболее вероятного межатомного расстояния и, следовательно, повышению доли плотноупакованных группировок атомов типа ГЦК. Разделение второго максимума ФРРА на два подпика, от-

вечающих третьей и четвертой координационной сферам упаковки группировок атомов типа ГЦК с малым межатомным расстоянием при 1923 К, ослабляется по сравнению с ФРРА при температуре 1773 К. Более четко проявляется третья координационная сфера упаковки атомов типа ГЦК с большим межатомным расстоянием. После тридцатиминутной изотермической выдержки расплава при температуре 1773 К структура стали по своим характеристикам аналогична структуре металла, нагретого до температуры 1923 К.

Таким образом, экспериментальные данные позволили заключить, что повышение температуры и времени изотермической выдержки жидкой стали способствует получению при ее кристаллизации менее дефектной аустенитной структуры и, следовательно, снижению вероятности протекания нежелательных фазовых превращений при эксплуатации крестовин из высокомарганцевой стали 110Г13Л.

Экспериментальное определение параметров кристаллических решеток железомарганцевых карбофосфидов

Эксплуатационная стойкость крестовин из стали 110Г13Л во многом зависит от ее структурной и химической неоднородности. Избыточные фазы (карбиды, карбофосфиды) выделяются как в интервале температур кристаллизации, так и при охлаждении отливок. Термической обработкой крестовин карбидные и карбофосфидные выделения переводят в твердый раствор аустенита.

В работах [1, 5] изучена особенность формирования железомарганцевых карбидов в стали 110Г13Л, закаленной от 1373 К и подвергнутой отжигу при различных температурах — от 1023 до 713 К. После отжига образцов в структуре стали наблюдали выделение железомарганцевых карбидов. Доля карбидной фазы q и содержание марганца в ней зависят от температуры отпуска, что следует из приведенных ниже данных:

T , К	1023	948	873	823	723
q , % об	1,8	2,4	2,9	4,4	4,3
[Mn], % мас	17	17	22	27	28

Фазовый состав, параметры кристаллических решеток карбидных и карбофосфидных выделений во многом зависят от содержания в них фосфора. При 0,02 % P избыточные фазы представлены в основном карбидами $[\text{Fe}, \text{Mn}]_3\text{C}$ с растворенным в них фосфором. С повышением концентрации фосфора в стали состав карбофосфидных образований усложняется. По данным микрорентгеновского анализа предположительно заключили о возможности образования твердых растворов $[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]_3\text{C}(\text{P})_{x_1}$ и $[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]_3\text{P}(\text{C})_{x_2}$. Рентгеноструктурным анализом (на приборе ДРОН-2) определены пределы растворимости фосфора в карбидах Me_3C и углерода в фосфидах Me_3P при температуре 1373 К, соответствующей температуре изотермической выдержки крестовин при их термичес-



кой обработке. Объектом исследования были синтезированные карбиды $[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]_3\text{C}$ с содержанием марганца от 10 до 40 % и карбофосфиды $[\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}]_3\text{C}_x(\text{P}_{x-1})$ с содержанием фосфора до 2 % и углерода 6,8 %. В расчетах параметры a , b , c кристаллических решеток принимали индивидуальными карбидов Fe_3C и Mn_3C принимали равными, нм:

	a	b	c
Fe_3C	0,453	0,5080	0,4524
Mn_3C	0,4524	0,5083	0,6744

Установлено, что периоды решеток железомарганцевых карбидов (при отсутствии в них фосфора) подчиняются правилу аддитивности (рис. 1).

Периоды решеток отожженных при температуре 1373 К карбофосфидов $[\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}]_3\text{C}_x(\text{P})_{x-1}$, $[\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}]_3\text{C}_x(\text{P})_{x-1}$ и $[\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}]_3\text{C}_x(\text{P})_{x-1}$ при содержании фосфора до 2 % удовлетворительно аппроксимируются уравнением

$$[a'' b'' c''] = [a' b' c'] + 0,051[\%P]^{1/2} \Pi \left(\frac{[\%P]}{0,09} - 0,045 \right) + 0,056 [\%P] \Pi \left(\frac{[\%P]}{0,91} - 0,545 \right) + \{ 0,056 [\%P] - (1 - N_{\text{Mn}}) \} \Pi [\%P - 1,5],$$

где $a'' b'' c''$ — параметры решеток карбофосфидов нм; $a' b' c'$ — параметры решеток карбидов, нм; $[\% P]$ — массовое содержание фосфора в карбофосфидах; $\Pi = (x/\alpha - x_0)$ — функция щели; N_{Mn} — мольная доля марганца в карбофосфидах $[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]_3\text{C}(\text{P})_x$.

Как следует из рис. 2, в интервале содержания фосфора до 0,09 % параметры решетки увеличиваются, что может свидетельствовать об образовании фосфором раствора внедрения с расположением атомов фосфора в вакантных октаэдрических междуузлиях ромбической решетки карбидов. При увеличении содержания фосфора с 0,09 до 1 % атомы фосфора занимают как междуузлия, так и позиции атомов железа и марганца в узлах решетки.

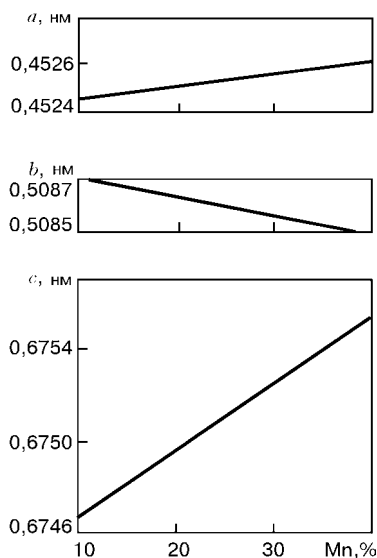


Рис. 1. Изменение параметров решетки комплексных карбидов $[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]_3\text{C}$ в зависимости от содержания марганца

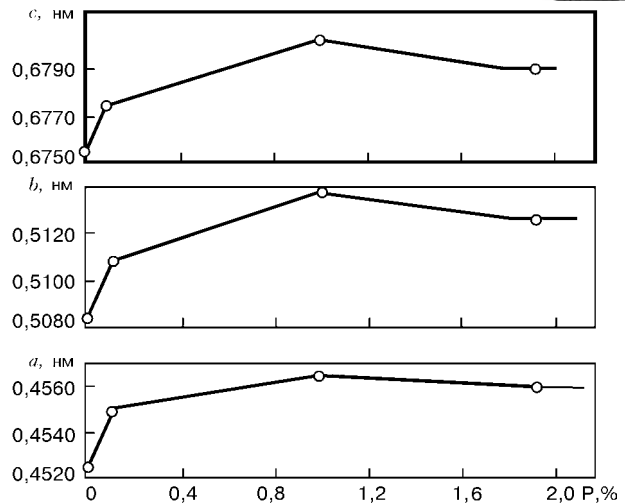


Рис. 2. Изменение параметров решетки карбофосфидов $[\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}]_3\text{C}_x(\text{P}_{x-1})$ в зависимости от содержания фосфора

В третьем концентрационном интервале от 1 % P до предела растворимости его в карбидах (который определяли по появлению на рентгенограммах линии фосфида Me_3P) атомы фосфора располагаются преимущественно в узлах решетки, замещая атомы железа и марганца.

Таким образом, экспериментально выявленные особенности металлофизической природы карбофосфидных образований в стали 110Г13Л следует учитывать при получении отливок крестовин и выборе параметров их термической обработки.

Влияние фосфора на энергию дефекта упаковки аустенита стали 110Г13Л

Энергия дефекта упаковки (ЭДУ) является одной из основных металлофизических характеристик аустенитной стали, определяющих вероятность протекания фазовых превращений с образованием ϵ -мартенсита [6, 7]. В связи с этим нами проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния фосфора на энергию дефекта упаковки. Термодинамическая оценка и экспериментальные исследования влияния фосфора на ЭДУ выполнены совместно с Институтом металлофизики им. В. Курдюмова НАН Украины.

Величину ЭДУ сплавов с ГЦК-решеткой на основе γ -железа можно записать в виде

$$\gamma = \gamma_b + \gamma_m + \gamma_s, \quad (1)$$

где $\gamma_b, \gamma_m, \gamma_s$ — соответственно матричная, магнитная и сегрегационная составляющие.

Рассматривая твердый раствор, содержащий n легирующих элементов замещения, как регулярный, матричную составляющую можно определить из выражения

$$\gamma_b = \frac{1}{2(\bar{v})^{2\delta}} \left[\sum_{i=1}^n \Delta G_{b(i)}^{\gamma \rightarrow \epsilon} x_{b(i)} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{b(i)} x_{b(j)} \Delta W_{ij}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \right], \quad (2)$$

где $\Delta G_{b(i)}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ — разность свободной энергии ϵ - и γ -фаз i -го элемента; $\Delta W_{ij}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ — разность параметров вза-

Таблица 2. Химический состав и механические свойства стали 110Г13Л промышленной выплавки

Номер плавки	Массовая доля, %						Механические свойства образцов				
	C	Mn	Si	P	S	Al	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ψ , %	δ , %	$KCU_{1,2}$ МДж/м ²
125	1,12	12,7	0,42	0,07	0,013	0,016	730	439	28	33	2,54
165	1,16	13,7	0,56	0,063	0,011	0,022	919	551	34	50	2,68
145	1,18	13,6	0,54	0,075	0,011	0,030	816	490	28,4	36,3	2,65
137	1,13	14,8	0,74	0,063	0,012	0,053	911	546	34	50	2,79
166	1,16	14,2	0,62	0,074	0,012	0,075	692	416	19	20	2,55

имодействия между i - и j -м элементами в ϵ - и γ -фазах; $\bar{v} = \sum_{i=1}^n x_i v_i$ — молярный объем сплава; $x_{b(i)}$, $x_{b(j)}$ — матричная концентрация i - и j -го элементов в сплаве.

Для учета влияния элементов внедрения на ЭДУ сплава воспользовались результатами работы [6]. Тогда выражение для γ_b будет иметь вид

$$\gamma_b = \frac{1}{2(\bar{v})^{2/3}} \sum_{j=1}^m \left[V_{2cj}^\epsilon - V_{2cj}^\gamma + \frac{\sum_{i=1}^n C_i \left(V_{icj}^\epsilon - V_{2cj}^\epsilon \right) \exp \left[-\frac{(V_{1cj}^\epsilon - V_{icj}^\epsilon)}{RT} \right]}{\sum_{i=1}^n C_i \exp \left[-\frac{(V_{1cj}^\epsilon - V_{icj}^\epsilon)}{RT} \right]} - \frac{\sum_{i=1}^n C_i \left(V_{icj}^\gamma - V_{2cj}^\gamma \right) \exp \left[-\frac{(V_{1cj}^\gamma - V_{icj}^\gamma)}{RT} \right]}{\sum_{i=1}^n C_i \exp \left[-\frac{(V_{1cj}^\gamma - V_{icj}^\gamma)}{RT} \right]} \right] x_{cj}, \quad (3)$$

где $V_{icj}^\epsilon, V_{icj}^\gamma$ — энергия взаимодействия атомов внедрения с i -ым атомом замещения в ϵ - и γ -фазах; m — число атомов внедрения; x_{cj} — концентрация атомов внедрения j -го типа.

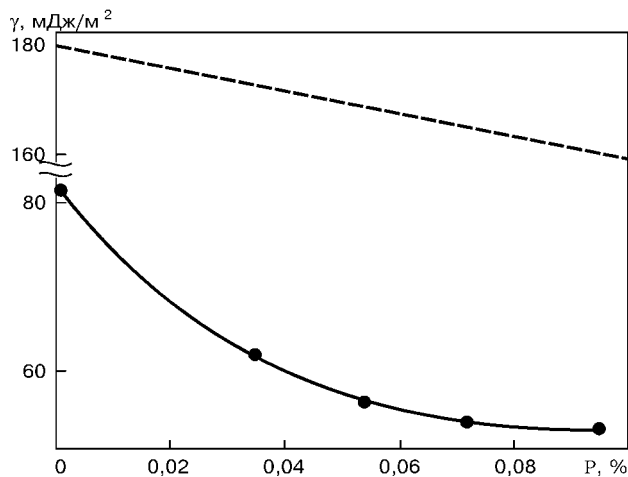


Рис. 3. Влияние фосфора на ЭДУ стали 110Г13Л: штриховая линия — расчетные данные; сплошная — экспериментальные данные

С учетом того, что ϵ -фаза, как правило, немагнитна, магнитную составляющую рассчитали по уравнению

$$\gamma_m = \frac{1}{2(\bar{v})^{2/3}} \sum_{i=1}^n \Delta G_{m(i)}^{\gamma \rightarrow \epsilon} x_{b(i)} = - \frac{1}{2(\bar{v})^{2/3}} \sum_{i=1}^n \Delta G_{m(i)}^\gamma x_{b(i)}, \quad (4)$$

где $G_{m(i)}^\gamma$ — магнитная свободная энергия i -го элемента, которую определяли по данным работы [7].

Сегрегационную составляющую ЭДУ сплава, определяемую различием концентраций легирующих элементов на дефекте упаковки (ДУ) и в матрице, находим по уравнению

$$\gamma_s = \frac{1}{2(\bar{v})^{2/3}} \sum_{i=1}^n (\Delta G_{s(i)}^c + \Delta G_{s(i)}^e + \Delta G_{s(i)}^s), \quad (5)$$

где $\Delta G_{s(i)}^c$ — изменение химической энергии за счет сегрегации i -го легирующего элемента на ДУ; $\Delta G_{s(i)}^e$ — изменение упругой свободной энергии i -го элемента при его сегрегации на ДУ; $\Delta G_{s(i)}^s$ — изменение поверхностной свободной энергии i -го элемента, вызываемое его неравномерным концентрационным распределением на ДУ и в матрице. Реализуя на персональном компьютере алгоритм этого решения, находим зависимость γ от содержания фосфора в сплаве (рис. 3).

Экспериментальное исследование влияния фосфора при постоянном содержании углерода на энергию дефекта упаковки стали проводили на электронном просвечивающем микроскопе. Значения ЭДУ рассчитывали по частоте появления двойников отжига, образующихся в результате термической обработки стали при 1373 К с последующей закалкой в воде [8]. Сопоставление расчетной и экспериментальной зависимостей влияния фосфора на ЭДУ (рис. 3) показало, что принятая в расчете металлофизическая модель адекватно отражает физическую сущность процесса. Снижение значений ЭДУ с повышением содержания фосфора в стали 110Г13Л приводит к снижению устойчивости структуры и, следовательно, к возрастанию вероятности зарождения мартенсита деформации, что, в свою очередь, обуславливает возникновение микротрещин как в самом аустените, так и на границе его с образующейся ϵ -фазой [9].



Таблица 3. Химический состав «металлической» части включений в стали 110Г13Л, раскисленной алюминием (0,022 % Al)

Файл	Содержание, % мас						Химический состав включений, %					
	Al	Mn	Si	Fe	Cr	S	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnS
165-14	54,2	28,2	4,7	12,9	–	–	61,88	22,01	6,08	10,03	–	–
165-18	34,8	22,2	–	43,0	–	–	41,3	18,28	–	37,42	–	–
165-2	26,9	12,7	–	57,4	–	–	34,80	11,67	–	52,93	0,60	–
165-7	12,2	9,6	–	69,4	–	–	16,9	10,88	–	72,24	–	–
165-1	7,8	50,8	4,7	34,1	0,4	7,4	34,07	5,22	50,97	1,89	0,45	100
165-6	6,9	66,5	12,8	11,9	–	1,8	7,5	49,27	15,71	25,18	–	2,36
165-13	4,4	18,3	–	–	–	2,1	18,44	41,96	–	30,51	–	9,09

Таким образом, одним из факторов вредного влияния повышенного содержания фосфора на механические и эксплуатационные свойства стали 110Г13Л является снижение устойчивости аустенита.

Рентгеноспектральный микроанализ неметаллических включений в отливках из стали 110Г13Л

Одним из главных металлургических факторов, влияющих на качество отливок, является режим раскисления жидкой стали алюминием с контролем остаточного содержания в отливках алюминия, находящегося в твердом растворе и в виде неметаллических включений [1]. Традиционно сталь 110Г13Л раскисляют алюминием, однако его остаточное содержание в условиях промышленного производства железнодорожных крестовин не определяют. Вместе с тем, уровень содержания алюминия в стали перед разливкой в значительной мере влияет на количество и вид оксидных, оксисульфидных и сульфидных включений, характер их распределения в структуре литого металла и, в итоге, на качество отливок.

Ниже обобщены результаты выполненных нами обширных исследований химического состава неметаллических включений, избыточных фаз выделений. Объектом исследования были образцы стали 110Г13Л пяти промышленных плавов (табл. 2). Сталь выплавляли в дуговой электропечи основным процессом на свежей шихте с окислением углерода. Шлифы изготавливали из образцов после механических испытаний металла по ГОСТ 7370–98.

Методика определения химического состава включений на приборе РЭММА-101А заключалась в следующем [10]. Шлифы с отполированной поверхностью (без травления) помещали в обойму камеры микросонда. Затем последовательно в полях зрения определяли группы однотипных включений. По программе рассчитывали концентрацию «металлических» элементов в составе включений (шпинелей, оксисульфидов или сульфидов). Для повышения достоверности результатов информацию о химическом составе «металлической» части включений исследовали на 20–30 включениях на шлифах от каждой плавки. По содержанию «металличес-

ких» элементов в составе включений рассчитывали химический состав каждого включения, исходя из того, что тот или иной элемент должен присутствовать в виде Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO (или MnS), CaO, TiO₂, Cr₂O₃ (табл. 3).

Кроме указанных в табл. 3 элементов, при сканировании в каждом включении проверяли содержание титана и кальция. Исследовано всего 115 включений, в том числе в образцах стали с содержанием 0,016 % Al — 15 включений; 0,022 % Al–30; 0,030 % Al–20; 0,053 % Al–30 и 0,075 % Al–20.

При суммарном содержании алюминия в стали в пределах от 0,016 до 0,075 % химические составы оксидных включений можно привести к системе Al₂O₃–Fe₂O₃ (FeO)–MnO.

Таким образом, в процессе кристаллизации стали 110Г13Л, раскисленной алюминием при большом удельном его расходе, в отливках крестовин и сердечников формируются включения с высоким содержанием Al₂O₃, MnO, что создает предпосылки для образования твердых шпинелидных растворов системы Al₂O₃–MnO–FeO(Fe₂O₃).

Идентификация типов оксидных включений в отливках крестовин из стали 110Г13Л

В Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН разработан и широко применяется новый метод идентификации типов оксидных включений по эволюграммам фракционного газового анализа (ФГА) [11, 12].

Метод ФГА представляет собой модификацию восстановительного плавления образца стали в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева. Аналитическая процедура ФГА на газоанализаторе ТС-436 фирмы LECO, позволяющем проводить фракционирование с использованием разработанного оригинального программного обеспечения, включает следующие стадии: анализ образца на газоанализаторе ТС-436 LECO по оптимальной в аспекте разрешения оксидного спектра программе и программное обеспечение OxSeP для обработки результатов анализа из буфера данных анализатора с идентификацией выделенных типов оксидов.



Таблица 4. Химический состав стали 110Г13Л промышленной выплавки

Номер плавки	Содержание, % мас					
	Mn	C	Si	P	S	Al
2-167	13,1	1,1	0,3	0,079	0,013	0,015... 0,04
2-156	13,6	1,0	0,7	0,076	0,012	0,09... 0,006
2-133	16,5	1,16	0,48	0,078	0,011	0,022... 0,006
2-150	12,6	1,2	0,64	0,089	0,012	0,006... 0,022
2-152	14,2	1,12	0,3	0,075	0,013	0,017... 0,035
2-153	12,8	1,21	0,62	0,09	0,011	0,035... 0,015
2-155	13,5	1,08	0,54	0,089	0,012	0,015... 0,055

Процесс обработки данных проходит автоматически без участия оператора и включает следующие стадии:

бланк-процедуру проведения холостой поправки неизотермического анализа, т. е. учет влияния температурно-зависящих функций газовой выделенности из пустого графитового тигля в процессе нагрева, влияния активных возгонов и примесей в несущем газе при неизотермическом анализе;

процедуру восстановления исходной кривой газовой выделенности из образцов стали по результатам анализа. Процедура устраняет влияние разбавления сигнала окиси углерода в несущем газе, влияние газовой выделенности системы и запаздывания сигнала при движении аналитического газа от графитового тигля печи к ИР-ячейке анализатора;

процедуру разделения аналитической кривой на спектр пиков газовой выделенности оксидов, основанную на решении обратной задачи по разработанной физико-химической модели процесса.

Для калибровки прибора использовали стандартный образец Института железа и стали Японии (JSS-C-S-1с) следующих метрологических характеристик: аттестованное значение массовой доли кислорода 0,004 %, азота 0,0254 % при значениях абсолютной погрешности кислорода 0,00038 % и азота 0,0012 %. Наряду с этим применяли контрольно-калибровочный образец стали фирмы ЛЕСО следующих метрологических характеристик: аттестованное значение массовой доли кислорода 0,0111 % и азота 0,0071 %. Абсолютные погрешности составляют для кислорода 0,0002 % и азота 0,0003 %.

Таблица 5. Механические свойства отливок из стали 110Г13Л промышленной выплавки

Номер плавки	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ψ , %	δ , %	KCU , $\frac{2}{\text{МДж/м}^2}$
2-167	755	453	6,2	21,6	1,73
2-156	688	415	22,2	20	1,75
2-133	697	419	19,4	26,2	1,75
2-150	702	421	16,2	20,4	1,75
2-152	699	419	22,2	31,2	1,77
2-153	747	448	22,29	28	1,79
2-155	747	448	16,2	26,6	1,83

Таблица 6. Результаты определения методом ФГА содержания кислорода в образцах стали 110Г13Л

Номер плавки	Содержание, $1 \cdot 10^{-4}$ % мас				
	[O] ₁	[O] ₂	[O] ₃	[O] ₄	[O] ₅
2-167	86,3	70	16,3	6,9	66,6
2-156	74,2	56,1	18,0	13,9	43,4
2-133	325,5	325,5	–	10,5	297,1
2-150	50,6	43,6	7,0	9,8	32,7
2-152	126,6	110	16,1	7,9	100,5
2-153	161,5	121,5	40	10,2	108,9
2-155	532,3	510,2	22,1	5,5	500,2

Содержание кислорода и азота в исследуемых образцах определяли методом восстановительного плавления образцов стали массой 0,3... 0,7 г в среде инертного газа (гелия) при следующих условиях: продолжительность дегазации тигля 20 с, температура дегазации тигля 2400°C, минимальное время анализа кислорода 30 с, азота 40 с, температура анализа 2200°C, продолжительность анализа 400 с.

Объектом исследования были образцы стали 110Г13Л 10 промышленных плавов, прошедшие механические испытания (табл. 4 и 5).

В табл.6 приведены данные о содержании кислорода в различных формах его существования в образцах стали: общее содержание, включая поверхностный кислород и кислород холостой поправки [O]₁; содержание в образце, включая поверхностный кислород за вычетом кислорода холостой поправки [O]₂; холостая поправка на содержание кислорода [O]₃; количество кислорода, адсорбированного поверхностью образца [O]₄; содержание кислорода во включениях [O]₅.

Как видно из этой таблицы, общее содержание кислорода в исследованных образцах различных плавов существенно различается от $32,7 \cdot 10^{-4}$ до $502 \cdot 10^{-4}$ % мас, что обусловлено как различием остаточной концентрации алюминия, так и эндо- и экзогенным характером происхождения неметаллических включений.

Представляют научный и практический интерес результаты фракционного газового анализа образцов стали в аспекте оценки различных типов неметаллических оксидных включений по программе OхSeP.

Ниже в качестве примера приведен анализ двух эволюграмм (рис. 4, 5) газовой выделенности при восстановительном плавлении образца и разделения аналитической кривой на спектр газовой выделенности оксидов различных типов, основанный на процедуре решения обратной задачи по разработанной физико-химической модели процесса. Эволюграммы представлены в последовательности увеличения содержания кислорода, связанного во включениях. Идентификацию пиков включений проводили по параметрам $T_{нач}$ и T_{max} с помощью специальной прог-



Таблица 7. Химический состав, механические свойства и модельные параметры d и Z_y электронного взаимодействия элементов в стали 110Г13Л

№ п/п	Содержание, % мас						$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	$KCU, \text{МДж/м}^2$	d	Z_y
	C	Mn	Si	P	S	Al							
1	1,02	11,5	0,54	0,09	0,010	0,03	841	504	53	25,1	1,76	2,70	1,461
2	1,24	14,2	0,56	0,06	0,011	0,04	795	474	36,6	30,7	1,96	2,68	1,514
3	1,3	14,1	0,36	0,09	0,012	0,025	807	484	33,3	25,1	2,71	2,68	1,510
4	1,16	13,9	0,32	0,047	0,013	0,026	814	488	33,3	30,7	1,76	2,69	1,4991
5	1,16	14,2	0,62	0,074	0,012	0,075	692	416	20,0	19,4	2,54	2,69	1,5142
6	1,05	13,1	0,48	0,067	0,011	0,011	710	426	16,6	16,3	2,54	2,70	1,4866

раммы OXID. Значения температур $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{мах}}$ приведены в таблицах на соответствующих эволюграммах.

Образец 2-150 (рис. 4). $[O]_5 = 32,7 \cdot 10^{-4}$ % мас. На эволюграмме приведены шесть пиков с указанием температур $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{мах}}$ для каждого пика, соответствующего определяемому виду оксидного включения: FeO и SiO₂ (2FeO·SiO₂) первый пик; MnO — второй и третий пики; высокоглиноземистое включение — пятый пик и Al₂O₃ — шестой пик.

Образец 2-167 (рис. 5). $[O]_5 = 66,6 \cdot 10^{-4}$ %. На эволюграмме восемь пиков. Температура начала пиков изменяется от 1418 до 1811 К, а температура $T_{\text{мах}}$ от 1600 до 1853 К. Этим пикам соответствуют соединения систем FeO–SiO₂; MnO–SiO₂; MnOAl₂O₃ и Al₂O₃–SiO₂; твердый раствор в системе MnO–Al₂O₃, а также MnO и SiO₂.

Анализ приведенных данных позволяет констатировать, что, несмотря на соблюдение сертифицированной технологии выплавки стали 110Г13Л и разлива ее в песчано-глинистые формы, содержание кислорода, связанного во включения различных видов эндо- и экзогенного происхождения, изменяется от плавки к плавке, что, естественно, оказывает соответствующее влияние на литейные и физико-механические свойства стали.

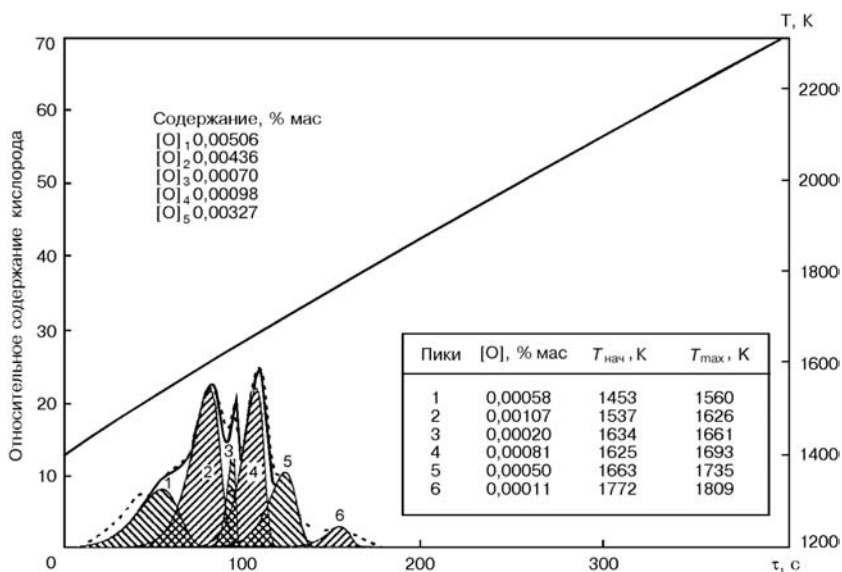


Рис. 4. Эволюграмма фракционного газового анализа образца стали 110Г13Л (плавка 2-150)

Результаты настоящего исследования в совокупности с решением других технологических мероприятий позволили скорректировать технологию плавки, режимы раскисления металла, что обеспечило существенное повышение качества стали и выход крестовин и сердечников первой группы качества.

Физико-химическое моделирование для прогнозирования механических свойств отливок цельнолитых крестовин

Для количественного моделирования и прогнозирования механических свойств отливок крестовин из стали 110Г13Л в работах кафедры электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины использована, наряду с другими, методика физико-химического моделирования, разработанная Э. В. Приходько [13]. Эта методика базируется на установлении взаимосвязи между химическим составом и свойствами многокомпонентных систем с вводом промежуточного звена — комплекса интегральных и парциальных параметров, характеризующих химическое и структурное состояние исследуемой системы, какой является сталь 110Г13Л. Основные параметры модели — эффективные заряды компонентов Z_i , определяемые для каждой пары реагентов — $Z_{(i-j)}$ и для всей системы — среднестатистические значения $Z_{i_{\text{cp}}}$, характеризующие зарядовое состояние каждого из компонентов в расплаве в зависимости от реального кристаллографического окружения. Интегральными характеристиками электронного строения расплава или продуктов его кристаллизации как химически единой системы являются ее химический эквивалент Z_y , суммирующий данные о зарядах компонентов с учетом вероятностей образования связей различного типа, и структурный параметр d , характеризующий среднестатистическое межъядерное расстояние атомов, при допущении, что материал находится в гомогенном состоянии.

Таблица 8. Влияние углерода и фосфора на количество отказов крестовин из-за дефекта контактной усталости (числитель) и повышенного износа (знаменатель)

Содержание углерода, % мас	Частота (%) изъятия крестовин из эксплуатации при содержании фосфора в металле, % мас			
	0,01	0,06	0,075	0,085
1,125	$\frac{7,04}{16,93}$	$\frac{7,4}{13,13}$	$\frac{8,81}{7,6}$	$\frac{9,3}{4,14}$
1,175	$\frac{5,29}{11,23}$	$\frac{5,9}{9,67}$	$\frac{7,76}{6,04}$	$\frac{8,81}{3,45}$
1,225	$\frac{4,24}{6,21}$	$\frac{4,59}{5,70}$	$\frac{5,29}{4,83}$	$\frac{8,11}{3,45}$
1,275	$\frac{2,47}{2,76}$	$\frac{3,53}{2,1}$	$\frac{1,21}{1,72}$	$\frac{7,04}{1,04}$

Для выборки промышленных плавов стали 110Г13Л рассчитаны модельные параметры структуры в пакете программы «Расплав» с целью прогнозирования механических свойств отливок в зависимости от химического состава стали (табл. 7) [14].

Для расчета эффективных зарядов Z_i и радиусов R_u в связях между атомами определяли меядерное расстояние d .

Получение картограмм для прогнозирования механических свойств стали 110Г13Л сводилось к проецированию сглаженной экспериментальной поверхности исследуемой функции цели (прочностные и пластические свойства) в координатах — свертках Z_y-d . Одним из преимуществ картограмм является визуализация многомерных зависимостей. Трехмерные картограммы по сравнению с традиционными методами математического моделирования имеют одно из неоспоримых преимуществ — наглядность представления сложных нелинейных зависимостей. Двигаясь по топографическим линиям равных значений на поверхности отклика, легко указать интервалы для двух наиболее рациональных параметров (Z_y-d). По значениям этих двух параметров можно найти химический состав стали, оптимальный для показателей соответствующих механических свойств. В качестве методологической

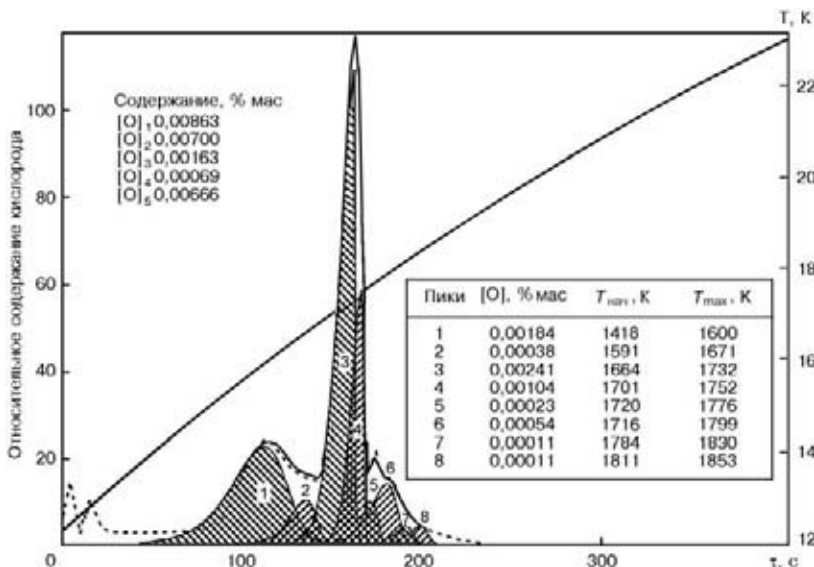


Рис. 5. Эволюграмма фракционного газового анализа образца стали 110Г13Л (плавка 2-167)

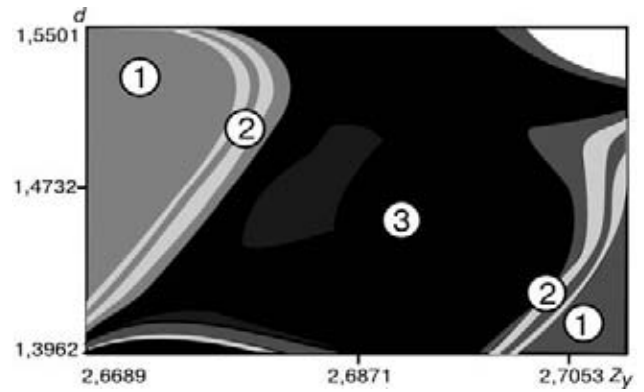


Рис. 6. Картограмма поверхности отклика предела прочности стали 110Г13Л $\sigma_b = f(d, Z_y)$. Числа на картограмме — области значений Z_y и d , соответствующие 1, 2 и 3-ей группе качества

основы при построении функциональных моделей использовали множественный корреляционно-регрессионный анализ пакета программ «Статистика». Получены следующие регрессионные уравнения, связывающие параметры свертки d и Z_y , в виде $\langle \text{свойство} \rangle = f(d, Z_y)$:

$$\sigma_b \text{ (МПа)} = 855,8 - 491,3d - 150,0Z_y + 406,9dZ_y + 1254,4d^2 - 211,58Z_y^2 - 208,6d^2Z_y - 297,3dZ_y^2 - 795,95d^3 + 396,4Z_y^3;$$

$$\sigma_{0,2} \text{ (МПа)} = 520,2 - 190,3d + 132,5Z_y - 17,88d^2 + 58,54d^2 + 5,973Z_y^2 + 12,1dZ_y;$$

$$\psi \text{ (\%)} = 28,928 - 9,780d + 4,55Z_y + 3,826d^2 + 7,403Z_y^2 - 4,102dZ_y;$$

$$\delta \text{ (\%)} = 39,315 - 25,195d + 12,891Z_y + 1,088d^2 + 7,323Z_y^2 + 2,173dZ_y;$$

$$KCU \text{ (МДж/м}^2\text{)} = 1,96 - 0,164d + 0,192Z_y + 0,625d^2 - 0,105Z_y^2 - 0,156Z_y.$$

На рис. 6 представлена картограмма поверхности отклика для предела прочности, так как этот показатель механических свойств отливок является лимитирующим. Модель $\sigma_b = f(d, Z_y)$ позволяет прогнозировать значения предела прочности стали 110Г13Л. Для получения прогнозируемых механических свойств стали 110Г13Л первой группы качества необходимо, чтобы ее химический состав находился в интервале значений параметров d (от 1,4034 до 1,5501) и Z_y (от 2,6689 до 2,6798).

Результаты исследования рекомендуются для прогнозирования и оптимизации служебных свойств крестовин и сердечников стали 110Г13Л в условиях ее промышленного производства.



Моделирование характеристик эксплуатационной стойкости крестовин стрелочных переводов

Эксплуатационная стойкость крестовин определяется количеством (в %) изъятых из пути крестовин по показателям дефектов контактной усталости P_k и повышенного износа $P_{и}$, в определенной мере зависящим от химического состава стали и, прежде всего, содержания углерода и фосфора. Вместе с тем, совместное влияние углерода и фосфора на образование в крестовинах различных дефектов и повышенного их износа в литературе освещено недостаточно.

Нами выполнен [15] статистический анализ данных об изъятии из эксплуатации 520 крестовин. Срок их службы в составе главного пути составлял не менее 2–2,5 года. По ним было перевезено не менее 140... 150 млн. т брутто грузов. Анализ показал, что 40... 60 % крестовин поражены в зоне перекатывания дефектами контактной усталости, приводящими к росту касательных напряжений и нарушающими нормальную работу стрелочных переводов, а 20... 30 % подвержены повышенному износу (более 7 мм), который ведет к росту динамического давления колес на крестовину. Так, если износ поверхности катания достигает более 7 мм, уровень динамического давления увеличивается на 188... 480 кН, что приводит к интенсивному выходу крестовин из эксплуатации [1, 2]. С учетом изложенного статистическому анализу были подвергнуты данные об изъятии крестовин из пути по причинам достижения предельных параметров контактно-усталостных дефектов и повышенного износа.

Крестовины из стали 110Г13Л, изъятые из эксплуатации, имели следующий химический состав, % мас: С 1,10... 1,28, Mn 12,4... 12,8, Si 0,49... 0,56, P 0,04... 0,082, соответствующий требованиям ГОСТ 7370–98. Поскольку в металле крестовин содержание марганца и кремния изменяется незначительно, изучили влияние содержания углерода и фосфора на образование дефектов контактной усталости и износа.

Значения математических ожиданий содержания углерода и фосфора в металле и соответствующая этому химическому составу частота выхода крестовин из эксплуатации из-за образования дефекта контактной усталости и повышенного износа приведены в табл. 8.

Математическая обработка данных этой таблицы позволила получить уравнения множественной регрессии, описывающие взаимосвязь содержания углерода и фосфора в стали с частотой отказов крестовин из-за образования дефектов контактной усталости

$$P_k = 32,548 - 26,0 [\% C] + 75,413 [\% P] \quad (6)$$

и повышенного износа

$$P_{и} = 82,906 - 56,37 [\% C] - 138,64 [\% P]. \quad (7)$$

Различный характер влияния углерода и фосфора на возникновение дефекта контактной усталости (6) в металле крестовин объясняется образо-

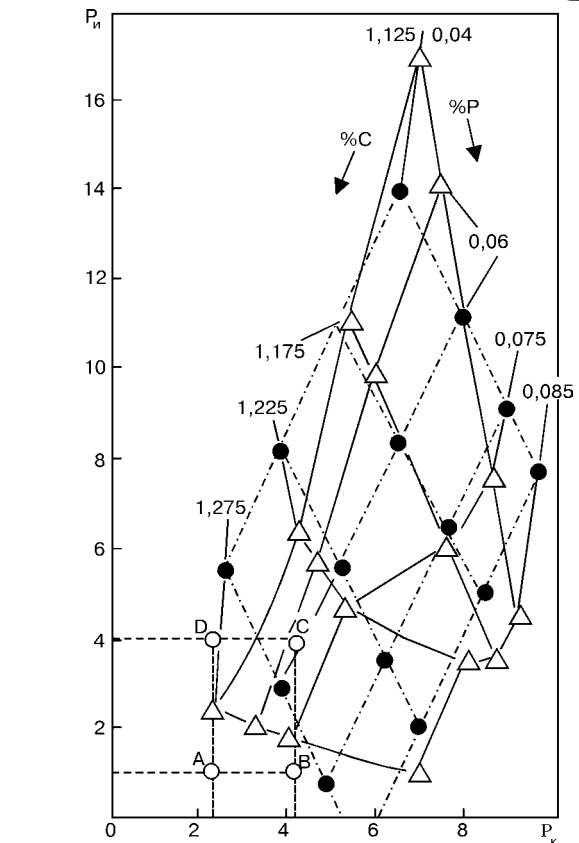


Рис. 7. Диаграмма частоты отказов железнодорожных крестовин из-за дефектов контактной усталости и повышенного износа при различных содержаниях углерода и фосфора в стали 110Г13Л: Δ — экспериментальные данные; \bullet — расчетные значения; \circ — вершины области — рациональные величины

ванием в процессе эксплуатации крестовин мартенсита деформации (ϵ - или α - мартенсита), имеющего некогерентную границу с аустенитом — основной структурой термически обработанных отливок крестовин.

Регрессионные модели (6) и (7) позволили составить прогноз эксплуатационных характеристик, определить рациональное содержание углерода и фосфора в стали 110Г13Л, предназначенной для производства отливок крестовин и сердечников стрелочных переводов.

Исходя из уравнений (6) и (7), построена диаграмма (рис. 7), позволяющая выбрать содержания углерода и фосфора в стали, обеспечивающие рациональное сочетание эксплуатационных характеристик. Совместное решение уравнений (6) и (7) относительно неизвестных $[\% C]$ и $[\% P]$ дает систему уравнений, описывающих зависимость рационального химического состава стали 110Г13Л от задаваемых характеристик эксплуатации крестовин и сердечников:

$$[\% C] = 1,375 - 0,0176 P_k - 0,0095 P_{и}; \quad (8)$$

$$[\% P] = 0,04 + 0,0072 P_k - 0,00335 P_{и}. \quad (9)$$

Эти уравнения позволяют предсказать рациональные содержания углерода и фосфора, при которых количество отказов крестовин из-за дефекта контактной усталости и повышенного износа будет минимальным. Выбрав из таблицы минимальные



значения характеристик износа $P_{и\min} = 1,04$ и дефектов контактной усталости $P_{к\min} = 2,47$ и подставив их в уравнения (8) и (9), определяем оптимальные содержания углерода и фосфора:

$$[\% C]_{\text{опт}} = 1,320; \quad [\% P]_{\text{опт}} = 0,0540. \quad (10)$$

Таким образом, результаты моделирования позволили получить аналитические уравнения, по которым можно определять рациональное содержание углерода и фосфора, что очень важно для повышения эксплуатационной стойкости крестовин и, следовательно, стрелочных переводов.

Повышение качества стали 110Г13Л и эффективности ее выплавки для крестовин стрелочных переводов

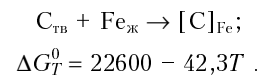
Крестовины и сердечники стрелочных переводов по комплексу физико-механических свойств должны удовлетворять нормам, приведенным в табл. 1.

Единственным производителем стрелочных переводов для магистральных железнодорожных путей в Украине является Днепропетровский стрелочный завод (ОАО «ДнСЗ»). Сталь 110Г13Л выплавляют в дуговых электропечах ДСП 6М на свежей шихте с использованием стального металлолома и перепельного чугуна. Металл в печи легируют ферромарганцем, а в ковше раскисляют алюминием. Из-за несовершенства технологии вследствие отсутствия научно-обоснованной физико-химической идеологии электроплавки стали выход крестовин и сердечников первой группы качества не превышал 14... 17 %.

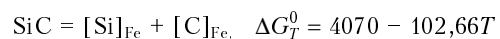
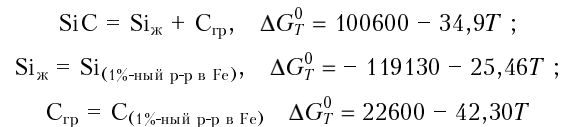
Основываясь на приведенных выше результатах фундаментальных и прикладных исследований, нами разработана и внедрена эффективная технология выплавки электростали 110Г13Л, которая базируется на принципиально новой концепции физико-химии процесса плавки и конечного раскисления стали [16].

Теоретические расчеты и опытно-промышленные эксперименты позволили выявить причины несовершенства технологии и сформировать основные положения новой эффективной технологии плавки. Традиционно применяемая шихта для выплавки стали из стального металлолома и перепельного чугуна имеет ряд недостатков, проявляющихся как в аспектах физико-химии процесса, так и экономики производства. Показано, что обезуглероживание стальной ванны на основе расплава стального металлолома и чугуна сопровождается существенным его переокислением, что проявляется в высоком содержании оксидов железа в шлаке и, следовательно, высокой концентрации растворенного кислорода в жидком металле. Хорошо раскисленное состояние стальной ванны ранее достигалось большим удельным расходом алюминия для раскисления шлака в печи и металла в ковше. При кристаллизации отливок крестовин и сердечников происходили процессы формирования микроструктуры, избыточных фаз выделений, которые по своей природе не способствовали, даже при надлежащих режимах термической обработки отливок, получению крестовин и сердечников первой группы качества. С целью

регулирования окислительно-восстановительного потенциала электроплавки стали в окислительный период и замены дорогого компонента шихты — перепельного чугуна нами разработан и внедрен в промышленное производство новый вид материала — науглероживатель, так называемые CSiC-брикеты [17, 18]. Последние состоят из карбида кремния SiC (70 %Si + 30 %C), свободного углерода и цементной связки системы CaO–Al₂O₃–SiO₂. По науглероживающей способности 1 т брикетов заменяет 10 т перепельного чугуна. CSiC-брикеты задают в печь вместе со стальным металлоломом, так что плавление металлозавалки сопровождается науглероживанием жидкого металла. Важно отметить, что к моменту полного расплавления стального лома определенная часть брикетов все еще остается в жидком шлаке. При проведении окислительного периода кремний и углерод брикетов регулируют содержание оксидов железа в шлаке и окисленность стальной ванны, обеспечивая при этом требуемую ее дегазацию. Углерод CSiC-брикетов растворяется в жидком металле по эндотермической реакции

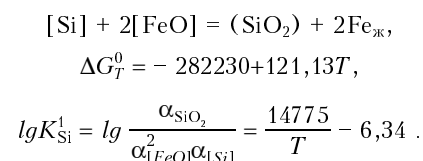
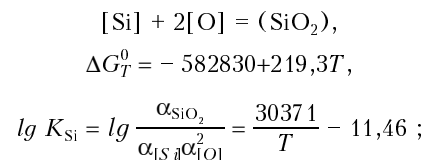


Карбид кремния, как известно, не плавится, а претерпевает перитектическое превращение при 2545 °С. Вместе с тем, при взаимодействии с жидким железом активно реагирует с переходом кремния и углерода в стальную ванну. Суммирование измеренной энергии Гиббса частных реакций (в Дж / моль):



позволило получить зависимость $\Delta G_T^0(T)$ для реакции взаимодействия карбида кремния с жидким железом.

Растворенный в стальной ванне кремний может активно участвовать в раскислении металла и шлака по приведенным ниже реакциям:



Расчеты показывают, что при 0,1 % Si в жидком железе содержание FeO в шлаке должно находиться в пределах 10... 12 %, что подтверждено данными



промышленных плавков стали 110Г13Л с использованием в шихте брикетов.

Разработанная технология выплавки стали 110Г13Л в дуговых печах ОАО «ДнСЗ» с использованием CSiC-брикетов и регламентированным режимом раскисления металла в ковше алюминием позволила повысить выход цельнолитых крестовин и сердечников первой (высшей) группы качества и снизить себестоимость продукции.

Эффективность использования CSiC-брикетов в производстве стали подтверждена также опытно-промышленными плавками стали различного сортамента на ОАО «Нижднеднепровский трубопрокатный завод», ОАО «Кременчугский сталелитейный завод» и др.

1. *Металлургия* высокомарганцевой стали / М. И. Гасик, Ю. Н. Петров, И. А. Семенов и др. — Киев.: Техніка, 1990. — 136 с.
2. *Даниленко Э. И., Кутах А. П., Тараненко С. Д.* Стрелочные переводы железнодорожных дорог Украины. — Киев.: КИЖТ, 2001. — 296 с.
3. *Житнов С. В., Давыдов Н. Г., Братчиков С. Г.* Высокомарганцевые стали. — М.: Металлургия, 1995. — 302 с.
4. *Ватолин Н. А., Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. — М.: Наука, 1988. — 304 с.
5. *Исследование* растворимости фосфора в железо-марганцевом карбиде типа Me_3C / М. И. Гасик, Л. Н. Гасик, И. А. Семенов, О. И. Поляков // Проблемы металлургического производства — 1989. — Вып. 99 — С. 50–54.
6. *Петров Ю. Н., Якубцов И. А.* Локальная неустойчивость ГЦК-структуры в сплавах Fe–Mn–C // Металлофизика. — 1986. — 8, № 3. — С. 56–60.
7. *Петров Ю. Н., Якубцов И. А.* Термодинамический расчет энергии дефекта упаковки для многокомпонентных сплавов с ГЦК-решеткой на основе железа // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Т. 2, вып. 2. — С. 248–252.
8. *Влияние* фосфора на локальную неустойчивость структуры и механические свойства стали 110Г13Л / М. И. Гасик, Ю. Н. Петров, И. А. Семенов, И. А. Якубцов // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1987. — № 1. — С. 13–18.
9. *Влияние* фосфора на устойчивость аустенитной структуры высокомарганцевых сталей / М. И. Гасик, Ю. Н. Петров, И. А. Якубцов, И. А. Семенов // Докл. АН УССР. Сер. А. — 1988. — № 6. — С. 78–80.
10. *Рентгеноспектральное* микронзондовое исследование неметаллических включений в отливках из стали Гадфильда, раскисленной алюминием / М. И. Гасик, Л. С. Квасова, С. С. Казаков, А. В. Соценко // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2000. — № 3. — С. 28–31.
11. *Grigoričič K. V., Krasovskii P. V., Krylov A. S.* Fractional gas analysis — basic principles and application in steel quality // Proc. of the 50th Chemists Conf., British Steel, U. K. British Steel pic. Teesside Technology Centre. — 1999. — P. 129–131.
12. *Гасик М. И., Григорович К. В.* Идентификация типов оксидных включений в стали 110Г13Л по эволюграммам фракционного газового анализа // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 3. — С. 39–45.
13. *Приходько Э. В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1995. — 292 с.
14. *Квасова Л. С., Приходько Э. В.* Прогнозирование механических свойств стали 110Г13Л на основе физико-химического моделирования // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2002. — № 1. — С. 25–28.
15. *Моделирование* статистических характеристик эксплуатационной стойкости крестовин стрелочных переводов из высокомарганцевой стали / М. И. Гасик, И. А. Семенов, О. П. Юшкевич и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 1. — С. 40–43.
16. *Разработка* и промышленное внедрение прогрессивной технологии выплавки стали 110Г13Л с заменой чугуна CSiC-брикетами / М. И. Гасик, А. Н. Овчарук, И. А. Семенов и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2002. — № 5. — С. 28–32.
17. *Пат. України 40175А.* Кл. С22С 33/06. Брикет для виробництва синтетичного чавуну (його варіанти) / М. І. Гасик, А. М. Овчарук, Г. О. Білай та ін. — Опубл. 16.07.2001. Бюл. № 6.
18. *Пат. України 47979А.* Кл. С21С 5/00. Шихта для виплавки сталі / М. І. Гасик, В. В. Сербін, О. О. Дерюгін та ін. — Опубл. 15.07.2002. Бюл. № 7.

Национальная металлургическая академия Украины,

Днепропетровск

Поступила 16.10.02.