Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

На правах рукописи

Трушникова Анна Сергеевна

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ СТАЛИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ И ПРОГНОЗА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬСОВ

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Anpepurunh

Москва 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

Научный руководитель:

Член – корр. РАН, Доктор технических наук, профессор

Григорович Константин Всеволодович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор

Никулин Сергей Анатольевич

Кандидат технических наук

Черногорова Ольга Павловна

Ведущее предприятие:

ОАО «Всероссийский научно - исследовательский институт железнодорожного транспорта» (ОАО «ВНИИЖТ»), г. Москва

Защита диссертации состоится « 14 » мая 2009 г. в 14.00 на заседании Диссертационного совета Д 002.060.01 в Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП – 1, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Справки по телефону: (499) 135–94–77

Автореферат разослан « 30 » марта 2009 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета доктор технических наук, профессор

Rín

В. М. Блинов

Актуальность работы

В нашей стране железные дороги являются основными транспортными магистралями – на их долю приходится до 85 % грузооборота и более 50 % пассажирских перевозок. Сложные климатические условия эксплуатации и большой объем перевозок предъявляют повышенные требования к качеству рельсов. В течение последних десятилетий на отечественных заводах, производящих железнодорожные рельсы, внедрен ряд современных металлургических технологий, позволивших значительно улучшить качество рельсов за счет снижения загрязненности стали и уменьшения содержания в металле примесных элементов. Благодаря повышению металлургического качества стали произошло значительное снижение общего числа дефектов, образующихся во время эксплуатации в шейке, подошве и в зоне стыков рельсов. При этом изменилось соотношение количества дефектов разных типов, что привело к значительному увеличению доли дефектов контактной усталости. По данным ОАО «ВНИ-ИЖТ», приведенным на Рельсовой комиссии 2008 г., количество контактноусталостных дефектов составляет более 60 % от общего числа дефектов, возникающих в рельсах на Российских железных дорогах.

Многочисленными исследованиями установлено, что важнейшим параметром, определяющим склонность рельсовых сталей к образованию контактно-усталостных дефектов, является содержание в них строчечных скоплений хрупких, а также крупных единичных недеформируемых неметаллических включений. Критерии оценки загрязненности рельсовой стали неметаллическими включениями, установленные отечественными стандартами более 10 лет назад, основаны на оценке длины строчек глинозема и хрупкоразрушенных оксидов. При современном способе производства строчечные включения в рельсовой стали имеют незначительную длину или вовсе отсутствуют. Следовательно, на основании существующих критериев загрязненности неметаллическими включениями нельзя выявить различия между партиями рельсов разного качества и оценить их эксплуатационную стойкость. Поэтому длительные и дорогостоящие натурные испытания на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ» остаются единственным надежным способом оценки эксплуатационной стойкости рельсов.

Таким образом, развитие новых методов оценки загрязненности рельсовой стали неметаллическими включениями на основе применения современных методов количественной оптической металлографии, фракционного газового анализа и методов статистики экстремальных значений для прогноза эксплуатационной стойкости рельсов по-прежнему является актуальной задачей.

<u>Цель работы</u>

Целью данной работы являлось развитие методов объективной оценки загрязненности рельсовых сталей неметаллическими включениями и прогноза эксплуатационной стойкости рельсов по результатам количественного металлографического и фракционного газового анализов.

Для достижения цели работы были решены следующие задачи:

 проведен сравнительный анализ металлургического качества рельсов опытных партий, показавших различную эксплуатационную стойкость при испытаниях на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ», и выявлены критерии качества, имеющие значимую корреляцию с показателями эксплуатационной стойкости рельсов;

 – разработана методика оценки загрязненности рельсовой стали неметаллическими включениями на основе применения методов количественной металлографии и фракционного газового анализа;

 определены закономерности влияния степени деформации металла, площади просмотренных шлифов, количества образцов и места их отбора на достоверность оценки чистоты рельсовой стали по неметаллическим включениям;

 исследована возможность применения методов статистики экстремальных значений для прогноза содержания крупных, наиболее опасных включений на основании результатов количественного металлографического анализа.

<u>Научная новизна</u>

1. Результаты исследований металла железнодорожных рельсов опытных партий, прошедших натурные испытания на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ» показали, что эксплуатационная стойкость, имеет значимую корреляцию с объемной долей недеформируемых оксидных включений, определенной методами количественного металлографического и фракционного газового анализов. Предложено, для оценки эксплуатационной стойкости рельсов использовать величины объемной доли недеформируемых оксидных включених включений и средний индекс загрязненности КЗ_{СР}, вычисленные по результатам металлографического и фракционного газового анализов.

2. Разработана методика прогноза эксплуатационной стойкости рельсовых сталей, основанная на оценке содержания крупных, наиболее опасных включений в рельсовом металле с помощью методов статистики экстремальных значений.

3. Показано, что для объективной оценки качества рельсовой стали и прогноза эксплуатационной стойкости рельсов необходимо проведение исследований методами количественного металлографического и фракционного газового анализов. Выявлена зависимость ошибки определения объемной доли оксидных недеформируемых включений от площади шлифов.

4. На основе сравнительного анализа содержания оксидных неметаллических включений в образцах высокоуглеродистой стали различной степени деформации показано, что с увеличением относительной степени деформации є относительная объемная доля Δ_V недеформируемых оксидных включений, определенная металлографическим методом, изменяется в соответствии с логарифмической зависимостью $\Delta_V = 0, 1ln(\varepsilon)$.

Практическая ценность

Разработаны методики контроля чистоты рельсовых сталей по неметаллическим включениям методами количественной металлографии и фракционного газового анализа, определены оптимальные параметры методов контроля. Методики опробованы при анализе металлургической чистоты рельсов промышленных партий.

Результаты данной работы использованы на ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» при разработке нормативного документа предприятия № 01.01.548-2006 «Методика количественного химического анализа. Сталь. Определение массовой доли кислорода в высокоглиноземистых включениях. Метод фракционного газового анализа».

Полученные в работе критерии оценки чистоты рельсовой стали по оксидным неметаллическим включениям рекомендованы для использования в новой редакции ГОСТ Р 51685 «Рельсы железнодорожные. Общие технические условия».

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

– Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов», г. Москва, 2000 г. Бернштейновских чтениях по термомеханической обработке,
Москва, 2001 г.

– I Всероссийском научно-техническом семинаре «Неметаллические включения в рельсовой стали», г. Екатеринбург, 2005;

– Межведомственной рельсовой комиссии, г. Нижний Тагил, 2005 г.

– Межведомственной рельсовой комиссии, г. Новосибирск, 2006 г.

 – II Всероссийском научно-техническом семинаре «Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов», г. Екатеринбург, 2006,

– II Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2007, г. Москва, 2007.

– 16-ой Международной конференции «Металлургия и материаловедение» "METAL 2007", г. Градек на Моравице, Чехия, 2007 г.

– 1-ой Международной конференции «Новые разработки в металлургии и материаловедении» AdMet 2007, г. Днепропетровск, Украина, 2007 г.

– III Международной конференции «TRANSMET – 2007», г. Нижний Тагил, 2008 г.

– 4-ом Международном конгрессе «Наука и технология в сталеплавильном производстве» ICS 2008, г. Гифу, Япония, 2008 г.

– V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, г. Москва, 2008 г.

<u>Публикации</u>

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе тезисы докладов и статьи.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав и выводов, изложенных на 129 страницах машинописного текста, и двух приложений, содержит 83 рисунка, 25 таблиц и список литературы из 112 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы и цели работы, научная и практическая ценность.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы, на основании которого сформулированы задачи данного исследования.

В первом разделе главы кратко приведены существующие классификации неметаллических включений по месту и времени их образования, а также по химическому составу. Рассмотрены причины возникновения микронапряжений на границе «неметаллическое включение – металлическая матрица», возникающие при охлаждении металла. На основании анализа коэффициентов термического расширения и модуля упругости металлической и неметаллической фаз сделан вывод, что опасными являются включения Al₂O₃, а также сложные оксиды, содержащие Al, Ca, Mg, Mn, Si. Приведен механизм образования полостей термического и деформационного характера вокруг неметаллических включений разного состава и размера. Показано, что полости вокруг включений, являясь готовыми микротрещинами, могут приводить к разрушению металла. Отмечено, что существует «критический» размер, начиная с которого включение становится участником зарождения контактно-усталостных дефектов; приведены значения критических размеров включений в подшипниковых и рельсовых сталях. Описано влияние формы включения на уровень напряжений вокруг него. Показано, что наиболее опасны включения с острыми ребрами (корунд, нитрид титана и др.), теоретическая концентрация напряжений вокруг которых в 1,5 раза больше, чем вокруг сферических. Рассмотрено влияние состава неметаллических включений на изменение их размера и формы при деформации металла, а также влияние этих факторов на эффект кажущегося «очищения» стали от неметаллических включений под влиянием деформации. Отмечено, что это явление исследовано только на качественном уровне и для надежного определения загрязненности стали неметаллическими включениями необходимо использовать методы, результаты которых не зависят от степени деформации металла.

Во втором разделе, посвященном образованию контактно-усталостных дефектов, указаны виды этих дефектов в рельсах в соответствии с действующей классификацией. Рассмотрены напряжения, возникающие в металле рельса в результате его контакта с колесом. Обсуждены вопросы влияния на образование контактно-усталостных дефектов первичной полосчатой (дендритной) структуры, размера первичного зерна аустенита и колоний перлита, межпластинчатого расстояния сорбита. Подробно рассмотрены вопросы влияния неметаллических включений на образование и развитие контактно-усталостных дефектов. Приведены критерии оценки загрязненности стали неметаллическими включениями, которые по мнению ряда авторов оказывают решающее влияние на образование продольных контактно-усталостных трещин в рельсах.

7

В третьем разделе главы проведено сравнение методов контроля загрязненности стали неметаллическими включениями – металлографических (методов оптической и электронной микроскопии), методов, связанных с выделением неметаллических включений из металлической матрицы и последующим их анализом – химическим и петрографическим, методов выделения включений при помощи электронной плавки образца на холодном поде и метода фракционного газового анализа. Отмечено, что методы различаются полнотой получаемой информации о содержании включений в стали. Сделан вывод, что для получения объективной информации о загрязненности неметаллическими включениями необходимо использовать несколько методов анализа.

Во второй главе приведены результаты методических исследований, выполненных на образцах, вырезанных из железнодорожных колес, железнодорожного рельса и кордовой катанки. Химический состав исследованных образцов, определеный методом атомно-эмиссионной спектрометрии на спектрометре тлеющего разряда SA-2000 фирмы LECO, представлен в таблице 1.

Железнодорожные колеса были изготовлены на ОАО «Выксунский металлургический завод» из стали марки Т, железнодорожные рельсы – на ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» из стали марки К76Ф (плавка № 331456), кордовая катанка – на РУП «Белорусский металлургический завод» из стали марки 75К по действующим технологиям, включающим в себя выплавку в кислородном конвертере, обработку на установке ковш-печь, вакуумирование и разливку на машине непрерывного литья заготовок. Заготовки из колесной стали подвергают горячей пластической деформации с температурой окончания деформации 1200 °C, затем готовое колесо подвергают противофлокенной изотермической выдержке в течение 5 ч. при 600 °C, закалке с температуры 810 °C охлаждением обода колеса через форсунки водой и отпуску при 530 °С в течение 2 ч. Прокатку заготовок из рельсовой стали проводят с температурой конца прокатки ≥ 920 °C. Термическая обработка готовых рельсов включает противофлокенную изотермическую выдержку при температуре 600 °С в течение 1 ч. 50 мин., закалку с температуры 850 °С в масло, отпуск в течение 2 ч. при температуре 460 °C. Заготовки кордовой стали после первой стадии горячей прокатки при температуре 1180 °С проходят термомеханическую обработку на линии Стелмора: температура начала деформации 920 °С, конца – 620 °C, охлаждение проводят водой и воздухом. Затем катанку подвергают отпуску при температуре 450 °С.

Сталь	Массовая доля элемента, %										
	С	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Р	S	Ca
Колесная	0,65	0,38	0,75	0,04	<0,005	0,20	0,003	-	0,015	0,010	-
Рельсовая	0,72	0,31	0,94	0,12	<0,005	0,10	0,002	0,06	0,017	0,015	<0,005
Кордовая	0,76	0,19	0,52	0,03	<0,005	0,04	-	-	0,008	0,009	-

Таблица 1 – Средний химический состав исследованных образцов

От железнодорожного рельса были отобраны темплеты от двух его концов и середины. От каждого темплета вырезали по три образца – из каждой выкружки головки рельса и из центральной части поверхности катания. От железнодорожных колес образцы вырезали из зоны обода.

Для решения поставленных задач применяли следующие методы исследования:

• металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS PME-3, оснащенном видеокамерой и программами анализа изображения. Подсчет неметаллических включений (HB) проводили с помощью программы анализа изображения Inclusion Expert фирмы LECO, позволяющей отличать оксиды от сульфидов и нитридов. Длину, ширину и площадь включений анализатор изображения определял как соответствующие параметры описанного вокруг включения прямоугольника;

• микроструктуру сталей и морфологию неметаллических включений исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss LEO 430i, снабженном приставкой для микрорентгеноспектрального анализа;

• определение содержания оксидов разных типов проводили с помощью фракционного газового анализа, который представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в несущем газе при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. Таким образом, задавая режимы монотонного нагрева образца в графитовом тигле анализатора от 1350 К до 2200 К со скоростью 2 – 4 К/с, получают эвалограмму газовыделения кислорода. Эвалограмма представляет спектр пиков, каждый из которых соответствует тому или иному типу оксидных включений. Пики имеют свои характеристические температуры начала и максимума восстановления, по которым происходит идентификация соединений. Фракционный газовый анализ проводили на анали-

заторе кислорода и азота TC-600 фирмы LECO. Идентификацию оксидов проводили при помощи оригинального программного обеспечения OxSeP.

Пробы для фракционного газового анализа отбирали из тех же мест, что и образцы для металлографического анализа. При проведении металлографического анализа образцов рельсовой стали, после каждого исследования шлифа образец подвергали повторной шлифовке и полировке (толщина сошлифованного слоя составляла ~ 0,2 мм), получая, тем самым, новый шлиф. Это позволило проанализировать на каждом образце по 4 шлифа.

Деформируемость включений определяли по степени их анизотропии b, как отношение длины включения к его ширине. Оксидные включения со степенью анизотропии $b \le 2$ были отнесены к «недеформируемым», остальные – к «пластичным». Строчечные скопления близко расположенных включений анализатор изображения распознавал как одно вытянутое включение. Точность измерения линейного размера включения зависит от разрешающей способности объектива микроскопа и чувствительности видеокамеры. На основании этих факторов, было принято значение аппаратного порога обнаружения включений при увеличении ×100, равное 4 мкм.

Найдена эмпирическая зависимость $y=90\exp(-x/445)+10$ относительной ошибки определения объемной доли оксидных включений (y) от площади просмотренных шлифов (x) в мм² в рельсовых сталях. Была проведена оценка ошибки определения объемной доли недеформируемых HB на площади, рекомендуемой различными стандартами (табл. 2). Сделан вывод, что при оценке объемной доли на площади менее 7350 мм² целесообразно использовать дополнительные методы определения загрязненности металла HB из-за достаточно высокой относительной ошибки определения объемной доли HB металлографическим методом.

Методами микрорентгеноспектрального анализа и фракционного газового анализа было показано, что в исследованных образцах рельсовой стали присутствуют силикаты с высоким содержанием SiO₂, алюминаты с содержанием $Al_2O_3 > 40$ %, алюмосиликаты и силикаты кальция, магниевая шпинель.

Установлено, что при фракционном газовом анализе результаты определения общего содержания кислорода и содержания кислорода, связанного в недеформируемые и пластичные оксиды, в рельсовой стали не выходят за границы доверительного интервала, соответствующего вероятности 0,95 с учетом усреднения значений для разного количества параллельных проб весом ~ 1,5 г, каждая. Поэтому для фракционного газового анализа целесообразно отбирать по 3 параллельные пробы от каждого образца. При таком количестве параллельных проб объем металла, исследованного данным методом, соответствует ~ 572 мм³. Для обнаружения включений, содержащихся в указанном объеме металла (при плотности стали 7,87 г/см³) металлографическим методом, необходимо исследовать шлифы общей площадью 715 см². Эта площадь примерно в 10 раз больше площади, установленной ГОСТ Р 51685-2000 и ГОСТ 1778-70 для контроля включений в рельсовой стали. Таким образом, при определении объемной доли неметаллических включений метод фракционного газового анализа является на порядок более информативным, чем металлографический.

Таблица 2 – Величина относительной ошибки определения объемной доли недеформируемых оксидных неметаллических включений в зависимости от суммарной площади шлифов, рекомендуемой различными стандартами

Стандарт	Суммарная площадь	Относительная ошибка опреде-			
· · 1	шлифов, мм-	ления ооъемнои доли, %			
ASTM E 45	960	~ 20			
ASTM E 1245	700				
DIN 50602	1200	15			
EN 13674-1:2003	1200	~ 15			
ГОСТ Р 51685-2000	7350	~ 10			
ГОСТ 1778-70	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	10			

Исследовано влияние деформации на результаты контроля загрязненности стали неметаллическими включениями путем сравнения значений объемных долей оксидных включений, полученных методами оптической металлографии при увеличении ×100÷200 и фракционного газового анализа на параллельных образцах сталей с разной степенью деформации. Относительная степень деформации є (отношение толщины слитка к толщине изделия в месте отбора образцов) колесной стали равна 3, рельсовой стали – 20, кордовой стали – 660. Выбранные стали принадлежат к перлитному классу, имеют весьма близкую технологию раскисления и высокие требования к содержанию неметаллических включений.

Показано, что результаты определения объемной доли пластичных и недеформируемых неметаллических включений металлографическим методом зависят от относительной степени деформации стали, а объемная доля включений, определенная методом фракционного газового анализа, для всех трех сталей статистически одинакова. Следовательно, в деформированной стали при помощи фракционного газового анализа (ФГА) удается обнаружить больше включений, чем металлографическим методом. В качестве критерия отклонения результатов металлографического анализа от результатов ФГА была выбрана относительная разность объемных долей неметаллических включений $\Delta_{\rm V} = \frac{V_{\phi \Gamma A} - V_{MET}}{V_{\phi \Gamma A}}$, где $V_{\phi \Gamma A}$ и V_{MET} – объемные доли включений, вычисленные по

результатам ФГА и количественной металлографии, соответственно. Объемная доля оксидов V_{HB} связана с массовым содержанием кислорода O_{OKC} в оксидах *п*-ного типа выражением: $V_{HB} = \frac{\rho_{MATP}}{100} \sum_{i=1}^{n} \frac{O_{OKC}M_{OKC}}{\rho_{OKC}M_{O}}$, где ρ_{Matp} – плотность металличе-

ской матрицы, ρ_{okc} – плотность оксида данного состава, O_{OKC} – массовое содержание кислорода в оксидах данного типа, определенного методом ФГА, M_{OKC} – мольная масса оксида, M_O – атомная масса кислорода. Согласно полученным результатам, при увеличении относительной степени деформации металла ε от 3 до 20 разница в определении объемных долей Δ_V пластичных силикатов методами оптической металлографии и фракционного газового анализа возрастает в 6,5 раз. При дальнейшем увеличении относительной степени деформации ε разница Δ_V в определении пластичных силикатов не изменяется. При определении недеформируемых оксидных включений с увеличением ε разница в объемных долях Δ_V возрастает в соответствии с логарифмической зависимостью вида $\Delta_V=0,1ln(\varepsilon)$ (коэффициент детерминации $\mathbb{R}^2=0,97$) (рис. 1).



Рис. 1. График зависимости относительной разности объемных долей ∆_V неметаллических включений, полученных методом количественной металлографии и фракционного газового анализа, от относительной степени деформации, для включений разного типа.

В третьей главе приведены результаты исследования качества рельсов опытных партий Т17, Т21, Т22, Т23, Т24, Т25, Т1-2 производства ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК) и промышленных партий

зарубежных фирм – японской «Nippon Steel Corporation» (NS), французской «Sogerail» (F), австрийской «Voest-Alpine» (A) и польской «Гута Катовице» (P), показавших различную эксплуатационную стойкость при натурных испытаниях на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ». Показателем эксплуатационной стойкости партий рельсов является 80 %-ый приведенный ресурс, равный массе пропущенных по рельсам грузов, при условии, что количество образовавшихся дефектных рельсов не должно превышать 20 % от общего количества рельсов, уложенных в путь.

Химический состав рельсовых сталей производства Японии, Франции, Австрии и Польши отличается от химического состава сталей отечественного производства (табл. 3): содержание кремния в сталях производства Франции, Японии и Польши в 1,5÷2 раза больше, чем в отечественных, все стали импортного производства легированы хромом, рельсовая сталь производства Франции микролегирована титаном. Стали Российского производства микролегированы ванадием, содержание алюминия в них больше, чем в импортных. Сталь польского производства была раскислена алюминием, содержание алюминия в ней – 0,020 % масс. Суммарное содержание серы и фосфора в сталях отечественного и зарубежного производства не различается.

Партии	Массовая доля элемента, %										
рельсов	С	Si	Mn	Ni	Al	Cr	Ti	V	Cu	Р	S
T17	0,74	0,36	0,94	0,050	0,007	0,04	0,006	0,040	0,010	0,015	0,010
T20	0,73	0,64	1,05	0,040	0,006	0,64	0,010	0,080	_	0,020	0,009
T21	0,77	0,36	0,96	0,050	0,005	0,05	0,008	0,050	_	0,019	0,007
T22	0,80	0,38	0,99	0,050	0,007	0,04	0,006	0,090	—	0,013	0,009
T23	0,75	0,40	0,98	0,050	0,009	0,04	0,005	0,040	0,012	0,017	0,012
T24	0,74	0,40	1,13	0,100	<0,005	0,03	<0,005	0,070	0,010	0,010	0,007
T25	0,81	0,43	1,13	0,150	<0,005	0,09	<0,005	0,065	0,010	0,009	0,005
T1-2	0,79	0,40	0,98	0,094	<0,005	0,03	<0,005	0,068	0,012	0,009	0,007
NS	0,75	0,82	0,80	0,020	<0,005	0,53	—	0,010	0,010	0,014	0,010
F	0,76	0,59	0,88	0,030	<0,005	0,46	0,012	0,010	0,026	0,015	0,014
A	0,75	0,21	1,21	0,045	<0,005	0,22	<0,005	<0,005	0,039	0,012	0,010
Р	0,73	0,74	0,31	0,029	0,020	1,02	0,008	_	—	0,014	0,017

Таблица 3 – Химический состав рельсовых сталей

Установлено, что макроструктура сталей производства ОАО «НТМК» имеет четкий дендритный рисунок – грубые оси первого порядка, ориентированные вдоль направления прокатки.

Проведенными исследованиями было установлено (табл. 4), что в макроструктуре сталей зарубежного производства дендритный рисунок выражен менее четко (видны раздробленные оси дендритов отсутствуют. Размер первичного аустенитного зерна в отечественных сталях мельче, чем в сталях японского и австрийского производства. В микроструктуре отечественных рельсовых сталей, в отличие от зарубежных, присутствуют выделения феррита (до 3 % об.), местами образующие сетку толщиной ~ 3 мкм. Наиболее крупные колонии перлита обнаружены в образцах стали производства «Nippon Steel Corporation», самые мелкие – в сталях производства ОАО «НТМК» и «Sogerail». Межпластинчатое расстояние перлита в исследованных сталях статистически одинаково – от 0,14 до 0,19 мкм, доверительный интервал сводной оценки математического ожидания для всех исследованных образцов равен 0,12 – 0,22 мкм с вероятностью 0,95. В рельсах производства ОАО «НТМК» перлит морфологически отличается от перлита в рельсах других производителей: имеются участки вырожденного перлита, пластинки в котором искаженны и изломаны.

33201-	Размер пе аустенитн	рвичного юго зерна	Размер	Межпластинча-	Доля феррита, %	
изготовитель	МКМ	Балл по ГОСТ 5639-82	перлита [*] , мкм	тое расстояние, мкм		
OAO «HTMK»	$15,1 \pm 4,0$	9	0,7 - 30,0	$0,\!17 \pm 0,\!05$	3,1	
«Nippon Steel Corporation»	21,7 ± 8,8	8	10,0 - 50,0	$0,14 \pm 0,02$	нет	
«Sogerail»	$15,2 \pm 4,3$	9	1,0 - 20,0	$0,16 \pm 0,04$	нет	
«Voest-Alpine»	41,7 ± 15,8	6	-	$0,19 \pm 0,06$	нет	

Таблица 4 – Характеристики микроструктуры рельсовых сталей различных производителей.

Используя методы оптической и электронной микроскопии установили, что химический состав и морфология неметаллических включений в металле исследованных партий рельсов и рельса производства ОАО «НТМК» плавки № 331456 одинаков. Обнаружено, что количество и длина хрупкоразрушенных

^{*} Добужская А.Б., Галицын Г.А. О повышении эксплуатационной стойкости рельсов за счет оптимального соотношения пластических свойств и однородности микроструктуры. / Повышение качества и эксплуатационной стойкости рельсовой продукции: Сб. докладов. - М.:Интекст, 2005. С.129-137.

строчечных включений в партиях рельсов с низкой эксплуатационной стойкостью значительно больше, чем в партиях с высокой эксплуатационной стойкостью. Глобулярные оксиды присутствуют во всех исследованных рельсах; их количество и средний диаметр в сталях производства ОАО «НТМК» значительно выше, чем в сталях зарубежных производителей. В рельсовой стали партии T22 были обнаружены полости около крупных глобулярных включений.

Проведен выбор критериев загрязненности рельсовой стали неметаллическими включениями, имеющих значимую корреляцию с показателями эксплуатационной стойкости, полученных при проведении натурных испытаний на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ». Показано, что контроль длины строчек корунда и хрупкоразрушенных оксидов длиной более 0,5 мм, предписанный ГОСТ Р 51685-2000, не может являться критерием прогнозирования эксплуатационной стойкости рельсов. Оценки загрязненности образцов партий рельсов по ГОСТ 1778-70 по методу Ш1, а также по таким показателям, как средние максимальные баллы для строчечных и точечных включений, максимальные баллы среди строчечных, точечных, строчечных и точечных включений, максиний, показали отсутствие зависимости между ними и значением эксплуатационной стойкости, что свидетельствует о непригодности этих критериев для оценки качества партий рельсов.

Исследована целесообразность оценки загрязненности рельсовой стали по стандарту EN 13674-1:2003, основанному на оценке по методу К стандарта DIN 50602. В соответствии с методом проводят оценку загрязненности стали включениями больше определенного размера (балла). Результатом оценки служит коэффициент оксидной загрязненности КЗ, который является подобием объемной доли оксидных включений крупнее третьего балла. Коэффициент КЗ, определенный для каждой пробы, должен по результатам оценки всех шлифов находиться в пределах 10<K3<20 не более чем для 5 % проб и K3<10 не менее чем для 95 %. Нами показано, что этот показатель непригоден для прогноза эксплуатационной стойкости.

Нами установлено, что среднее значение коэффициента К3_{CP}, вычисленное как среднее арифметическое результатов оценки отдельных проб по методу К стандарта DIN 50602, позволяет разделить партии с эксплуатационной стойкостью выше и ниже нормативного срока службы (рис. 2). Для рельсов с высокой эксплуатационной стойкостью показано, что при значении величины К3_{CP} не более 2, загрязненность стали неметаллическими включениями не вляется значимым фактором, определяющим нормативный срок службы. Таким образом, средний коэффициент оксидной загрязненности КЗ_{СР} может быть использован в качестве критерия для прогноза эксплуатационной стойкости партий железнодорожных рельсов.

Выявлена зависимость ошибки определения объемной доли оксидных недеформируемых включений методом количественной металлографии от суммарной площади просмотренных шлифов. Полученная зависимость позволяет определять площадь, необходимую для определения объемной доли включений с заданной величиной ошибки (рис. 3). Показано, что данную зависимость можно использовать для выбора площади шлифов при контроле объемной доли недеформируемых оксидных включений в других сталях данного класса чистоты по неметаллическим включениям, таких как сталь для железно-дорожных колес, кордовая, подшипниковая и т.п.



Рис. 2. Зависимость эксплуатационной стойкости рельсов от среднего коэффициента оксидной загрязненности

Рис. 3. Зависимость относительной ошибки определения объемной доли недеформируемых оксидных включений от суммарной площади шлифов для различных партий рельсовой стали.

Методом количественной металлографии проведено определение плотности (шт/см²) и объемной доли оксидных неметаллических включений в исследованных партиях рельсов. Установлено, что зависимость эксплуатационной стойкости рельсовых сталей от объемной доли недеформируемых оксидных неметаллических включений имеет наибольший коэффициент детерминации $(R^2 = 0,72)$ (рис. 4) по сравнению с зависимостью от суммарной объемной доли пластичных и недеформируемых оксидов ($R^2 = 0,67$) и зависимостью от объемной доли пластичных оксидных включений ($R^2 = 0,53$). Зависимость эксплуатационной стойкости от плотности недеформируемых включений также не высока – коэффициент детерминации $R^2 = 0,57$. Таким образом, показано, что объемную долю оксидных недеформируемых неметаллических включений можно рекомендовать в качестве критерия прогноза эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов.



Рис. 4. Зависимость эксплуатационной стойкости рельсов от объемной доли недеформируемых оксидных включений в различных партиях рельсов

Методами микрорентгеноспектрального анализа и фракционного газового анализа установлено, что в рельсовых сталях присутствуют оксидные HB трех основных типов: I – силикаты – включения с высоким содержанием SiO₂; II – высокоглиноземистые включения – включения с высоким содержанием Al_2O_3 (> 40 %); III – алюмосиликаты кальция и магниевая шпинель – алюмосиликаты кальция (Al,Ca,Si)₂O₃, $2Al_2O_3$. СаO, силикаты кальция и магниевая шпинель – алюмосиликаты кальция (Al,Ca,Si)₂O₃, $2Al_2O_3$. СаO, силикаты кальция и магниевая шпинель мgO·Al₂O₃. Включения первого типы были отнесены к «пластичным», включения второго и третьего типов – к «недеформируемым». Установлено, что рельсовые стали исследованных партий различаются по объемной доле хрупких и недеформируемых включений (рис. 5). В сталях производства OAO «НТМК» объемная доля высокоглиноземистых включений и алюмосиликатов значительно выше, а силикатов значительно ниже, чем в сталях импортного производства. Показано, что сумма объемных долей оксидных неметаллических включений разного состава не может являться критерием, характеризую-

щим эксплуатационную стойкость железнодорожных рельсов, т. к. присутствующий в стали кислород входит в состав оксидов разного состава, оказывающих разное влияние на образование дефектов контактной усталости.



Рис. 5. Содержание кислорода в оксидах разных типов в исследованных партиях рельсов

Зависимость эксплуатационной стойкости рельсового металла от объемной доли оксидов каждого типа а, следовательно, и содержания кислорода в них, имеет достаточно высокие коэффициенты детерминации. Максимальный коэффициент детерминации ($R^2 = 0,87$) имеет зависимость эксплуатационной стойкости рельсов от содержания кислорода в недеформируемых включениях (рис. 6). Меньшие коэффициенты детерминации имеют зависимости эксплуатационной стойкости от содержания кислорода во включениях II и III групп. Следовательно, для прогноза и оценки эксплуатационной стойкости рельсов может служить содержание кислорода в недеформируемых оксидных включениях.

Таким образом, методами количественной металлографии и фракционного газового анализа показано, что наибольший коэффициент детерминации имеет зависимость эксплуатационной стойкости от объемной доли недеформируемых оксидных включений в рельсовой стали опытных партий.

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что для объективного контроля загрязненности рельсовых сталей оксидными неметаллическими включениями необходимо проводить оценку двумя методами: методом количественной оптической металлографии и методом фракционного газового анализа. Разработана методика оценки чистоты рельсовых сталей с применением данных методов.



Рис. 6. Зависимость эксплуатационной стойкости рельсов от содержания кислорода в недеформируемых оксидах в различных партиях рельсов (ФГА).

В четвертой главе, используя методы статистики экстремальных значений, рассмотрены статистические закономерности распределения максимальных размеров оксидных недеформируемых неметаллических включений в рельсовом металле исследованных партий и предложены критерии для прогноза эксплуатационной стойкости рельсов. Были выбраны партии рельсов с различной эксплуатационной стойкостью (табл. 5). Площадь шлифов рельсовых сталей выбранных партий, исследованных методами количественной металлографии, составляла не менее 960 мм². Размеры всех неметаллических включений были определены методом количественной металлографии с использованием программы анализа изображения.

Методы статистики экстремальных значений применяют для анализа максимальных значений выборки и предсказания экстремумов, которые можно обнаружить при последующих наблюдениях. При этом экстремумы рассматривают как новые случайные величины, зависящие от исходного распределения и от объема выборки. Существует три типа распределений экстремальных значений.

Анализ гистограмм распределения частот размеров оксидных недеформируемых включений (число интервалов равно целому значению $\sqrt[3]{n}$, n – число элементов выборки) и проверка гипотезы о подчинении выборок определенному виду распределения с помощью критерия согласия показали, что случайные величины исходных выборок соответствуют «сдвинутому» экспоненциальному распределению, но имеют «тяжелые хвосты». Поэтому, для анализа данных использовали распределение I типа (распределение Гумбеля) и II типа (распределение Коши–Парето).

19

Для рельсов партий T24, T25, T1-2, А анализ распределений экстремальных значений размеров включений проводили при помощи порядковых статистик с одинаковым числом членов ранга 50 для рельсов партий T и ранга 10 для рельсов партии A, поскольку число включений в выборках T было на порядок больше, чем в выборке A. Максимальные статистики были проанализированы с помощью графика «квантиль – квантиль» функции распределения Гумбеля $G(x) = \exp(-e^{-x})$: для каждой максимальной порядковой статистики была рассчитана эмпирическая функция распределения, которая была затем линеаризирована в координатах «двойной логарифм эмпирической функции распределения $x = -\ln(-\ln G)$ » – «диаметр включения» – «вероятность». Установлено, что экспериментальные точки образуют две группы, соответствующие диаметрам включений 4 ÷ 15 мкм и >15 мкм. На каждом из этих участков точки удовлетворительно можно описать прямыми, что свидетельствует о подчинении случайных величин на каждом участке распределению Гумбеля.

Анализ коэффициентов уравнений полученных прямых (табл. 3) показал, что значения коэффициентов *b* в уравнениях прямой для включений диаметром от 4 до 15 мкм можно считать равными, а в уравнениях для включений диаметром >15 мкм эти коэффициенты значительно различаются. Это свидетельствует о том, что вероятность появления включений размером от 4 до 15 мкм в исследованных партиях рельсов можно считать одинаковой, а вероятность появления включений крупнее 15 мкм – разной. Показано, что эксплуатационная стойкость возрастает с уменьшением вероятности появления крупного включения.

Таблица 3 – Значение коэффициентов *a* и *b* в уравнениях приведенных эмпирических функций вида *y* = *a* + *bx* для максимальных порядковых статистик диаметров включений *d* и вероятность появления включения диаметром более 50 мкм в различных партиях рельсов

Шифр	Эксплуатац.	<i>d</i> от 4 до	15 мкм	d > 15	Dama amu a amu		
партии	стоикость, млн.т.	а	b	a	b	вероятность	
T22	200	9,1	1,3	20,6	11,8	0,081	
T24	565	9,4	1,6	18,5	6,7	9,1·10 ⁻³	
T25	733	9,3	1,5	17,5	3,8	$1,7.10^{-4}$	
T1-2	760	8,9	1,8	18,0	3,0	$2,7\cdot10^{-5}$	
A	1000	5,2	1,0	_	-	_	

Для рельсов партий T22, T24, T25, T1-2, А анализ распределений экстремальных значений размеров включений проводили с использованием обобщенного распределения Парето $F(x) = 1 - \left(1 + \xi \left(\frac{x-u}{\sigma'}\right)\right)^{-\frac{1}{\xi}}$, где x – размер включения, u - пороговое значение размера включения, равное 4 мкм, ξ - параметр формы распределения ($-\infty < \xi < +\infty$), σ' – масштабный параметр распределения (σ' > 0). Для оценки максимального размера включения в произвольном объеме V вычислили x_v – характерный размер максимального включения – размер, который может быть превышен в данном объеме ровно один раз. $x_{V} = u - \frac{\sigma'}{\xi} \left(1 - \left(N_{V}(u)V \right)^{\xi} \right)$, где $N_{V}(u)$ – среднее количество частиц размера больше *и* в единице объема. При $\xi < 0$ и $V \to \infty$ $(N_V(u)V)^{\xi} \to 0$, т.е. x_V ограничено сверху величиной $u - \frac{\sigma'}{\xi}$, что хорошо согласуется с практикой, поскольку размер максимального включения не может бесконечно расти с увеличением объема. Это свойство выгодно отличает данный метод от аналогичных подходов с использованием других распределений, определенных на всей положительной полупрямой. Для расчета значений ξ и σ' использовали метод максимума правдоподобия. Задачу максимизации функции правдоподобия решали численно, используя логарифм функции правдоподобия:

$$l(X;\xi,\sigma') = \ln L(X;\xi,\sigma') = n \ln \frac{1}{\sigma'} + \left(-\frac{1}{\xi} - 1\right) \sum_{x_i > = u} \ln \left(1 + \frac{\xi(x_i - u)}{\sigma'}\right), \text{ где } n - \text{число разме-$$

ров в выборке, превосходящих пороговое значение. Интервальные оценки параметров получили из функции правдоподобия.

На основе изложенной методики нами совместно с сотрудниками кафедры вычислительной математики и кибернетики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова была создана компьютерная программа прогнозирования максимального размера включений, которое возможно обнаружить в различных объемах стали исследованной партии. Программа позволяет построить гистограмму распределения включений по размерам, а затем описать полученное распределение функцией правдоподобия для обобщенного распределения Парето. По вычисленным программой значениям ξ и σ' были рассчитаны значения максимальных диаметров включений и 95 %-ый доверительный интервал, ширина которого составляла от 3 до 30 мкм. Полученные прогнозируемые значения максимальных диаметров включений имели значимую корреляцию с эксплуатационной стойкостью рельсов (рис. 7).



Рис. 7. Зависимость эксплуатационной стойкости рельсов от прогнозируемого максимального диаметра оксидного НВ в исследованных партиях рельсов.

Таким образом показано, что критерии загрязненности сталей, полученные при использовании методов статистики экстремальных значений, могут быть использованы при прогнозе и оценке эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов.

выводы

1. С целью определения параметров металлургического качества рельсовой стали, существенно влияющих на показатели эксплуатационной стойкости рельсов, проведены исследования химического состава, структуры и загрязненности неметаллическими включениями рельсов различных производителей, показавших разную эксплуатационную стойкость при натурных испытания на Экспериментальном кольце института железнодорожного транспорта (ОАО «ВНИИЖТ»).

2. Обнаружено, что в металле рельсовых партий производства ОАО «НТМК» макроструктура стали характеризуется выраженным дендритным рисунком с хорошо различимыми осями первого порядка, в микроструктуре присутствуют выделения феррита (до 3,1 % об.). В макроструктуре металла рельсовых партий зарубежного производства дендритный рисунок выражен менее четко или не виден, выделения феррита отсутствуют. Существенного влияния размеров первичного аустенитного зерна и колоний перлита на величину эксплуатационной стойкости рельсов не выявлено. Величины межпластиночного расстояния перлита исследованных рельсовых сталей статистически одинаковы.

22

3. Методами количественной оптической металлографии, электронной микроскопии и фракционного газового анализа установлено, что в рельсовых сталях с различной эксплуатационной стойкостью типы присутствующих оксидных неметаллических включений имеют схожую морфологию и химический состав, но различаются количеством, характеристическими размерами и параметрами размерных распределений.

4. Для оценки эксплуатационной стойкости рельсов предложено использовать величины объемной доли недеформируемых оксидных включений и средний индекс загрязненности КЗ_{СР}, вычисленные по результатам металлографического и фракционного газового анализов. Предложена методика проведения испытаний. Методика опробована при анализе металлургической чистоты рельсов промышленных партий.

5. Установлена зависимость ошибки определения объемной доли оксидных недеформируемых включений от суммарной площади просмотренных шлифов рельсовой стали. Полученную зависимость можно использовать для нахождения объемной доли с заданной величиной ошибки в рельсовых и других «чистых» по неметаллическим включениям сталях.

6. Методами количественной металлографии и фракционного газового анализа проведено сравнительное исследование содержания оксидных неметаллических включений в образцах высокоуглеродистых сталей с различной степенью деформации. Установлено, что с увеличением относительной степени деформации (ε) относительная объемная доля (Δ_V) недеформируемых оксидных включений, определенная металлографическим методом, изменяется в соответствии с логарифмической зависимостью $\Delta_V = 0, 1ln(\varepsilon)$. Относительная объемная доля (Δ_V) пластичных неметаллических включений снижается в несколько раз при увеличении относительной степени деформации металла от 3 до 20; при дальнейшем увеличении относительной степени деформации величина Δ_V изменяется в пределах доверительного интервала.

7. Показано, что метод фракционного газового анализа позволяет с высокой точностью определять объемные доли различных типов включений в металле и может быть рекомендован в качестве дополнительного метода при выходном контроле чистоты рельсовых сталей по неметаллическим включениям. Разработана методика определения объемной доли недеформируемых включений для прогноза эксплуатационной стойкости рельсов.

8. Разработана методика прогноза эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов с применением методов статистики экстремальных значений, основанных на распределении Гумбеля и обобщенном распределении Парето. Полученные критерии позволяют оценить загрязненность рельсовых сталей крупными неметаллическими включениями.

9. Результаты проведенных исследований позволили дать рекомендации по оценке загрязненности рельсового металла оксидными неметаллическими включениями для разработки методик проведения плавочного и аттестационного контроля партий рельсов.

Список публикаций по теме диссертации

1. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Шибаев С.С., Гарбер А.К. Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей разных производителей // Металлы. 2006. №5. С. 1-16.

2. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Шибаев С.С. Современные методы контроля оксидных неметаллических включений в стали и их информативность // Электрометаллургия. 2008. № 6. С. 2-10.

3. Григорович К.В., Красовский П.В., Трушникова А.С. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества стали и сплавов // Аналитика и контроль. 2002. Т.6. № 2. С. 133-142.

4. Григорович К.В., Мельничук Т.А., Шубина С.Б., Трушникова А.С. Исследование государственных стандартных образцов для определения кислорода методом фракционного газового анализа на приборах фирмы «LECO» // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 3. С. 289-292.

5. Grigorovich K.V., Shibaev S.S., Trushnikova A.S. Optimization of the clean steels ladle treatment and non metallic inclusion control // Proc. of 16th Int. Conf. on Metall. and Mater. "METAL 2007", H. na Moravici, Czech Rep., 2007, pp. 153-160.

6. Grigorovich K.V., Shibaev S.S. Trushnikova A.S., Garber A.K. Oxide Inclusion Control of Clean Steels And Ladle Treatment Optimization // Proc. Int. Conf. AdMet 2007 "Advances in Metallurgical Processes and Materials", Dnipropetrovsk, Ukraine, 2007, v.1, pp. 428-434.

7. Шибаев С.С., Гарбер А.К., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушникова А.С., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П., Матвеев В.В., Белокурова Е.В., Шишов А.А., Демин Ю.С., Московой К.А. Анализ различных вариантов технологии внепечной обработки транспортного металла // Труды III Международной конф. «TRANSMET–2007», Н. Тагил, 2008 г.

8. Shibaev S.S., Garber A.K., Trushnikova A.S., Grigorovich K.V. Optimization of the ladle treatment of the rail steel // The 4th Int. Congress on the Sc. and Tec. of Steelmaking – ICS 2008, Book of articles, Gifu, Japan, 2008, pp. 326-329 9. Григорович К.В., Трушникова А.С., Шибаев С.С., Гарбер А.К., Арсенкин А.М. Физико-химические основы разработки и оптимизации технологии получения чистых сталей // ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН – 70 лет. Сб. науч. трудов – М.: Интерконтакт Наука, 2008, 736 с.

10. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Шибаев С.С., Гарбер А.К. Исследование структуры и параметров металлургического качества рельсовых сталей различных производителей // Повышение качества и эксплуатационной стойкости рельсов и рельсовых скреплений (по материалам Рельсовой комиссии 2006 г.): Сб. докл. –Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2007, с. 81-95.

11. Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушникова А.С., Шибаев С.С. Методы контроля чистоты рельсовых сталей и возможность прогноза эксплуатационной стойкости рельсов // Сб. докл. «Материалы рельсовой комиссии–2005», Н. Тагил, 2005, с. 144-177.

12. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Спрыгин Г.С. Сравнительный анализ параметров структуры рельсовой стали отечественных и импортных производителей // Сб. науч. трудов II Всеросс. науч.-техн. семинара «Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов», Екатеринбург, 2006, с. 128-141.

13. Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушникова А.С., Шибаев С.С., Шур Е.А. // Неметаллические включения: оценка и прогноз эксплуатационной стойкости рельсов. Сб. науч. трудов I Всеросс. науч.-техн. семинара «Неметаллические включения в рельсовой стали». Екатеринбург, 2005, с. 102-115.

14. Григорович К.В., Филиппов В.В, Иванов Э.В., Исаков С.А., Трушникова А.С. Роль неметаллических включений в процессе т.м.о. стали при производстве металлокорда // Сб. тезисов Бернштейновских чтений по т.м.о., М., 2001, с. 65.

15. Григорович К.В., Красовский П.В., Трушникова А.С. Применение фракционного газового анализа и методов металлографии для оценки количества оксидных неметаллических включений в стали // «Химический анализ веществ и материалов». Тезисы всеросс. конф. М., 2000, с. 241.

16. Трушникова А.С. Использование методов математической статистики для прогноза содержания крупных неметаллических включений в стали // Сб. тр. V Российской конф. молодых науч. сотрудников. Перспективные материалы, Спец. вып., 2008, с. 244-246.

25