

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64 Номер 6 2021



◦ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония

◦ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Моделирование процесса залечивания пор цилиндрической формы под воздействием ударных волн в кристалле, подвергнутом сдвиговой деформации

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

Модель объекта регулирования температуры параметрами электростимулирующего воздействия

Перспективы развития энергосберегающих способов дробления хрупких материалов



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64, Номер 6, 2021

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 64, Number 6, 2021

Scientific and Technical Journal
Published since January 1958. Issued monthly

Москва / Moscow, 2021

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

www.fermet.misis.ru

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

Варианты названия:

Известия вузов. Черная металлургия
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Учредители:



Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС)



Сибирский государственный индустриальный университет

Главный редактор:

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

Заместитель главного редактора:

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

Адреса редакций:

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

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

Редакционная коллегия:

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

Астахов М.В., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

Белов В.Д., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

Глезер А.М., д.ф.-м.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Горбатов С.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

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

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

Жучков В.И., д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург

Зингер Р.Ф., д.т.н., профессор, Институт Фридриха-Александра, Германия

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

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

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

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

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

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

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

Курносов В.В., к.ф.-м.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Подгородецкий Г.С., к.т.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

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

Симомян Л.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

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

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

Темлянец М.В., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

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

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

Шеуцков О.Ю., д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург

Шпайдель М.О., д.ест.н., профессор, Швейцарская академия материаловедения, Швейцария

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

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

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

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

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



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

www.fermet.misis.ru

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

Alternative title:

Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Founders:



National University of Science
and Technology "MISIS"



Siberian State Industrial University

Editor-in-Chief:

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

Deputy Editor-in-Chief:

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

Editorial Addresses:

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

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

Editorial Board:

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

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

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

Vladimir D. Belov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Anatolii A. Brodov, Cand. Sci. (Econ.), Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow

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

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

Aleksei V. Dub, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Science and Innovations", Moscow

Mikhail R. Filonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

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

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

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

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

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

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

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

Konstantin L. Kosyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow

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

Vladimir V. Kurnosov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow

Linn Horst, Linn High Therm GmbH, Hirschbach, Germany

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

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

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

Leonid P. Myshlyayev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

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

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

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

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

Gennadii S. Podgorodetskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow

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

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

Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg

Laura M. Simonyan, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Robert F. Singer, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Friedrich-Alexander University, Germany

Boris A. Sivak, Cand. Sci. (Eng.), Prof., VNIIMETMASH Holding Company, Moscow

Leonid A. Smirnov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, OJSC "Ural Institute of Metals", Yekaterinburg

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

Speidel Marcus, Dr. Natur. Sci., Prof., Swiss Academy of Materials, Switzerland

Nikolai A. Spirin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg

Tang Guoi, Institute of Advanced Materials of Tsinghua University, Shenzhen, China

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

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

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

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

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

Michael Zinigrad, Dr. Sci. (Physical Chemistry), Prof., Rector, Ariel University, Israel

Vladimir I. Zolotukhin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Tula State University, Tula

Journal "Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission.

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

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



Articles are available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

СОДЕРЖАНИЕ CONTENTS

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И.,
Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов:
свойства, области применения и методы получения. Часть 2.
Дибориды хрома и циркония (обзор) 395
- Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Фа-
зовые равновесия, реализующиеся при раскислении силико-
стронцием низкоуглеродистого расплава на основе железа 413

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Полевой Е.В., Симонов Ю.Н., Козырев Н.А., Шевченко Р.А.,
Михно А.Р. Исследование фазовых и структурных превра-
щений при формировании сварного соединения из рельсовой
стали. Сообщение 3. Использование термокинетической и
изотермической диаграммы распада аустенита для выбора
оптимальных режимов электроконтактной сварки 420

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Лубяной Д.А., Заха-
ров П.В., Липунов В.Н. Моделирование процесса залечива-
ния пор цилиндрической формы под воздействием ударных
волн в кристалле, подвергнутом сдвиговой деформации 427

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ
ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

- Кузнецов В.А., Кузнецова Е.С., Громов В.Е. Модель объекта ре-
гулирования температуры параметрами электростимулирую-
щего воздействия 435
- Никитин А.Г., Фастыковский А.Р., Шабунев М.Е., Куроч-
кин Н.М., Баженов И.А. Перспективы развития энергосбе-
регающих способов дробления хрупких материалов 442

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Корнет М.Е., Раскина А.В., Корнеева А.А. Непараметрический
алгоритм управления температурным режимом металла на
участке конвертер – МНЛЗ 447

ОТКЛИКИ И РЕЦЕНЗИИ

- Якушевич Н.Ф., Гизатулин Р.А. Отзыв на книгу Рощина В.Е., Ро-
щина А.В. «Физика пирометаллургических процессов» 458
- 60 лет Михаилу Рудольфовичу Филонову 461
К 80-летию Василия Ефимовича Рощина 462

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Krutskiy Yu.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Kruts-
kaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application
and production. Review. Part 2. Chromium and zirconium dibo-
rides 395
- Makrovets L.A., Samoiloova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Phase
equilibrium occurring during low-carbon iron-based melt deoxi-
dation with silicostrontium 413

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Polevoi E.V., Simonov Yu.N., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A.,
Mikhno A.R. Phase and structural transformations when forming
a welded joint from rail steel. Report 3. The use of thermokinetic
and isothermal diagrams of austenite decomposition for selection
of optimal modes of electric contact welding 420

MATERIAL SCIENCE

- Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Lubyanoi D.A., Zakh-
arov P.V., Lipunov V.N. Modeling of healing pores of cylindrical
form under the action of shock waves in a crystal subjected to
shear deformation 427

INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL
AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES
AND MATERIALS

- Kuznetsov V.A., Kuznetsova E.S., Gromov V.E. Model of the object
of temperature control by electrostimulating action parameters 435
- Nikitin A.G., Fastykovskii A.R., Shabunov M.E., Kurochkin N.M.,
Bazhenov I.A. Prospects for energy-saving methods of crushing
brittle materials 442

INFORMATION TECHNOLOGIES
AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

- Kornet M.E., Raskina A.V., Korneeva A.A. Nonparametric control al-
gorithm for metal temperature mode on site BOF – CCM 447

RESPONSES, REVIEWS

- Yakushevich N.F., Gizatulin R.A. Review on the book of Ro-
shchin V.E. and Roshchin A.V. "Physics of Pyrometallurgical
Processes" 458
- To the 60th Anniversary of Mikhail Rudol'fovich Filonov 461
To the 80th Anniversary of Vasilii Efimovich Roshchin 462



Обзорная статья

УДК 546.271

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-395-412



ДИБОРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. Часть 2. ДИБОРИДЫ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Т. С. Гудыма¹, К. Д. Дюкова²,
Р. И. Кузьмин¹, Т. М. Крутская³

¹ Новосибирский государственный технический университет (Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике» (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 7/11)

³ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ) (Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения диборидов хрома и циркония. Эти дибориды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, обладают высокой твердостью. Дибориды хрома и циркония проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам они нашли применение в современной технике (используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий). Диборид хрома применяется в качестве спекающей добавки для улучшения свойств керамики на основе карбида бора и диборида титана. Диборид циркония является компонентом ультравысокотемпературной керамики (УВТК) ZrB_2-SiC , перспективной для использования в сверхзвуковых летательных аппаратах и в узлах газовых турбин. Керамика B_4C-CrB_2 и B_4C-ZrB_2 обладает качественными эксплуатационными характеристиками, в частности повышенной трещиностойкостью. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности. Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов. Основными методами их получения являются: синтез из простых веществ; боротермическое восстановление оксидов; карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металлов и бора углеродом; металлотермическое восстановление смесей оксидов металлов и бора; карбидоборное восстановление. Также для получения нанопорошков диборидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из паргазовой фазы). Охарактеризован каждый из этих методов.

Ключевые слова: диборид хрома, диборид циркония, свойства, области применения, методы получения

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект № С20-19.

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 395–412. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412>

Review

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 2. CHROMIUM AND ZIRCONIUM DIBORIDES

Yu. L. Krutskii¹, T. S. Gudyma¹, K. D. Dyukova²,
R. I. Kuz'min¹, T. M. Krutskaya³

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² LLC "International Research Center for Thermal Physics and Energy" (7/11 Kutateladze Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

³ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113 Leningradskaya Str., Novosibirsk 630008, Russian Federation)

Abstract. The second part of the review considers properties, application and methods for producing chromium and zirconium diborides. These diborides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively high. Chromium and zirconium diborides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. They have found application in modern technology because of these reasons. Chromium diboride is used as a sintering additive to improve the properties of ceramics based on boron carbide and titanium diboride. Zirconium diboride is a component of advanced ultra-high temperature ceramics (UHTC) ZrB_2-SiC

used in supersonic aircrafts and in gas turbine assemblies. Ceramics B_4C-CrB_2 and B_4C-ZrB_2 have high-quality performance characteristics, in particular, increased crack resistance. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion. Therefore, to solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the method of their preparation correctly, to determine the admissible content of impurities in the starting components. This leads to the presence of different methods for the borides synthesis. The main methods for their preparation are: a) synthesis from elements; b) borothermal reduction of oxides; c) carbothermal reduction (reduction of mixtures of metal oxides and boron with carbon); d) metallothermal reduction of metal oxides and boron mixtures; e) boron-carbide reduction. Plasma-chemical synthesis (deposition from the vapor-gas phase) is also used to obtain diboride nanopowders. Each of these methods is described.

Keywords: chromium diboride, zirconium diboride, properties, application fields, obtaining methods

Acknowledgments: This work was supported by the NSTU development program, scientific project No. C20-19.

For citation: Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. review. Part 2. Chromium and zirconium diborides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 395–412. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов хрома и циркония с бором – их дибориды – обладают рядом уникальных свойств. Они отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине они находят все более широкое использование в промышленности и технике. Диборид хрома применяется для нанесения покрытий, противостоящих абразивному и скользящему («металл по металлу») износу. Диборид циркония используется в качестве компонента ультравысокотемпературной керамики ZrB_2-SiC , для изготовления применяемых при рафинировании стали погружных фурм. Этот диборид обладает стойкостью к действию многих расплавленных металлов и сплавов. Это позволяет использовать диборид циркония при изготовлении тиглей для вакуумного испарения металлов. Перспективным является изготовление керамики на основе карбида бора с добавками диборидов хрома и циркония.

Целью настоящей работы является проведение анализа сведений о свойствах, областях применения и методах получения диборидов хрома и циркония.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДОВ ХРОМА

И ЦИРКОНИЯ

Диаграммы состояния систем $Cr-B$ и $Zr-B$ приведены на рисунке [1]. Из диаграммы состояния системы $Cr-B$ следует, что существуют соединения Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 и CrB_4 (последнее практического значения не имеет, поскольку разлагается в твердом виде при температуре примерно $1400^\circ C$). Диборид CrB_2 имеет наиболее высокую температуру плавления (приблизительно $2200^\circ C$) и применяется чаще остальных боридов хрома. Это соединение имеет узкую область гомогенности (66 – 70 % В (ат.)). При увеличении содержания бора выше этих значений при температурах ниже $\sim 1400^\circ C$ существуют две фазы (CrB_2 и CrB_4), а выше $1400^\circ C$ – фазы CrB_2 и В. Поэтому для получения чистого порошкообразного диборида хрома температура процесса не должна превышать $2200^\circ C$, а состав

шихты для синтеза должен соответствовать получению продукта реакции состава CrB_2 .

Из диаграммы состояния системы $Zr-B$ следует, что в ней существуют соединения ZrB_2 и ZrB_{12} (последнее плавится перитектически при температуре приблизительно $2030^\circ C$ и практического значения не имеет). Температура плавления диборида циркония составляет примерно $3200^\circ C$, это соединение имеет узкую (65,5 – 67,9 % В (ат.)) область гомогенности. При увеличении содержания бора сверх этих значений в этой системе при температурах ниже $\sim 2030^\circ C$ существуют фазы ZrB_2 и ZrB_{12} , а выше температуры примерно $2030^\circ C$ – фаза ZrB_2 и жидкость. Поэтому для получения чистого порошкообразного диборида циркония температура процесса не должна превышать $\sim 3200^\circ C$, а состав шихты для синтеза должен соответствовать получению продукта реакции состава ZrB_2 .

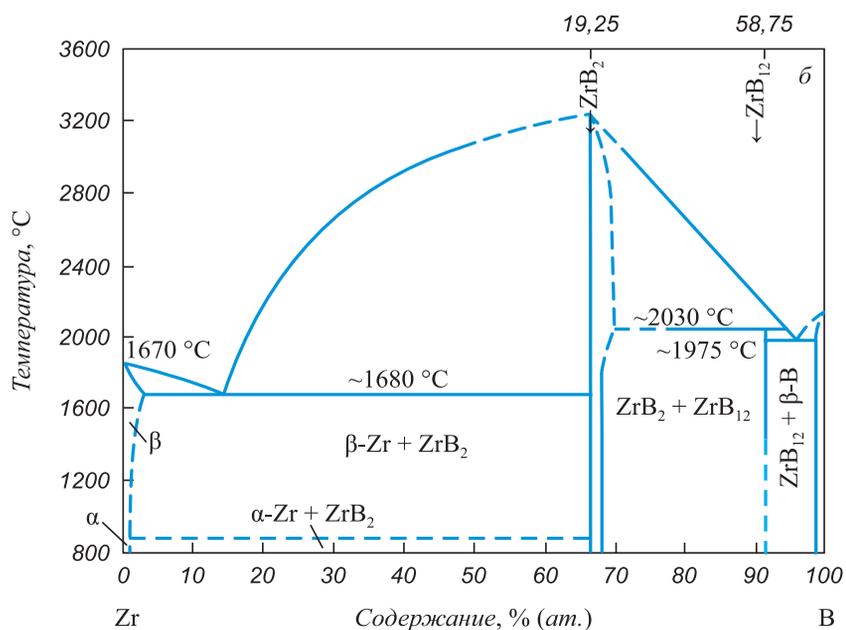
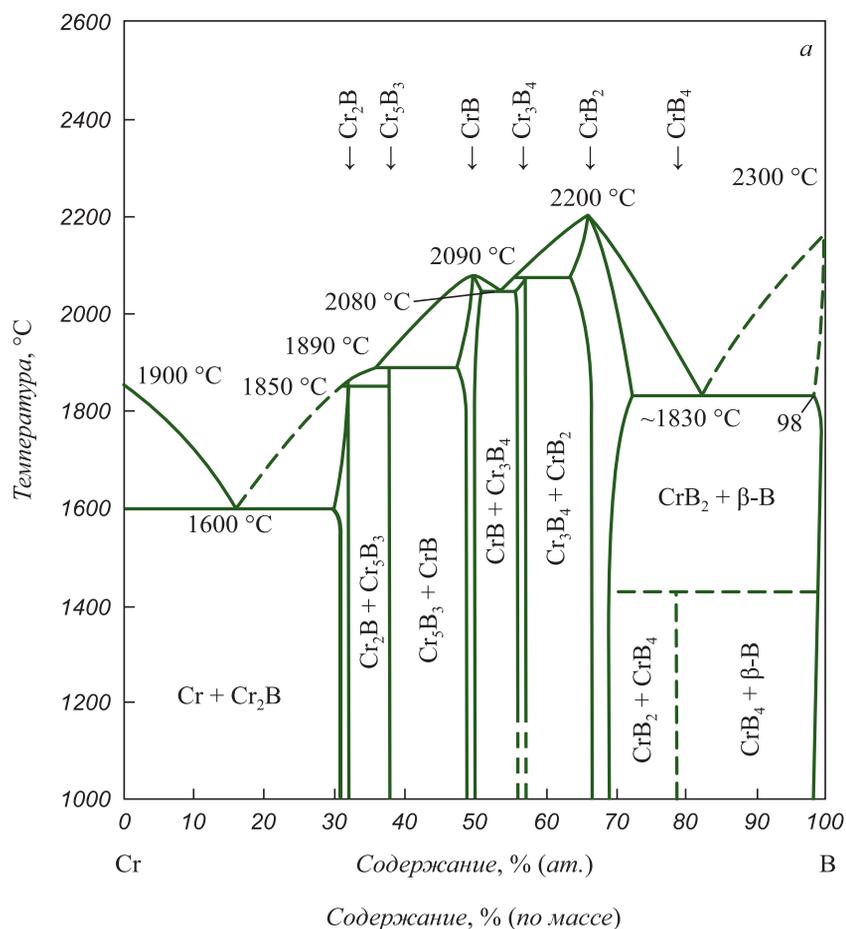
Сведения о некоторых свойствах этих соединений [1, 2] приведены в таблице. Дибориды хрома и циркония в термодинамическом отношении являются достаточно стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из простых веществ и изобарно-изотермического потенциала. Величина коэффициентов теплопроводности этих диборидов сравнительно большая; удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что дибориды хрома и циркония относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [1]. Микротвердость этих диборидов довольно высока. Стойкость соединений к высокотемпературному окислению сравнительно велика: это связано с защитным действием образующейся на поверхности их частиц жидкой пленки из оксида B_2O_3 [3].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИБОРИДОВ ХРОМА

И ЦИРКОНИЯ

Применение диборида хрома

Диборид хрома применяется в виде компонентов наплавочных порошковых смесей, стойких к абразивному износу [4 – 6]. Покрытия из диборида хрома, нанесенные плазменным или магнетронным напылением на из-



Диаграммы состояния систем Cr–B (а) и Zr–B (б)

State diagrams of the systems Cr–B (a) and Zr–B (b)

деля из нержавеющей сталей (типа X18H9T) [7 – 9] и на режущий инструмент из твердого сплава WC–Co [10], повышают их стойкость к износу. При спекании карбида бора при 2050 °C добавление до 25 % (мол.) диборида хрома способствует уплотнению карбида бора из-за

образования жидкой эвтектики B_4C-CrB_2 и тем самым улучшению механических свойств керамики. Возможной областью применения таких композитов является изготовление износостойких изделий [11]. Диборид хрома используют в качестве спекающей добавки при

Основные термодинамические, физические и механические свойства диборидов хрома и циркония

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of chromium and zirconium diborides

Параметр	Значение	
	CrB ₂	ZrB ₂
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	-125,52	-328,03
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	-123,23	-323,62
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	5220	6170
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	31,8	57,9
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,30	0,10
Микротвердость, ГПа, при 293 К	20,6 – 20,8	22,3 – 22,7
Коэффициент линейного теплового расширения, К ⁻¹ ·10 ⁻⁶ (300 – 1300 К)	10,5	5,9
Предел прочности при изгибе, МПа (при 293 К)	620	200 – 265
Предел прочности при сжатии, МПа (при 293 К)	1279	1587

получении горячепрессованных изделий из диборида титана. При его добавлении увеличивается плотность образцов и стойкость их к окислению, что объясняется образованием сплошной защитной пленки из бората хрома CrBO₃ [12, 13].

Применение диборида циркония

В машиностроительной промышленности для полировки сталей, чугунов, бронз применяются пасты из диборида циркония, при этом чистота полировки на 1 – 2 класса выше, чем при обработке стандартными пастами [14]. Одним из способов изготовления высокоплотной керамики из этого соединения является активированное спекание. В работе [15] изделия с плотностью, близкой к теоретической, получены за счет добавления к исходному дибориду оксида циркония в расчете на взаимодействие с примесью свободного углерода и бора для связывания циркония, введенного с оксидом. Такая керамика нашла применение в некоторых металлургических процессах. Диборид циркония обладает стойкостью в алюминии до температуры 1000 °С [16], поэтому может быть использован для изготовления катодов алюминиевых электролизеров [17]. Вероятной причиной высокой стойкости в алюминиевом расплаве является высокий краевой угол смачивания диборида циркония алюминием (107° при 1000 °С в вакууме) [2]. Применяется этот диборид также при изготовлении защитных чехлов термодар, предназначенных для определения температуры жидкой стали и футеровки погружных фурм при рафинировании стали [17 – 20]. Перспективно использование диборида циркония при изготовлении ультравысокотемпературной керамики. Области применения новой керамики: авиация, космонавтика, перспективные газотурбинные двигатели с рабочими температурами деталей 1600 – 1800 °С, энергетика, получение базальтовых волокон [21 – 28]. Покрытия,

содержащие диборид циркония и нанесенные на титановый сплав комбинированным электроискровым и лазерно-электроискровым методами, характеризуются высокой стойкостью к абразивному изнашиванию [29]. Перспективным является использование керамики на основе карбида бора с модифицирующей добавкой диборида циркония. Квазибинарная диаграмма состояния системы В₄С–ZrB₂ проанализирована в работах [30, 31]. Температура плавления эвтектики 2280 ± 30 °С; состав: 70 – 75 % В₄С и 25 – 30 % ZrB₂ (мол.). В работе [32] методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) при 1900 °С получена керамика твердостью 30,02 ± 1,35 ГПа и трещиностойкостью 3,28 ± 0,18 МПа·м^{1/2}. Содержание карбида бора в ней составляло 54,2 % (об.). В работе [33] керамика была получена методом горячего прессования при 2050 – 2140 °С и давлении 35 – 40 МПа с последующей термообработкой при 1800 °С. При содержании ZrB₂ на уровне 6,2 % (по массе) микротвердость и трещиностойкость составили 28,2 ГПа и 2,37 МПа·м^{1/2} соответственно. В работе [34] керамика была получена горячим прессованием смеси бора, углерода и циркония (синтезом из простых веществ). При содержании карбида бора в ней 12,5 – 15,0 % (по массе) твердость составила 20,4 – 24,6 ГПа. По мнению авторов работы [32] композиционная керамика В₄С–ZrB₂ в условиях эксплуатации при высоких температурах более предпочтительна по сравнению с керамикой В₄С–TiB₂.

Методы получения диборидов хрома и циркония

Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно пра-

вильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов; классификация методов приведена в работе [35].

Наиболее распространенные методы синтеза боридов:

– синтез из простых веществ (металлы и бор) $xMe + yB \rightarrow Me_xB_y$;

– боротермическое восстановление оксидов $MeO + B \rightarrow MeB + B_xO_y$;

– карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металла и бора углеродом) $MeO + B_2O_3 + C \rightarrow MeB + CO$;

– металлотермическое восстановление смесей оксидов металла и бора $MeO + B_2O_3 + Mg(Na, K) \rightarrow MeB + MgO (Na_2O, K_2O)$;

– карбидоборное восстановление $MeO + B_4C + C \rightarrow MeB + CO$.

Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе боридов) из простых веществ всегда экзотермичны [1, 2]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при иницировании (чаще всего раскаленной спиралью) реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процессами). Важной характеристикой СВС-процессов является термичность (отношение теплового эффекта реакции к массе шихты). Процесс после иницирования идет самопроизвольно при термичности не менее 2400 кДж/кг шихты. При более низком значении требуется подогрев шихты, при значительно более высоком в шихту приходится вводить инертные добавки. В оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно не более 0,01 – 0,20 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [36]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе боридов продукты реакции необходимо подвергать кислотной обработке для удаления соединений (чаще всего оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. При такой обработке бориды металлов могут частично разлагаться, поскольку они нестойки в кислых растворах [3]. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °С [37]) и значительного тепловыделения при протекании магниетермических процессов возможны выбросы раскаленных шихты и продуктов реакции. Поэтому такие процессы вынужденно проводят только в герметичных ректорах при большом давлении аргона. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [38].

Особенностью боротермического синтеза боридов (которую можно отнести к недостатку процесса) явля-

ется использование дорогого элементарного бора, причем часто в количествах, превышающих требуемое по стехиометрии. Для удаления оксидов бора продукты реакции обычно обрабатываются горячей водой.

При карботермическом синтезе боридов переходных металлов одним из реагентов является оксид бора B_2O_3 , заметное испарение которого начинается уже при 1200 °С [39]. Поскольку температуры синтеза боридов этим методом существенно выше [1], то происходят потери этого соединения, что приводит к необходимости тщательной корректировки состава шихты. Карботермический синтез боридов возможен способом золь-гель. Характерной особенностью таких процессов является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [2]. Получаемые продукты находятся в нанодисперсном состоянии. Недостатками способа золь-гель являются применение во многих процессах синтеза токсичных реагентов, сложность (длительность и многостадийность) процесса приготовления шихты и в ряде случаев – неполное прохождение реакции.

Считается [1, 40], что карбидоборный синтез боридов наиболее перспективен для крупномасштабного производства. При карбидоборном синтезе боридов очень важным требованием к одному из реагентов (карбиду бора) является его высокая чистота и дисперсность. В промышленных микропорошках этого соединения содержится значительное количество примеси свободного углерода [41]. Поэтому при расчете шихты необходима корректировка ее состава с учетом содержания свободного углерода в карбиде бора.

Метод синтеза тугоплавких боридов осаждением из парогазовой фазы не получил широкого распространения.

Получение диборида хрома

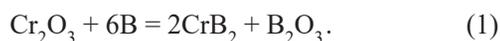
Синтез из хрома и бора

Для диборида хрома теплота образования равна его энтальпии при ~1750 К [2]. Поэтому для шихты из хрома и бора, имеющей температуру окружающей среды, осуществление СВС-процесса невозможно. Этот синтез может быть реализован при механоактивации шихты с последующей ее термообработкой. В работе [42] были приведены данные изучения взаимодействия порошков хрома и бора при механоактивации. Установлено, что формирования боридных фаз не происходит даже в течение продолжительного времени (60 ч) такой обработки. В работе [43] использовали порошки металлического хрома и аморфного бора. Шихту молярного состава $Cr:B = 1:2$ смешивали в шаровой планетарной мельнице при отношении массы шаров из карбидовольфрамового твердого сплава к массе загрузки 7,5:1 в аргоне с последующим нагревом в печи при 900 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч. После 10 ч механоак-

тивации на дифрактограмме остались рефлексы хрома и были обнаружены слабые пики фазы CrB_2 . Авторы считают, что образование диборида хрома происходит путем диффузии бора в хром. Увеличение времени механоактивации до 30 ч позволило получить однофазный (CrB_2) продукт. Отмечено наличие в полученном материале примесей. Так, после механоактивации в течение 30 ч содержание вольфрама составило 0,111 %, а кобальта – 0,015 % (по массе). Несомненно, это является следствием износа материалов мелющих тел и футеровки мельницы. Установлено, что механоактивация смеси порошков хрома и бора в течение 10 – 30 ч позволяет значительно (примерно на 500 °С) снизить температуру синтеза. В работе [44] были приведены результаты получения диборида хрома также двухстадийным способом: предварительная механоактивация в течение 30 мин в среде аргона при массовом отношении шаров к загрузке 20:1 с последующей термообработкой в вакууме при 1000 °С. Результаты механосинтеза определяли рентгенофазовым анализом. На дифрактограмме имелись рефлексы только металлического хрома. После термообработки фазовый состав продуктов реакции был следующий: CrB_2 и Cr_3B_4 (следы). Полученный борид CrB_2 не является фазой стехиометрического состава, а находится в области гомогенности этой фазы 66 – 70 % (ат.) В [1]. Значение удельной поверхности полученного порошка составило 2,2 м²/г.

Боротермическое восстановление

Боротермическое восстановление осуществляется согласно суммарной реакции

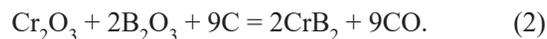


В работе [45] сообщалось о синтезе диборида хрома из шихты стехиометрического состава применительно к реакции (1). Процесс осуществляли в бомбе постоянного давления в инертной газовой среде (вероятно, в аргоне). Сведения о дисперсности не приведены. В работе [46] описан метод получения диборида хрома, а также смесей боридов хрома. Авторы относят этот метод к СВС-процессу. В экспериментах образцы спрессованной шихты нагревали в среде аргона до 300 °С, после чего процессы синтеза протекали самопроизвольно. Однофазный продукт (CrB_2) был получен только при молярном отношении $\text{B}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 9:1$, то есть при 1,5-кратном избытке бора. Размер частиц в продуктах реакции составлял 1 – 3 мкм. В работе [47] прекурсором оксида хрома служил раствор его ацетата $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в этаноле. Суспензию аморфного бора в этом растворе подвергали ультразвуковой обработке при температуре 80 °С в течение 2 ч, после чего подвергали выпариванию. Нанопорошок диборида хрома со средним размером частиц 25 нм был получен при нагреве сухого остатка в аргоне при 1000 °С в течение 12 ч. В работе [48] изучено влияние на процесс взаимо-

действия оксида хрома с бором добавок смеси NaCl/KCl , (мольное отношение 1:1, эвтектическая температура 658 °С). Такая добавка обеспечивает жидкофазное проведение реакции. Мольное отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}$ составляло 1:6, то есть соответствовало стехиометрическому для реакции (1). После термообработки в среде аргона полученный продукт обрабатывали водой для растворения оксида бора, а также хлоридов натрия и калия. Далее проводили промывку абсолютным этанолом и сушку. Однофазный продукт (CrB_2) со средним размером частиц 104 нм был получен при нагреве смеси в массовом соотношении солей к реакционной шихте 10:1 в течение 1 ч при 800 °С. Авторы установили, что добавка солей помимо интенсификации массопереноса препятствует росту частиц диборида хрома.

Карботермическое восстановление

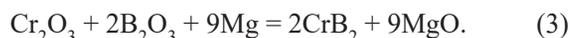
Процесс протекает по следующей суммарной реакции



В работе [49] исходными реагентами служили оксид хрома, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивали в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводили в печи сопротивления в среде водорода. Оптимальными параметрами процесса являются температура 1700 °С, сравнительно длительное (2,5 ч) время, 50 %-ный избыток борной кислоты и 11 %-ный избыток сажи в шихте.

Металлотермическое восстановление

Авторы работы [50] получили ряд боридов переходных металлов (и в том числе диборид хрома) магнитотермическим восстановлением. Применительно к синтезу диборида хрома процесс можно представить следующей суммарной реакцией



Реакционную смесь нагревали до 1200 °С в среде аргона. Было установлено, что диборид хрома без примесей других боридов получается при 1,5-кратном избытке оксида бора и 1,3-кратном избытке магния. Состав его отвечает формуле $\text{CrB}_{1,90-1,95}$. В работе [51] механоактивацию смеси стехиометрического состава выполняли в среде аргона. Процесс осуществляли в шаровой мельнице в среде аргона при отношении массы шаров из закаленной углеродистой стали к массе шихты 20:1. Полное превращение реагентов по данным рентгенофазового анализа произошло после 4 ч механообработки. Продукты реакции для удаления оксида магния обрабатывали соляной кислотой. Было установлено, что первоначально происходит восстановление жидким магнием бора из оксида B_2O_3 , после чего следует восстановление хрома из оксида Cr_2O_3 . Далее восстановленные хром и бор взаимодействуют с образованием

диборида CrB_2 . Авторы работы [52] считают перспективным прекурсором хрома его хлорид CrCl_3 . В работе были приведены данные по получению боридов хрома магнетермическим восстановлением хлорида хрома в присутствии оксида бора или бора, а также методом гидридокальциевого и алюминотермического восстановления хлорида хрома в присутствии оксида бора. Установлено, что для всех процессов температура начала реакции очень низка (на уровне 630 – 650 °С). Однако данными процессами возможно получение только смеси боридов (преимущественно Cr_2B и CrB). В работе [53] в качестве реагентов использовали хлорид хрома CrCl_2 и диборид магния MgB_2 . По мнению авторов настоящей работы этот процесс можно отнести к металлотермическим, поскольку магний диборида MgB_2 служит восстановителем хлорида хрома. Реагенты смешивали в таком соотношении, чтобы мольное отношение $\text{Mg}:\text{Cr}$ было равным 1:2. Подготовку шихты осуществляли в среде гелия. Синтез выполняли в герметичном реакторе (бомбе) иницированием горения шихты нагретой нихромовой спиралью. Удаление побочного продукта реакции (хлорида магния) и непрореагировавшего хлорида хрома проводили последовательной промывкой метанолом и ацетоном. По данным рентгенофазового анализа обогащенные продукты реакции содержат две боридные фазы: CrB_2 и CrB . Выход составляет 80 – 90 % (по массе). К металлотермическому можно отнести и процесс, описанный в работе [54], где реагентами служили хлорид хрома CrCl_3 и боргидриды натрия NaNH_4 или калия KBH_4 . Синтез осуществляли при 450 – 480 °С. Побочные продукты реакции (NaCl или KCl) удаляли водной обработкой. После этой операции по результатам рентгенофазового анализа полученный материал состоял только из диборида хрома.

Карбидоборное восстановление

Карбидоборное восстановление протекает по суммарной реакции



Получение технических порошков боридов (в том числе диборида хрома) описано в работе [55]. В качестве источника углерода использовали ламповую сажу с удельной поверхностью 50 м²/г. При синтезе диборида хрома шихту готовили по стехиометрии в соответствии с реакцией (4). Поскольку химический состав карбида бора по ГОСТ 5744 – 85 [56] отличался от расчетного для B_4C , то при расчете состава шихты проводили соответствующий пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. Были определены оптимальные параметры процесса синтеза диборида хрома: температура 1800 °С, время синтеза 60 мин, защитная атмосфера из водорода или конвертированного газа. Было установлено, что газовая среда не оказывает значительного влияния на состав получаемого продукта. Размер частиц

полученного диборида хрома не приводится, содержание примесей находится на уровне 1 % (по массе). Синтез диборида хрома этим процессом также описан в работе [57]. Для экспериментов применяли порошок карбида бора с содержанием примесей около 2 % (по массе) со средним размером частиц 5,34 мкм, а также порошок нефтяного кокса со средним размером частиц 13,9 мкм. Эксперименты проводили в условиях глубокого вакуума (10^{-5} бар \approx 1 Па). Время выдержки во всех случаях составляло 2 ч. Однофазный продукт, содержащий только диборид хрома, получен при 1700 °С и мольном отношении реагентов $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 1:1,2:1,31$. Таким образом, карбид бора брали с некоторым избытком, а углеродный материал – с недостатком. В работах [58, 59] диборид хрома получен в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), характеризующегося значительной величиной удельной поверхности (~ 150 м²/г) и низким содержанием примесей (~ 1 % (по массе)) [60]. При проведении экспериментов шихту из высокодисперсного (средний размер частиц 2,1 мкм) карбида бора с незначительным содержанием примесей ($\sim 1,5$ % (по массе)) [61, 62], оксида хрома и НВУ смешивали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (4) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Термообработку шихты проводили в индукционной тигельной печи в среде аргона в течение 20 мин при разных температурах. При температуре 1700 °С убыль массы составила $\sim 35,7$ % (по массе). Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (4) с учетом содержания 1 % (по массе) примесей в оксиде хрома, НВУ и в карбиде бора составляет 35,85 % (по массе). Это является несомненным доказательством полноты протекания реакции боридообразования. По данным рентгенофазового анализа в образце, полученном при этой температуре, содержится только диборид хрома. По результатам элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в образце (синтез прошел практически нацело) содержание хрома и бора в нем составляет 68,06 и 31,07 % (по массе) соответственно. Расчетное содержание хрома в дибориде хрома составляет 70,27 %, а бора – 29,73 % (по массе). Таким образом, содержание основных элементов в образце близко к расчетному, что свидетельствует о значительной чистоте продукта реакции. Содержание примесей (Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni) сравнительно невелико и составляет 1,59 % (по массе). С учетом возможного наличия непрореагировавших реагентов содержание примесей в полученном дибориде хрома можно оценить в 97,5 % (по массе). Таким образом, оптимальная температура процесса составляет 1700 °С. Средний размер частиц диборида, определенный «геометрическим» методом [63], составил 7,95 мкм.

На основе полученных экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации можно

предложить возможный механизм образования диборида хрома этим методом. При анализе процесса следует исходить из того, что при температурах синтеза давление паров углерода существенно ниже давления паров бора и оксидов металлов. Так, давление паров углерода при температуре 2000 К составляет примерно $4 \cdot 10^{-5}$ Па [37]. Известно [64], что давление паров бора над системой карбид бора – углерод при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида хрома) составляет 0,1 Па, а давление других газообразных компонентов на два порядка (BC_2) и на три порядка (B_2C) ниже. Давление пара над оксидом хрома при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида хрома) составляет примерно 0,1 Па [39]. На примере исследования процесса карботермического восстановления оксида хрома [65] установлено, что в восстановительных условиях давление паров над этим оксидом увеличивается. Таким образом, давление паров бора и оксида хрома при оптимальных температурах синтеза значительно (примерно на четыре порядка) превышает давление паров углерода. Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что этот процесс осуществляется путем переноса паров оксида хрома наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее протекают диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Положительную роль играет при этом высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Считается [66], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции.

Осаждение из парогазовой фазы

Синтез ультрадисперсного порошка диборида хрома осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в присутствии бора в потоке азот-водородной плазмы [67]. Для перевода бора в парогазовую фазу осуществляли его «газификацию», для чего в азотный плазменный поток вводили водород. Наличие водорода приводит к образованию газообразных борводородов (BH , B_2H_6 , B_4O_{10}) [68]. При приготовлении бороксидной шихты компоненты смешивали в ацетоне в течение 4 ч в барабанном смесителе, после чего полученную массу высушивали и протирали через сито. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки 2800 – 3000 К. Содержание основного вещества было сравнительно невелико и составляло 90,05 – 93,55 % (по массе). Примесями являлись оксид бора, свободные бор и углерод. Средний размер частиц 41 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок диборида хрома при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо применять пассивирование порош-

ка, например, высокотемпературный отжиг в инертной газовой среде. Следует добавить, что в процессе используются горючие газы (пропан-бутан и водород), а в отходящих газах содержится токсичный цианистый водород.

В ряде цитируемых работ [42 – 54, 57] сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Получение диборида циркония

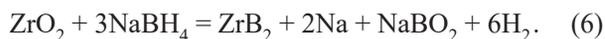
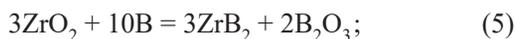
Синтез из циркония и бора

Теплота образования диборида циркония из простых веществ значительно превышает его энтальпию даже при температуре 3000 К (474,47 кДж/моль и 211,24 кДж/моль соответственно) [2]. Поэтому после инициирования горения стехиометрической на диборид циркония смеси порошков циркония и бора реакция должна проходить в режиме СВС со значительным тепловыделением [36]. Возможно также получение его при механоактивации [69]. В работе [70] изучали процесс синтеза в аргоне с инертной добавкой – хлоридом натрия. Реагенты брали по стехиометрии на получение диборида ZrB_2 . Авторы установили, что оптимальное содержание хлорида натрия в шихте составляет 30 % (по массе). Размеры частиц синтезированного диборида циркония составили менее 200 нм. В работе [71] диборид циркония был синтезирован из простых веществ в атомном отношении $Zr:B = 1:2$. Процесс механоактивации осуществляли в среде аргона. Через 20 ч на дифрактограммах появились четкие (узкие и высокие) пики ZrB_2 , что свидетельствовало о хорошей кристалличности этой фазы. Пики циркония исчезли. Средний размер частиц приблизительно 1 мкм. К синтезу из простых веществ можно условно отнести процесс взаимодействия гидрида циркония ZrH_2 с бором [72]. Атомное отношение $Zr:B$ составляло 1:2. Механоактивацию в среде аргона проводили в течение 10 ч. Далее выполняли термообработку в среде аргона в течение 60 мин. Образование однофазного продукта (ZrB_2) происходило при температурах 900 °С и выше. Размеры частиц – на уровне 100 нм. В работе [73] синтез был осуществлен в расплаве тетрабората натрия. Порошки циркония и аморфного бора в атомном отношении $Zr:B = 1:2$ смешивали с безводным $Na_2B_4O_7$ в вибрационной мельнице в атмосфере аргона в течение 8 ч. Синтез проводился в автоклаве. По данным рентгенофазового анализа диборид циркония был получен при температурах 750 – 850 °С и времени выдержки 10 ч. Размер частиц составлял 60 – 80 нм.

Боротермическое восстановление

В работе [74] приводятся сведения о получении диборида циркония боротермическим восстановлением с использованием экзотермической добавки (смеси натрия и серы для образования сульфида Na_2S). Ис-

ходную смесь диоксида циркония и бора в молярном отношении $ZrO_2:B = 1:8$ вместе с экзотермической добавкой загружали в автоклав, который нагревали до $150\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 2 ч. Обогащенный продукт однофазный (ZrB_2), средний размер частиц приблизительно 100 нм. В работе [75] шихту из диоксида циркония и аморфного бора предварительно подвергали механоактивации. Процесс выполняли под вакуумом. Дополнительной стадией являлась термообработка механоактивированных порошков. После механоактивации в течение 20 ч с последующим нагревом до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ обогащенный (обработкой водой) продукт состоял из одной фазы (ZrB_2). Размер частиц порошка 0,2 – 0,4 мкм, частицы в основном агрегированы. В работах [76, 77] синтез диборида циркония был осуществлен в течение 2 ч при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. В этих работах была предложена другая технология удаления оксидов бора из продуктов реакции, заключающаяся в их испарении при высоких ($1550\text{ – }1650\text{ }^\circ\text{C}$) температурах. Размеры частиц полученных порошков диборида циркония в обоих случаях были сопоставимыми и составляли 0,4 – 0,7 мкм. Содержание кислорода также сопоставимо (0,40 – 0,43 % (по массе)). Процесс боротермического восстановления диоксида циркония изучен также в работе [78]. Были исследованы реакции



Процесс проводили в восстановительной среде ($Ar + 4\% H_2$ (об.)) в течение 30 мин. При осуществлении реакции (5) полное превращение было достигнуто при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, а реакции (6) – при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Средний размер частиц диборида циркония составил 200 нм.

Карботермическое восстановление

Процесс протекает по следующей суммарной реакции



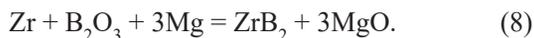
Синтез диборида циркония этим методом исследовали в работе [49]. Реагентами служили оксид циркония, борная кислота и сажа. Смесь предварительно перемешивали в шаровой мельнице в течение 6 ч. Процесс синтеза проводили в среде водорода. Оптимальными параметрами синтеза являются температура $1900\text{ }^\circ\text{C}$ при длительности 80 мин, а также 4-кратный избыток борной кислоты и 1,6-кратный избыток сажи в исходной шихте. Диборид циркония получили в виде мелкозернистого порошка с размером частиц менее 0,5 мкм. В работе [79] было установлено, что оптимальным режимом является использование шихты с 20 %-ным избытком оксида бора сверх стехиометрического для реакции (7) при температуре $2000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в среде водорода. Содержание свободного углерода не

превышает 0,8 % (по массе). Сведения о дисперсности не приведены. В работе [80] спрессованную шихту подвергали нагреву в аргоне. Полная конверсия оксида циркония в диборид произошла при выдержке в течение 3 ч при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 4-кратном избытке сверх стехиометрического по реакции (7) оксида бора и 2-кратном избытке углерода. Размер частиц диборида циркония составлял 3 – 4 мкм. Отмечалось, что в полученном продукте содержались примеси оксида бора и свободного углерода (удаление последнего было очень трудным). В серии сравнительно новых публикаций [81 – 86] сообщалось о получении диборида циркония зольгель процессом. В качестве источников циркония использовали *n*-пропоксид циркония $Zr(OC_3H_7)_4$ [81, 85], тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ [84], оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [82, 83, 86]. Источниками углерода служили уксусная кислота CH_3COOH [81], салициловый спирт $HO-C_6H_4-OH$ [82], ацетилацетон $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ [82], триэтиламин $C_6H_{15}N$ [82], лимонная кислота $C_6H_8O_7$ [83], сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ [81], фенол C_6H_5-OH [84], толуол $C_6H_5-CH_3$ [84], сорбитол $C_6H_{14}O_6$ [85], растительная камедь (кислотный полисахарид) [86]. В качестве источников бора применяли борную кислоту H_3BO_3 [81 – 83, 85, 86] и полиборазин $(B_3N_3H_4)_n$ [84]. Реагенты, содержащие цирконий, углерод и бор, перемешивали до образования геля. Далее проводили его выпаривание. Сухой остаток (ультрадисперсную шихту) подвергали термообработке в инертной газовой среде. Целевое соединение получалось в виде нанопорошков. Например, в работе [81] длительный и многостадийный процесс осуществляли следующим образом. Первоначально борную кислоту и сахарозу растворяли в уксусной кислоте. Затем раствор нагревали при перемешивании до $80\text{ }^\circ\text{C}$. Этот раствор авторы обозначили как раствор 1. Раствор 2 готовили растворением при перемешивании в течение 0,5 ч *n*-пропоксида циркония $Zr(OC_3H_7)_4$ в смеси метилового спирта и ацетона. Затем смешивали оба раствора и перемешивали смесь при $65\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч до образования влажного геля. На следующем этапе осадок высушивали в вакууме при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Полученный прекурсор термически обрабатывали в аргоне первоначально при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, а затем при более высоких температурах также в течение 2 ч. Однофазный продукт, содержащий только ZrB_2 , получили при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Средний размер кристаллитов этого соединения составил 50 нм.

Металлотермическое восстановление

Практически во всех случаях металлом-восстановителем служил магний. В работах [86, 88, 91] борсодержащим компонентом служила борная кислота, а в работах [87, 89, 90, 92] – оксид бора. Для снижения термичности процесса в шихту добавляли инертный разбавитель – хлорид натрия [86, 88, 91, 92]. Отмечено также [88, 90, 91] неполное превращение реагентов

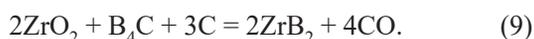
в продукты реакции. В работе [91] указано, что причиной этому по сравнению с синтезом диборида титана аналогичным методом является более высокая термодинамическая стабильность оксида циркония по сравнению с оксидом титана [93]. Полученные порошки диборида циркония практически во всех случаях были наноразмерными. В работе [94] описано получение диборида циркония с использованием циркония по суммарной реакции



В полученном после кислотной обработки продукте содержалось 3,87 % ZrO_2 и 1,54 % H_3BO_3 (по массе). К магнетермическому можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB_2 [53]. Источником циркония служил хлорид ZrCl_4 . Нагрев смеси осуществляли в вакууме в течение 18 ч при 850 °С. Сведения о дисперсности диборида циркония не были приведены. В данном методе металлом-восстановителем может быть и алюминий. В работе [95] порошок диборида циркония был синтезирован восстановлением диоксида циркония алюминием в среде аргона в расплаве солей (KBF_4 и K_2ZrF_6). Обогащение продуктов реакции осуществлялось раствором соляной кислоты с последующей водной промывкой. Оптимальными условиями явились: выдержка в течение 2 ч при 800 °С и молярном отношении алюминия к солям 10:1. Размер частиц полученного диборида циркония составлял 5–7 мкм, содержание примесей было мало (на уровне 0,03 % (по массе)).

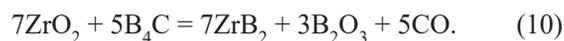
Карбидоборное восстановление

Процесс карбидоборного восстановления был изучен в работах [55, 80, 96–99]. Суммарная реакция



В работе [55] исследование процесса синтеза выполняли в среде аргона при 1250 °С. Полное превращение оксида циркония в диборид достигнуто при времени выдержки 1 ч и 1,4-кратном избытке сверх стехиометрического по реакции (9) карбида бора. Отмечалось, что в продуктах реакции содержался свободный углерод, удаление которого было затруднительным. Средний размер частиц диборида циркония составлял 1 мкм. В работе [96] синтез из шихты с 25 %-ным избытком карбида бора сверх стехиометрического для реакции (9) выполнялся в течение 1 ч в условиях вакуума (4–10 Па). Однофазный продукт (диборид циркония) был получен при температурах выше 1650 °С. Размер частиц находился на уровне 1 мкм, содержание кислорода ~0,7 % (по массе). В работе [97] образцы подвергали нагреву в условиях вакуума ($2 \cdot 10^{-5}$ мбар \approx 0,002 Па) в течение 2 ч. Однофазный продукт (диборид циркония) был получен при 1800 °С и молярном отношении

реагентов $\text{ZrO}_2:\text{B}_4\text{C}:\text{C} = 2:1,1:2,7$ (при избытке карбида бора и недостатке углерода). Содержание кислорода и углерода в нем составляло 1,5 и 1,3 % (по массе) соответственно. Уменьшить их содержание удалось при дополнительной термообработке при 1875 °С в вакууме в течение 30 мин. Размер частиц составлял 2–3 мкм. При синтезе диборида циркония изучили влияние на процесс вида углеродного материала (сажа или порошок графита) и газовой среды (аргон или вакуум) [98]. Термообработку смесей проводили в течение 1 ч. Было установлено, что при использовании сажи реакция боридообразования полностью завершается при 1300 °С, а графита – при более высокой температуре (1500 °С). Авторы объясняют это тем, что имеющая развитую поверхность сажа обеспечивает более тесный контакт реагентов в данной твердофазной реакции. Диборид циркония, полученный с применением сажи, имел средний размер частиц 1 мкм, а графита – 1,5 мкм. При синтезе в среде аргона требуемая для полного превращения оксида циркония в диборид температура была одной и той же (1500 °С) как при использовании сажи, так и графита. Размер частиц составлял 2–4 мкм. Кроме того, в работе [80] была исследована реакция



Полное превращение оксида циркония в диборид было достигнуто в течение 1 ч при 1250 °С и проведении процесса в аргоне с последующим удалением оксида бора метанолом или деионизированной водой. Средний размер частиц диборида циркония составил 1,1 мкм; содержание кислорода в нем составляло 0,73 % (по массе). Следует добавить, что при осуществлении данного процесса в готовый продукт переходит только $(14/20) \cdot 100 = 70$ % бора, содержащегося в дорогостоящем карбиде. В работе [99] диборид циркония получен в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода (НВУ), характеризующегося значительной величиной удельной поверхности (~150 м²/г) и низким содержанием примесей (~1 % (по массе)) [60]. При проведении экспериментов шихта из высокодисперсного (средний размер частиц 2,1 мкм) карбида бора с незначительным содержанием примесей (~1,5 % (по массе)) [61, 62], оксида циркония и НВУ смешивали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (9) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Термообработку шихты проводили в индукционной тигельной печи в среде аргона в течение 20 мин при разных температурах (1400, 1500, 1600 и 1700 °С). Определение полноты прохождения реакции проводили путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. При 1600 и 1700 °С убыль массы составила 32,23 и 32,31 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (9) с учетом содержания 1 % (по массе) приме-

сей в оксиде циркония, НВУ и в карбиде бора составляет 33,14 % (по массе) Это является несомненным доказательством полноты прохождения реакции боридообразования. По данным рентгенофазового анализа в образцах, полученных при этих температурах, содержится только диборид циркония. По результатам элементного анализа, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в образцах, полученных при 1600 и 1700 °С (синтез прошел практически нацело), установлено, что содержание циркония и бора в них близко к расчетному, а содержание примесей (Ag, Al, Hf, Ti, Ca, Co, Cu, Fe, Mo, Si) не превышает 2 % (по массе). С учетом возможного наличия непрореагировавших реагентов содержание примесей в полученных образцах диборида циркония можно оценить в 97,5 % (по массе). Таким образом, оптимальная температура процесса составляет 1600 – 1700 °С. Средний размер частиц в образцах, определенный «геометрическим» методом [63], составил 11 – 13 мкм.

На основе полученных экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации можно предложить возможный механизм образования диборида циркония этим методом. В процессах образования диборидов хрома и циркония много общего. Давление пара над оксидом циркония при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида циркония) составляет примерно 0,1 Па [39]. Давление паров бора и оксида циркония при оптимальных температурах синтеза значительно (примерно на четыре порядка) превышает давление паров углерода. Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что этот процесс осуществляется путем переноса паров оксида циркония наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее следуют диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Положительную роль играет при этом высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Считается [66], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции.

Осаждение из парогазовой фазы

Диборид циркония был синтезирован в потоке азото-водородной плазмы при восстановлении оксида циркония пропан-бутаном в присутствии бора [67]. Для перевода бора в парогазовую фазу осуществляли его «газификацию», для чего в азотный плазменный поток вводили водород. При приготовлении бор-оксидной шихты компоненты смешивали в ацетоне в течение 4 ч в барабанном смесителе, после чего полученную массу высушивали и протирали через сито. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки – 2800 – 3000 К. Продукты плазмохимического синтеза помимо диборида

циркония (69,84 – 72,52 % (по массе)) содержали примесные фазы: нитрид ZrN (9,62 – 10,05 %) и оксид ZrO₂ (12,25 – 14,89 % (по массе)). Примесями являлись также свободные углерод и бор. Средний размер частиц находился на уровне 46 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок диборида циркония при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо применять пассивирование порошка, например, высокотемпературный отжиг в инертной газовой среде. Следует добавить, что в процессе используются горючие газы (пропан-бутан и водород), а в отходящих газах содержится токсичный цианистый водород.

Своеобразной комбинацией методов осаждения из парогазовой фазы и металлотермического восстановления является процесс, который был изучен в работе [100]. Суммарная реакция процесса



Шихту (содержание в ней магния превышало стехиометрическое) вводили в аргоновый плазменный поток. Хлорид магния (один из продуктов реакции) на воздухе быстро гидролизует с образованием гидроксида Mg(OH)₂. Для удаления последнего применяли обработку соляной кислотой. Средний размер частиц диборида циркония составлял 100 нм.

В ряде цитируемых работ ([49, 50, 53, 54, 70 – 79, 81 – 91, 98, 100]) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: диборидах хрома и циркония. Рассмотрены их свойства и области применения. Дибориды хрома и циркония характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, значительной твердостью, химической инертностью. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. Обращает на себя внимание значительное количество работ по применению диборида циркония в качестве модифицирующей добавки при получении керамики на основе карбида бора. Большинство публикаций по синтезу диборидов хрома и циркония относятся к получению их из простых веществ, карботермическим, металлотермическим и карбидоборным процессам. Сведения о получении этих соединений боротермическим восстановлением оксидов и осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Возможной причиной сравнительно быстро протекающих реакций боридообразования является участие в них парообразных высших и низших оксидов хрома или циркония наряду с парами бора. Вполне реально и осуществление диффузионных процессов. Положительную роль при этом наверняка

играет высокая дисперсность и полидисперсность реагентов, приводящая к более плотному межфазному контакту. Следует отметить, что высокотемпературные

процессы карбидоборного синтеза тугоплавких соединений очень сложны и механизм их до сих пор детально не исследован.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgiya, Chelyabinskoe отделение, 1991. 368 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1986. 928 с.
3. Косолапова Т.Я. Химические свойства тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 34. № 3. С. 244–249.
4. Орешкин В.Д., Светлополянскй В.И., Серебрякова Т.И. Исследование износостойкости поверхностей, наплавленных боридами // Порошковая металлургия. 1971. № 3. С. 78–82.
5. Горбунов А.Е., Брыксин-Лямин М.П. Тугоплавкие бориды, как основные составляющие порошкообразных наплавленных смесей // Порошковая металлургия. 1971. № 4. С. 91–93.
6. Чернега С.М. Комплексное насыщение углеродистых сталей бором и хромом в активированной среде // Известия вузов. Черная металлургия. 1999. № 11. С. 58–60.
7. Горшков Б.Н., Кудрявцев Ю.П., Лоскутов В.С., Неронов В.А., Алексеев В.В. Технологический процесс нанесения покрытий из некоторых боридов переходных металлов методом плазменного напыления // Порошковая металлургия. 1980. № 5. С. 73–76.
8. Обабков Н.В., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Бекетов А.Р., Свистунов В.В., Шурыгин В.С. Температуроустойчивые износостойкие покрытия, содержащие бориды хрома. В кн.: Высокотемпературная защита материалов. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1981. С. 159–163.
9. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. No. 5. P. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>
10. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahm K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co // Wear. 2005. Vol. 259. No. 7–12. P. 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.031>
11. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B_4C – CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering // Ceramics International. 2003. Vol. 29. No. 3. P. 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7)
12. Königshofer R., Fürsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB_2 ceramics // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2005. Vol. 23. No. 4–6. P. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.05.006>
13. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB_2 addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB_2 // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. No. 6. P. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>
14. Артамонов А.Я., Тутаков О.В., Дайч А.И. Исследование полирующей способности тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. 1967. № 2. С. 29–35.
15. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А., Панкевич А.П. О получении малопористых спеченных изделий из диборида циркония // Цветные металлы. 1975. № 1. С. 66–67.
16. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Боровикова М.С. Контактное взаимодействие тугоплавких соединений с жидкими металлами. III. Исследование процесса смачивания металлоподобных боридов жидкими непереходными металлами // Порошковая металлургия. 1973. № 5. С. 61–67.
17. Mroz C. Annual minerals review. Zirconium diboride // American Ceramic Society Bulletin. 1995. Vol. 74. No. 6. P. 164–165.
1. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *High Temperature Borides*. Moscow: Metallurgiya, Chelyabinskoe отделение, 1991, 368 p. (In Russ.).
2. *Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book*. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
3. Kosolapova T.Ya. Chemical properties of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 244–249. (In Russ.).
4. Oreshkin V.D., Svetlopol'yanskiy V.I., Serebryakova T.I. Study of the wear resistance of surfaces deposited with borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 3, pp. 78–82. (In Russ.).
5. Gorbunov A.E., Bryksin-Lyamin M.P. Refractory borides as the main components of powdered surfacing mixtures. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 4, pp. 91–93. (In Russ.).
6. Chernega S.M. Complex saturation of carbon steels with boron and chromium in an activated medium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1999, no. 11, pp. 58–60. (In Russ.).
7. Gorshkov B.N., Kudryavtsev Yu.P., Loskutov V.S., Neronov V.A., Alekseev V.V. Technological process of coating of some transition metals borides by plasma spraying. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1980, no. 5, pp. 73–76. (In Russ.).
8. Obabkov N.V., Sorokin V.G., Guzanov B.N., Beketov A.R., Svistunov V.V., Shurygin V.S. Temperature-resistant wear-resisting coatings with chromium borides. In: *High-Temperature Material Protection*. Leningrad: Nauka, 1981, pp. 159–163. (In Russ.).
9. Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, no. 5, pp. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>
10. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahm K.L. Characterisation and wear response of metal-boride coated WC–Co. *Wear*. 2005, vol. 259, no. 7–12, pp. 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.031>
11. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B_4C – CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*. 2003, vol. 29, no. 3, pp. 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7)
12. Königshofer R., Fürsinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB_2 ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2005, vol. 23, no. 4–6, pp. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.05.006>
13. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R., Suri A.K. Effect of CrB_2 addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB_2 . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 6, pp. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.06.004>
14. Artamonov A.Ya., Tutakov O.V., Daich A.I. Study of the polishing ability of refractory compounds. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1967, no. 2, pp. 29–35. (In Russ.).
15. Kiparisov S.S., Libenson G.A., Pankevich A.P. On production of low-porous sintered products from zirconium diboride. *Tsvetnye metally*. 1975, no. 1, pp. 66–67. (In Russ.).
16. Samsonov G.V., Panasyuk A.D., Borovikova M.S. Contact interaction of refractory compounds with liquid metals. III. Investigation of the process of wetting metal-like borides with liquid transition metals. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 5, pp. 61–67. (In Russ.).
17. Mroz C. Annual minerals review. Zirconium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*. 1995, vol. 74, no. 6, pp. 164–165.

18. Кузенкова М.А., Кислый П.С., Гончаренко Г.Н. Взаимодействие жидкой стали с диборидами тугоплавких металлов // Порошковая металлургия. 1971. № 9. С. 50–53.
19. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90. No. 5. P. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
20. Sonber J.K., Suri A.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review // Advances in Applied Ceramics. 2011. Vol. 110. No. 6. P. 321–334. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000008>
21. Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows // Corrosion Science. 2011. Vol. 53. No. 3. P. 922–929. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
22. Patel M., Reddi J.J., Prasad V.V.B., Jayaram V. Strength of hot-pressed ZrB₂-SiC composite after exposure to high temperatures (1000–1700 °C) // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4455–4467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.025>
23. Bird M.W., Aune R.P., Yu F., Becher P.F., White K.W. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33. No. 13-14. P. 2407–2420. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.022>
24. Zou X., Fu Q., Liu L., Li H., Wang Y., Yao H., He Z. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation // Surface and Coating Technology. 2013. Vol. 226. P. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
25. Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic matrix composites // Ceramics International. 2013. Vol. 39. No. 3. P. 3113–3119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.091>
26. Krupa M.S., Kumar N.D., Kumar R.S., Chakravarthy P., Venkateswarlu K. Effect of zirconium diboride addition on the properties of silicon carbide composites // Ceramics International. 2013. Vol. 39. No. 8. P. 9567–9574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.075>
27. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in air // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33. No. 15-16. P. 2889–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.003>
28. Ortona A., Lagos M.A., Scocchi G., Barcena G. Spark plasma sintering of ZrB₂-SiC composites with in-situ reaction bonded silicon carbide // Ceramics International. 2014. Vol. 40. No. 1. Part A. P. 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.074>
29. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Панашенко В.М., Григорьев О.Н., Духота А.И., Жигинас В.В. Закономерности абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих электроизоляционных и комбинированных покрытий на титановом сплаве. II. Абразивное изнашивание нежестко закрепленным абразивом ZrB₂-содержащих покрытий // Порошковая металлургия. 2009. № 7/8. С. 87–94.
30. Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Бижев К.Т., Степаненко Е.К. Взаимодействие в системе B₄C-ZrB₂ // Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 41–43.
31. Ковалев А.В., Дудник Е.М., Григорьев О.Н., Шапошникова Т.И., Марцынюк Е.С. Направленно-закристаллизованная эвтектика системы B₄C-ZrB₂ // Порошковая металлургия. 2000. № 1/2. С. 71–75.
32. Zou J., Huang S.-G., Vanmeensel K., Zhang G.-J., Vleugels J., Van der Biest O. Spark plasma sintering of superhard B₄C-ZrB₂ ceramics by carbide boronizing // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. No. 4. P. 1055–1059. <https://doi.org/10.1111/jace.12284>
33. Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N. Thermal and mechanical properties of B₄C-ZrB₂ ceramic composite // Journal of Materials Science and Engineering B. 2015. Vol. 5. No. 9-10. P. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>
18. Kuzenkova M.A., Kislyi P.S., Goncharenko G.N. Interaction of liquid steel with refractory metals diborides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971, no. 9, pp. 50–53. (In Russ.).
19. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, vol. 90, no. 5, pp. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
20. Sonber J.K., Suri A.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review. *Advances in Applied Ceramics*. 2011, vol. 110, no. 6, pp. 321–334. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000008>
21. Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows. *Corrosion Science*. 2011, vol. 53, no. 3, pp. 922–929. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
22. Patel M., Reddi J.J., Prasad V.V.B., Jayaram V. Strength of hot-pressed ZrB₂-SiC composite after exposure to high temperatures (1000–1700 °C). *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, vol. 32, no. 16, pp. 4455–4467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.025>
23. Bird M.W., Aune R.P., Yu F., Becher P.F., White K.W. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, no. 13-14, pp. 2407–2420. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.022>
24. Zou X., Fu Q., Liu L., Li H., Wang Y., Yao H., He Z. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation. *Surface and Coating Technology*. 2013, vol. 226, pp. 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.027>
25. Gao D., Zhang Y., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International*. 2013, vol. 39, no. 3, pp. 3113–3119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.091>
26. Krupa M.S., Kumar N.D., Kumar R.S., Chakravarthy P., Venkateswarlu K. Effect of zirconium diboride addition on the properties of silicon carbide composites. *Ceramics International*. 2013, vol. 39, no. 8, pp. 9567–9574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.075>
27. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in air. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, no. 15-16, pp. 2889–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.003>
28. Ortona A., Lagos M.A., Scocchi G., Barcena G. Spark plasma sintering of ZrB₂-SiC composites with in-situ reaction bonded silicon carbide. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 1, part A, pp. 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.074>
29. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Panashenko V.M., Grigor'ev O.N., Dukhota A.I., Zhiginas V.V. Abrasive wear of ZrB₂-containing spark-deposited and combined coatings on titanium alloy. II. Nonfixed-abrasive wear of ZrB₂-containing coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, vol. 48, no. 7-8, pp. 435–440. (In Russ.). <http://doi.org/10.1007/s11106-009-9148-1>
30. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Bizhev K.T., Stepanenko E.K. Interaction in the B₄C-ZrB₂ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1988, no. 1, pp. 41–43. (In Russ.).
31. Kovalev A.V., Dudnik E.M., Grigor'ev O.N., Shaposhnikova T.I., Martsynuk E.S. Directionally crystallized eutectic in the B₄C-ZrB₂ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2000, no. 1-2, pp. 71–75. (In Russ.).
32. Zou J., Huang S.-G., Vanmeensel K., Zhang G.-J., Vleugels J., Van der Biest O. Spark plasma sintering of superhard B₄C-ZrB₂ ceramics by carbide boronizing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, vol. 96, no. 4, pp. 1055–1059. <https://doi.org/10.1111/jace.12284>
33. Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N. Thermal and mechanical properties of B₄C-ZrB₂ ceramic composite. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2015, vol. 5, no. 9-10, pp. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>

34. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of the B_4C-ZrB_2 composite // *Letters on Materials*. 2017. Vol. 7. No. 4. P. 398–401.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
35. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 212–222.
36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 223–227.
37. Свойства элементов. Часть 1: Физические свойства. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
38. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнитоотермия. М.: Металлургия, 1971. 176 с.
39. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под общ. ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1978. 654 с.
40. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
41. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. Киев: Наукова Думка, 1988. 216 с.
42. Morris M.A., Morris D.G. Ball-milling of elemental powders-compound formation and/or amorphization // *Journal of Materials Science*. 1991. Vol. 26. P. 4687–4696.
<https://doi.org/10.1007/BF00612407>
43. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T. Mechanochemical synthesis of chromium borides // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1999. Vol. 107. No. 1245. P. 491–493.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>
44. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В. Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI групп в процессе механохимического синтеза // Порошковая металлургия. 2014. № 9/10. С. 24–32.
45. Боровинская И.П., Новиков Н.П. Синтез боридов из окислов в самораспространяющемся режиме. В сб.: Процессы горения в химической технологии и в металлургии. Черногоровка: Отделение института химической физики, 1975. С. 131–136.
46. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 490. No. 1–2. P. 366–371.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.007>
47. Kumar M.B., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 200. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.005>
48. Liu Z., Wei Y., Meng X., Ran S. Synthesis of CrB_2 powders at 800 °C under ambient pressure // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 1. Part B. P. 1628–1631.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.108>
49. Горбунов А.Е. Углетермический метод получения боридов хрома, молибдена и циркония // Порошковая металлургия. 1966. № 11. С. 52–56.
50. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., Безрук Е.Т., Сухарева Г.Е., Воеводская Т.К. Магнийтермический метод получения боридов металлов // Порошковая металлургия. 1969. № 5. С. 13–18.
51. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano CrB_2 powder in the $Mg-B_2O_3-Cr_2O_3$ system // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 51. P. 50–55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.015>
34. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of the B_4C-ZrB_2 composite. *Letters on Materials*. 2017, vol. 7, no. 4, pp. 398–401.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
35. Gurin V.N. Methods for the synthesis of refractory compounds and prospects for their application to create new materials. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 212–222. (In Russ.)
36. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 223–227. (In Russ.)
37. *Properties of Elements. Part 1: Physical Properties. Reference Book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.)
38. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.)
39. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Kiev: Naukova dumka, 1978, 654 p. (In Russ.)
40. Kieffer R., Benesovsky F. *Hartmetalle*. Vienna: Springer-Verlag, 1965. (In Germ.). (Russ. ed.: Kieffer R., Benesovsky F. *Tverdye materialy*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 384 p.)
<https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8127-0>
41. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Boron Carbide*. Kiev: Naukova Dumka, 1988, 216 p. (In Russ.)
42. Morris M.A., Morris D.G. Ball-milling of elemental powders-compound formation and/or amorphization. *Journal of Materials Science*. 1991, vol. 26, pp. 4687–4696.
<https://doi.org/10.1007/BF00612407>
43. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T. Mechanochemical synthesis of chromium borides. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1999, vol. 107, no. 1245, pp. 491–493.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>
44. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Timofeeva I.I., Matsera V.E., Vasil'kovskaya M.A., Uvarova I.V. Formation of diborides of groups IV–VI transition metals during mechanochemical synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015, vol. 53, no. 9–10, pp. 514–521. (In Russ.). <http://doi.org/10.1007/s11106-015-9645-3>
45. Borovinskaya I.P., Novikov N.P. Synthesis of borides from oxides in self-propagating mode. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: Department of the Institute of Chemical Physics, 1975, pp. 131–136. (In Russ.)
46. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, no. 1–2, pp. 366–371.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.007>
47. Kumar M.B., Kumar S., Ganguli A.K. Surface decoration through electrostatic interaction leading to enhanced reactivity: Low temperature synthesis of nanostructured chromium borides (CrB and CrB_2). *Journal of Solid State Chemistry*. 2013, vol. 200, pp. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.005>
48. Liu Z., Wei Y., Meng X., Ran S. Synthesis of CrB_2 powders at 800 °C under ambient pressure. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 1, part B, pp. 1628–1631.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.108>
49. Gorbunov A.E. Carbon-thermal method for producing chromium, molybdenum and zirconium borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1966, no. 11, pp. 52–56. (In Russ.)
50. Markovskii L.Ya., Vekshina N.V., Bezruk E.T., Sukhareva G.E., Voevodskaya T.K. Magnesium-thermal method for producing metal borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1969, no. 5, pp. 13–18. (In Russ.)
51. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H. An investigation on the formation mechanism of nano CrB_2 powder in the $Mg-B_2O_3-Cr_2O_3$ system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 51, pp. 50–55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.015>

52. Kartvelishvili Yu.M., Mchedlishvili D.I., Khocholava Z.D. К вопросу о получении боридов хрома. В сб.: Высокотемпературные бориды и силициды. Киев: Наукова Думка, 1978. С. 56–59.
53. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis // *Journal of Materials Research*. 1995. Vol. 10. No. 2. P. 353–361. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
54. Kuznetsov N.T., Golovanova A.I., Kedrova N.S., Mal'tseva N.N., Shevchenko Y.N. Thermal reactions of alkaline metal borohydrides: synthesis of borides // *Journal of the Less-Common Metals*. 1986. Vol. 117. No. 1-2. P. 41–44. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90009-3)
55. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом // Порошковая металлургия. 1973. № 10. С. 1–5.
56. ГОСТ 5744 – 85. Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1998. 12 с.
57. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K., Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 5. P. 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.05.008>
58. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Соколов В.В., Пичугин А.Ю., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода // *Перспективные материалы*. 2015. № 3. С. 55–61.
59. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Нецкина О.В., Йорх А.Е. Синтез высокодисперсного диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 10. С. 800–806. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-10-800-806>
60. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
61. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3-4. С. 43–48.
62. Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмураева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 6. С. 719–727. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060045>
63. Blott S.J., Pye K. GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. No. 11. P. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
64. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова Думка, 1973. 271 с.
65. Berger L.-M., Stolle S., Gruner W., Wetzig K. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001. Vol. 19. No. 2. P. 109–121. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00003-8)
66. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х ч. Ч. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 558 с.
67. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Галевский Г.В., Крушенко Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 384 с.
52. Kartvelishvili Yu.M., Mchedlishvili D.I., Khocholava Z.D. On obtaining chromium borides. In: *High-Temperature Borides and Silicides*. Kiev: Naukova Dumka, 1978, pp. 56–59. (In Russ.).
53. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis. *Journal of Materials Research*. 1995, vol. 10, no. 2, pp. 353–361. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
54. Kuznetsov N.T., Golovanova A.I., Kedrova N.S., Mal'tseva N.N., Shevchenko Y.N. Thermal reactions of alkaline metal borohydrides: synthesis of borides. *Journal of the Less-Common Metals*. 1986, vol. 117, no. 1-2, pp. 41–44. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90009-3)
55. Karasev A.I. Obtaining powders of technical borides of titanium, zirconium, chromium and tungsten by the borocarbide method. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 10, pp. 1–5. (In Russ.).
56. GOST 5744 – 85. Materials grinding from boron carbide. Technical requirements. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1998, 12 p. (In Russ.).
57. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K., Investigation on synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 5, pp. 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.05.008>
58. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Krutskaya T.M., Popov M.V., Netskina O.V. Synthesis of finely dispersed chromium diboride powder using carbon nanofibre. *Perspektivnye materialy*. 2015, no. 3, pp. 55–61. (In Russ.).
59. Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Netskina O.V., Iorkh A.E. Synthesis of finely dispersed chromium diboride from nanofibrous carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 10, pp. 800–806. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-10-800-806>
60. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999, vol. 37, pp. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
61. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3-4, pp. 191–198. <https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
62. Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Matts O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019, vol. 92, no. 6, pp. 750–758. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060041>
63. Blott S.J., Pye K. GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, no. 11, pp. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
64. Bolgar A.S., Turchanin A.G., Fesenko V.V. *Thermodynamic Properties of Carbides*. Kiev: Naukova Dumka, 1973, 271 p. (In Russ.).
65. Berger L.-M., Stolle S., Gruner W., Wetzig K. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001, vol. 19, no. 2, pp. 109–121. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00003-8)
66. West A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984. (Russ. ed.: West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya*. Moscow: Mir, 1988, 558 p.)
67. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultrafine Powders and their Use for Metals and Alloys Modification*. Novosibirsk: Nauka, 1995, 344 p. (In Russ.).

68. Ноздрин И.В., Терентьева М.А., Руднева В.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза диборида хрома // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. Т. 55. № 10. С. 7–11. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-10-7-11>
69. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Белоус О.А. Mechanochemical method for producing powders of refractory compounds (обзор) // Порошковая Металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
70. Çamurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. P. 1501–1506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006>
71. Wu W.-W., Zhang, G.-J., Sakka Y. Nanocrystalline ZrB₂ powders prepared by mechanical alloying // Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1. No. 3. P. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.002>
72. Guo S., Hu C., Kagava Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3643–3647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04825.x>
73. Бурлакова А.Г., Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Винокуров А.А., Надхина С.Е., Волкова Л.С., Шилкин С.П. Особенности получения наноразмерных порошков диборида циркония различной дисперсности // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 5. С. 712–717.
74. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals // Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 194. P. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
75. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB₂ and ZrB₂. Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia // Journal of Materials Science. 1996. Vol. 31. P. 351–355. <https://doi.org/10.1007/BF01139151>
76. Ran S., Van der Biest O., Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. No. 6. P. 1586–1590. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03747.x>
77. Guo W.-M., Zhang G.-J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. No. 11. P. 3702–3705. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04869.x>
78. Zoli L., Costa A.L., Sciti D. Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid state reaction // Scripta Materialia. 2015. Vol. 109. P. 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.029>
79. Карасев А.И. Исследование условий получения технического диборида циркония углетермическим восстановлением смесей окислов циркония и бора // Порошковая металлургия. 1973. № 11. С. 80–84.
80. Jung E.-Y., Kim J.-H., Jung S.-H., Choi S.-C. Synthesis of ZrB₂ powder by carbothermal and borothermal reduction // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 538. P. 164–168. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.076>
81. Zhang Y., Li R., Jiang Y., Zhao B., Duan H., Li J., Feng Z. Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method // Journal of Solid State Chemistry. 2011. Vol. 184. No. 8. P. 2047–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.040>
82. Cheng G. An inorganic-organic hybrid precursor strategy for the synthesis of zirconium diboride powders // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. Vol. 36. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.008>
83. Gomez H., Tuncer M., Yeniceri Y.S. Low temperature synthesis and pressureless sintering of nanocrystalline zirconium diboride powders // Ceramics International. 2014. Vol. 40. Part A. P. 12117–12122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.051>
84. Zhang H., Dong Z., Huang Q., Li Y., Zhang X., Yuan G., Li X. Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using
68. Nozdrin I.V., Terent'eva M.A., Rudneva V.V. Thermodynamic analysis of plasma synthesis of chromium diboride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012. vol. 55, no. 10, pp. 7–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2012-10-7-11>
69. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belousov O.A. Mechanochemical method for producing powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
70. Çamurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, vol. 29, pp. 1501–1506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006>
71. Wu W.-W., Zhang, G.-J., Sakka Y. Nanocrystalline ZrB₂ powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013, vol. 1, no. 3, pp. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.002>
72. Guo S., Hu C., Kagava Y. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, vol. 94, no. 11, pp. 3643–3647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04825.x>
73. Burlakova A.G., Kravchenko S.E., Domashnev I.A., Vinokurov A.A., Nadkhina S.E., Volkova L.S., Shilkin S.P. Special features of preparation of nanosized zirconium diboride powders of various dispersity. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017, vol. 87, no. 5, pp. 906–911.
74. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, pp. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
75. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB₂ and ZrB₂. Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia. *Journal of Materials Science*. 1996, vol. 31, pp. 351–355. <https://doi.org/10.1007/BF01139151>
76. Ran S., Van der Biest O., Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, vol. 93, no. 6, pp. 1586–1590. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03747.x>
77. Guo W.-M., Zhang G.-J. New borothermal reduction route to synthesize submicrometric ZrB₂ powders with low oxygen content. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, vol. 94, no. 11, pp. 3702–3705. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04869.x>
78. Zoli L., Costa A.L., Sciti D. Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid state reaction. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 109, pp. 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.029>
79. Karasev A.I. Investigation of the conditions for obtaining technical zirconium diboride by carbon thermal reduction of mixtures of zirconium and boron oxides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 11, pp. 80–84. (In Russ.).
80. Jung E.-Y., Kim J.-H., Jung S.-H., Choi S.-C. Synthesis of ZrB₂ powder by carbothermal and borothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, vol. 538, pp. 164–168. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.076>
81. Zhang Y., Li R., Jiang Y., Zhao B., Duan H., Li J., Feng Z. Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011, vol. 184, no. 8, pp. 2047–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.040>
82. Cheng G. An inorganic-organic hybrid precursor strategy for the synthesis of zirconium diboride powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 36, pp. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.008>
83. Gomez H., Tuncer M., Yeniceri Y.S. Low temperature synthesis and pressureless sintering of nanocrystalline zirconium diboride powders. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, part A, pp. 12117–12122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.051>
84. Zhang H., Dong Z., Huang Q., Li Y., Zhang X., Yuan G., Li X. Preparation of zirconium diboride powders by co-pyrolysis of a zirconium-containing organic precursor and polyborazine using a so-

- a solution based method // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 9. Part B. P. 15207–15214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.002>
85. Ji H., Yang M., Li M., Ji G., Fan H., Sun X. Low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25. No. 3. P. 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.005>
 86. Patra N., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Synthesis, characterization and use of synthesized fine zirconium diboride as an additive for densification of commercial zirconium diboride powder // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 8. P. 9565–9570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.037>
 87. Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindi M.M. Self-propagating-high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder // *Journal of Materials Science Letters*. 2003. Vol. 22. P. 1189–1191. <https://doi.org/10.1023/A:1025336230885>
 88. Setoudeh N., Welham N.J. Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 420. No. 1-2. P. 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.083>
 89. Khanra A.K. Reaction chemistry during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of H₃BO₃-ZrO₂-Mg system // *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42. No. 12. P. 2224–2229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.016>
 90. Akgün B., Çamurlu H.E., Topkaya Y., Sevinç N. Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB₂ // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 5. P. 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.04.005>
 91. Jalaly M., Bafghi M.Sh., Tamizifar M., Gotor E.J. An investigation on the formation mechanism of nano ZrB₂ powder by a magnesiothermic reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 588. P. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.050>
 92. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 202. No. 1-3. P. 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007>
 93. Cordova S., Shafirovich E. Toward a better conversion in magnesiothermic SHS of zirconium diboride // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 13600–13606. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2460-8>
 94. Fang Z., Fu Z., Wang H., Wang W., Zhang Q. Preparation of ZrB₂ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing sintering // *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2005. Vol. 20. No. 4. P. 87–89. <https://doi.org/10.1007/BF02841291>
 95. Velashjerdi M., Sarpoolaky H., Mirhabibi A. Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. No. 10. Part A. P. 12554–12559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.068>
 96. Guo W.-M., Zhang G.-J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. No. 1. P. 264–267. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02836.x>
 97. Sonber J.K., Murthi T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂ // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 1. P. 21–30. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.06.007>
 98. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effect of carbon source and reaction atmosphere // *Powder Technology*. 2012. Vol. 217. P. 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.002>
 99. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Попов М.В., Нещкина О.В., Крутская Т.М., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С., Дробяз Е.А. Синтез высокодисперсного диборида циркония для изготовления керамики специального назначения // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 10. С. 1295–1302.
 - lution based method. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 9, part B, pp. 15207–15214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.002>
 85. Ji H., Yang M., Li M., Ji G., Fan H., Sun X. Low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route. *Advanced Powder Technology*. 2014, vol. 25, no. 3, pp. 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.005>
 86. Patra N., Nasiri N.A., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Synthesis, characterization and use of synthesized fine zirconium diboride as an additive for densification of commercial zirconium diboride powder. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 8, pp. 9565–9570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.037>
 87. Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindi M.M. Self-propagating-high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder. *Journal of Materials Science Letters*. 2003, vol. 22, pp. 1189–1191. <https://doi.org/10.1023/A:1025336230885>
 88. Setoudeh N., Welham N.J. Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, vol. 420, no. 1-2, pp. 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.083>
 89. Khanra A.K. Reaction chemistry during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of H₃BO₃-ZrO₂-Mg system. *Materials Research Bulletin*. 2007, vol. 42, no. 12, pp. 2224–2229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.016>
 90. Akgün B., Çamurlu H.E., Topkaya Y., Sevinç N. Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 5, pp. 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2011.04.005>
 91. Jalaly M., Bafghi M.Sh., Tamizifar M., Gotor E.J. An investigation on the formation mechanism of nano ZrB₂ powder by a magnesiothermic reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 588, pp. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.050>
 92. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, vol. 202, no. 1-3, pp. 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007>
 93. Cordova S., Shafirovich E. Toward a better conversion in magnesiothermic SHS of zirconium diboride. *Journal of Materials Science*. 2018, vol. 53, pp. 13600–13606. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2460-8>
 94. Fang Z., Fu Z., Wang H., Wang W., Zhang Q. Preparation of ZrB₂ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing sintering. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2005, vol. 20, no. 4, pp. 87–89. <https://doi.org/10.1007/BF02841291>
 95. Velashjerdi M., Sarpoolaky H., Mirhabibi A. Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction. *Ceramics International*. 2015, vol. 41, no. 10, part A, pp. 12554–12559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.068>
 96. Guo W.-M., Zhang G.-J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, vol. 92, no. 1, pp. 264–267. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02836.x>
 97. Sonber J.K., Murthi T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 1, pp. 21–30. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.06.007>
 98. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effect of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.002>
 99. Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Popov M.V., Netskina O.V., Krutskaya T.M., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S., Drobzyaz E.A. Synthesis of highly dispersed zirconium diboride for fabrication of special-purpose ceramic. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017, vol. 90, no. 10, pp. 1579–1585. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100044>

100. Bai L., Jin H., Lu C., Yuan F., Huang S., Li J. RF thermal plasma-assisted metallothermic synthesis of ultrafine ZrB₂ powders // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. No. 6. P. 7312–7317.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.024>

100. Bai L., Jin H., Lu C., Yuan F., Huang S., Li J. RF thermal plasma-assisted metallothermic synthesis of ultrafine ZrB₂ powders. *Ceramics International*. 2015, vol. 41, no. 6, pp. 7312–7317.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.024>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Юрий Леонидович Крутский, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Yurii L. Krutskii, *Cand. Sci. (Eng.)*, Assist. Prof. of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: gudymatan@mail.ru

Tat'yana S. Gudyma, *Postgraduate of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”*, Novosibirsk State Technical University
E-mail: gudymatan@mail.ru

Ксения Дмитриевна Дюкова, к.т.н., инженер аналитической лаборатории, ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике»
E-mail: dyukova_kx-701@mail.ru

Kseniya D. Dyukova, *Cand. Sci (Eng.)*, *Engineer of Analytical Laboratory*, LLC “International Scientific Center for Thermophysics and Energy”
E-mail: dyukova_kx-701@mail.ru

Руслан Изатович Кузьмин, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0001-7712-4296
E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.ru

Ruslan I. Kuz'min, *Postgraduate of the Chair “Material Science in Mechanical Engineering”*, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0001-7712-4296
E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.ru

Татьяна Михайловна Крутская, к.х.н., доцент кафедры физики и химии, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
ORCID: 0000-0001-8003-4523
E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Tat'yana M. Krutskaya, *Cand. Sci. (Chem.)*, *Assist. Prof. of the Chair of Physics and Chemistry*, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering
ORCID: 0000-0001-8003-4523
E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020
После доработки 11.01.2021
Принята к публикации 20.01.2021

Received 17.07.2020
Revised 11.01.2021
Accepted 20.01.2021



Оригинальная статья

УДК 669.18+669.046.55+669.017.3+544.015.4

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-413-419



ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, РЕАЛИЗУЮЩИЕСЯ ПРИ РАСКИСЛЕНИИ СИЛИКОСТРОНЦИЕМ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО РАСПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Л. А. Макровец¹, О. В. Самойлова¹, Г. Г. Михайлов¹, И. В. Бакин^{1,2}¹ Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)² ООО НПФ Технология (Россия, 454901, Челябинск, п. Водрем 40, 25)

Аннотация. В настоящее время для повышения качества металла, в особенности низколегированного, применяют технологии внепечной обработки стали с использованием комплексных сплавов, в состав которых входят помимо кремния щелочноземельные металлы. Изучение влияния добавок стронция на процессы раскисления и модифицирования жидкой стали является одним из перспективных направлений исследования в области металлургических технологий. Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в расплаве системы Fe–Sr–Si–C–O с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле. Поверхность растворимости определяет границы стабильности образующихся при раскислении неметаллических фаз в зависимости от состава жидкого металла исследуемой системы. Расчет был проведен с использованием констант равновесия реакций, протекающих в расплаве при раскислении, а также параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе. Активности компонентов оксидного расплава определяли с использованием теории субрегулярных ионных растворов. Активности газовой фазы рассчитывали с учетом парциальных давлений. Моделирование проводили для двух температур (1550 и 1600 °C) для фиксированных концентраций углерода (0 (отсутствие углерода в жидком железе) и 0,1 % (низкоуглеродистый металлический расплав)). Показано, что в сравнении с кремнием стронций является более сильным раскислителем в жидком металле. По результатам моделирования в качестве основных оксидных фаз в продуктах раскисления должны быть жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава или орто- и метасиликаты стронция Sr₂SiO₄ и SrSiO₃ (при увеличении концентрации стронция). Снижение температуры жидкого металла приводит к некоторым изменениям в фазообразовании (становится возможным образование силиката SrSiO₃).

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система Fe–Sr–Si–C–O, фазовые равновесия, раскисление стали, стронций, кремний

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Для цитирования: Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Фазовые равновесия, реализующиеся при раскислении силикостронцием низкоуглеродистого расплава на основе железа // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 413–419.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419>

Original article

PHASE EQUILIBRIUM OCCURRING DURING LOW-CARBON IRON-BASED MELT DEOXIDATION WITH SILICOSTRONTIUM

L. A. Makrovets¹, O. V. Samoiloova¹, G. G. Mikhailov¹, I. V. Bakin^{1,2}¹ South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)² LLC RPE Technology (25 Vodrem Vil. – 40, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

Abstract. At the moment, to improve quality of metal (especially low-alloyed), out-of-furnace steel processing technologies are used with complex alloys utilization, which include alkaline earth metals (ALM) in addition to silicon. Study of strontium additives effect on deoxidation and liquid steel modification processes is one of the promising areas of research in field of metallurgical technologies. Thermodynamic modeling of phase equilibria in Fe–Sr–Si–C–O system melt was carried out using method of constructing surface of components solubility in metal. Solubility surface determines stability limits of non-metallic phases formed during deoxidation, depending on composition of liquid metal of the studied system. The calculation was carried out using equilibrium constants of reactions occurring in the melt during deoxidation, as well as the first-order interaction parameters (according to Wagner) of elements in liquid iron. Activity of the oxide melt components was determined using theory of subregular ionic solutions. Activity of the gas phase was calculated taking into account partial pressures. Simulations were performed for two temperatures (1550 and 1600 °C) for fixed carbon concentrations (0 (no carbon in liquid iron) and 0.1 % (low-carbon metal melt)). It has been shown that, in comparison with silicon, strontium is stronger deoxidizing agent in liquid metal. According to the simulation results, liquid oxide non-metallic inclusions of variable composition or strontium ortho- and metasilicates Sr₂SiO₄ and SrSiO₃ (with an increase in strontium

concentration) should be the main oxide phases in deoxidation products. Decrease in the temperature of liquid metal leads to changes in phase formation (formation of SrSiO_3 silicate becomes possible).

Keywords: thermodynamic modeling, Fe–Sr–Si–C–O system, phase equilibrium, steel deoxidation, strontium, silicon

Funding: The work was supported by the Government of the Russian Federation (Resolution No. 211 of March 16, 2013), agreement No. 02.A03.21.0011.

For citation: Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Phase equilibrium occurring during low-carbon iron-based melt deoxidation with silicostrontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 413–419. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной литературе активно обсуждается влияние добавок стронция на процессы раскисления и модифицирования жидкой стали, и, как следствие, на качество выпускаемой металлопродукции. Стронций в составе барий- и кальцийсодержащих лигатур оказывает модифицирующее действие, благодаря чему снижается показатель загрязненности неметаллическими включениями, обеспечивается высокий уровень их глобуляризации, при этом фиксируется измельчение структуры металла и увеличиваются показатели механических характеристик отливок [1 – 5]. Стронций может оказывать модифицирующее действие и в составе карбонатов щелочноземельных металлов [6, 7]. В работах [8 – 11] рассмотрена возможность использования стронция в качестве раскисляющего агента наряду с кальцием и алюминием. Так, согласно выводам из работы [8] при использовании стронцийсодержащих модификаторов должен измениться фазовый состав образующихся в стали неметаллических включений от алюминатов кальция к стронцийсодержащим оксидным фазам. Это особенно актуально для низкоуглеродистых (в том числе и трубных) сталей, так как включения алюминатов кальция в таких сталях рассматриваются специалистами как нежелательные неметаллические включения [12, 13].

Следует отметить, что в настоящее время термодинамические аспекты взаимодействия стронция с кислородом в многокомпонентных расплавах на основе железа практически не изучены. Ранее в работе [14] были построены диаграммы стабильности фаз в системах Fe–Sr–O и Fe–Mg–Sr–O. Образование неметаллических включений в системе Fe–Mg–Sr–O возможно в результате взаимодействия расплава как с футеровкой, так и со шлаками, в которые для повышения основности зачастую добавляют магниезиальные флюсы. Дальнейшие исследования посвящены моделированию фазовых равновесий в системах, образующихся непосредственно в процессе раскисляющей и модифицирующей обработки стали стронцийсодержащими сплавами.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Fe–Sr–Si–O и Fe–Sr–Si–C–O ([C] = 0,1 % (здесь и далее по массе)) при температурах 1550 и 1600 °С.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в настоящей работе проводили с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM), которая представляет собой диаграмму, определяющую концентрационные области стабильности фаз в жидком металле. Подробно методика моделирования ПРKM описана в работе [15]. При расчете исследуемых систем использовали данные по константам равновесия протекающих в металлическом расплаве реакций (табл. 1). При этом активности оксидного расплава, находящегося в равновесии с металлическим, определяли с использованием теории субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 2. Активности металлического расплава рассчитывали с использованием параметров взаимодействия первого порядка по Вагнеру (табл. 3), активности чистых твердых веществ принимали равными единице, активности газовой фазы рассчитывали через парциальные давления.

Концентрацию кремния варьировали от 10^{-6} до 1 %, концентрацию стронция изменяли от 10^{-6} % до предельной растворимости стронция в жидком железе, которая не превышает 0,008 % [14, 24, 25]. При расчетах составов газовой фазы общее давление ($P_{\text{общ}}$) в системе принимали 101,3 кПа (1 атм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведены результаты моделирования фазовых равновесий в виде поверхности растворимости компонентов в металле для систем Fe–Sr–Si–O и Fe–Sr–Si–C–O. В области I определены составы жидкого металла, в равновесии с которым в качестве продукта раскисления будут находиться жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава (О.р. – оксидный расплав FeO, SrO, SiO_2), в области II – твердый оксид SiO_2 , в области III – твердый оксид SrO, в областях IV и V – ортосиликат Sr_2SiO_4 и метасиликат SrSiO_3 , в области VI – газообразный стронций, в области VII – газовая фаза {CO, CO_2 , Sr} с преобладанием в составе оксида углерода CO, в области VIII – газовая фаза {Sr, CO, CO_2 } с преобладанием в составе газообразного стронция, в области IX – газовая фаза {CO, CO_2 , Sr} переменного состава.

Константы равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Sr–Si–C–O

Table 1. Equilibrium constants of chemical reactions occurring in metal melt of Fe–Sr–Si–C–O system

Химическая реакция	Выражение согласно закону действующих масс	Температурная зависимость lg K
(FeO) = [Fe] + [O]	$K_{(FeO)} = \frac{a_{[Fe]}a_{[O]}}{a_{(FeO)}} = \frac{[Fe]f_{[O]}[O]}{\gamma_{(Fe^{2+})}x_{(Fe^{2+})}}$	$\frac{-6320}{T} + 4,734 [15]$
(SrO) = [Sr] + [O]	$K_{(SrO)} = \frac{a_{[Sr]}a_{[O]}}{a_{(SrO)}} = \frac{f_{[Sr]}[Sr]f_{[O]}[O]}{\gamma_{(Sr^{2+})}x_{(Sr^{2+})}}$	$\frac{-25\,571}{T} + 9,493 [14]$
(SiO ₂) = [Si] + 2[O]	$K_{(SiO_2)} = \frac{a_{[Si]}a_{[O]}^2}{a_{(SiO_2)}} = \frac{f_{[Si]}[Si]f_{[O]}^2[O]^2}{\gamma_{(Si^{4+})}x_{(Si^{4+})}}$	$\frac{-30\,698}{T} + 11,798$
SrO = [Sr] + [O]	$K_{ SrO } = a_{[Sr]}a_{[O]} = f_{[Sr]}[Sr]f_{[O]}[O]$	$\frac{-29\,800}{T} + 11,000 [14]$
SiO ₂ = [Si] + 2[O]	$K_{ SiO_2 } = a_{[Si]}a_{[O]}^2 = f_{[Si]}[Si]f_{[O]}^2[O]^2$	$\frac{-31\,100}{T} + 12,000 [15]$
Sr ₃ SiO ₅ = 3[Sr] + [Si] + 5[O]	$K_{ Sr_3SiO_5 } = a_{[Sr]}^3a_{[Si]}a_{[O]}^5 = f_{[Sr]}^3[Sr]^3f_{[Si]}[Si]f_{[O]}^5[O]^5$	$\frac{-116\,901}{T} + 40,533$
Sr ₂ SiO ₄ = 2[Sr] + [Si] + 4[O]	$K_{ Sr_2SiO_4 } = a_{[Sr]}^2a_{[Si]}a_{[O]}^4 = f_{[Sr]}^2[Sr]^2f_{[Si]}[Si]f_{[O]}^4[O]^4$	$\frac{-90\,698}{T} + 31,204$
SrSiO ₃ = [Sr] + [Si] + 3[O]	$K_{ SrSiO_3 } = a_{[Sr]}a_{[Si]}a_{[O]}^3 = f_{[Sr]}[Sr]f_{[Si]}[Si]f_{[O]}^3[O]^3$	$\frac{-64\,402}{T} + 23,081$
{Sr} = [Sr]	$K_{\{Sr\}} = \frac{a_{[Sr]}}{p_{\{Sr\}}} = \frac{f_{[Sr]}[Sr]}{p_{\{Sr\}}}$	$\frac{1870}{T} - 3,650 [14]$
{CO} = [C] + [O]	$K_{\{CO\}} = \frac{a_{[C]}a_{[O]}}{p_{\{CO\}}} = \frac{f_{[C]}[C]f_{[O]}[O]}{p_{\{CO\}}}$	$\frac{-1168}{T} - 2,070 [16]$
{CO ₂ } = [C] + 2[O]	$K_{\{CO_2\}} = \frac{a_{[C]}a_{[O]}^2}{p_{\{CO_2\}}} = \frac{f_{[C]}[C]f_{[O]}^2[O]^2}{p_{\{CO_2\}}}$	$\frac{-9616}{T} + 2,510 [16]$

П р и м е ч а н и е. В круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава, в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения, в фигурных скобках – газовая фаза.

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава [17]

Table 2. Energy parameters of the theory of subregular ionic solutions for oxide melt according to [17]

Система	Энергетические параметры Q_{ijk} , Дж/моль		
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71\,828$	$Q_{1122} = -22\,026$	$Q_{1222} = -20\,905$
FeO–SiO ₂	$Q_{1113} = +2000$	$Q_{1133} = -35\,000$	$Q_{1333} = +60\,000$
SrO–SiO ₂	$Q_{2223} = -165\,338$	$Q_{2233} = -379\,887$	$Q_{2333} = -25\,369$
FeO–SrO–SiO ₂	$Q_{1123} = -240\,990$	$Q_{1223} = -380\,450$	$Q_{1233} = -201\,502$

По данным проведенного моделирования образование силиката Sr₃SiO₅ термодинамически маловероятно. Образование оксида кремния в качестве продукта раскисления возможно лишь при низких концентрациях стронция и, наоборот, образование оксида стронция возможно лишь при малых концентрациях кремния в жидком металле. В качестве основных оксидных фаз

в продуктах раскисления должны быть или жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава, или силикаты стронция Sr₂SiO₄ и SrSiO₃ (при увеличении концентрации стронция). При снижении температуры жидкого металла происходят некоторые изменения в фазообразовании: образование силиката SrSiO₃ при температуре 1600 °С термодинамически

Параметры взаимодействия e_i^j первого порядка в жидком железе при температуре 1600 °С

Table 3. First-order interaction parameters e_i^j in liquid iron at temperature of 1600 °С

Элемент <i>i</i>	Элемент <i>j</i>			
	Sr	Si	O	C
Sr	0 [14]	0	-3,940 [14]	0
Si	0	+0,132 [18]	-0,230 [19]	+0,180 [20, 21]
O	-0,720 [14]	-0,131 [19, 22]	-0,200 [23]	-0,450 [23]
C	0	+0,077	-0,340 [23]	+0,140 [23]

маловероятно, но при температуре 1550 °С область существования рассматриваемого силиката проявляется на поверхности растворимости. Также при понижении температуры расширяются границы существования фаз Sr_2SiO_4 и SrO.

Как следует из сравнения рис. 1 и 2, присутствие в системе 0,1 % углерода значительно изменяет картину фазовых равновесий и смещает концентрационные области возможности образования конденсированных фаз в сторону больших концентраций, расширяя области составов металла, равновесного с газовыми фазами (рис. 2, области VII и IX). Таким образом, углерод в исследуемой системе

Fe–Sr–Si–C–O может принимать участие в процессе раскисления с образованием газообразных продуктов взаимодействия. При снижении температуры до 1550 °С (перед началом кристаллизации) становится возможным образование оксида стронция и метасиликата стронция $SrSiO_3$ в качестве неметаллических включений (рис. 2, б).

Состав газовой фазы в области IX (рис. 2, а) меняется от $p_{\{CO\}} = 0,9834$, $p_{\{CO_2\}} = 0,0162$, $p_{\{Sr\}} = 0,0003$ атм (в равновесии с SiO_2) до $p_{\{CO\}} = 0,0604$, $p_{\{CO_2\}} = 0,0001$, $p_{\{Sr\}} = 0,9395$ атм (в равновесии с Sr_2SiO_4). В области IX при концентрациях $[Si] = 5 \cdot 10^{-4}$, $[Sr] = 1,2 \cdot 10^{-3}$, $[O] = 0,01$ % в равновесии с соединением Sr_2SiO_4 на-

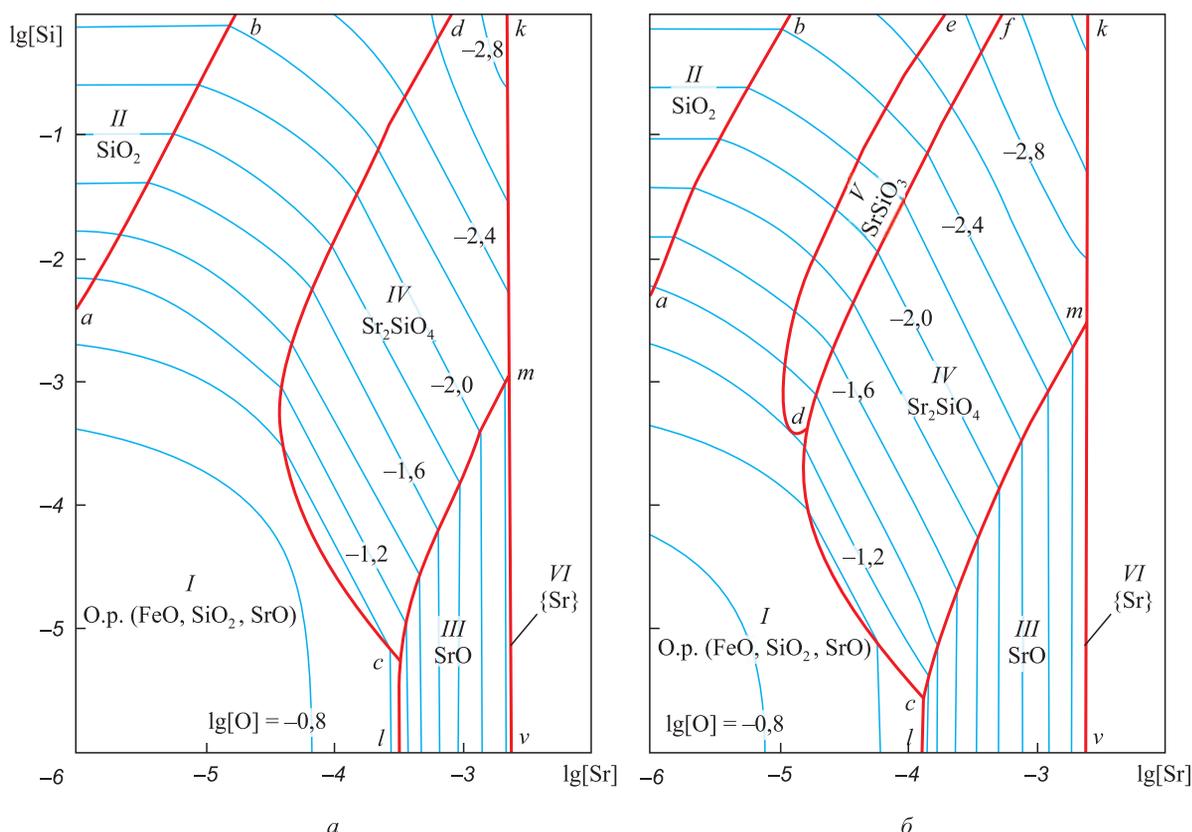


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе Fe–Sr–Si–O при $P_{\text{общ}} = 1$ атм и температурах 1600 °С (а) и 1550 °С (б)

Fig. 1. Phase equilibria in Fe–Sr–Si–O system at $P_{\text{tot}} = 1$ atm and temperature of 1600 (a) and 1550 °С (б)

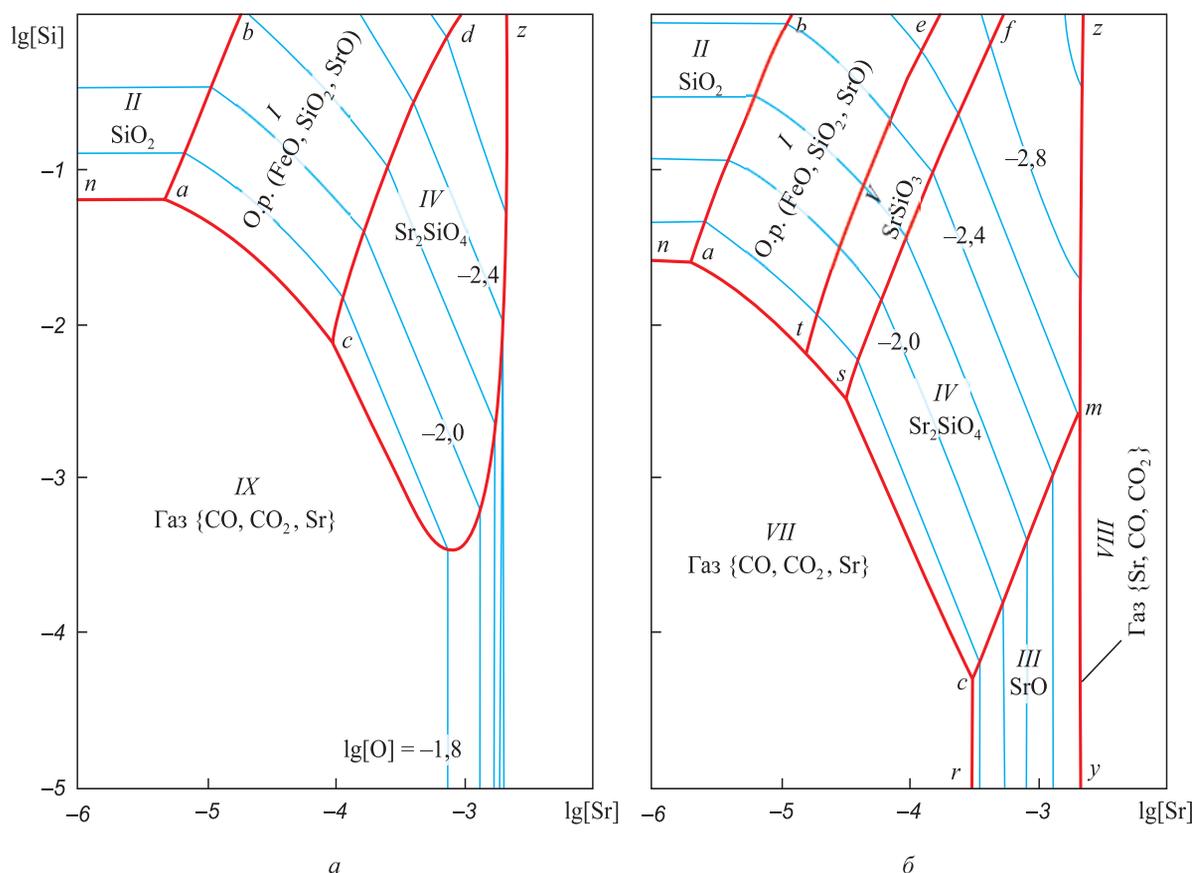

 Рис. 2. Фазовые равновесия в системе Fe–Sr–Si–C–O при $P_{\text{общ}} = 1$ атм, концентрации $[C] = 0,1\%$ и температурах 1600 °C (а) и 1550 °C (б)

 Fig. 2. Phase equilibria in Fe–Sr–Si–C–O system at $P_{\text{tot}} = 1$ atm, $[C] = 0.1\%$ and temperature of 1600 °C (a) and 1550 °C (b)

ходится газовая фаза с равными парциальными давлениями CO и газообразного стронция: $p_{\{\text{CO}\}} = 0,498$, $p_{\{\text{Sr}\}} = 0,498$, $p_{\{\text{CO}_2\}} = 0,004$ атм.

Минимальная концентрация кислорода (порядка 0,001 %) достигается в области IV (область равновесия жидкого металла с ортосиликатом стронция Sr_2SiO_4) при концентрации стронция 0,001 % (близкой к пределам его растворимости в жидком железе) и достаточно высокой концентрации кремния (около 1 %). Это указывает на то, что стронций является более сильным раскислителем по сравнению с кремнием.

В отсутствие углерода (рис. 1) в исследуемой системе реализуется комплексный механизм раскисления в достаточно широкой области составов жидкого металла. Углерод может взаимодействовать с растворенным в железе кислородом (рис. 2) до концентраций стронция 0,0003 – 0,0008 % и до концентраций кремния в 0,031 – 0,079 %. При значимых концентрациях стронция и кремния в жидком низкоуглеродистом металле также будет реализовываться комплексный механизм

раскисления с образованием оксидных соединений кремния и стронция.

Выводы

На основании проведенного моделирования определена картина фазовых равновесий при раскислении низкоуглеродистых металлических расплавов силикостронцием. Установлено, что углерод может взаимодействовать с растворенным в железе кислородом с образованием газовой фазы до концентраций стронция 0,0003 – 0,0008 % и до концентраций кремния 0,031 – 0,079 %. При значимых концентрациях стронция и кремния в металлическом расплаве реализуется комплексный механизм раскисления. В качестве основных оксидных фаз при этом в продуктах раскисления должны быть или жидкие оксидные неметаллические включения переменного состава, или (при увеличении концентрации стронция) орто- и метасиликаты стронция Sr_2SiO_4 и SrSiO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Скок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЩЗМ и РЗМ // Процессы литья. 2010. Т. 81. № 3. С. 8–12.
1. Skok Yu.Ya. Investigation of deoxidizing ability of complex alloys containing alkaline earth metals and rare earth metals. *Protsessy lit'ya*. 2010, vol. 81, no. 3, pp. 8–12. (In Russ.).

2. Дерябин А.А., Берестов Е.Ю. О механизме модифицирования стали щелочноземельными металлами // *Электротехнология*. 2008. № 6. С. 35–38.
3. Irons G.A., Tong X.-P. Treatment of steel with alkaline-earth elements // *ISIJ International*. 1995. Vol. 35. No. 7. P. 838–844. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.838>
4. Breitzmann M., Engell H.-J., Janke D. Refining of steel melts using alkaline earth metals // *Steel Research*. 1988. Vol. 59. No. 7. P. 289–294. <https://doi.org/10.1002/srin.198801505>
5. Проворова И.Б., Розенберг Е.В., Барановский К.Э., Волосатиков В.И., Розум В.А., Карась А.Н., Чернявский М.С. Модификатор для внепечной обработки стали, содержащий щелочноземельные металлы // *Литье и металлургия*. 2016. Т. 83. № 2. С. 14–18.
6. Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Дмитриенко В.И., Платонов М.А. Модифицирование стали барием и стронцием // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 12. С. 871–876. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876>
7. Maitra S., Chakrabarty N., Pramanik J. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method // *Cerâmica*. 2008. Vol. 54. P. 268–272. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300001>
8. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Усманов Р.Г., Голубцов В.А., Милоц В.Г. Критерии оценки качества раскислителей и модификаторов для стали // *Сталь*. 2015. № 2. С. 24–27.
9. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь*. 2007. № 6. С. 18–23.
10. Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
11. Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Белов Б.Ф., Михайлов Г.Г., Сенин А.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba // *Сталь*. 2019. № 8. С. 14–18.
12. Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. P. 3336–3342. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030>
13. Sidorova E., Karasev A.V., Kuznetsov D., Jönsson P.G. Modification of non-metallic inclusions in oil-pipeline steels by Ca-treatment // *Metals*. 2019. Vol. 9. No. 4. P. 391. <https://doi.org/10.3390/met9040391>
14. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В., Бакин И.В. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе: диаграмма стабильности фаз в системах Fe – Sr – O и Fe – Mg – Sr – O // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2019. Т. 75. № 12. С. 1366–1373. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
15. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: ИД МИСиС, 2009. 520 с.
16. Fuwa T., Chipman J. The carbon – oxygen equilibria in liquid iron // *Transactions of AIME*. 1960. Vol. 218. P. 887–891.
17. Самойлова О.В., Макровец Л.А., Бакин И.В. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидной системе FeO – SrO – SiO₂ // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2019. Т. 19. № 4. С. 10–18.
18. Li J., Cheng G. Effect of CaO – MgO – SiO₂ – Al₂O₃ – TiO₂ slags with different CaF₂ contents on inclusions in Ti-stabilized 20Cr stainless steel // *ISIJ International*. 2019. Vol. 59. No. 11. P. 2013–2023. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-277>
19. Li S., Cheng G., Yang L., Chen L., Yan Q., Li C. A thermodynamic model to design the equilibrium slag compositions during electro-
2. Deryabin A.A., Berestov E.Yu. On the mechanism of steel modification with alkaline-earth metals. *Elektrometallurgiya*. 2008, no. 6, pp. 35–38. (In Russ.).
3. Irons G.A., Tong X.-P. Treatment of steel with alkaline-earth elements. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 7, pp. 838–844. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.838>
4. Breitzmann M., Engell H.-J., Janke D. Refining of steel melts using alkaline earth metals. *Steel Research*. 1988, vol. 59, no. 7, pp. 289–294. <https://doi.org/10.1002/srin.198801505>
5. Provorova I.B., Rozenberg E.V., Baranovskii K.E., Volosatnikov V.I., Rozum V.A., Karas' A.N., Chernyavskii M.S. Modifier for steel out-of-furnace treatment containing alkaline earth metals. *Lit'e i metallurgiya*. 2016, vol. 83, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.).
6. Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I., Platonov M.A. Modification of steel by barium and strontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 12, pp. 871–876. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876>
7. Maitra S., Chakrabarty N., Pramanik J. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method. *Cerâmica*. 2008, vol. 54, pp. 268–272. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300001>
8. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Milyuts V.G. Assessing the quality of reducing and modifying agents for steel. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no 2, pp. 137–140. <https://doi.org/10.3103/S0967091215020138>
9. Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kornienko A.E. Characteristics of modifiers. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no 6, pp. 516–521. <https://doi.org/10.3103/S0967091207060113>
10. Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying. *Materials Science Forum*. 2019, vol. 946, pp. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
11. Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Belov B.F., Mikhailov G.G., Senin A.V. Experimental Study of Refining and Modification of Steel with Si–Ca, Si–Sr, and Si–Ba Alloys. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, pp. 543–547. <https://doi.org/10.3103/S0967091219080023>
12. Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. *Corrosion Science*. 2008, vol. 50, pp. 3336–3342. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030>
13. Sidorova E., Karasev A.V., Kuznetsov D., Jönsson P.G. Modification of non-metallic inclusions in oil-pipeline steels by Ca-treatment. *Metals*. 2019, vol. 9, no. 4, pp. 391. <https://doi.org/10.3390/met9040391>
14. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of deoxidizing ability of strontium in liquid iron: Phase stability diagram IN Fe – Sr – O and Fe – Mg – Sr – O systems. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2019, vol. 75, no. 12, pp. 1366–1373. (In Russ.). <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
15. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems*. Moscow: NUST “MISIS”, 2009, 520 p. (In Russ.).
16. Fuwa T., Chipman J. The carbon – oxygen equilibria in liquid iron. *Transactions of AIME*. 1960, vol. 218, pp. 887–891.
17. Samoilova O.V., Makrovets L.A., Bakin I.V. Thermodynamic modeling of phase equilibria in FeO – SrO – SiO₂ oxide system. *Vestnik YuUrGU. Seriya “Metallurgiya”*. 2019, vol. 19, no. 4, pp. 10–18. (In Russ.).
18. Li J., Cheng G. Effect of CaO – MgO – SiO₂ – Al₂O₃ – TiO₂ slags with different CaF₂ contents on inclusions in Ti-stabilized 20Cr stainless steel. *ISIJ International*. 2019, vol. 59, no. 11, pp. 2013–2023. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-277>
19. Li S., Cheng G., Yang L., Chen L., Yan Q., Li C. A Thermodynamic model to design the equilibrium slag compositions during electro-

- slag remelting process: Description and verification // *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. No. 4. P. 713–722.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-655>
20. *Steelmaking Data Sourcebook*, Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. 325 p.
 21. Hou D., Jiang Z.H., Dong Y.W., Gong W., Cao Y.L., Cao H. Effect of slag composition on the oxidation kinetics of alloying elements during electroslag remelting of stainless steel: Part-1 Mass-transfer model // *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. No. 8. P. 1400–1409.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-147>
 22. Yoshioka T., Nakahata K., Kawamura T., Ohba Y. Factors to determine inclusion compositions in molten steel during the secondary refining process of case-hardening steel // *ISIJ International*. 2016. Vol. 56. No. 11. P. 1973–1981.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-324>
 23. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // *Metal Science*. 1974. Vol. 8. P. 298–310.
<https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
 24. Куликов И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами // *Металлы*. 1985. № 6. С. 9–15.
 25. Ageev Yu.A., Archugov S.A. Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе // *Журнал физической химии*. 1985. Т. LIX. № 4. С. 838–841.
- slag remelting process: Description and verification. *ISIJ International*. 2017, vol. 57, no. 4, pp. 713–722.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-655>
20. *Steelmaking Data Sourcebook*. Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. New York: Gordon and Breach Science Publ., 1988, 325 p.
 21. Hou D., Jiang Z.H., Dong Y.W., Gong W., Cao Y.L., Cao H. Effect of slag composition on the oxidation kinetics of alloying elements during electroslag remelting of stainless steel: Part-1 Mass-transfer model. *ISIJ International*. 2017, vol. 57, no. 8, pp. 1400–1409.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-147>
 22. Yoshioka T., Nakahata K., Kawamura T., Ohba Y. Factors to determine inclusion compositions in molten steel during the secondary refining process of case-hardening steel. *ISIJ International*. 2016, vol. 56, no. 11, pp. 1973–1981.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-324>
 23. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science*. 1974, vol. 8, pp. 298–310.
<https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
 24. Kulikov I.S. Iron deoxidation with alkaline earth metals. *Metally*. 1985, no. 6, pp. 9–15. (In Russ.).
 25. Ageev Yu.A., Archugov S.A. Study of alkaline earth metals solubility in liquid iron and iron-based alloys. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1985, vol. LIX, no. 4, pp. 838–841. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Лариса Александровна Макровец, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0001-8581-1475
E-mail: makrovetcla@susu.ru

Ольга Владимировна Самоилова, к.х.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0002-9514-3201
E-mail: samoylova_o@mail.ru

Геннадий Георгиевич Михайлов, д.т.н., профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0001-5535-4875
E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Игорь Валерьевич Бакин, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПТ Технология
ORCID: 0000-0003-0825-717X
E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Larisa A. Makrovets, Engineer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University
ORCID: 0000-0001-8581-1475
E-mail: makrovetcla@susu.ru

Olga V. Samoiloova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Assist. Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University
ORCID: 0000-0002-9514-3201
E-mail: samoylova_o@mail.ru

Gennadii G. Mikhailov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University
ORCID: 0000-0001-5535-4875
E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Igor' V. Bakin, Postgraduate of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC RPE Technology
ORCID: 0000-0003-0825-717X
E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2020
 После доработки 01.09.2020
 Принята к публикации 26.10.2020

Received 11.06.2020
 Revised 01.09.2020
 Accepted 26.10.2020



Оригинальная статья

УДК 669.14

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-420-426



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ. СООБЩЕНИЕ 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЙ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММ РАСПАДА АУСТЕНИТА ДЛЯ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ СВАРКИ

Е. В. Полевой¹, Ю. Н. Симонов², Н. А. Козырев³,Р. А. Шевченко³, А. Р. Михно³

¹ АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (Россия, 654043, Кемеровская область – Кузбасс, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16)

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Пермь, 614990, Комсомольский проспект, 29)

³ Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. При контактной стыковой сварке рельсов оплавлением происходит нагрев и непрерывное охлаждение металла в зоне термического влияния. Ускоренный нагрев и последующее интенсивное охлаждение, реализуемые пульсирующим методом оплавления, приводят к образованию закалочных структур. В последующем, при эксплуатации сварного стыка рельсов это ведет к образованию трещин и к хрупкому разрушению. Исследованы возможности использования контактного подогрева после сварки для исключения образования закалочных структур в металле сварного соединения из рельсовой стали R350LHT. Проведена запись термических циклов при сварке и последующем контактном подогреве. Установлена закономерность формирования структуры металла сварного шва, включая зону термического влияния, при импульсном контактном подогреве для рельсовой стали R350LHT. Показано, что контактный импульсный подогрев замедляет охлаждение сварного стыка и позволяет предотвратить образование закалочных структур. Однако контактный импульсный подогрев при использовании неоптимальных режимов может привести и к обратному эффекту. Определено, что при значительном вложении тепла с помощью контактного подогрева скорость охлаждения металла превышает критическую, процесс превращения проходит по бездиффузионному механизму с образованием крупнозернистой структуры мартенсита. Использование термокинетических и изотермических диаграмм распада аустенита при известных термических циклах сварки позволяет значительно сузить пределы поиска оптимальных режимов контактной стыковой сварки железнодорожных рельсов и последующего контактного подогрева. Использование оптимальных режимов контактного подогрева позволяет получить минимальную протяженность зон термического влияния с пониженной твердостью без образования закалочных структур в сварном стыке железнодорожных рельсов.

Ключевые слова: рельсовая сталь, распад переохлажденного аустенита, непрерывное охлаждение, контактная стыковая сварка, сварное соединение, закалочные структуры, зона термического влияния, контактный подогрев

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-48-420003 р_а «Развитие физико-химических и технологических основ создания принципиально нового способа сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов».

Для цитирования: Полевой Е.В., Симонов Ю.Н., Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Михно А.Р. Исследование фазовых и структурных превращений при формировании сварного соединения из рельсовой стали. Сообщение 3. Использование термокинетической и изотермической диаграмм распада аустенита для выбора оптимальных режимов электроконтактной сварки // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 420–426. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-420-426>

Original article

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS WHEN FORMING A WELDED JOINT FROM RAIL STEEL. REPORT 3. THE USE OF THERMOKINETIC AND ISOTHERMAL DIAGRAMS OF AUSTENITE DECOMPOSITION FOR SELECTION OF OPTIMAL MODES OF ELECTRIC CONTACT WELDING

E. V. Polevoi¹, Yu. N. Simonov², N. A. Kozyrev³, R. A. Shevchenko³, A. R. Mikhno³

¹JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant” (16 Kosmicheskoe Route, Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654043, Russian Federation)

²Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskii Ave., Perm 614990, Russian Federation)

³Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

Abstract. During contact flash welding of rails, the metal is heated and continuously cooled in the zone of thermal influence. Accelerated heating and subsequent intensive cooling, implemented by the pulsed flashing-off method, lead to the formation of quenching structures. Subsequently, during the operation of the rails welded joint, this leads to the formation of cracks and to brittle destruction. We have investigated the possibilities of using contact heating after welding to avoid the formation of quenching structures in the metal of the welded joint made of R350LHT rail steel. The thermal cycles during welding and subsequent contact heating were recorded. The regularity of formation of the weld metal structure was established including the zone of thermal influence during pulsed contact heating for R350LHT rail steel. It is shown that contact pulse heating slows down the welded joint cooling and prevents the formation of quenching structures. However, contact pulse heating when using suboptimal modes can also lead to the opposite effect. It is determined that with a significant investment of heat by contact heating, cooling rate of the metal exceeds the critical one, transformation process passes through a diffusion-free mechanism with the formation of martensite coarse-grained structure. The use of thermokinetic and isothermal diagrams of austenite decomposition at known thermal welding cycles allows us to significantly narrow the search limits for optimal modes of contact butt welding of railway rails and subsequent contact heating. The use of optimal contact heating modes makes it possible to obtain a minimum length of heat-affected zones with reduced hardness without the formation of quenching structures in the welded joint of railway rails.

Keywords: rail steel, decomposition of supercooled austenite, continuous cooling, contact butt welding, welded joint, hardening structures, heat-affected zone, contact heating

Funding: The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) and the Kemerovo Region in the framework of scientific project No. 20-48-420003 p_a “Development of physicochemical and technological fundamentals of creation of essentially new welding method for differentially heat-strengthened rails”.

For citation: Polevoi E.V., Simonov Yu.N., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Mikhno A.R. Phase and structural transformations when forming a welded joint from rail steel. Report 3. The use of thermokinetic and isothermal diagrams of austenite decomposition for selection of optimal modes of electric contact welding. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 420–426. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-420-426>

ВВЕДЕНИЕ

При контактной сварке рельсов как и при других видах сварки происходит нагрев и непрерывное охлаждение металла в зоне термического влияния. В зависимости от химического состава стали выбирается технологический процесс сварки с использованием существующих способов [1–3]. Изучение структурных превращений, протекающих в рельсовой стали при сварке и термической обработке, имеет важное значение при выборе режимов обработки [4, 5].

В процессе охлаждения стали превращение аустенита происходит только после его переохлаждения ниже температуры A_{r1} , что объясняется изменением свободной энергии фаз и структуры сплавов при нагреве и охлаждении [6]. При переохлаждении стали аустенит превращается в пластинчатый перлит. При малой степени переохлаждения аустенита в интервале температур 711–650 °C образуется перлит. При большей степени переохлаждения в интервале температур 650–600 °C после превращения аустенита образуется сорбит. При еще больших степенях переохлаждения в интервале температур 600–500 °C получают троостит [7–9]. Высокая скорость охлаждения металла после сварки приводит к бездиффузионному превращению и образованию структуры мартенсита [10–14]. Выбор теплового режима основан на исключении образования структур закалки (мартенсита и бейнита), вызывающих дополнительные напряжения и трещины, которые приводят к разрушению рельсов [15, 16]. В связи с этим [17–19] особое значение приобретает разработка режимов свар-

ки для железнодорожных рельсов высокоскоростных магистралей, изготовленных из хромистой стали.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения минимальной протяженности участка с пониженной твердостью предлагается проводить сварку рельсов на жестких режимах электроконтактным способом пульсирующим методом оплавления, а для исключения образования дефектов в виде закалочных структур управлять охлаждением сварного соединения с помощью контактного нагрева.

При исследовании возможности получения бездефектной структуры металла сварного соединения управление охлаждением металла после сварки проводили путем пропускания переменного электрического тока по заданным режимам. Исследуемыми параметрами управляемого охлаждения являлись: X_1 – время охлаждения после осадки (характеризуется скоростью охлаждения (степень переохлаждения аустенита) и температурой T_1 , до которой происходит охлаждение); X_2 – время подогрева (характеризуется температурой T_2 , до которой происходит нагрев); X_3 – время охлаждения после подогрева (характеризуется температурой T_1 , до которой происходит охлаждение); X_4 – количество импульсов подогрева (характеризуется инкубационным периодом превращения аустенита в перлит).

Длительность выдержки (X_1) подбирали таким образом, чтобы сварной стык остывал до температуры, при которой образуется необходимая структура металла шва. Импульсы пропускания тока задавали с опре-

деленным интервалом. Длительность импульса (X_2) определяется температурой сварного стыка, которая не должна подниматься выше значений температур, требуемых для образования необходимой структуры. Длительность интервала (X_3) подбирается таким образом, чтобы температура сварного стыка не опускалась ниже температур, при которых образуется необходимая структура металла шва. Количество импульсов (X_4) задается время, в течение которого поддерживается средняя температура сварного стыка, необходимая для формирования требуемой структуры при сварке.

Для сварки вырезали образцы из рельсов сечением 10×30 мм длиной 90 мм. Сечение образцов выбирали из условий возможности ведения процесса контактной стыковой сварки непрерывным оплавлением на машине МС-2008 по следующему режиму: ступень трансформатора 10; $K_{тр} = 65$; $U_2 = 5,76$ В; $I_2 = 11\ 700$ А; $\Delta_{опл} = 10$ мм; $\Delta_{ос} = 4$ мм; $v_{опл} = 1$ мм/с (где $K_{тр}$ – коэффициент трансформации; U_2 – вторичное напряжение; I_2 – сварочный ток; $\Delta_{опл}$ и $\Delta_{ос}$ – припуск на оплавление и на осадку; $v_{опл}$ – скорость оплавления). Исследования проводили в лабораторных условиях. Для проведения исследований использовали образцы стали марки R350LHT. Режимы контактного импульсного подогрева приведены в таблице.

Для получения информации о термическом влиянии на структуру металла разработана методика измерения температур в зоне термического влияния во время сварки лабораторных образцов. Предполагаемая зона термического влияния изменялась при различных режимах от 5 до 25 мм от центра шва. Так как измерять температуру в центре шва контактными способами невозможно, температуру замеряли тепловизором HotFind-D в точке T_1 . Для измерения температуры в зоне термического влияния применяли хромель-алюмелевые термомпары.

Металлографический анализ структуры выполняли с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51. Для создания оптического контраста образцы химически травили 4 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При расчете распределения температуры по методике, приведенной в работе [20], определено, что при

Режимы контактного подогрева

Contact heating modes

Режим	Значения факторов			
	X_1, c	X_2, c	X_3, c	X_4
1	25	0,6	10	4
2	20	0,2	20	4

режиме 1 импульсного контактного подогрева скорость охлаждения металла шва составляет 5,8 м/с. При наложении полученной скорости охлаждения на диаграмму термокинетического распада аустенита (рис. 1, кривая 1) становится ясно, что образование закалочных структур в металле сварного соединения неизбежно. При режиме 2 скорость охлаждения составляет 1,9 м/с, при наложении на диаграмму термокинетического распада аустенита (рис. 1, кривая 2) видно, что превращение протекает по диффузионному механизму с образованием феррито-карбидной смеси различной степени дисперсности.

На рис. 2 показаны термические циклы при сварке оплавлением с последующим управляемым охлаждением. В соответствии с режимами сварки и управляемого охлаждения процесс нагрева и последующего импульсного подогрева занимает 90,8 с (режим 1) и 67,4 с (режим 2).

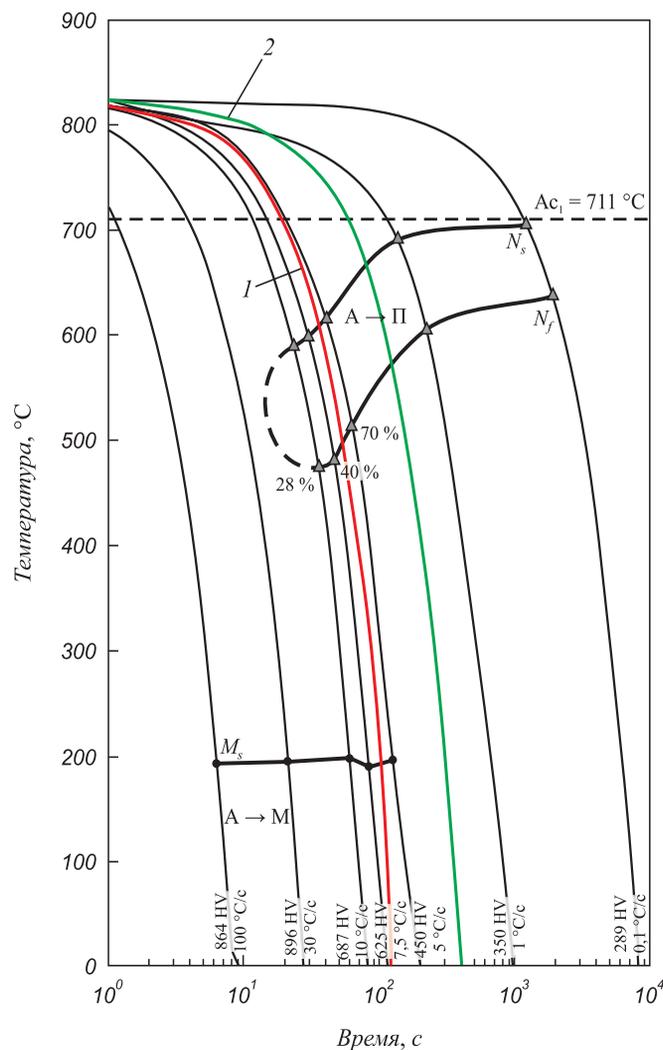


Рис. 1. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита: охлаждение металла шва на режимах контактного подогрева 1 и 2

Fig. 1. Thermokinetic diagram of supercooled austenite decomposition: cooling of the weld metal in contact heating modes 1 and 2

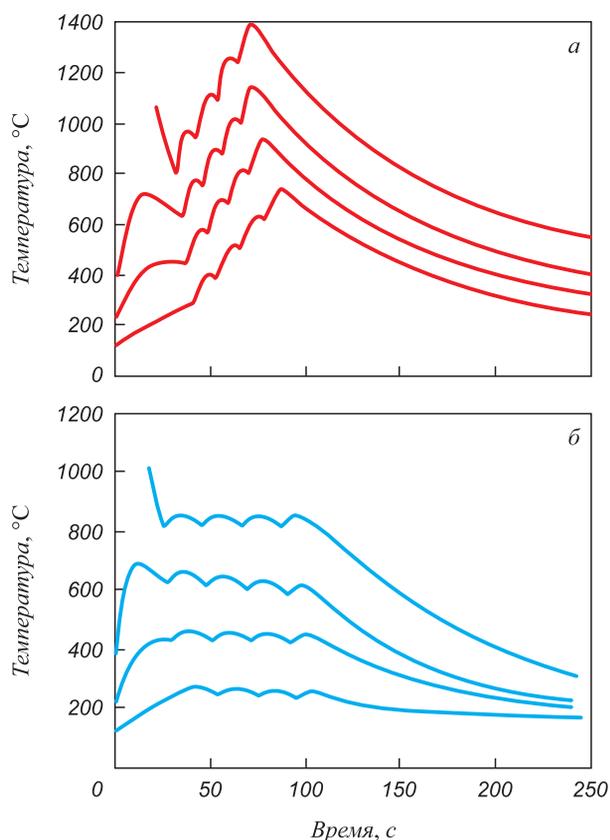


Рис. 2. Распределение температуры при сварке: *а* – режим 1; *б* – режим 2

Fig. 2. Temperature distribution during welding: *a* – mode 1; *b* – mode 2

На рис. 3 представлена микроструктура металла сварных швов. При изучении микроструктуры сварных соединений лабораторных образцов наблюдается наличие нескольких зон, образованных в результате действия тепла сварки и кратковременного подогрева, используемого для управляемого охлаждения.

При исследовании образца после сварки на режиме 1 отмечено наличие крупнозернистой структуры (2-3 номер шкалы ГОСТ 5639 – 82) в околошовной зоне и микроструктуры с преобладанием мартенситной составляющей, характерной для перегретого металла (рис. 3, *а*, *б*).

При просмотре травленных шлифов образцов по месту шва (полученного на режимах 1 и 2) безуглероженой зоны в виде ферритной сетки, образующейся, как правило, при оплавлении рельсовых торцов при сварке, стыков не выявлено, что обусловлено, вероятно, ускоренным нагревом и малым сечением образцов (рис. 3, *в*).

Микроструктура образца после сварки на режиме 2 на удалении до 2,5 мм от шва состоит из мелкодисперсного пластинчатого перлита (сорбита) с мелкими участками троостита. На расстоянии 2,5 – 4,5 мм наблюдается отпущенная структура скоагулированного сорбита. На удалении свыше 5 мм от шва микроструктура харак-

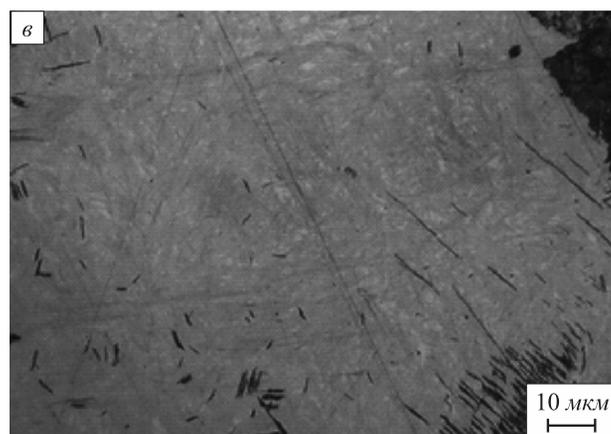
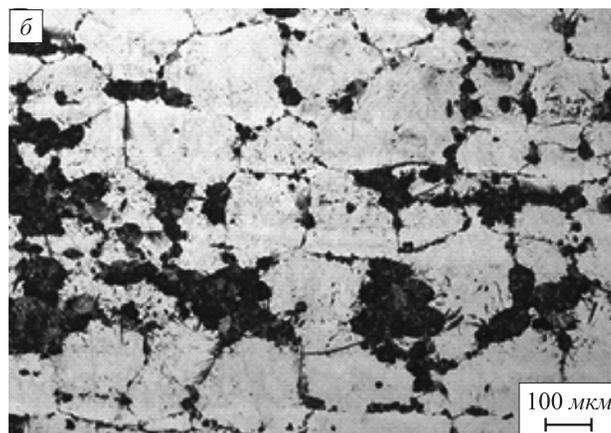
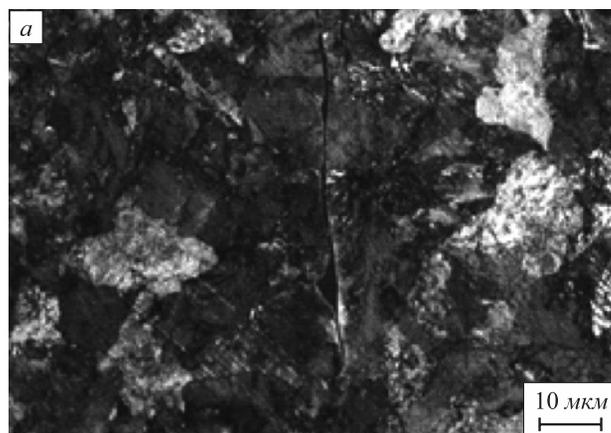


Рис. 3. Микроструктура металла сварного соединения образца, полученного при режиме 1 (*а*, *б*) и режиме 2 (*в*)

Fig. 3. Microstructure of the metal of welded joint of the sample obtained in mode 1 (*a*, *b*) and mode 2 (*в*)

терна для основного рельсового металла в термоупрочненном состоянии.

На всех образцах присутствует участок сфероидизации, имеющий различные размеры в зависимости от режима управляемого охлаждения. На рис. 4 показана зависимость микротвердости от объемной доли структурных составляющих. При увеличении объемной доли зернистого перлита происходит снижение микротвердости. При наличии и увеличении количества закалочных структур происходит увеличение твердости.

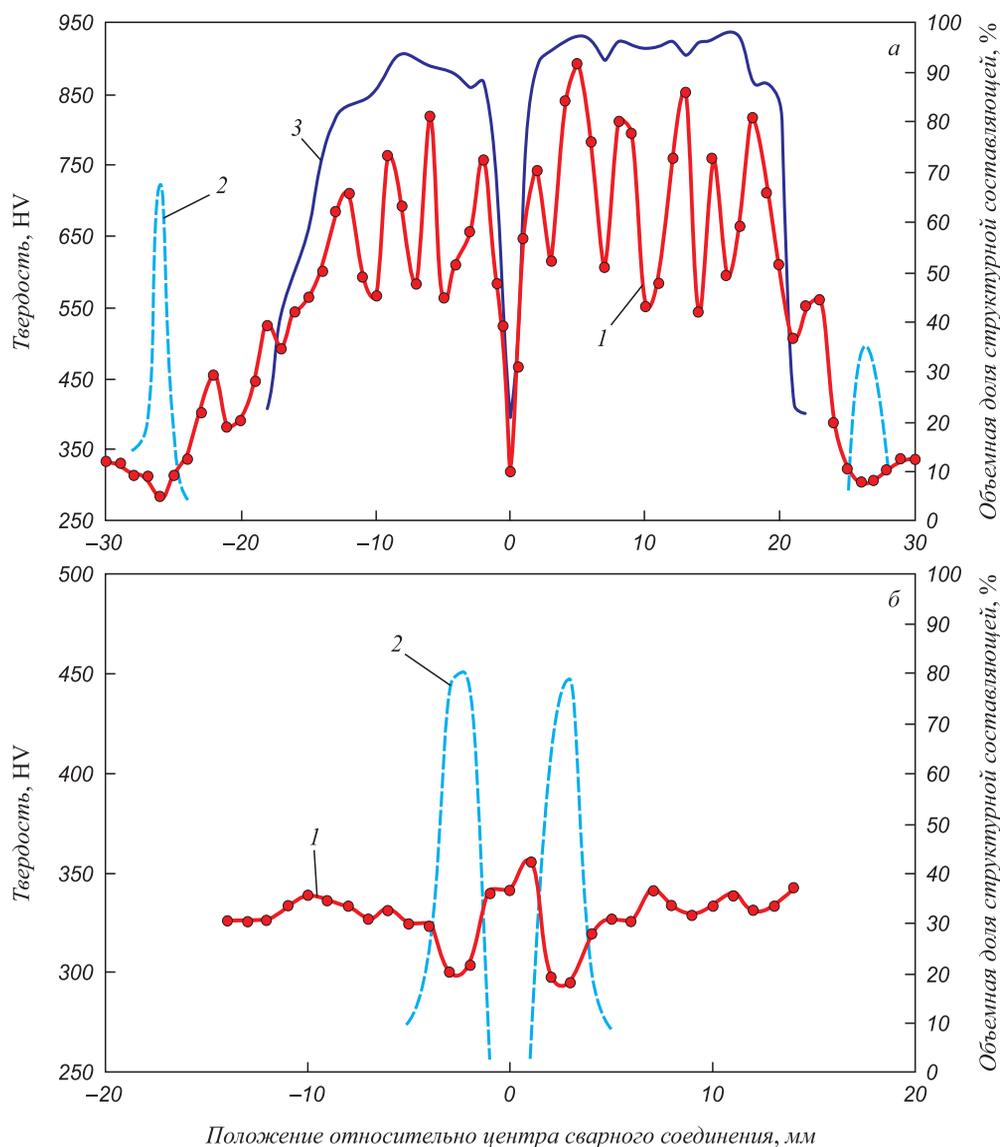


Рис. 4. Распределение микротвердости, объемной доли структурных составляющих в сварном соединении образца, полученного при режиме 1 (а) и режиме 2 (б):

1 – микротвердость; 2 и 3 – объемная доля зернистого перлита и мартенсита

Fig. 4. Distribution of microhardness, volume fraction of structural components in the welded joint of the sample obtained in mode 1 (a) and mode 2 (b):

1 – microhardness; 2 and 3 – volume fraction of granular pearlite and martensite, respectively

Выводы

Установлена закономерность формирования структуры металла сварного шва (включая зону термического влияния) при импульсном контактном подогреве для рельсовой стали R350LHT. Показано, что контактный импульсный подогрев позволяет предотвратить образование закалочных структур, замедляет охлаждение

сварного стыка. При использовании неоптимальных режимов контактный импульсный подогрев может привести к обратному эффекту.

Использование термокинетических и изотермических диаграмм распада аустенита при известных термических циклах сварки позволяет значительно сузить пределы поиска оптимальных режимов электроконтактной сварки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Штайгер М.Г. Балановский А.Е. Анализ технологий для сварки высокопрочных рельсов с позиции структурообразования при строительстве и реконструкции скоростных железнодорожных магистралей. Часть 1 // Вестник Иркутского госу-

1. Shtaiger M.G. Balanovskii A.E. Analysis of technologies for welding high-strength rails according to the structure formation at construction and reconstruction of high-speed railways. Part 1. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018,

- дарственного технического университета. 2018. № 6 (137). С. 48–74. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-6-48-74>
2. Dahl B., Mogard B., Gretoft B., Ulander B. Repair of rails on-site by welding // *Svetsaren*. 1995. Vol. 50. No. 2. P. 10–14.
 3. Tachikawa H., Uneta T., Nishimoto H., Sasaki Y., Yanai J. Steel welding technologies for civil construction applications // *Nippon Steel Technical Report*. 2000. Vol. 82. No. 7. P. 35–41.
 4. Okumura M., Karimine K., Uchino K., Yurioka N. Development of field fusion welding technology for railroad rails // *Nippon Steel Technical Report*. 1995. Vol. 65. No. 4. P. 41–49.
 5. Myers J., Geiger G.H., Poirier D.R. Structure and properties of thermite welds in rails // *Welding Journal*. 1982. Vol. 258. No. 8. P. 258–268.
 6. Yuan-qing Wang, Hui Zhou, Yong-jiu Shi, Bao-rui Feng. Mechanical properties and fracture toughness of rail steels and thermite welds at low temperature // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2012. Vol. 19. No. 5. P. 409–420. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0572-8>
 7. Kavunichenko A.V., Shvets V.I., Antipin E.V. Peculiarities of flash-butt welding of rail frogs with rail ends // *The Paton Welding Journal*. 2018. No. 4. P. 14–18. <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.04.03>
 8. Тихомирова Л.Б., Ильиных А.С., Галай М.С., Сидоров Е.С. Исследование структуры и механических свойств алюминотермических сварных соединений рельсов // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallurgy*. 2016. Т. 16. № 3. С. 90–95. <http://doi.org/10.14529/met160313>
 9. Saita K., Karimine K., Ueda M., Iwano K., Yamamoto T., Hiroguchi K. Trends in rail welding technologies and our future approach // *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*. 2013. No. 105. P. 84–92.
 10. Weingrill L., Krutzler J., Enzinger N. Temperature field evolution during flash butt welding of railway rails // *Materials Science Forum*. 2017. Vol. 879. P. 2088–2093. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2088>
 11. Штайгер М.Г., Балановский А.Е. Анализ технологий для сварки высокопрочных рельсов с позиции структурообразования при строительстве и реконструкции скоростных железнодорожных магистралей (обзор). Часть 2 // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2018. № 7 (138). С. 41–68.
 12. Bajic D., Kuzmenko G.V., Samardžić I. Welding of rails with new technology of arc welding // *Metallurgija*. 2013. Vol. 52. No. 3. P. 399–402.
 13. Takimoto T. Latest welding technology for long rail and its reliability // *Tetsu-to-Hagane*. 1984. Vol. 70. No. 10. P. 40–45.
 14. Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Башченко Л.П. Разработка и моделирование технологического процесса сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов. Моделирование процессов, протекающих при сварке и локальной термической обработке // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 2. С. 93–101. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-93-101>
 15. Кархин В.А., Хомич П.Н., Иванов С.Ю. Расчет температурного поля при контактной стыковой сварке стали непрерывным оплавлением // *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2008. № 2. С. 211–218.
 16. Кархин В.А., Хомич П.Н., Федотов Б.В., Раямяки П. Анализ термических циклов при контактной стыковой сварке стали оплавлением // *Сварочное производство*. 2008. № 1. С. 12–17.
 17. Шур Е.А., Резанов В.А. Комплексный метод контактной сварки рельсов // *Вестник ВНИИЖТ*. 2012. № 3. С. 20–22.
 18. Резанов В.А., Федин В.М., Башлыков А.В., Фимкин А.И., Зе-ман С.К. Дифференцированная закалка сварных стыков рельсов // *Вестник ВНИИЖТ*. 2013. № 2. С. 28–34.
 19. Кучук-Яценко С.И., Богорский М.В., Горонков Н.Д. Контактная стыковая сварка рельсов повышенной прочности // *Автоматическая сварка*. 1994. № 3 (492). С. 34–40.
- no. 6 (137), pp. 48–74. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-6-48-74>
 2. Dahl B., Mogard B., Gretoft B., Ulander B. Repair of rails on-site by welding. *Svetsaren*. 1995, vol. 50, no. 2, pp. 10–14.
 3. Tachikawa H., Uneta T., Nishimoto H., Sasaki Y., Yanai J. Steel welding technologies for civil construction applications. *Nippon Steel Technical Report*. 2000, vol. 82, no. 7, pp. 35–41.
 4. Okumura M., Karimine K., Uchino K., Yurioka N. Development of field fusion welding technology for railroad rails. *Nippon Steel Technical Report*. 1995, vol. 65, no. 4, pp. 41–49.
 5. Myers J., Geiger G.H., Poirier D.R. Structure and properties of thermite welds in rails. *Welding Journal*. 1982, vol. 258, no. 8, pp. 258–268.
 6. Yuan-qing Wang, Hui Zhou, Yong-jiu Shi, Bao-rui Feng. Mechanical properties and fracture toughness of rail steels and thermite welds at low temperature. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2012, vol. 19, no. 5, pp. 409–420. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0572-8>
 7. Kavunichenko A.V., Shvets V.I., Antipin E.V. Peculiarities of flash-butt welding of rail frogs with rail ends. *The Paton Welding Journal*. 2018, no. 4, pp. 14–18. <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.04.03>
 8. Tikhomirova L.B., Il'inykh A.S., Galai M.S., Sidorov E.S. Investigation of the structure and mechanical properties of aluminum-thermally welded joints of rails. *Vestnik YuUrGU. Seriya: Metallurgiya*. 2016, vol. 16, no. 3, pp. 90–95. (In Russ.). <http://doi.org/10.14529/met160313>
 9. Saita K., Karimine K., Ueda M., Iwano K., Yamamoto T., Hiroguchi K. Trends in rail welding technologies and our future approach. *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*. 2013, no. 105, pp. 84–92.
 10. Weingrill L., Krutzler J., Enzinger N. Temperature field evolution during flash butt welding of railway rails. *Materials Science Forum*. 2017, vol. 879, pp. 2088–2093. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2088>
 11. Shtaiher M.G., Balanovskii A.E. Analysis of technologies for welding high-strength rails according to the structure formation at construction and reconstruction of high-speed railways. Part 2. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018, no. 7 (138), pp. 41–68. (In Russ.).
 12. Bajic D., Kuzmenko G.V., Samardžić I. Welding of rails with new technology of arc welding. *Metallurgija*. 2013, vol. 52, no. 3, pp. 399–402.
 13. Takimoto T. Latest welding technology for long rail and its reliability. *Tetsu-to-Hagane*. 1984, vol. 70, no. 10, pp. 40–45.
 14. Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Usol'tsev A.A., Prudnikov A.N., Bashchenko L.P. Welding of differentially heat-strengthened rails. Modeling of processes during welding and local thermal processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 2, pp. 93–101. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-93-101>
 15. Karkhin V.A., Khomich P.N., Ivanov S.Yu. Calculation of temperature field during continuous flash contact welding of steel. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki*. 2008, no. 2, pp. 211–218. (In Russ.).
 16. Karkhin V.A., Khomich P.N., Fedotov B.V., Rayamyaki P. Analysis of thermal cycles in contact flash welding of steel. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2008, no. 1, pp. 12–17. (In Russ.).
 17. Shur E.A., Rezanov V.A. Complex method of rails contact welding. *Vestnik VNIIZhT*. 2012, no. 3, pp. 20–22. (In Russ.).
 18. Rezanov V.A., Fedin V.M., Bashlykov A.V., Fimkin A.I., Zeman S.K. Differentiated hardening of rails welded joints. *Vestnik VNIIZhT*. 2013, no. 2, pp. 28–34. (In Russ.).
 19. Kuchuk-Yatsenko S.I., Bogorskii M.V., Goronkov N.D. Contact butt welding of high-strength rails. *Avtomaticheskaya svarka*. 1994, no. 3 (492), pp. 34–40. (In Russ.).

20. Шевченко Р.А., Козырев Н.А., Шишкин П.Е., Крюков Р.Е., Усольцев А.А. Расчет оптимальных режимов электроконтактной сварки железнодорожных рельсов // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2016. № 37. С. 175–180.
20. Shevchenko R.A., Kozyrev N.A., Shishkin P.E., Kryukov R.E., Usol'tsev A.A. Calculation of optimal modes of electric contact welding of railway rails. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi sektsii Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii.* 2016, no. 37, pp. 175–180. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Егор Владимирович Полевой, к.т.н., начальник бюро металлургии и термической обработки технического отдела рельсовой площадки, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

E-mail: egor.polevoj@evraz.com

Юрий Николаевич Симонов, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: simonov@pstu.ru

Николай Анатольевич Козырев, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiiu.ru

Роман Алексеевич Шевченко, ассистент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: shefn1200@mail.ru

Алексей Романович Михно, магистрант кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

Egor V. Polevoi, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Bureau of Metal Science and Heat Treatment of Technical Department of the Rail Site, JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant”

E-mail: egor.polevoj@evraz.com

Yurii N. Simonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Metal Science, Thermal and Laser Processing of Metals, Perm National Research Polytechnic University

E-mail: simonov@pstu.ru

Nikolai A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiiu.ru

Roman A. Shevchenko, Assistant of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”, Siberian State Industrial University

E-mail: shefn1200@mail.ru

Aleksei R. Mikhno, MA Student of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”, Siberian State Industrial University

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

ВКЛАД АВТОРОВ:

Полевой Е.В. – подготовка образцов для проведения дилатометрических исследований, редактирование финальной версии.

Симонов Ю.Н. – проведение дилатометрических исследований, анализ дилатограмм, построение термокинетической диаграммы распада переохлажденного аустенита.

Козырев Н.А. – научное руководство, определение целей и задач, проведение металлографических исследований, подбор и анализ источников информации по теме структурных превращений в рельсовой стали, редактирование финальной версии.

Шевченко Р.А. – проведение измерений микротвердости, проведение расчетов, редактирование финальной версии.

Михно А.Р. – подбор и анализ источников информации по теме распада переохлажденного аустенита для рельсовых сталей, редактирование финальной версии.

Поступила в редакцию 24.09.2020

После доработки 15.01.2021

Принята к публикации 20.01.2021

Received 24.09.2020

Revised 15.01.2021

Accepted 20.01.2021



Оригинальная статья

УДК 538.911

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-427-434



МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЛЕЧИВАНИЯ ПОР ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ВОЛН В КРИСТАЛЛЕ, ПОДВЕРГНУТОМ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А. В. Маркидонов^{1,2}, М. Д. Старостенков³, Д. А. Лубяной⁴,
П. В. Захаров⁵, В. Н. Липунов³

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

² Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета (Россия, 654041, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Циолковского, 23)

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

⁴ Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевск (Россия, 653039, Кемеровская обл. – Кузбасс, Прокопьевск, ул. Ноградская, 32)

⁵ Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина (Россия, 659333, Алтайский край, Бийск, ул. Короленко, 53)

Аннотация. Объемные дефекты в кристаллах ухудшают эксплуатационные свойства конструкционных материалов, поэтому проблема уменьшения количества несплошностей в твердом теле является одной из важнейших в современном материаловедении. Изложены результаты компьютерного моделирования. Возможно схлопывание пор в кристалле, пребывающем в состоянии сдвиговой деформации, под воздействием ударных волн. Подобные волны могут возникать в твердом теле при внешнем высокоинтенсивном воздействии. Например, в зоне распространения каскада смещений существуют области, в которых имеется несоответствие времен термализации атомных колебаний и отвода от них тепла. В результате расширения такой области возникает ударная послекаскадная волна. Моделирование проведено по методу молекулярной динамики с использованием потенциала, рассчитанного в рамках метода погруженного атома. В качестве объемного дефекта рассмотрены протяженные поры цилиндрической формы, которые могут формироваться после прохождения через кристалл высокоэнергетических ионов или при выходе на поверхность перегретых замкнутых включений жидкости (маточного раствора). Исследования показали, что подобного рода дефекты являются источником гетерогенного зарождения дислокационных петель, способствующих снижению касательных напряжений в моделируемой структуре. Установлены зависимости средней плотности дислокаций от угла сдвига и температуры расчетной ячейки, выполнена оценка скорости роста петель. Генерируемые ударные волны создают дополнительные касательные напряжения, способствующие образованию дислокационных петель, поэтому в таком случае наблюдаются дислокации даже при малой сдвиговой деформации. Если в ходе моделирования увеличивается тепловое воздействие, то осуществляется схлопывание поры.

Ключевые слова: кристалл, пора, волна, температура, сдвиг, молекулярная динамика, потенциал

Для цитирования: Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Лубяной Д.А., Захаров П.В., Липунов В.Н. Моделирование процесса залечивания пор цилиндрической формы под воздействием ударных волн в кристалле, подвергнутом сдвиговой деформации // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 427–434. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-427-434>

Original article

MODELING OF HEALING PORES OF CYLINDRICAL FORM UNDER THE ACTION OF SHOCK WAVES IN A CRYSTAL SUBJECTED TO SHEAR DEFORMATION

A. V. Markidonov^{1,2}, M. D. Starostenkov³, D. A. Lubyanoi⁴,
P. V. Zakharov⁵, V. N. Lipunov³

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

² Novokuznetsk Branch of Kemerovo State University (23 Tsiolkovskogo Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654041, Russian Federation)

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

⁴ Prokopyevsk Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev (32 Nogradskaya Str., Prokopyevsk, Kemerovo Region – Kuzbass 653039, Russian Federation)

⁵ Shukshin Altai State Humanitarian and Pedagogical University (53 Korolenko Str., Biysk, Altai Territory 659333, Russian Federation)

Abstract. Volumetric defects in crystals worsen operational properties of structural materials; therefore, the problem of reducing discontinuities in solid is one of the most important in modern materials science. In the present work, the results of computer simulation are presented that demonstrate possibility of collapse of pores in a crystal in state of shear deformation under the influence of shock waves. Similar waves can occur in a solid under external high-intensity exposure. For example, in the zone of propagation of displacement cascade, there are regions in which occurs a mismatch between the thermalization times of atomic vibrations and the removal of heat from them. As a result of the expansion of such a region, a shock after-cascade wave arises. The simulation was carried out based on molecular dynamics method using the potential calculated by means of immersed atom method. As a bulk defect, we considered extended pores of cylindrical shape, which can be formed after passing of high-energy ions through a crystal, or, for example, when superheated closed fluid inclusions (mother liquor) reach the surface. The study has shown that such defects are the source of heterogeneous nucleation of dislocation loops, contributing to a decrease in the shear stresses in simulated structure. Dependences of the average dislocation density on the shear angle and temperature of the designed cell were established, and the loop growth rate was estimated. Generated shock waves create additional tangential stresses that contribute to the formation of dislocation loops; therefore, in this case, dislocations are observed even with a small shear strain. If during simulation the thermal effect increases, the pore collapses.

Keywords: crystal, pore, wave, temperature, shear, molecular dynamics, potential

For citation: Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Lubyanoi D.A., Zakharov P.V., Lipunov V.N. Modeling of healing pores of cylindrical form under the action of shock waves in a crystal subjected to shear deformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 427–434. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-427-434>

ВВЕДЕНИЕ

Структурные несовершенства кристаллического строения тела (и в особенности объемные) играют важную роль в изменении его физико-механических свойств. Так, например, при внешних высокоинтенсивных воздействиях (радиационных, лазерных и т. д.) в твердом теле происходит интенсивное порообразование, что значительно ухудшает эксплуатационные свойства материала. Высокая пористость материалов после спекания является причиной склонности к коррозии изделий, изготовленных методами порошковой металлургии. Именно поэтому уменьшение несплошностей является одной из важнейших задач современного материаловедения.

Существует ряд технологий, направленных на восстановление сплошности материалов, эти технологии включают в себя воздействие высоких температур или давлений [1]. Выбор применяемых технологий во многом определяется положением пор в твердом теле. Так, например, использование только температурного воздействия для залечивания пор, имеющих выход на поверхность, является малоэффективным, так как в таком случае требуются очень высокие температуры, которые приводят к значительным структурным изменениям. Более эффективным является применение обеих технологий. Кроме того, при внешнем высокоинтенсивном воздействии на твердое тело существует еще один фактор, способствующий значительным структурным изменениям, – ударные волны [2–5]. В работах [6–10] проведены исследования, подтверждающие возможность структурных трансформаций нанопор под воздействием подобного рода волн. При этом наблюдается перераспределение свободного объема, изначально локализованного в виде пор. Основным механизмом залечивания пустот в кристаллических телах при внешнем силовом воздействии является эмиссия дислокационных петель. И если в работе [10] рассматривали процессы зарождения дислокаций на поверхности сферических пор, то в настоящей работе рассмотрены поры

цилиндрической формы. Подобного рода дефекты могут представлять собой треки, формирующиеся после прохождения через кристалл высокоэнергетических ионов [11], или, например, при выходе на поверхность перегретых замкнутых включений жидкости (маточного раствора) [12]. Также к этой категории можно отнести любые протяженные дефекты, создающие свободную поверхность в объеме металла (например, свищи, возникающие при выделении газа в процессе сварки).

Целью настоящей работы является установление механизмов залечивания цилиндрических пор под воздействием ударных волн и определение параметров необходимого для этого внешнего воздействия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее подходящим методом исследования для достижения поставленной цели является компьютерное моделирование.

Исследования проводили с помощью метода молекулярной динамики на расчетной ячейке, моделирующей гранецентрированный кубический (ГЦК) кристалл, включающей в себя 32 000 частиц. Ориентацию расчетной ячейки в пространстве задавали таким образом, чтобы ось X совпадала с кристаллографическим направлением $[1\bar{1}0]$, ось Y – с направлением $[11\bar{2}]$, а Z – с $[111]$. Бесконечную протяженность модели имитировали при помощи периодических граничных условий. В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовали потенциал Джонсона, рассчитанный в рамках метода погруженного атома [13], параметры которого были вычислены для золота. Для интегрирования уравнений движения, описывающих поведение системы частиц, использовали скоростной алгоритм Верле с временным шагом 5 фс. Для выполнения расчетов использовали пакет XMD [14]. Визуализацию результатов моделирования осуществляли при помощи пакета визуализации OVITO [15].

Для создания поры в расчетной ячейке выделяли область в виде цилиндра, ось которого располагалась

перпендикулярно плоскости (111), после чего удаляли принадлежащие ей атомы. Затем следовала процедура структурной релаксации, реализуемая путем запуска вычислительного алгоритма, но с обнулением скоростей атомов. Полученную в итоге структуру использовали для дальнейшего моделирования.

Ударную волну в расчетной ячейке создавали следующим образом. Выделяли плоскость ($1\bar{1}0$), содержащую граничные атомы, которым присваивали скорость, превышающую скорость звуковых волн, вдоль плотноупакованного направления. В результате этого в кристалле формировались чередующиеся области сжатия и растяжения, распространяющиеся по кристаллу. При этом возникала необходимость снятия излишков температурного фона путем использования процедуры термостатирования [16]. В настоящей работе использовали пропорциональный термостат.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Создаваемый в расчетной ячейке дефект обладает стабильностью и для активации его структурной перестройки требуется внешнее воздействие. Для реализации залечивания пор по дислокационному механизму необходимы касательные напряжения, способствующие зарождению дислокационных петель. Напряженное состояние в расчетной ячейке, с отличной от нуля девиаторной компонентой тензора напряжений, достигалось путем сдвигового деформирования параллельной плоскости (111) вдоль направления [$1\bar{1}0$]. Геометрию расчетной ячейки при этом поддерживали с помощью комбинации жестких и периодических граничных условий. Моделирование показало, что при таком заданном внешнем воздействии начинают активно образовываться частичные дислокации Шокли в виде дислокационных петель (рис. 1).

На рис. 1 представлена поверхность, образуемая цилиндрической порой, расположенной в расчетной ячейке, и множество сегментов дислокаций. Для идентификации дислокационных линий в моделируемой кристаллической структуре и последующей их визуализации использовали метод, основанный на тесселяции и триангуляции Делоне [17, 18]. При построении изображения поры использовали метод поверхностной сетки, базирующийся на тетраэдризации Делоне [19].

Размеры дислокационных петель увеличиваются в процессе моделирования до тех пор, пока не достигнут значений, при которых равнодействующая всех сил, действующих на дислокацию, станет равной нулю. При этом, как следует из зависимости (рис. 2, а), суммарная длина дислокационных петель возрастает при увеличении радиуса основания цилиндрических нанопор, и, как следствие, увеличиваются площади свободной поверхности в расчетной ячейке. Эти площади являются источником гетерогенного зарождения дислокаций. Развитие дислокационных петель способствует падению касательных напряжений в расчетной ячейке (рис. 2, б).

Оценки показывают, что скорость, с которой осуществляется рост дислокационных петель, достигает примерно 1600 м/с (для сравнения скорость продольных упругих волн в золоте 3240 м/с). Но нужно учитывать, что описанные выше результаты получены при проведении моделирования с постоянным снятием теплового фона путем обнуления скоростей атомов. В случае проведения моделирования при поддерживаемой температуре скорость роста петель увеличивается, что способствует более быстрой релаксации сдвиговых напряжений.

Для того, чтобы охарактеризовать формирующуюся дислокационную структуру, была вычислена плотность дислокаций, равная отношению суммарной длины

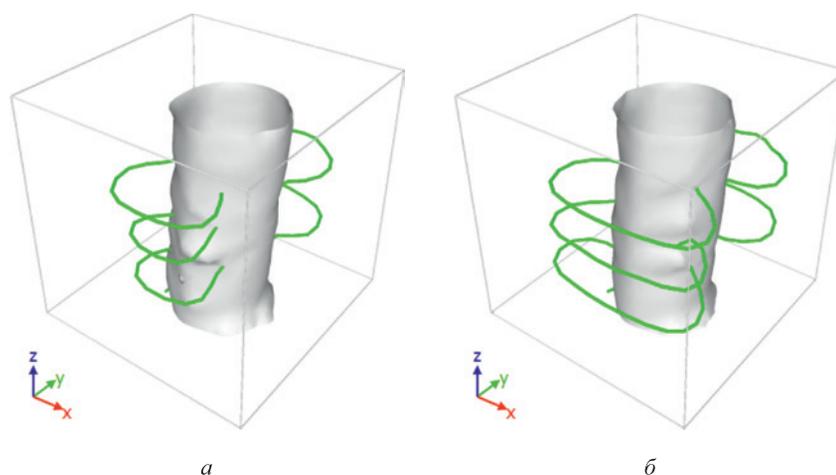


Рис. 1. Визуализация развития дислокационной структуры в процессе моделирования через 1500 (а) и 5000 (б) шагов вычислений. Угол сдвига $\gamma = 0,1$ рад

Fig. 1. Visualization of development of the dislocation structure during modeling through 1500 (а) and 5000 (б) calculation steps. Shear angle $\gamma = 0.1$ rad

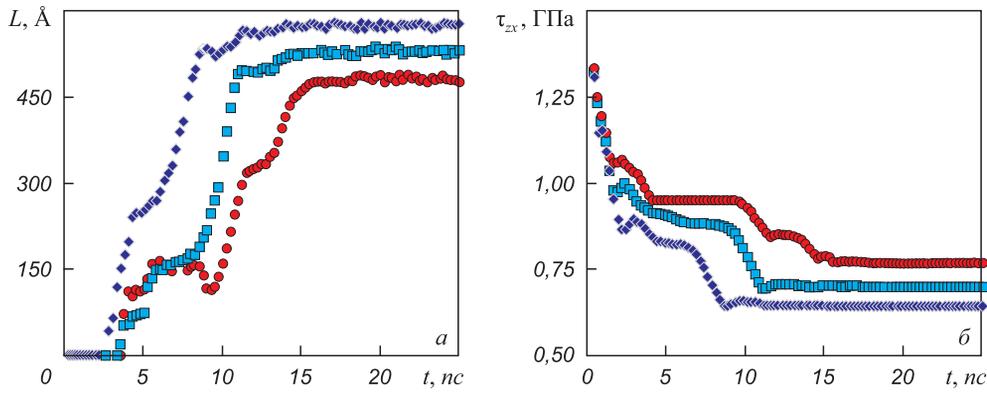


Рис. 2. Изменение суммарной длины L дислокационных петель (а) и касательных напряжений в расчетной ячейке (б) в процессе моделирования при радиусах R основания цилиндрических пор 8 Å (●), 12 Å (■) и 16 Å (◆). Угол сдвига $\gamma = 0,1$ рад

Fig. 2. Change in total length L of dislocation loops (a) and shear stresses in the computational cell (b) during modeling at different radii R of the base of cylindrical pores 8 Å (●), 12 Å (■) and 16 Å (◆). Shear angle $\gamma = 0.1$ rad

дислокационных сегментов к объему расчетной ячейки, заполненному частицами. Изменение плотности дислокаций при различных углах сдвига представлено на рис. 3, а. Угол сдвига γ задавали дискретно с шагом $0,01$ рад (в рассматриваемом случае зарождение дислокаций начинало наблюдаться при $\gamma = 0,09$ рад). Вычисления проводили двумя способами: со снятием теплового фона и при поддержании постоянной температуры. В первом случае построенная зависимость близка к линейной, а во втором – имеет пологий участок. Для обоих случаев расчетные значения плотности, полученные в ходе моделирования, соответствуют сильнодеформированным неотожженным образцам реальных металлов. При проведении моделирования с установленной температурой расчетной ячейки наблюдается зарождение на поверхности поры множества неустойчивых «зародышей» дислокационных петель, механизм образования которых носит термический характер [20]. Данные зародыши стягиваются обратно

к поверхности при образовании устойчивых дислокационных петель, число которых превышает количество петель при моделировании со снятием теплового фона. Пологий участок кривой обусловлен тем, что в этом случае релаксация касательных напряжений реализуется не путем развития дислокационной системы, а иным способом – образованием дополнительных пустот [21].

При увеличении температуры плотность дислокаций должна уменьшаться, что обусловлено активизацией процессов скольжения и переползания дислокаций, способствующих их аннигиляции [22]. В рассматриваемом случае плотность также уменьшается (рис. 3, б), но при этом реализуется иной механизм. По мере роста температуры начинается процесс аморфизации структуры в области, окружающей цилиндрическую пору, и дислокационные линии в ней не идентифицируются. Возможным механизмом приповерхностной аморфизации является пониженное внутреннее давление в кристалле вблизи свободной поверхности [23]. Более

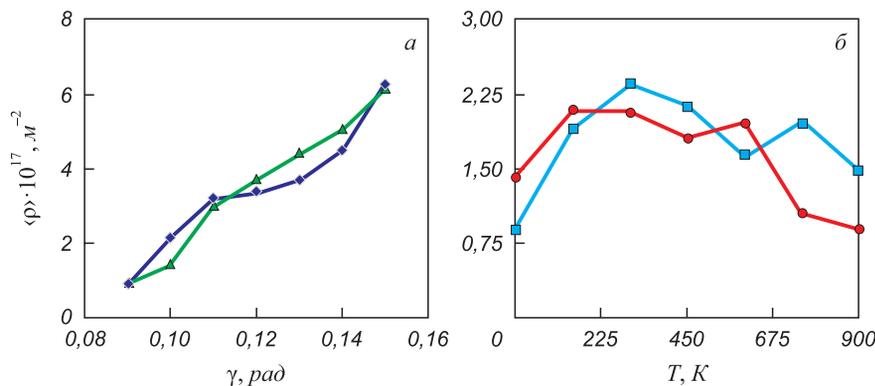


Рис. 3. Изменение средней плотности дислокаций $\langle \rho \rangle$ при различных углах сдвига ($R = 16$ Å) (а) при 0 К (▲) и 300 К (◆) и при различной температуре расчетной ячейки ($\gamma = 0,1$ рад) (б), вычисленной на временном интервале $12,5 - 15,0$ ps, и при радиусе основания цилиндрических пор 16 Å (●), 8 Å (■)

Fig. 3. Change in average dislocation density $\langle \rho \rangle$ for various shear angles ($R = 16$ Å) (a) at 0 K (▲) and 300 K (◆) and different temperature of the computational cell ($\gamma = 0.1$ rad) (b) calculated over a time interval of $12.5 - 15.0$ ps and at the radius of the base of cylindrical pores 16 Å (●), 8 Å (■)

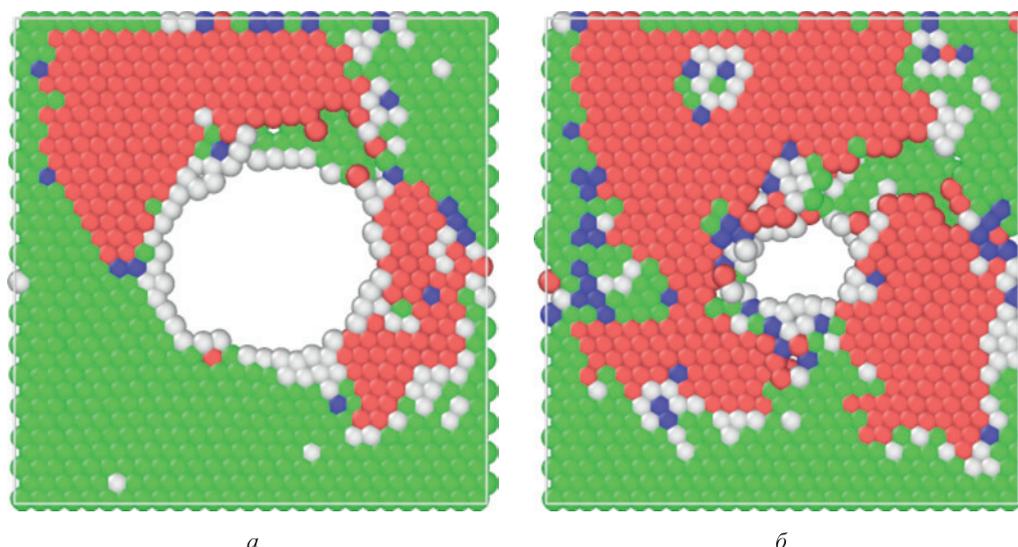


Рис. 4. Фрагмент плоскости (111) расчетной ячейки, содержащей пору с радиусом основания 16 Å (а) и 8 Å (б), через 5 пс после генерации ударной волны при $T = 300$ К. Цветовая визуализация соответствует распределению локального окружения атомов: ГЦК (зеленый), ГПУ (красный), ОЦК (синий), не определено (белый)

Fig. 4. A fragment of the (111) plane of computational cell containing a pore with base radius 16 Å (a) and 8 Å (b), 5 ps after generation of the shock wave at $T = 300$ K. Color visualization corresponds to distribution of atoms local environment: FCC (green), HCP (red), BCC (blue), not defined (white)

высокое значение плотности дислокаций при меньшем размере диаметра поры обусловлено тем, что при повышении температуры происходит «схлопывание» поры и на ее месте формируется дополнительная дислокационная структура [24].

При построении графиков (рис. 3) брали средние значения длины дислокационных линий, вычисленные за 500 шагов моделирования, так как из-за тепловых колебаний атомов петли меняют свои размеры.

На следующем этапе исследования проводили моделирование с генерированием ударных волн в расчетной ячейке. Прохождение фронта волны создает касательные напряжения [25, 26], достаточные для инициации процесса скольжения краевых дислокаций [27]. Интерес представляет изучение возможного влияния ударных волн на процесс структурных изменений, происходящих с порой. При этом необходимо рассматривать деформацию с углом сдвига, при котором не образуются дислокационные петли, например, $\gamma = 0,07$ рад (рис. 3, а).

Результаты моделирования показали, что под воздействием волн на поверхности поры начинают зарождаться дислокационные петли. На рис. 4 представлена цветовая визуализация атомов, выполненная после структурного анализа, заключающегося в идентификации локального окружения частиц с использованием метода углов и связей Экланда-Джонса [28], на момент 5 пс после прохождения одной ударной волны. Такая визуализация позволяет успешно выявлять дефекты упаковки. Как следует из рис. 3, при меньшем радиусе поры доля атомов с локальным гексагонально плотноупакованным (ГПУ) окружением превышает аналогич-

ную долю для расчетной ячейки, содержавшей пору с большим радиусом.

На рис. 5, а представлены результаты вычислений плотности дислокаций при различных радиусах основания цилиндрической поры. Плотность дислокаций увеличивается более значительно в случае наименьшего из рассмотренных радиусов. Это свидетельствует о наибольших происходящих структурных изменениях, заключающихся в растворении поры под воздействием волн.

Чтобы охарактеризовать процесс структурных преобразований, с помощью алгоритма [19] был рассчитан объем поры, меняющийся в ходе моделирования. Но более наглядной является такая величина, как удельный объем «фазы вещества»: отношение объема, занятого частицами системы, к общему объему расчетной ячейки. Аналогичная терминология используется в физике спекания («фаза вещества», «фаза пустоты») или при исследовании металлических стекол [29, 30]. Результаты вычислений приведены на рис. 5, б: удельный объем скачкообразно растет через некоторое время после генерации волны. Эти скачки обусловлены изменением формы поры (сдавливание поры фронтом сжатия волны) и последующим ее восстановлением. Формируемая в дальнейшем волна разгрузки создает касательные напряжения, способствующие зарождению дислокаций. Последующее увеличение удельного объема «фазы вещества» свидетельствует об активизации процесса залечивания пор. При повышении температуры волны инициируют отрыв части вакансий, в результате чего пора с наименьшим моделируемым радиусом ($R = 8$ Å) теряет устойчивость и частично или полностью раство-

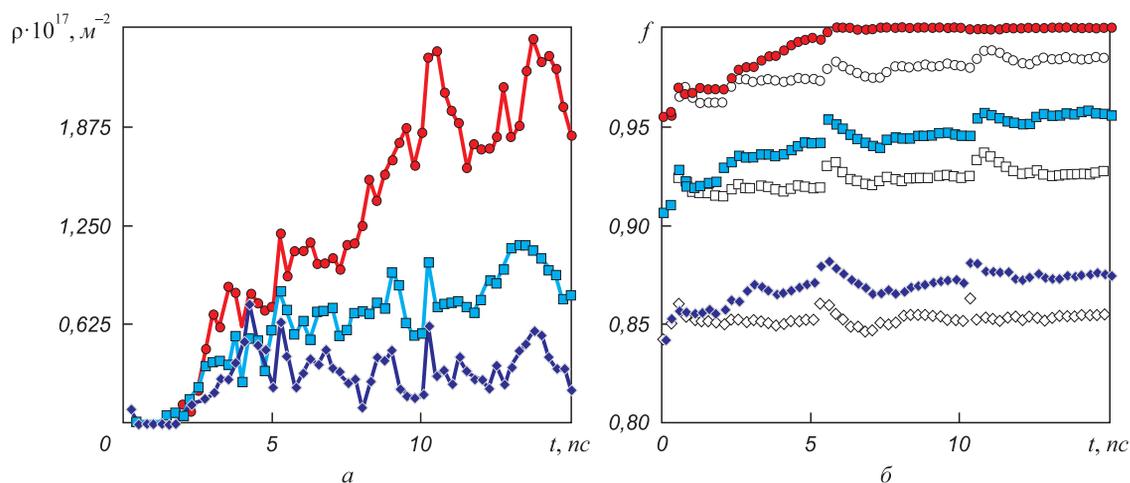


Рис. 5. Изменение плотности дислокаций ρ ($T = 300$ К) (а) и объемной доли «фазы вещества» f (при $T = 300$ К (○, □, ◇) и $T = 600$ К (●, ■, ◆)) (б), при прохождении ударных волн, генерируемых в расчетной ячейке с интервалом 5 пс (угол сдвига $\gamma = 0,07$ рад):
● – 8 Å; ■ – 12 Å; ◆ – 16 Å

Fig. 5. Change in dislocation density ρ ($T = 300$ К) (а) and volume fraction of the “phase of the substance” f (at $T = 300$ К (○, □, ◇) and $T = 600$ К (●, ■, ◆)) (б), during the passage of shock waves generated in the computational cell with an interval of 5 ps (shear angle $\gamma = 0.07$ rad):
● – 8 Å; ■ – 12 Å; ◆ – 16 Å

рется (удельный объем «фаза вещества» становится равным 1). Следовательно, наблюдается делокализация свободного объема.

Выводы

Ударные волны могут инициировать образование дислокационных петель на поверхности цилиндрических пор, повышая плотность дислокаций в кристалле. Это влияет на прочностные свойства металла. Такой процесс

реализуется при сдвиговой деформации, недостаточной для зарождения дислокаций. В условиях моделирования при температуре 600 К наблюдается растворение поры в расчетной ячейке. Это свидетельствует о том, что ударные волны вкпе с термическим воздействием способны инициировать процесс залечивания пор.

Результаты проведенного исследования могут найти применение в радиационном материаловедении, при ультразвуковой обработке материалов или в нанотехнологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Бетехтин В.И. Пористость и механические свойства твердых тел // Вестник Томского государственного университета. 1998. Т. 3. № 3. С. 209–210.
2. Ovchinnikov V.V. Radiation-dynamic effects. Potential for producing condensed media with unique properties and structural states // *Physics-Uspekhii*. 2008. Vol. 51. No. 9. P. 955–964. <http://dx.doi.org/10.1070/PU2008v051n09ABEH006609>
3. Calder A.F., Bacon D.J., Barashev A.V., Osetsyky Yu.N. On the origin of large interstitial clusters in displacement cascades // *Philosophical Magazine*. 2010. Vol. 90. No. 7-8. P. 863–884. <https://doi.org/10.1080/14786430903117141>
4. Кривцов А.М. Описание пластических эффектов при молекулярно-динамическом моделировании откольного разрушения // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 6. С. 1025–1030.
5. Зольников К.П., Корчуганов А.В., Крыжевич Д.С., Чернов В.М., Псахье С.Г. Ударные волны в металлических кристаллитах при радиационном воздействии // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*. 2015. Т. 38. № 2. С. 68–74.
6. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Павловская Е.П., Яшин А.В., Поletaev Г.М. Низкотемпературное растворение поры вблизи поверхности кристалла под воздействием ударных волн // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2013. Т. 10. № 2. С. 254–260.
7. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Павловская Е.П., Яшин А.В., Медведев Н.Н., Захаров П.В. Структурная транс-

1. Betekhtin V.I. Porosity and mechanical properties of solids. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*. 1998, vol. 3, no. 3, pp. 209–210. (In Russ.).
2. Ovchinnikov V.V. Radiation-dynamic effects. Potential for producing condensed media with unique properties and structural states. *Physics-Uspekhii*. 2008, vol. 51, no. 9, pp. 955–964. <http://dx.doi.org/10.1070/PU2008v051n09ABEH006609>
3. Calder A.F., Bacon D.J., Barashev A.V., Osetsyky Yu.N. On the origin of large interstitial clusters in displacement cascades. *Philosophical Magazine*. 2010, vol. 90, no. 7-8, pp. 863–884. <https://doi.org/10.1080/14786430903117141>
4. Krivtsov A.M. Molecular dynamics simulation of plastic effects upon spalling. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, no. 6, pp. 1055–1060. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/1.1767244>
5. Zol'nikov K.P., Korchuganov A.V., Kryzhevich D.S., Chernov V.M., Psakh'e S.G. Shock waves in metal crystallites under radiation exposure. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya "Termoyaderniy sintez"*. 2015, vol. 38, no. 2, pp. 68–74. (In Russ.).
6. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Pavlovskaya E.P., Yashin A.V., Poletaev G.M. Low-temperature dissolution of a pore near the crystal surface under the influence of shock waves. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2013, vol. 10, no. 2, pp. 254–260. (In Russ.).
7. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Pavlovskaya E.P., Yashin A.V., Medvedev N.N., Zakharov P.V. Structural transformation of va-

- формация вакансионных пор в деформированном кристалле под воздействием ударных волн // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2013. Т. 10. № 4. С. 563–571.
8. Маркидонов А.В., Старostenkov М.Д., Захаров П.В., Обидина О.В. Порообразование в ГЦК кристалле под воздействием ударных послескакадных волн // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т. 12. № 2. С. 231–240.
 9. Маркидонов А.В., Старostenkov М.Д., Поletaev Г.М. Трансформация нанопор в золоте в условиях термоактивации и воздействия звуковых и ударных волн // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2015. Т. 79. № 9. С. 1233. <https://doi.org/10.7868/S0367676515090136>
 10. Маркидонов А.В., Старostenkov М.Д., Захаров П.В., Лубяной Д.А., Липунов В.Н. Эмиссия дислокационных петель нанопорами в ГЦК-кристалле под воздействием ударных послескакадных волн при сдвиговой деформации // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2019. Т. 156. № 6 (12). С. 1078–1083. <https://doi.org/10.1134/S0044451019120046>
 11. Barbu A., Dunlop A., Lesueur D., Averbach R.S. Latent tracks do exist in metallic materials // *Europhysics Letters*. 1991. Vol. 15. No. 1. P. 37–42. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/15/1/007>
 12. Прокофьев М.А., Бердоносова Д.Г., Мелихов И.В., Бердонос С.С. О возможности получения кристаллических материалов, содержащих протяженные цилиндрические поры // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2010. Т. 51. № 4. С. 325–330.
 13. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Physical Review B*. 1986. Vol. 33. No. 12. P. 7983–7991. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.7983>
 14. XMD – Molecular Dynamics for Metals and Ceramics. [Electronic resource]. Available at URL: <http://xmd.sourceforge.net/about.html> (Accessed 30.01.2020).
 15. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // *Modelling and Simulation Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 18. Article 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
 16. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // *The Journal of Chemical Physics*. 1980. Vol. 72. No. 4. P. 2384–2393. <https://doi.org/10.1063/1.439486>
 17. Stukowski A., Albe K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 18. No. 8. Article 085001. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/8/085001>
 18. Stukowski A., Bulatov V.V., Arsenlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 20. No. 8. Article 085007. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/8/085007>
 19. Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals // *JOM*. 2014. Vol. 66. No. 3. P. 399–407. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0827-5>
 20. Норман Г.Э., Янилкин А.В. Гомогенное зарождение дислокаций // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 8. С. 1536–1541.
 21. Xue L. Constitutive modeling of void shearing effect in ductile fracture of porous materials // *Engineering Fracture Mechanics*. 2008. Vol. 75. No. 11. P. 3343–3366. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.07.022>
 22. Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Конева Н.А. Скалярная плотность дислокаций и её компоненты, накапливаемые при деформации в малоцентрированных твердых растворах Cu – Al // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. Т. 8. № 1. С. 52–60.
 23. Скуратов В.А., Сайфулин М.М., Аралбаева Г.М., О’Коннелл Ж.Г., ван Вуурен А.Д. Повреждение диоксида титана вблизи поверхности после облучения быстрыми тяжелыми ионами // *Вестник Карагандинского университета. Физика*. 2017. № 1 (85). С. 47–54.
 24. Жилиев П.А., Куksин А.Ю., Норман Г.Э., Стариков С.В., Стегайлов В.В., Янилкин А.В. Влияние микроструктуры материала cancy pores in a deformed crystal under the action of shock waves. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2013, vol. 10, no. 4, pp. 563–571. (In Russ.).
 8. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Zakharov P.V., Obidina O.V. Pore formation in an FCC crystal under the action of post-cascade shock waves. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2015, vol. 12, no. 2, pp. 231–240. (In Russ.).
 9. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Poletaev G.M. Transformation of nanopores in gold under conditions of thermal activation and exposure to sound and shock waves. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1233. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0367676515090136>
 10. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Zakharov P.V., Lubyanoi D.A., Lipunov V.N. Emission of dislocation loops by nanopores in FCC crystal under the action of post-cascade shock waves upon shear deformation. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 2019, vol. 156, no. 6 (12), pp. 1078–1083. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044451019120046>
 11. Barbu A., Dunlop A., Lesueur D., Averbach R.S. Latent tracks do exist in metallic materials. *Europhysics Letters*. 1991, vol. 15, no. 1, pp. 37–42. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/15/1/007>
 12. Prokof'ev M.A., Berdonosova D.G., Melikhov I.V., Berdonosov S.S. On the possibility of obtaining crystalline materials containing extended cylindrical pores. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2010, vol. 65, no. 4, pp. 269–273. (In Russ.). <https://doi.org/10.3103/S0027131410040115>
 13. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*. 1986, vol. 33, no. 12, pp. 7983–7991. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.7983>
 14. XMD – Molecular Dynamics for Metals and Ceramics. [Electronic resource]. Available at URL: <http://xmd.sourceforge.net/about.html> (Accessed 30.01.2020).
 15. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation Materials Science and Engineering*. 2010, vol. 18, article 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
 16. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*. 1980, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393. <https://doi.org/10.1063/1.439486>
 17. Stukowski A., Albe K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010, vol. 18, no. 8, article 085001. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/8/085001>
 18. Stukowski A., Bulatov V.V., Arsenlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2012, vol. 20, no. 8, article 085007. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/8/085007>
 19. Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals. *JOM*. 2014, vol. 66, no. 3, pp. 399–407. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0827-5>
 20. Norman G.E., Yanilkin A.V. Homogeneous nucleation of dislocations. *Physics of the Solid State*. 2011, vol. 53, no. 8, pp. 1614–1619. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1063783411080221>
 21. Xue L. Constitutive modeling of void shearing effect in ductile fracture of porous materials. *Engineering Fracture Mechanics*. 2008, vol. 75, no. 11, pp. 3343–3366. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.07.022>
 22. Kozlov E.V., Trishkina L.I., Koneva N.A. Scalar dislocation density and its components accumulated during deformation in low-concentration Cu – Al solid solutions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2011, vol. 8, no. 1, pp. 52–60. (In Russ.).
 23. Skuratov V.A., Saifulin M.M., Aralbaeva G.M., O'Connell J.H., van Vuuren A.J. Damage of titanium dioxide near the surface after irradiation with fast heavy ions. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Fizika*. 2017, no. 1 (85), pp. 47–54. (In Russ.).
 24. Zhilyaev P.A., Kuksin A.Yu., Norman G.E., Starikov S.V., Stegai-
lov V.V., Yanilkin A.V. Influence of material microstructure on

- на динамическую пластичность и прочность: молекулярно-динамическое моделирование // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 9. № 1. С. 104–109.
25. Kositski R., Steinberger D., Sandfeld S., Mordehai D. Shear relaxation behind the shock front in <110> Molybdenum – From the Atomic Scale to Continuous Dislocation Fields // *Computational Materials Science*. 2018. Vol. 149. P. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.058>
 26. Tang J.F., Xiao J.C., Deng L., Li W., Zhang X.M., Wang L., Xiao S.F., Deng H.Q., Hu W.Y. Shock wave propagation, plasticity, and void collapse in open-cell nanoporous Ta // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. No. 44. P. 28039–28048. <https://doi.org/10.1039/C8CP05126G>
 27. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Маркидонов А.В., Кулагина В.В., Гринкевич Л.С. Динамика краевых дислокаций в слабоустойчивом состоянии ГЦК-системы при облучении высокоэнергетическими частицами // *Известия вузов. Физика*. 2016. Т. 59. № 3. С. 105–112.
 28. Ackland G.J., Jones A.P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73. No. 5. Article 054104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104>
 29. Терехов С.В., Лимановский А.И. «Фаза пустоты» и размытый фазовый переход // *Физика и техника высоких давлений*. 2018. Т. 28. № 3. С. 65–74.
 30. Терехов С.В. Размытый фазовый переход в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆: термодинамика фаз и кинетика кристаллизации // *Физика и техника высоких давлений*. 2019. Т. 29. № 2. С. 24–39.
 - dynamic plasticity and strength: Molecular dynamics modelling. *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoi dinamike*. 2010, vol. 9, no. 1, pp. 104–109. (In Russ.).
 25. Kositski R., Steinberger D., Sandfeld S., Mordehai D. Shear relaxation behind the shock front in <110> Molybdenum – From the Atomic Scale to Continuous Dislocation Fields. *Computational Materials Science*. 2018, vol. 149, pp. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.058>
 26. Tang J.F., Xiao J.C., Deng L., Li W., Zhang X.M., Wang L., Xiao S.F., Deng H.Q., Hu W.Y. Shock wave propagation, plasticity, and void collapse in open-cell nanoporous Ta. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, vol. 20, no. 44, pp. 28039–28048. <https://doi.org/10.1039/C8CP05126G>
 27. Starostenkov M.D., Potekaev A.I., Markidonov A.V., Kulagina V.V., Grinkevich L.S. Dynamics of edge dislocations in a low-stability FCC-system irradiated by high-energy particles. *Russian Physics Journal*. 2017, vol. 59, no. 9, pp. 1446–1453. (In Russ.).
 28. Ackland G.J., Jones A.P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Physical Review B*. 2006, vol. 73, no. 5, article 054104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104>
 29. Terekhov S.V., Limanovskii A.I. “Phase of emptiness” and diffuse phase transition. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii*. 2018, vol. 28, no. 3, pp. 65–74. (In Russ.).
 30. Terekhov S.V. Fuzzy phase transition in amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆: alloy: Thermodynamics of phases and kinetics of crystallization. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii*. 2019, vol. 29, no. 2, pp. 24–39. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Артем Владимирович Маркидонов, д.ф.-м.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин имени проф. В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет, заведующий кафедрой информатики и вычислительной техники им. В.К. Буторина, Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета

ORCID: 0000-0002-4566-528X

E-mail: markidonov_artem@mail.ru

Михаил Дмитриевич Старостенков, д.ф.-м.н., заведующий кафедрой физики, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

ORCID: 0000-0002-6326-7613

E-mail: genphys@mail.ru

Дмитрий Анатольевич Лубяной, к.т.н., доцент кафедры технологии и комплексной механизации горных работ, Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске

ORCID: 0000-0001-9773-3558

E-mail: lubjanoy@yandex.ru

Павел Васильевич Захаров, д.ф.-м.н., профессор кафедры математики, физики, информатики, Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет

ORCID: 0000-0002-6410-1594

E-mail: zakharovpvl@rambler.com

Вячеслав Николаевич Липунов, аспирант кафедры физики, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

ORCID: 0000-0001-7143-9000

E-mail: sl222527@mail.ru

Artem V. Markidonov, Dr. Sci. (Phys. –Math.), Assist. Prof. of the Chair of Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University, Head of the Chair of Informatics and Computer Engineering, Novokuznetsk Branch of Kemerovo State University

ORCID: 0000-0002-4566-528X

E-mail: markidonov_artem@mail.ru

Mikhail D. Starostenkov, Dr. Sci. (Phys. –Math.), Prof., Head of the Chair of Physics, Altai State Technical University

ORCID: 0000-0002-6326-7613

E-mail: genphys@mail.ru

Dmitrii A. Lubyanoi, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Technologies and Integrated Mechanization of Mining, Prokopyevsk Branch of the Kuzbass State Technical University

ORCID: 0000-0001-9773-3558

E-mail: lubjanoy@yandex.ru

Pavel V. Zakharov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. of the Chair of Mathematics, Physics, Informatics, Altai State Humanitarian and Pedagogical University

ORCID: 0000-0002-6410-1594

E-mail: zakharovpvl@rambler.com

Vyacheslav N. Lipunov, Postgraduate of the Chair of Physics, Altai State Technical University

ORCID: 0000-0001-7143-9000

E-mail: sl222527@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2020

После доработки 25.03.2020

Принята к публикации 26.03.2020

Received 31.01.2020

Revised 25.03.2020

Accepted 26.03.2020



Оригинальная статья

УДК 621.316

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-435-441



МОДЕЛЬ ОБЪЕКТА РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

В. А. Кузнецов, Е. С. Кузнецова, В. Е. Громов

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

Аннотация. Технологии обработки давлением металлической заготовки с использованием мощных импульсов тока приобретают все большее распространение и в России, и за рубежом. Уникальные электромеханические процессы изучаются и совершенствуются в лабораторных и производственных условиях. Процесс воздействия электрического тока на заготовку сопровождается изменением ее физических свойств в результате так называемого электропластического эффекта (ЭПЭ). Одновременно повышается температура заготовки в зоне деформации. Для качественной и надежной работы волочильного стана при электростимулированном волочении (ЭСВ) необходимо применять систему автоматики для регулирования усилия и температуры. С целью реализации контура регулирования температуры требуется синтезировать передаточную функцию объекта регулирования – стальной проволоки, обрабатываемой давлением (прокатка или волочение). Рассмотрен синтез и анализ параметров модели объекта регулирования температуры. Используются известные соотношения: зависимость мощности генератора импульсов от рассчитанных параметров (начальной температуры, диаметра, удельного веса и электрического сопротивления заготовки, длительности импульса); зависимость среднеквадратичного тока генератора от амплитуды и частоты воспроизведения импульсов; зависимость магнитной проницаемости заготовки от ее температуры; зависимость удельного электрического сопротивления материала проводника от температуры. В среде «MATLAB – Simulink» синтезирована модель объекта регулирования температуры как функции от параметров генератора мощных токовых импульсов (амплитуды и частоты), а также параметров обрабатываемой заготовки (диаметра, длины образца, линейной скорости, начальной температуры, удельного сопротивления при начальной температуре). Выполнен анализ модели, приведены переходные процессы при различных режимах работы. С использованием разработанной модели получены зависимости температуры, мощности и эквивалентного сопротивления от параметров генератора и заготовки при различных частотах импульсов генератора и диаметрах заготовки. Разработанная модель может быть использована для лабораторных исследований электропластического эффекта, а также в производстве в системах автоуправления электростимулированным волочением с целью реализации объекта регулирования в виде модели.

Ключевые слова: генератор мощных импульсов тока, система автоматического регулирования параметров генератора, модель нагрева металлической заготовки, объект регулирования, передаточная функция объекта регулирования

Для цитирования: Кузнецов В.А., Кузнецова Е.С., Громов В.Е. Модель объекта регулирования температуры параметрами электростимулирующего воздействия // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 435–441. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-435-441>

Original article

MODEL OF THE OBJECT UNDER TEMPERATURE CONTROL BY ELECTROSTIMULATING ACTION PARAMETERS

V. A. Kuznetsov, E. S. Kuznetsova, V. E. Gromov

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

Abstract. Technologies for pressure treatment of metal workpieces using powerful current pulses are becoming increasingly widespread both in Russia and abroad. Unique electromechanical processes are studied and improved in laboratory and production conditions. The process of applying an electric current to the workpiece is accompanied by a change in its physical properties as a result of the so-called electroplastic effect (EPE). At the same time, the temperature of the workpiece in the deformation zone increases. For high-quality and reliable operation of the drawing mill with electrostimulated drawing (ESW), it is necessary to use an automatic system for regulating the force and temperature. In order to implement the temperature control circuit, it is necessary to synthesize the transfer function of the control object – steel wire processed by pressure (rolling or drawing). Synthesis and analysis of parameters of the model of temperature control object are considered. The known relations are used: dependence of the pulse generator power on the calculated parameters (initial temperature, diameter, specific weight and electrical resistance of the workpiece, pulse duration); dependence of the RMS current of the generator on the amplitude and frequency of pulse reproduction; dependence of the magnetic permeability of the workpiece on its temperature; and dependence of the specific electrical resistance of the conductor material on temperature. In MATLAB – Simulink medium, a model

of the temperature control object is synthesized as a function of the parameters of generator of high-power current pulses (amplitude and frequency), as well as the parameters of the workpiece to be processed (diameter, sample length, linear velocity, initial temperature, and resistivity at the initial temperature). The model is analyzed, and transients under different operating modes are presented. Using the developed model, the dependences of the temperature, power, and equivalent resistance on parameters of the generator and the workpiece are obtained for different generator pulse frequencies and workpiece diameters. The developed model can be used for laboratory studies of the electroplastic effect, as well as in production in auto-control systems with electrostimulated drawing in order to implement the object of regulation in the form of a model.

Keywords: generator of powerful current pulses, system of automatic control of generator parameters, model of metal workpiece heating, control object, transfer function of control object

For citation: Kuznetsov V.A., Kuznetsova E.S., Gromov V.E. Model of the object of temperature control by electrostimulating action parameters. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 435–441. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-435-441>

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие внимание исследователей и технологов в областях физического материаловедения и обработки металлов привлечено к изучению механизмов влияния электрических полей и токов, а также к практическому использованию эффектов пластификации металлов и сплавов в современных процессах формоизменения. Появился даже специальный термин – *electrically assisted manufacturing* (EAM): производство с использованием электричества [1]. Такая обработка включает в себя волочение, прокатку, ковку, штамповку и новые разрабатываемые технологии [2 – 12]. В отечественной практике наибольшее распространение получило электростимулированное волочение (ЭСВ) [13], в основу которого положено использование импульсных электрических токов с различными параметрами частоты, длительности, плотности. Ведутся интенсивные поиски интерпретации наблюдаемых эффектов и выявления их физической природы [1, 13].

Технология электростимулированного волочения [13] основана на применении генераторов мощных токовых импульсов (ГИ). Современные генераторы с целью экономичности, быстродействия, безопасности и качественных параметров технологии содержат зарядное устройство с использованием тиристорных преобразователей и систему автоуправления параметрами: частотой и амплитудой импульсов [14, 15].

Особое внимание должно быть уделено электрическим контактам, обеспечивающим надежную передачу электрической энергии от генератора импульсов в зону деформации [16, 17]. Стабильный процесс ЭСВ должен быть обеспечен высококачественной и быстродействующей системой автоматического регулирования (САР) параметров волочения [18]. Для реализации контура регулирования температуры требуется рассчитать передаточную функцию параметров объекта регулирования, прежде всего температуры и усилия волочения. При ЭСВ объектом регулирования является стальная проволока.

Одной из проблем САР является измерение температуры в зоне деформации. Использование термодатчиков недопустимо из-за их инерционности, а фотодатчики и другие электронные устройства работают крайне не-

надежно из-за мощных помех, возникающих в процессе прохождения импульсов, а также возможного искрения и образования окалины, что требует постоянной чистки окна датчика. Одним из возможных решений проблемы является использование вместо реального объекта регулирования его модели.

Целью настоящей работы является синтез и анализ модели объекта регулирования температуры.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА

РЕГУЛИРОВАНИЯ И СИНТЕЗ ПЕРЕДАТОЧНОЙ ФУНКЦИИ

При воздействии на металлическую заготовку электрическим током электрическая энергия превращается в тепловую. После достижения заготовкой температуры окружающей среды ее тепло передается в окружающую среду (конвекцией, лучеиспусканием, теплопроводностью).

Основные расчеты динамического режима нагрева объекта регулирования (обрабатываемой проволоки) представлены ниже [19, 20].

Полная мощность P , используемая для нагрева заготовки, определяется по зависимости

$$P = P_{\text{пол}} + P_{\text{п}},$$

где $P_{\text{пол}} = mc_p \frac{t_2^\circ - t_1^\circ}{\tau}$ – полезная мощность, используемая для нагрева заготовки, Вт; m – масса, кг; c_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); $(t_2^\circ - t_1^\circ)$ – разность начальной и конечной температур, °С; τ – время нагрева, с; $P_{\text{п}} = P_{\text{к}} + P_{\text{и}} + P_{\text{л}}$ –

мощность потерь, Вт; $P_{\text{к}} = 3,5 \cdot 10^{-4} F \frac{\Delta T^{5/4}}{d^{1/2}}$ – потери конвекцией, Вт; $P_{\text{и}} = 5,7 \varepsilon_0 \left[\left(\frac{T_2^\circ}{1000} \right)^4 - \left(\frac{T_1^\circ}{1000} \right)^4 \right] F$ –

потери излучением, Вт; $P_{\text{л}}$ – потери теплопроводностью, Вт; F – площадь поверхности, см²; T – температура, К; ε_0 – коэффициент черноты излучения [19]; d – диаметр заготовки, см; $m = \rho_{\text{п}} V$; $\rho_{\text{п}}$ – плотность, г/см³;

V – объем заготовки, см³; $V = \frac{\pi d^2}{4} L$, см³; $P = I_{\text{ср.кв}} R_3$, Вт;

$I_{\text{ср.кв}}$ – среднеквадратичный ток через заготовку, А; R_3 – эквивалентное сопротивление заготовки, Ом.

Для упрощения расчетов форма импульса генератора принята синусоидальной, длительность импульса 75 мкс, максимальное значение амплитуды 8 – 10 кА (эти величины постоянные):

$$I_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\frac{\int_0^{T/2} A^2 (\sin \omega t)^2 dt}{T}} = \frac{A}{2} \sqrt{T_0 f}, \text{ A}; \quad (1)$$

$$I_{\text{ср. кв}}^2 = \frac{A^2}{4} f. \quad (2)$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ

По полученным зависимостям синтезирована модель блока, реализующего зависимость среднеквадратичного тока $I_{\text{ср. кв}}$ генератора от частоты воспроизведения импульсов f генератора.

На основании формул получена следующая зависимость мощности генератора от рассчитанных параметров:

$$P = I_{\text{ср. кв}}^2 R_3 = mc_p \frac{t_2^\circ - t_1^\circ}{\tau} + 5,7\varepsilon_0 \left[\left(\frac{T_2^\circ}{1000} \right)^4 - \left(\frac{T_1^\circ}{1000} \right)^4 \right] F + 3,5 \cdot 10^{-4} F \frac{\Delta T^{5/4}}{d^{1/2}}.$$

В программе в качестве постоянных величин используются следующие параметры:

- T_2 – начальная температура заготовки, К;
- d – диаметр заготовки, см;
- ρ – плотность металлической заготовки, г/см³;
- R – электрическое сопротивление заготовки, Ом;
- $T_0/2$ – длительность мощного электрического импульса, сформированного генератором импульсного тока, мкс.

Для расчета температуры в зоне деформации необходимо на вход модели подать величину A амплитуды импульса Amp , частота воспроизведения импульсов f . В блоке В1 производится вычисление тока генератора в соответствии с приведенными выше зависимостями.

Известно, что при протекании импульсного тока через проводник возникает два значимых эффекта, которые изменяют постоянную величину сопротивления. В момент прохождения импульсного тока через металлическую заготовку из-за ослабления магнитного поля у поверхности проводника ток вытесняется к поверхности, встречая ближе к центру проводника более высокое индуктивное сопротивление. Вышеуказанный эффект называют поверхностным или скин-эффектом, который приводит к неравномерному нагреву деталей: поверхностные слои нагреваются более интенсивно, а центр заготовки нагревается незначительно из-за теплопроводности стали.

Глубина проникновения тока в металл (толщина поверхностного слоя) определяется по формуле [21, 22]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\mu_b f}} = \sqrt{\frac{\rho 2T_i}{\mu_b}}, \quad (3)$$

где f – частота колебаний импульсного тока, Гц; μ_b – магнитная проницаемость материала проводника, Гн/м; T_i – длительность (полупериод) импульса тока, с; δ – глубина проникновения тока в проводнике, м.

С повышением температуры нагрева глубина проникновения тока увеличивается, достигая максимальной величины при температуре потери магнитных свойств заготовки – так называемой «точки Кюри».

Магнитная проницаемость при температурах выше 700 – 750 °С почти не зависит от температуры заготовки, достигая минимальной величины магнитной проницаемости вакуума $\mu_0 = 1$ (рис. 1).

Для аппроксимации зависимости $m = f(t)$ смоделирован блок В3 (рис. 2), содержащий ячейку Fcn5 математических расчетов, реализующую зависимость $y = f(x)$, а также блок SD ограничения, реализующий функции $y = 16, y = 1$.

Таким образом определяется следующая технология нагрева заготовки с использованием импульсного тока: сначала происходит интенсивный нагрев стали в небольшом поверхностном слое, равном глубине проникновения тока в холодный металл; далее, после потери этим слоем магнитных свойств, глубина проникновения тока возрастает и нагревается слой, расположенный глубже, при этом нарастание температуры в первом нагретом слое замедляется.

При изменении температуры изменяется также и удельное электрическое сопротивление материала проводника ρ :

$$\rho_t = \rho_{t1} [1 + \alpha(t - t_1)], \quad (4)$$

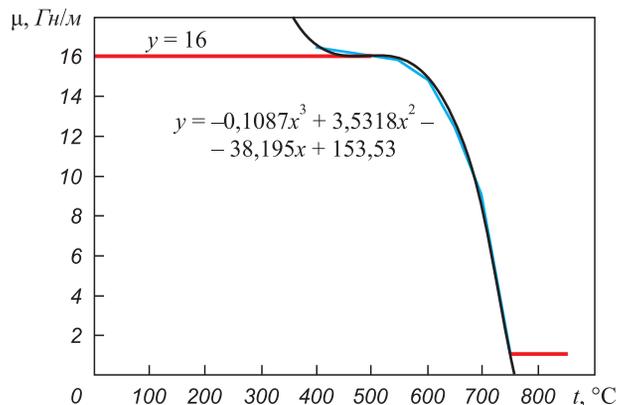


Рис. 1. Изменение магнитной проницаемости в зависимости от температуры нагрева

Fig. 1. Change in magnetic permeability as a function of heating temperature

где ρ_{t1} – удельное сопротивление металлической заготовки при начальной температуре t_1 (обычно 20 °С), Ом·м; α – температурный коэффициент сопротивления.

В блоке В3 вычисляется эквивалентное сопротивление заготовки R_z в функции μ , t в соответствии с формулами (3), (4), в блоке В4 – мощность генератора импульсов.

При нагреве заготовки процессы изменения магнитной проницаемости μ и удельного электрического сопротивления ρ заготовки из стали происходят одновременно, значительно изменяя величину эквивалентного сопротивления заготовки в зависимости от температуры и времени.

На основании зависимостей (рис. 1) синтезирована модель блока, реализующего изменение температуры заготовки длиной l поперечным сечением S при начальной температуре окружающей среды (t_1) 20° С от среднеквадратичного тока.

Обобщенная модель САР, в состав которой входят блоки 1–4, представлена на рис. 2. Входными параметрами являются: T_2 – начальная температура заготовки, К; d – диаметр заготовки, см; ρ – плотность

металлической заготовки, г/см³; R – электрическое сопротивление заготовки, Ом; $T_0/2$ – длительность мощного электрического импульса, сформированного генератором импульсного тока, мкс.

На рис. 3 приведены зависимости температуры, мощности и эквивалентного сопротивления объекта регулирования от параметров генератора и заготовки при различных частотах импульсов генератора и диаметрах заготовки, полученные с использованием разработанной модели. Зоны нерабочего состояния заготовки (выше температуры ее плавления) показаны штриховыми линиями.

Выводы

В среде «Matlab – Simulink» разработана имитационная модель объекта регулирования температуры металлической заготовки при воздействии на нее импульсов тока в функции параметров генератора импульсов и заготовки. Для синтеза модели использованы известные уравнения динамического режима нагрева объекта регулирования при воздействии на нее электрического

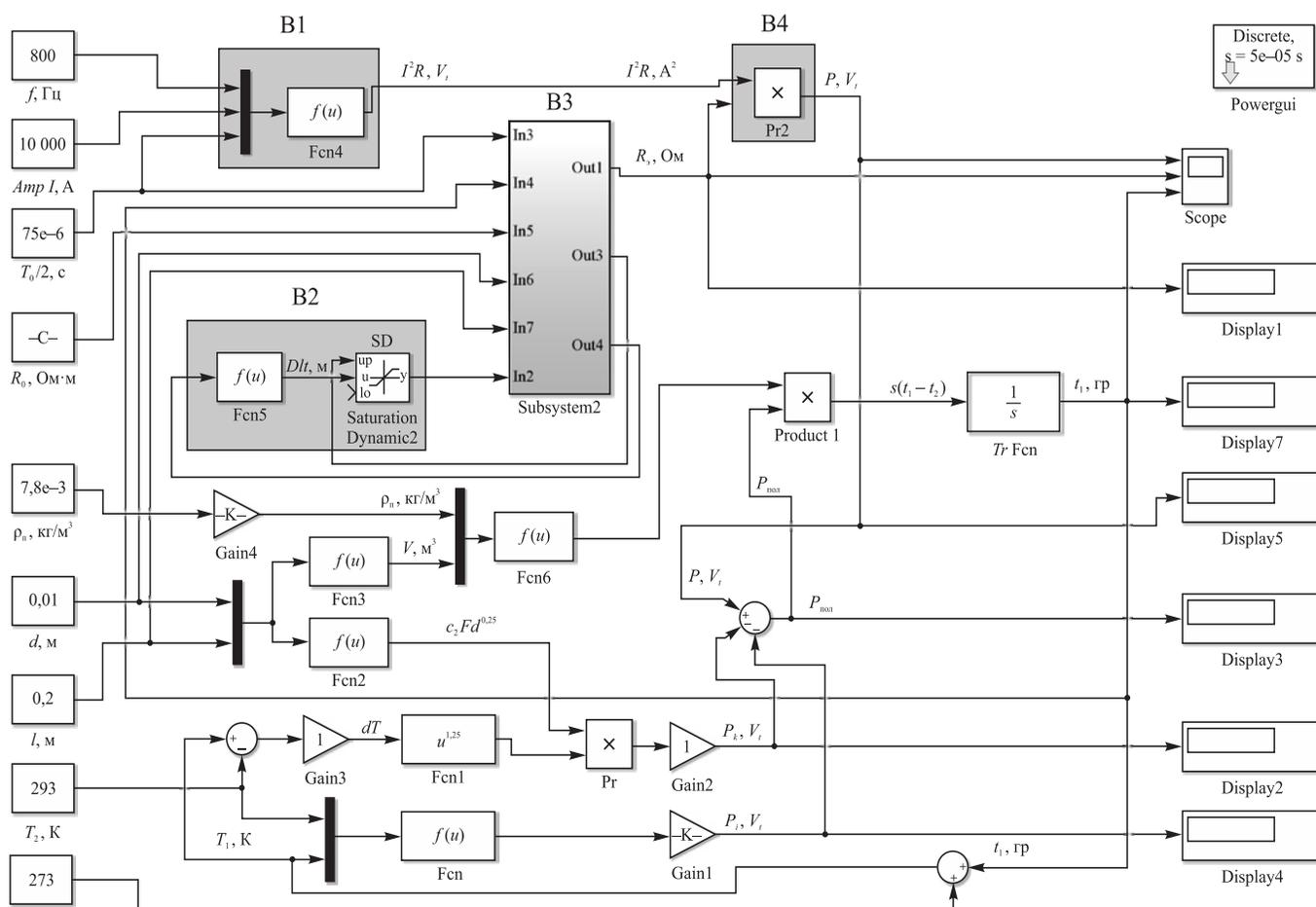


Рис. 2. Модель блока В, реализующего зависимость температуры заготовки от параметров заготовки и генератора импульсов в среде «MATLAB – Simulink»

Fig. 2. Model of block B, which implements dependence of the workpiece temperature on parameters of the workpiece and pulse generator in MATLAB – Simulink medium

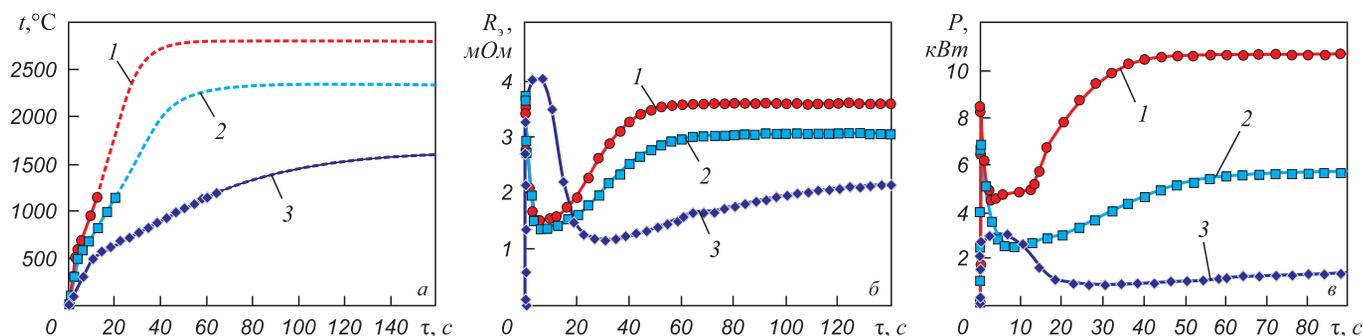


Рис. 3. Зависимость температуры (а), эквивалентного сопротивления (б) и мощности генератора (е) от времени при частоте воспроизведения импульсов 800 Гц (1), 500 Гц (2) и 200 Гц (3) (диаметр заготовки 10 мм)

Fig. 3. Dependence of temperature (a), equivalent resistance (б) and generator power (е) on time at pulse reproduction frequency of 800 Hz (1), 500 Hz (2) and 200 Hz (3) (the workpiece diameter is 10 mm)

тока, зависимость среднеквадратичного тока генератора от амплитуды и частоты воспроизведения импульсов, изменение под действием температуры глубины проникновения тока в металл и его удельного сопротивления. В результате анализа модели построены переходные процессы температуры, удельного сопротивления заготовки и мощности генератора.

Модель может найти применение для лабораторных исследований электропластического эффекта, при проектировании, для определения мощности источника тока в зависимости от параметров заготовки и температуры, а также в производстве в системах автоматического регулирования процесса ЭСВ с целью использования вместо реального объекта регулирования его модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Hong S.-T., Jeong Y.-H., Chowdhury M.N., Chun D.-M., Kim M.-J., Han H.N. Feasibility of electrically assisted progressive forging of aluminum 6061-T6 alloy // *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2015. Vol. 64. No. 1. P. 277–280. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2015.04.084>
- Perkins T.A., Kronenberger T.J., Roth J.T. Metallic forging using electrical flow as an alternative to warm/hot working // *ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2007. Vol. 129. No. 1. P. 84–94. <https://doi.org/10.1115/1.2386164>
- Egea A.J.S., Rojas H.A.G., Celentano D.J., Peiró J.J. Mechanical and metallurgical changes on 308L wires drawn by electropulses // *Materials & Design*. 2016. Vol. 90. P. 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.067>
- Tang G., Zhang J., Zheng M., Zhang J., Fang W., Li Q. Experimental study of electroplastic effect on stainless steel wire 304L // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 281. No. 1-2. P. 263–267. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00708-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00708-X)
- Hameed S., Rojas H.A.G., Egea A.J.S., Alberro A.N. Electroplastic cutting influence on power consumption during drilling process // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 87. No. 5-8. P. 1835–1841. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8562-z>
- Zhang D., To S., Zhu Y.H., Wang H., Tang G.Y. Static electropulsing-induced microstructural changes and their effect on the ultra-precision machining of cold-rolled AZ91 alloy // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012. Vol. 43. No. 4. P. 1341–1346. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0955-x>
- Langer J., Hoffmann M.J., Guillon O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. No. 18. P. 5454–5465. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.043>
- Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. No. 1. P. 1–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>
- Hong S.-T., Jeong Y.-H., Chowdhury M.N., Chun D.-M., Kim M.-J., Han H.N. Feasibility of electrically assisted progressive forging of aluminum 6061-T6 alloy. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2015, vol. 64, no. 1, pp. 277–280. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2015.04.084>
- Perkins T.A., Kronenberger T.J., Roth J.T. Metallic forging using electrical flow as an alternative to warm/hot working. *ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2007, vol. 129, no. 1, pp. 84–94. <https://doi.org/10.1115/1.2386164>
- Egea A.J.S., Rojas H.A.G., Celentano D.J., Peiró J.J. Mechanical and metallurgical changes on 308L wires drawn by electropulses. *Materials & Design*. 2016, vol. 90, pp. 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.067>
- Tang G., Zhang J., Zheng M., Zhang J., Fang W., Li Q. Experimental study of electroplastic effect on stainless steel wire 304L. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, vol. 281, no. 1-2, pp. 263–267. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00708-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00708-X)
- Hameed S., Rojas H.A.G., Egea A.J.S., Alberro A.N. Electroplastic cutting influence on power consumption during drilling process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016, vol. 87, no. 5-8, pp. 1835–1841. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8562-z>
- Zhang D., To S., Zhu Y.H., Wang H., Tang G.Y. Static electropulsing-induced microstructural changes and their effect on the ultra-precision machining of cold-rolled AZ91 alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012, vol. 43, no. 4, pp. 1341–1346. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0955-x>
- Langer J., Hoffmann M.J., Guillon O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia*. 2009, vol. 57, no. 18, pp. 5454–5465. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.043>
- Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011, vol. 94, no. 1, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>

9. Santos T.G., Miranda R., Vilaca P. Friction stir welding assisted by electrical joule effect // *Journal of Materials Processing Technology*. 2014. Vol. 214. No. 10. P. 2127–2133. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.03.012>
10. Santos T.G., Lopes N., Machado M., Vilaca P., Miranda R.M. Surface reinforcement of AA5083-H111 by friction stir processing assisted by electrical current // *Journal of Materials Processing Technology*. 2015. Vol. 216. P. 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.005>
11. Jeswiet J., Micari F., Hirt G., Bramley A.N., Dufflou J., Allwood J. Asymmetric single point incremental forming of sheet metal // *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2005. Vol. 54. No. 2. P. 88–114. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60021-3](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60021-3)
12. Fan G., Sun F., Meng X., Gao L., Tong G. Electric hot incremental forming of Ti-6Al-4V titanium sheet // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010. Vol. 49. P. 941–947. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2472-2>
13. Электростимулированная пластичность металлов и сплавов / В.Е. Громов, А.В. Зуев, Э.В. Козлов, В.Я. Целлермаер. М.: Недра, 1996. 289 с.
14. А.с. № 884092 СССР. Генератор мощных импульсов тока / Кузнецов В.А., Громов В.Е., Симаков В.П.; заявл. 26.03.80; опубл. 23.11.81. Бюл. № 43.
15. Кузнецов В.А., Полковников Г.Д., Громов В.Е., Кузнецова Е.С., Перегудов О.А. Генератор мощных импульсов тока с использованием реверсивного тиристорного преобразователя // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 12. С. 964–971. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-964-971>
16. Алиферов А., Лупи С. Индукционный и электроконтактный нагрев металлов. Новосибирск: изд. НГТУ, 2011. 411 с.
17. А.с. № 232995 СССР. Контактное устройство для подвода электрического тока / Кашин Ю.А., Кулаченков Г.П.; заявл. 21.03.1967; опубл. 18.12.1968. Бюл. № 2. 1969.
18. Кузнецов В.А., Полковников Г.Д., Кузнецова Е.С., Громов В.Е. Разработка системы автоматического управления электростимулированным волочением с использованием мощных импульсов тока // *Труды восьмой всероссийской научно-практической конференции*. Новокузнецк. 20 – 21 ноября 2018. Новокузнецк: СибГИУ, 2018. С. 132–138.
19. Коврев Г.С. Электроконтактный нагрев при обработке цветных металлов. М.: Металлургия, 1975. 312 с.
20. Романов Д.И. Электроконтактный нагрев металлов. М.: Машиностроение, 1981. 168 с.
21. Слухоцкий А.Е., Немков В.С., Павлов Н.А., Бамунэр А.В. Установки индукционного нагрева / Под ред. А.Е. Слухоцкого. Л.: Энергоиздат, Ленинградское отделение, 1981. 328 с.
22. Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлёв Л.Г. Основы термической обработки стали. М.: Наука и технологии, 2002. 519 с.
9. Santos T.G., Miranda R., Vilaca P. Friction stir welding assisted by electrical joule effect. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014, vol. 214, no. 10, pp. 2127–2133. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.03.012>
10. Santos T.G., Lopes N., Machado M., Vilaca P., Miranda R.M. Surface reinforcement of AA5083-H111 by friction stir processing assisted by electrical current. *Journal of Materials Processing Technology*. 2015, vol. 216, pp. 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.005>
11. Jeswiet J., Micari F., Hirt G., Bramley A.N., Dufflou J., Allwood J. Asymmetric single point incremental forming of sheet metal. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2005, vol. 54, no. 2, pp. 88–114. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60021-3](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60021-3)
12. Fan G., Sun F., Meng X., Gao L., Tong G. Electric hot incremental forming of Ti-6Al-4V titanium sheet. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010, vol. 49, pp. 941–947. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2472-2>
13. Gromov V.E., Zuev A.V., Kozlov E.V., Tsellermaer V.Ya. *Electro-stimulated Plasticity of Metals and Alloys*. Moscow: Nedra, 1996, 289 p. (In Russ.).
14. Kuznetsov V.A., Gromov V.E., Simakov V.P. *Generator of powerful current pulses*. Certificate of authorship USSR no. 884092. *Byulleten' izobretenii*. 1981, no. 43. (In Russ.).
15. Kuznetsov V.A., Polkovnikov G.D., Gromov V.E., Kuznetsova V.A., Peregudov O.A. High power current pulse generator based on reversible thyristor converter. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 12, pp. 964–971. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-964-971>
16. Aliferov A., Lupi S. *Induction and Electric Contact Heating of Metals*. Novosibirsk: izd. NSTU, 2011, 411 p. (In Russ.).
17. Kashin Yu.A., Kulachenkov G.P. *Contact device for electric current supply*. Certificate of authorship USSR no. 232995. *Byulleten' izobretenii*. 1969, no. 2. (In Russ.).
18. Kuznetsov V.A., Polkovnikov G.D., Kuznetsova E.S., Gromov V.E. Development of an automatic control system for electrostimulated drawing using powerful current pulses. In: *Proceedings of the 8th All-Russ. Sci. and Pract. Conf. Novokuznetsk. November 20-21, 2018*. Novokuznetsk: SibSIU, 2018, pp. 132–138. (In Russ.).
19. Kovrev G.S. *Electric Contact Heating in Non-Ferrous Metals Processing*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 312 p. (In Russ.).
20. Romanov D.I. *Electric Contact Heating of Metals*. Moscow: Mashinostroenie, 1981, 168 p. (In Russ.).
21. Slukhotskii A.E., Nemkov V.S., Pavlov N.A., Bamuner A.V. *Induction Heating Installations*. Slukhotskii A.E. ed. Leningrad: Energoizdat, 1981, 328 p. (In Russ.).
22. Smirnov M.A., Shastlitshev V.M., Zhuravlev L.G. *Fundamentals of Steel Heat Treatment*. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2002, 519 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Владимир Александрович Кузнецов, к.т.н., доцент кафедры электротехники, электропривода и промышленной электроники, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-0342-8750
E-mail: vladimir.kuznezoff@yandex.ru

Елена Степановна Кузнецова, к.т.н., доцент кафедры электротехники, электропривода и промышленной электроники, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-9427-4667
E-mail: kuzlena00@yandex.ru

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

Vladimir A. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Electrical Engineering, Electric Power and Industrial Electronics, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-0342-8750
E-mail: vladimir.kuznezoff@yandex.ru

Elena S. Kuznetsova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Electrical Engineering, Electric Power and Industrial Electronics, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-9427-4667
E-mail: kuzlena00@yandex.ru

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

ВКЛАД АВТОРОВ:

Кузнецов В.А. – формирование концепции обзора. Разработка имитационной модели объекта регулирования температуры металлической заготовки. Синтез модели блока, реализующего изменение температуры заготовки. Редактирование финальной версии обзора.

Кузнецова Е.С. – разработка имитационной модели объекта регулирования температуры металлической заготовки. Редактирование финальной версии обзора.

Громов В.Е. – проведение анализа источников информации по теме практического использования эффектов пластификации металлов и сплавов в современных процессах формоизменения. Редактирование финальной версии обзора.

Поступила в редакцию 27.07.2020

Received 27.07.2020

После доработки 29.09.2020

Revised 29.09.2020

Принята к публикации 20.01.2021

Accepted 20.01.2021



Оригинальная статья

УДК 621.926

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-442-446



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ СПОСОБОВ ДРОБЛЕНИЯ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ

А. Г. Никитин¹, А. Р. Фастыковский¹, М. Е. Шабунев¹,
Н. М. Курочкин¹, И. А. Баженов²

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

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. Дробильные машины входят в состав шихтовых отделений доменных и сталеплавильных цехов металлургических предприятий. Одним из основных показателей процесса дробления является его энергоэффективность. Она определяется массой дробленого материала при расходе единицы электроэнергии. Рассмотрены различные способы дробления хрупких материалов и конструкции дробильных машин для их осуществления. Анализ работы дробилок показал, что наиболее энергоэффективными являются дробилки ударного действия. Однако из-за существенного недостатка (выход годного продукта весьма мал) они практически не применяются в металлургической промышленности, в которой предъявляются высокие требования к фракционному составу готового продукта. В металлургической промышленности широко используются дробилки сжатия с примерно одинаковой удельной энергоемкостью, то есть с одинаковым расходом энергии на разрушение единичного объема материала равной прочности. Разрушение сжатием – самый энергоемкий из известных способов дробления. В одновалковых дробилках кусок материала подается в зазор между валком и сплошной неподвижной плитой. В процессе работы в разрушаемом материале генерируется сложное напряженное состояние. На кусок дробимого материала действуют сжимающие силы, вызывающие в куске действие нормальных сжимающих напряжений, и внутренний крутящий момент, вызывающий действие касательных напряжений. Этим достигается уменьшение расхода энергии на дробление при прочих равных условиях на 20 – 30 % по сравнению с дробилками, работающими на сжатие. Приведено описание конструкции дробилки, в которой разрушение перерабатываемого материала происходит за счет сил, действующих на дробимый кусок в одной плоскости навстречу друг другу. В этом случае в обрабатываемом куске возникают только касательные напряжения. Применение дробилок, в которых разрушение перерабатываемого материала происходит за счет генерации в куске только касательных напряжений, позволяет уменьшить расход энергии на единицу готовой продукции почти в два раза. Конструирование таких дробилок является перспективным направлением в разработке машин, предназначенных для дробления.

Ключевые слова: металлургическое оборудование, дробилка, энергоэффективность, сжатие, деформация

Для цитирования: Никитин А.Г., Фастыковский А.Р., Шабунев М.Е., Курочкин Н.М., Баженов И.А. Перспективы развития энергосберегающих способов дробления хрупких материалов // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 442–446.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-442-446>

Original article

PROSPECTS FOR ENERGY-SAVING METHODS OF CRUSHING BRITTLE MATERIALS

A. G. Nikitin¹, A. R. Fastyskovskii¹, M. E. Shabunov¹,
N. M. Kurochkin¹, I. A. Bazhenov²

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

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

Abstract. Crushing machines are part of the charge departments of blast-furnace and steel-making shops of metallurgical enterprises. One of the main indicator of the crushing process is its energy efficiency. It is determined by the mass of crushed material when consuming a unit of electricity. The article considers various methods of crushing brittle materials and the design of crushing machines for their implementation. The analysis of the crushers has shown that impact crushers are the most energy-efficient. However, due to a significant drawback (the yield of a suitable product is very small), they are practically not used in the metallurgical industry, in which high requirements are imposed on the finished product fractional composition. In the metallurgical industry, compression crushers are widely used with approximately the same specific energy intensity, that is, with the same energy consumption for the destruction of a unit volume of material of equal strength. Compression fracture is the most energy intensive crushing method known. In single-roll crushers, a piece

of material is fed into the gap between a roll and a solid, stationary plate. During the operation a complex stress state is generated in the destructed material. Compressive forces act on a piece of crushed material, causing normal compressive stresses in it, and an internal torque, causing shear stresses. This is achieved by the reduction in energy on crushing by 20 – 30 % in comparison with crushers operating in compression (all other things are equal). The authors describe the design of a crusher, in which the destruction of the processed material occurs due to the forces acting on the crushed piece in one plane towards each other. In this case, only shear stresses arise in the processed piece. The use of crushers, in which the destruction of the processed material occurs due to generation of only tangential stresses in a piece, can reduce the energy consumption per unit of finished product by almost a half. The design of such crushers is a promising direction in the development of machines intended for crushing.

Keywords: metallurgical equipment, crusher, energy efficiency, compression, deformation

For citation: Nikitin A.G., Fastykovskii A.R., Shabunov M.E., Kurochkin N.M., Bazhenov I.A. Prospects for energy-saving methods of crushing brittle materials. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 442–446. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-442-446>

ВВЕДЕНИЕ

Мировая потребность в различных видах раздробленного материала растет на 3 – 8 % в год [1, 2]. Дробильные машины входят в состав шихтовых отделений доменных и сталеплавильных цехов металлургических предприятий [3]. При подготовке рудных и нерудных материалов (руд, флюсов, топлива, агломерата) к введению в металлургический процесс (выплавки чугуна и стали) должен соблюдаться соответствующий фракционный состав. В большинстве случаев нужная крупность достигается измельчением более крупных кусков на дробилках. При производстве ферросплавов дробление является заключительной операцией для получения готового товарного продукта.

Одним из основных показателей процесса является энергоэффективность дробления [3], которая определяется массой дробленого материала при расходе единицы электроэнергии.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В промышленности используются дробилки для разрушения хрупких материалов сжатием (валковые, щековые, конусные) и ударом (зубчатые, молотковые), поэтому свойства дробимости на уровне количественных оценок и характеристик изучены для этих двух видов разрушающего воздействия [4].

Дробилки сжатия, широко используемые в металлургической промышленности, делятся на следующие виды: щековые, в которых разрушение происходит за счет встречного рабочего движения плит [5, 6]; валковые, разрушающие кусок при затягивании его в зазор между вращающимися друг навстречу другу [7, 8]; конусные, в которых дробление осуществляется сжатием материала между конусами, расположенными с эксцентриситетом один внутри другого [9, 10]. Эти дробилки, работающие на сжатие разрушаемого материала, имеют примерно одинаковую удельную энергоемкость, то есть одинаковый расход энергии на разрушение единичного объема материала равной прочности [11]. Разрушение сжатием – самый энергоемкий из известных способов дробления [12].

Ударные (роторные и молотковые) дробилки предназначены для ударного дробления различных хруп-

ких материалов с помощью бил, жестко закрепленных на роторе, вращающемся вокруг горизонтальной оси [13, 14], при этом разрушение происходит за счет раскалывания.

Разрушение хрупких пород ударом и сжатием требует различных энергозатрат, необходимых для разрушения материала, при этом разрушение сжатием требует почти полуторакратных затрат энергии по сравнению с разрушением ударом [15]. Однако дробилки ударного действия имеют существенный недостаток: 25 – 30 % готового продукта получают в заданном фракционном диапазоне [16].

Известны конструкции одновалковых дробилок, у которых кусок подается в зазор между валком и сплошной неподвижной плитой. В процессе работы в разрушаемом материале генерируется сложное напряженное состояние, при котором на кусок дробимого материала действуют как сжимающие силы, вызывающие в куске действие нормальных сжимающих напряжений, так и внутренний крутящий момент, вызывающий действие касательных напряжений [17]. При действии в материале сложного напряженного состояния прочность оценивается через эквивалентное напряжение, предел прочности которого меньше, чем при действии только нормальных напряжений [18]. Этим достигается уменьшение расхода энергии на дробление при прочих равных условиях на 20 – 30 % по сравнению с дробилками, работающими на сжатие.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью повышения энергоэффективности процесса разрушения хрупких материалов в Сибирском государственном индустриальном университете разработана конструкция роторно-конусной дробилки [19]. Дробление происходит за счет генерации в куске только касательных напряжений, под действием которых возникает деформация сдвига (среза). При таком виде деформации предел прочности для рассматриваемого материала принимает минимально возможное значение, равное примерно 0,5 от величины предела прочности при сжатии [20]. Отсюда следует, что такой способ дробления является наиболее энергоэффективным по сравнению со всеми другими при получении готового продукта заданной крупности.

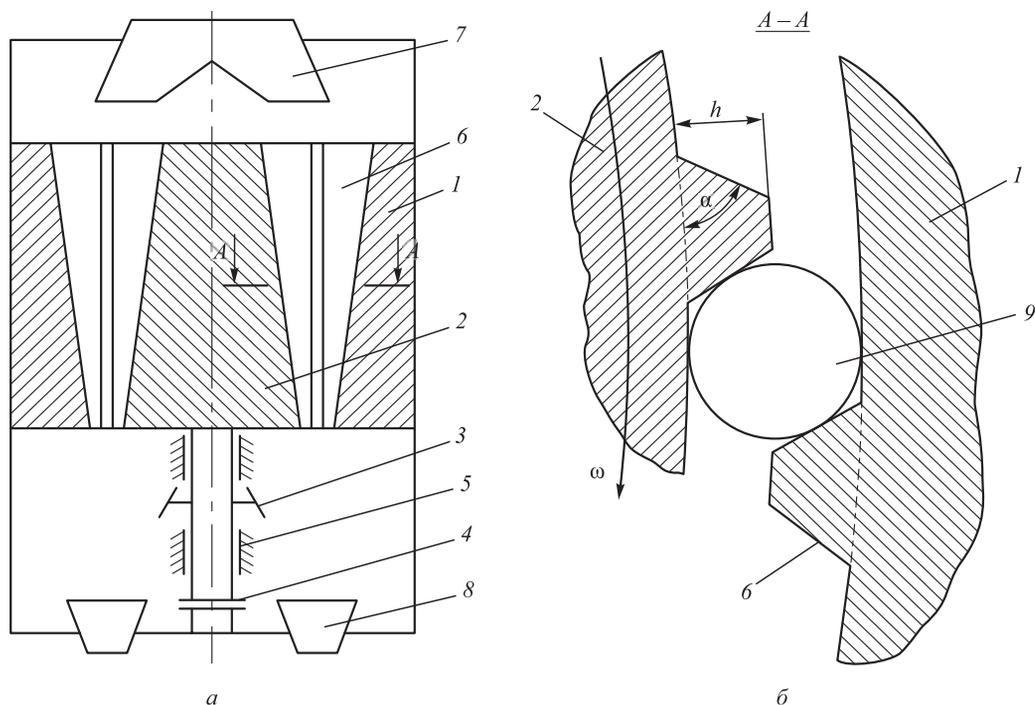


Схема роторно-конусной дробилки:
 а – вид дробилки в разрезе; б – сечение А – А

Scheme of a rotary cone crusher:
 a – sectional view of the crusher; б – cross-section A – A

В процессе работы рассматриваемой дробилки разрушение перерабатываемого материала происходит за счет сил, действующих на дробимый кусок в одной плоскости навстречу друг другу, то есть обеспечивается условие генерации в куске только касательных напряжений.

Дробилка состоит из корпуса 1, выполненного заодно с неподвижным конусом, и расположенного соосно с ним вращающегося внутреннего конуса 2 с приводом 3 (см. рисунок). Вращающийся внутренний конус установлен в радиальных подшипниках 5 и опирается на упорный подшипник 4. На рабочих поверхностях конусов по их образующим расположены ребра 6. В верхней части корпуса 1 имеется течка 7 для подачи материала, а в нижней – разгрузочные окна 8.

Дробление происходит следующим образом. Кусок дробимого материала 9 через течку 7 подается в зону дробления, образованную рабочими поверхностями конусов 1 и 2. При вращении внутреннего конуса 2 ребра 6, расположенные на рабочих поверхностях конусов, периодически располагаются друг напротив друга и образуют каналы, в которые под действием сил гравитации кусок 9 проваливается на глубину, на которой его поперечный размер равен величине зазора между поверхностями неподвижного внешнего и вращающегося внутреннего конусов 1 и 2. При дальнейшем вращении внутреннего конуса 2 кусок 9 зажимается между боковыми поверхностями ребер 6 и за счет возникновения в нем касательных напряжений развивается деформация сдвига, кусок разрушается.

Размеры ребра характеризуются следующими параметрами: высотой ребра h и углом α наклона боковой поверхности ребра к основанию. Их значения определяются следующим образом. Высота ребра h не должна быть больше, чем 0,5 от величины зазора между поверхностями неподвижного и вращающегося внутреннего конусов, чтобы обеспечить возможность вращения внутреннего конуса, и не меньше чем 0,1, так как в этом случае может произойти переваливание куска через ребро без разрушения из-за его упругой деформации (5 – 7 % для хрупких материалов). При $\alpha = 90^\circ$ разрушение дробимого куска происходит под действием только касательных напряжений, следовательно, энергопотребление уменьшится на 50 % по сравнению с дробилками сжатия. Полученный готовый продукт соответствует требуемому фракционному составу.

Конструирование дробилок, в которых разрушение перерабатываемого материала происходит за счет генерации в куске только касательных напряжений (что позволяет уменьшить расход энергии на единицу готовой продукции почти в два раза), является перспективным направлением в разработке машин, предназначенных для дробления.

Выводы

Анализ работы дробилок показал, что наиболее энергоэффективными являются дробилки ударного действия. Из-за существенного недостатка (выход год-

ного продукта весьма мал) они практически не применяются в металлургической промышленности, в которой предъявляются высокие требования к granulometricкому составу готового продукта. Разрушение сжатием – самый энергоемкий из известных способов дробления хрупкого материала.

Приведено описание конструкции дробилки, в которой разрушение перерабатываемого материала происходит за счет сил, действующих на дробимый кусок в одной плоскости навстречу друг другу, при

этом в обрабатываемом куске возникают только касательные напряжения. Конструирование дробилок, в которых разрушение перерабатываемого материала происходит за счет генерации в куске только касательных напряжений (позволяет уменьшить расход энергии на единицу готовой продукции почти в два раза) является, очевидно, перспективным направлением в разработке машин, предназначенных для дробления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Линч А.Дж. Циклы дробления и измельчения. Моделирование, оптимизация, проектирование, управление. М.: Недра, 1981. 343 с.
2. Jack de la Vergne. *Hard Rock Miner's Handbook*. Edmonton, Alberta, Canada: Stantec Consulting, 2008. 330 p.
3. Целиков А.И. Машины и агрегаты металлургических заводов. Т. 1. М.: Машиностроение, 1987. 440 с.
4. Клущанцев Б.В., Косарев А.И., Муйземнек Ю.А. Дробилки. Конструкция, расчет, особенности эксплуатации. М.: Машиностроение, 1990. 320 с.
5. Telsmith. *Jaw-crushers*. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://telsmith.com/products/crushing-equipment/jaw-crushers> (Дата обращения: 07.09.2020).
6. Pat. 105682804 US. *Jaw-crushers*. Sandvik intellectual property / Lindstrom Anders. Publ. 15.06.2016.
7. Egbe E.A.P., Olugboji O.A. Design, fabrication and testing of a double roll crusher // *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. 2016. Vol. 35. No. 11. P. 511–515. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V35P303>
8. Lieberwirth H., Hillmann Ph., Hesse M. Dynamics in double roll crushers // *Minerals Engineering*. 2017. Vol. 103-104. P. 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.009>
9. Evertsson M. Output prediction of cone crushers // *Minerals Engineering*. 1998. Vol. 11. No. 3. P. 215–231. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00001-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00001-6)
10. Johansson M., Quist J., Evertsson M., Hulthen E. Cone crusher performance evaluation using DEM simulations and laboratory experiments for model validation // *Minerals Engineering*. 2017. Vol. 103-104. P. 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.015>
11. Никитин А.Г., Сахаров Д.Ф. Сравнительный анализ энергозатрат дробилок, работающих на сжатие // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2011. № 4. С. 56, 57.
12. Масленников В.А. Дробилки, разрушающие материал сжатием // *Известия вузов. Горный журнал*. 1996. № 10-11. С. 124–138.
13. Zhao L.L., Zang F., Wang Z.B. Multi-object optimization design for differential and grading toothed roll crusher using a genetic algorithm // *Journal of China University of Mining and Technology*. 2008. Vol. 18. No. 2. P. 316–320. [https://doi.org/10.1016/S1006-1266\(08\)60067-X](https://doi.org/10.1016/S1006-1266(08)60067-X)
14. BEDESCHI – производство тяжелой техники и оборудования [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.bedeschi.com> (Дата обращения: 07.09.2020)
15. Лагунова Ю.А. Дробимость хрупких материалов при разрушении их сжатием // *Известия вузов. Горный журнал*. 1996. № 10-11. С. 121–124.
16. Фишман М.А. Дробилки ударного действия. М.: Госгортехиздат, 1960. 189 с.
17. Никитин А.Г., Епифанцев Ю.А., Медведева К.С., Герики П.Б. Силовой анализ процесса разрушения хрупких материалов в одновалковой дробильной машине с упором на валке // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 4. С. 303–307. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-4-303-307>
18. Goulet J. *Resistance des materiaux*. Bordas, Paris, 1976. 192 p.
1. Lynch A.J. *Mineral Crushing and Grinding Circuits: Their Simulation, Optimisation, Design and Control*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publ. Co., 1977, 342 p.
2. Jack de la Vergne. *Hard Rock Miner's Handbook*. Edmonton, Alberta, Canada: Stantec Consulting, 2008, 330 p.
3. Tselikov A.I. *Machines and Units of Metallurgical Plants*. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 440 p. (In Russ.).
4. Klushantsev B.V., Kosarev A.I., Muizemnek Yu.A. *Crushers. Design, Calculation, Features of Operation*. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 320 p. (In Russ.).
5. Telsmith. *Jaw-crushers*. [Electronic resource]. Available at URL: <http://telsmith.com/products/crushing-equipment/jaw-crushers> (Accessed 07.09.2020).
6. Lindstrom Anders. *Jaw-crushers*. Sandvik intellectual property. Patent no. 105682804 US. Publ. 15.06.2016.
7. Egbe E.A.P., Olugboji O.A. Design, fabrication and testing of a double roll crusher. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. 2016, vol. 35, no. 11, pp. 511–515. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V35P303>
8. Lieberwirth H., Hillmann Ph., Hesse M. Dynamics in double roll crushers. *Minerals Engineering*. 2017, vol. 103-104, pp. 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.009>
9. Evertsson M. Output prediction of cone crushers. *Minerals Engineering*. 1998, vol. 11, no. 3, pp. 215–231. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00001-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00001-6)
10. Johansson M., Quist J., Evertsson M., Hulthen E. Cone crusher performance evaluation using DEM simulations and laboratory experiments for model validation. *Minerals Engineering*. 2017, vol. 103-104, pp. 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.015>
11. Nikitin A.G., Sakharov D.F. Comparative analysis of compression crushes energy consumption. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 4, pp. 56, 57. (In Russ.).
12. Maslennikov V.A. Compression crushers. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal*. 1996, no. 10-11, pp. 124–138. (In Russ.).
13. Zhao L.L., Zang F., Wang Z.B. Multi-object optimization design for differential and grading toothed roll crusher using a genetic algorithm. *Journal of China University of Mining and Technology*. 2008, vol. 18, no. 2, pp. 316–320. [https://doi.org/10.1016/S1006-1266\(08\)60067-X](https://doi.org/10.1016/S1006-1266(08)60067-X)
14. BEDESCHI – Production of heavy machinery and equipment. Available at URL: <https://www.bedeschi.com> (Accessed 07.09.2020)
15. Lagunova Yu.A. Crushability of brittle materials at compression destruction. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal*. 1996, no. 10-11, pp. 121–124. (In Russ.).
16. Fishman M.A. *Impact Crushers*. Moscow: Gosgortekhzdat, 1960, 189 p. (In Russ.).
17. Nikitin A.G., Epifantsev Yu.A., Medvedeva K.S., Gerike P.B. Power analysis of the process of brittle materials destruction in universal crushing machine with roll locker. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 4. pp. 303–307. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-4-303-307>
18. Goulet J. *Resistance des materiaux*. Bordas, Paris, 1976, 192 p.

19. Пат. 2526738 РФ. Роторное дробильное устройство / Никитин А.Г., Люленков В.И., Мочалов С.П., Матехина А.Н.; заявл. 18.06.2013; опубл. 27.08.2014. Бюл. № 24.
20. Степин П.А. Сопротивление материалов. СПб.: Лань, 2014. 320 с.
19. Nikitin A.G., Lyulenkov V.I., Mochalov S.P., Matekhina A.N. *Rotary crushing device*. Patent 2526738 RU. *Bulleten' izobretenii*. 2014, no. 24. (In Russ.).
20. Stepin P.A. *Strength of Materials*. St. Petersburg: Lan', 2014, 320 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Григорьевич Никитин, д.т.н., профессор кафедры механики и машиностроения, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0001-9198-6386

E-mail: nikitin1601@yandex.ru

Андрей Ростиславович Фастыковский, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Обработка металлов давлением и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК», Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: omd@sibsiu.ru

Максим Евгеньевич Шабунув, аспирант кафедры механики и машиностроения, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: shabunovme1994@mail.ru

Никита Максимович Курочкин, аспирант кафедры механики и машиностроения, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: k_nikitos@mail.ru

Игорь Алексеевич Баженов, к.т.н., доцент кафедры маркетинга, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

E-mail: mta@kpost.ru

Aleksandr G. Nikitin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Mechanics and Machine Engineering, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0001-9198-6386

E-mail: nikitin1601@yandex.ru

Andrei R. Fastyskovskii, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Head of the Chair "Metal Forming and Metal Science. OJSC "EVRAZ ZSMK", Siberian State Industrial University

E-mail: omd@sibsiu.ru

Maksim E. Shabunov, Postgraduate of the Chair of Mechanics and Machine Engineering, Siberian State Industrial University

E-mail: shabunovme1994@mail.ru

Nikita M. Kurochkin, Postgraduate of the Chair of Mechanics and Machine Engineering, Siberian State Industrial University

E-mail: k_nikitos@mail.ru

Igor' A. Bazhenov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Marketing, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

E-mail: mta@kpost.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020

После доработки 12.09.2020

Принята к публикации 15.09.2020

Received 07.09.2020

Revised 12.09.2020

Accepted 15.09.2020

*Оригинальная статья*

УДК 681.51

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-447-457



НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕЖИМОМ МЕТАЛЛА НА УЧАСТКЕ КОНВЕРТЕР – МНЛЗ

М. Е. Корнет, А. В. Раскина, А. А. Корнеева**И** Институт космических и информационных технологий СФУ (Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79)

Аннотация. Предложена двухуровневая система управления температурным режимом выплавки, внепечной обработки и подготовки к разливке низкоуглеродистой стали марки G/ЭТ в условиях ККЦ-2 АО «Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат». В зависимости от технологической схемы возможно проектирование различных систем управления сталеплавильным комплексом с последовательным, параллельным и комбинированным включением в нее отдельных операций, процессов. На примере стали марки G/ЭТ рассмотрена система управления последовательной группой объектов. Система управления включает внешний контур регулирования, позволяющий осуществлять согласованное управление отделениями цеха за счет оптимизации режима ведения технологического процесса на объекте с учетом фактически проведенной операции на предыдущем объекте. Реализован непараметрический алгоритм дуального управления, позволяющий лицу, принимающему решение (ЛПР), осуществлять совместную оперативную корректировку управляющих воздействий для локальных контуров управления. Проанализирован температурный режим массива плавок низкоуглеродистой стали марки G/ЭТ и выявлено, что существенное влияние на температурный режим стали оказывают длительности обработки сталеплавильного ковша на каждом этапе технологического маршрута конвертер – МНЛЗ. В соответствии с этим сформированы критерии качества управления температурным режимом. Результаты проведенного вычислительного эксперимента показали, что введение блока управления с ЛПР способствует рациональному управлению температурным режимом металла на участке конвертер – МНЛЗ, и как следствие, получению заданного химического состава и температуры стали в более узких пределах. Это позволяет исключить отклонения от контактного графика работы основных агрегатов, увеличить количество плавок в серии и скорость непрерывной разливки.

Ключевые слова: непараметрический алгоритм управления, автоматизация сталеплавильного производства, низкоуглеродистая сталь, диалоговая система управления

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FSRZ-2020-0011).

Для цитирования: Корнет М.Е., Раскина А.В., Корнеева А.А. Непараметрический алгоритм управления температурным режимом металла на участке конвертер – МНЛЗ // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 447–457.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-447-457>

Original article

NONPARAMETRIC CONTROL ALGORITHM FOR METAL TEMPERATURE MODE ON SITE BOF – CCM

M. E. Kornet, A. V. Raskina, A. A. Korneeva**I** Institute of Space and Information Technologies of SibFU (79 Svobodnyi Ave., Krasnoyarsk 660041, Russian Federation)

Abstract. A two-level control system for the temperature mode of smelting, out-of-furnace processing and preparation for casting of low-carbon steel G/ET is proposed in the conditions of BOF shop-2 of JSC “United West Siberian Metallurgical Combine”. Depending on the technological scheme, it is possible to design various control systems for the steelmaking complex with sequential, parallel and combined inclusion of individual operations and processes. The control system of a sequential group of objects is considered on the example of steel G/ET. The control system includes an external control loop that allows coordinated control of the shop departments by optimizing the mode of technological process conducting at the facility, taking into account the actual operation performed at the previous facility. The implemented nonparametric algorithm of dual control allows the decision-maker to perform joint operational adjustment of control actions for local control loops. The temperature mode of the melts of low-carbon steel G/ET is analyzed and it is revealed that the processing time of the steel ladle at each stage of the BOF – CCM technological route has a significant impact on the steel temperature mode. In accordance with this, the criteria for temperature control quality are formed. The results of computational experiment showed that the introduction of a control unit with a decision-maker contributes to the rational control of metal temperature mode in the BOF – CCM site, and as a result, obtaining a given chemical composition and temperature of steel within narrower limits. It allows one to eliminate deviations from the contact schedule of the main units, and to increase the number of melts in the series and the rate of continuous casting.

Keywords: nonparametric control algorithm, automation of steelmaking, low-carbon steel, interactive control system

Funding: The work was performed within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (scientific topic code FSRZ 2020 0011).

For citation: Kornet M.E., Raskina A.V., Korneeva A.A. Nonparametric control algorithm for metal temperature mode on site BOF – CCM. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 447–457. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-447-457>

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития сталеплавильного производства преимущественно характеризуется выплавкой стали в кислородных конвертерах с последующей разливкой на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). При этом на таком технологическом маршруте в состав цеха входят конвертерное отделение, отделение внепечной обработки стали и отделение непрерывной разливки стали [1, 2]. Сталь для разливки на МНЛЗ выплавляют в конвертерах с верхней продувкой, после получения заданных параметров (температуры металла, содержания углерода и т.д.) осуществляют выпуск металла в сталеразливочный ковш (СК) [3]. Раскисление, науглероживание, легирование металла проводят на выпуске и в СК с последующей передачей на установку внепечной обработки стали (УВОС), которая может быть представлена одним или несколькими агрегатами (продувочный стенд, ковш-печь, вакуумная установка и т.д.) [4]. На УВОС осуществляют корректировку химического состава, усреднение температуры, дегазацию и модифицирование стали. В процессе обработки поверхность металла обрабатывают теплоизолирующими присадками и передают металл на МНЛЗ. Сталеразливочный ковш устанавливают на подъемно-поворотный стенд и после открытия затворов металл поступает в промежуточные ковши (ПК) и обеспечивается поступление металла в кристаллизаторы.

Поддержание оптимального температурного режима стали является ключевой технологической задачей, и позволяет гарантировать стабильность работы основных агрегатов, а, следовательно, и качество разливаемого металла [5, 6]. Под температурным режимом подразумевают изменение температуры металла на этапах технологического маршрута конвертер – МНЛЗ. Управление температурным режимом металла на каждом этапе означает принятие конкретного решения о выборе режимных параметров дальнейшей обработки металла в зависимости от температуры металла на входе и требуемой температуры на выходе рассматриваемого этапа.

В настоящее время с целью автоматизации процесса производства на металлургических предприятиях в РФ применяются различные системы управления, основной целью которых является реализация оператором заданного температурно-временного режима с параллельным контролем основных параметров технологического процесса [7, 8]. В качестве автоматического регулятора в большинстве современных систем

управления используются типовые законы регулирования [9 – 12]. В частности, математическая модель регулирования конвертерным процессом [10], которая описывается нестационарным колебательным звеном, реализуется на базе ПИД-регулятора.

При выборе типа и параметров регуляторов для системы управления используют программные пакеты математического моделирования. Процесс моделирования позволяет реализовать задающие воздействия на основе известной модели и в последующем сделать вывод об эффективности регулятора [9]. Следует учитывать, что в рассматриваемом случае при разработке систем управления необходимо знать передаточную функцию объекта, которая используется в виде термодинамической модели [13, 14]. При этом параллельно применяются алгоритмы управления, основанные на балансовых термодинамических моделях и фундаментальных физико-химических закономерностях [14 – 20].

На АО «ЕВРАЗ ЗСМК» высокая культура производства и автоматизация передового уровня. Так, в ККЦ-2 успешно функционируют АСУТП и АСУП, что позволяет планировать производство и оперативно управлять технологическими процессами. Однако, доля ручного управления и влияние человеческого фактора до сих пор остаются значительными.

Технологами предприятия постоянно ведется работа по улучшению технико-экономических показателей плавки, в том числе за счет разработки подсистем оптимизации технологических процессов этапов сталеплавильного производства. Причем, оптимизация отдельного технологического процесса на участке не гарантирует оптимальной работы всех объектов управления, входящих в состав технологического производства [21]. Поэтому постоянно возникают проблемы согласования работы участков производства.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основной целью управления температурным режимом металла является получение заданного химического состава и температуры в промежуточном ковше МНЛЗ. Неоптимальный перегрев над температурой ликвидуса стали может привести к браку. Так, при низкой температуре стали в ПК происходит «замораживание» ручья и преждевременное прекращение разливки, при высокой температуре приходится снижать скорость разливки во избежание прорыва корочки заготовки, что уменьшает выход годного металла. Помимо этого, нарушение температурного режима приводит к ухуд-

шению показателей десульфурации и дефосфорации стали [22]. Повышенное содержание серы и фосфора в металле перед разливкой уменьшает его пластичность, что приводит к образованию поверхностных дефектов, трещин и, в целом, к снижению механических свойств готовой металлопродукции.

Температура стали и временная последовательность ее регулирования на технологическом маршруте конвертер – МНЛЗ приведены на рис. 1.

Температура начала разливки устанавливается для каждой марки стали индивидуально исходя из условий ее разливки, при которых обеспечивается заданная производительность МНЛЗ и качество заготовки. Требуемая температура начала разливки является целевым параметром для нахождения температуры стали при выдаче ковша в разливочный пролет и поступления на УВОС. В конечном итоге, при управлении температурным режимом металла на выпуске ориентируются на необходимую температуру при поступлении на УВОС и далее в промежуточном ковше на МНЛЗ.

Температурный режим жидкого металла (рис. 1, 1 – 4) регламентируется технологическими указаниями (ТУ), которые разрабатываются на основе производственного опыта и технологической схемы выплавки, подготовки и разливки металла, принятой на предприятии. Технологи на этапе планирования плавки, исходя из текущей производственной ситуации (физико-химических свойств шихтовых материалов, контактного графика, серийности плавок, требований к качеству выплавляемой стали), приближенного расчета тепловых затрат, и ориентируясь на значения в ТУ, назначают минималь-

но необходимую температуру выпуска металла из конвертера. Эта температура имеет решающее значение при дальнейшем управлении температурным режимом и оказывает существенное влияние на качество проведения внепечной обработки и разливки стали.

Важным обстоятельством является падение температуры металла на технологическом маршруте от конвертера до МНЛЗ, которое определяется внешними факторами, вызывающими существенные отклонения от расчетных значений температур. Среди факторов, оказывающих наибольшее влияние на потери тепла, выделяют тепловое состояние футеровки сталеразливочного ковша [23]. Этот вопрос является малоизученным и вызывает трудности при управлении температурным режимом. Помимо этого, задачу осложняет отсутствие однозначной информации о некоторых физико-химических свойствах металла и шлака на заключительном этапе плавки в конвертере. В такой ситуации возможным решением проблемы может быть разработка взаимосвязанных моделей производственного маршрута конвертер – МНЛЗ, учитывающих специфику и требования к предоставляемым данным на каждом из этапов.

С точки зрения потерь температуры металла можно выделить следующие технологические этапы: конвертер (от начала продувки до выпуска); конвертер – УВОС (от выпуска металла в сталеразливочный ковш и раскисления до фиксирования параметров металла на УВОС); УВОС (от начала внепечной обработки до выдачи ковша с УВОС); УВОС – МНЛЗ (от выдачи с УВОС до начала разливки).

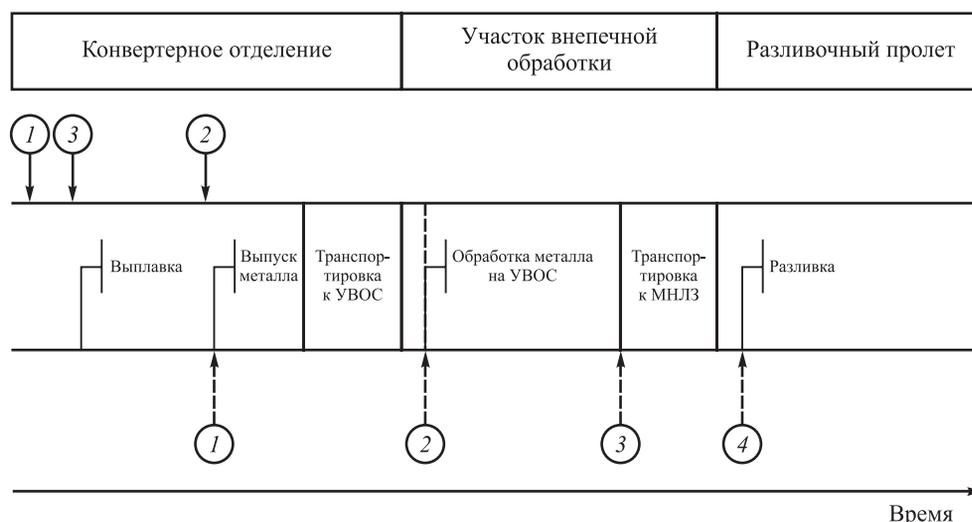


Рис. 1. Температурный режим стали на этапе транспортировки к МНЛЗ:

1 – 4 – температуры выпуска, поступления УВОС, выдачи в разливочный пролет, начала разливки (пунктирной линией указаны моменты времени фактического замера температуры соответствующих этапов, а сплошной – моменты времени, к которым должны быть известны температуры, необходимые для регулирования температурного режима)

Fig. 1. Temperature mode of steel at the technological route BOF – CCM:

1 – 4 – temperature of tapping, entering secondary steel-making section, passing to continuous casting section, continuous casting start (the dotted line indicates actual measurement times of the steel temperature at corresponding technological stages, and the solid line indicates the times at which there should be known for the control of temperature mode)

Для исследования температурного режима при движении металла был проанализирован массив (208 плавок) плавок текущего производства стали марки G/ЭТ. Эта марка относится к низкоуглеродистым сталям и выплавляется в значительных объемах в соответствии с контрактами.

Производство слабов марки G/ЭТ осуществляется по технологической линии: выплавка в конвертере, выпуск и раскисление (присадка алюминия, науглероживателя, твердых шлакообразующих смесей, ферромарганца, марганца металлического), обработка в ковше на установке доводки металла (продувка аргоном (азотом) через донные фурмы, введение присадок для корректировки химического состава металла, дополнительное раскисление гранулированным алюминием или алюминиевой катанкой); обработка на установке ковшепечь (УПК) (продувка нейтральным газом, присадка для корректировки химического состава ферросплавов, модификация порошковой проволокой, присадка ТШС, электрический нагрев металла, использование теплоизолирующей засыпки), разливка на слабовой МНЛЗ.

Обобщенная схема рассматриваемого технологического маршрута представлена на рис. 2 (здесь $x_t^1 \in (x_{1t}^1, \dots, x_{5t}^1)$; $x_{1t}^1 = \mu_{1t}^2$ – вес плавки, т; $x_{2t}^1 = \mu_{2t}^2$ – химический состав пробы металла, %; $x_{3t}^1 = \mu_{3t}^2$ – температура металла, °С; $x_{4t}^1 = \mu_{4t}^2$ – химический состав пробы шлака, %; $x_{5t}^1 = \mu_{5t}^2$ – длительность плавки, мин; $\mu_t^1 \in (\mu_{1t}^1, \dots, \mu_{4t}^1)$; μ_{1t}^1 – температура чугуна, °С; μ_{2t}^1 – химический состав чугуна, %; μ_{3t}^1 – компания конвертера; μ_{4t}^1 – температура футеровки конвертера, °С; ω_{1t}^1 – состав конвертерных газов; ω_{2t}^1 – температура конвертерных газов, °С; $u_t^1 \in (u_{1t}^1, \dots, u_{4t}^1)$; u_{1t}^1 – садка, расход шихтовых материалов и чугуна, т; u_{2t}^1 – суммарный кислород продувки, м³; u_{3t}^1 – продолжительность продувки, мин; u_{4t}^1 – положение фурмы; $x_t^2 \in (x_{1t}^2, x_{2t}^2, x_{3t}^2)$; $x_{1t}^2 = \mu_{1t}^3$ – длительность обработки,

мин; $x_{2t}^2 = \mu_{2t}^3$ – химический состав пробы стали, %; $x_{3t}^2 = \mu_{3t}^3$ – температура стали в СК, °С; ω_{1t}^2 – температура охлаждающей фурмы воды, °С; ω_{2t}^2 – визуальный контроль состояния шлака; $u_t^2 \in (u_{1t}^2, \dots, u_{4t}^2)$; u_{1t}^2 – ступени нагрева, МВт; u_{2t}^2 – добавки в СК, кг/т; u_{3t}^2 – скорость подачи порошковой проволоки, кг/с; u_{4t}^2 – длительность продувки на УВОС, мин; $x_t^3 \in (x_{1t}^3, x_{2t}^3, x_{3t}^3)$; x_{1t}^3 – длительность разливки, мин; x_{2t}^3 – химический состав пробы стали в ПК, %; x_{3t}^3 – температура стали в ПК, °С; $u_t^3 \in (u_{1t}^3, u_{2t}^3)$; u_{1t}^3 – расход воды в зонах охлаждения, л/мин; u_{2t}^3 – скорость разливки, м/мин; ω_{1t}^3 – температура поверхности слитка, °С; ω_{2t}^3 – глубина жидкой лунки; $x_t^{1*} \in (x_{1t}^{1*}, \dots, x_{5t}^{1*})$, $x_t^{2*} \in (x_{1t}^{2*}, x_{2t}^{2*}, x_{3t}^{2*})$, $x_t^{3*} \in (x_{1t}^{3*}, x_{2t}^{3*}, x_{3t}^{3*})$ – параметрическое задание на плавку стали определенной марки).

Особенности изменения технологических процессов контролируются дистрибутором конвертера, УВОС и МНЛЗ на основании доступных измерений основных и косвенных параметров. Например, непосредственно в конвертерной плавке момент окончания продувки определяют по расчетам и на основе анализа отходящих газов, при этом обеспечено получение необходимых температуры и химического состава металла для заданной марки стали.

Для обеспечения серийности разливки плавок и получения требуемых температуры и постоянного химического состава стали перед разливкой необходимо согласованное управление всеми агрегатами технологической линии. В рассматриваемом случае имеем последовательную группу технологических объектов. Основная идея – следовать технологическому регламенту, при этом оптимизировать режим ведения процесса на текущем технологическом объекте с учетом фактически проведенной технологической операции

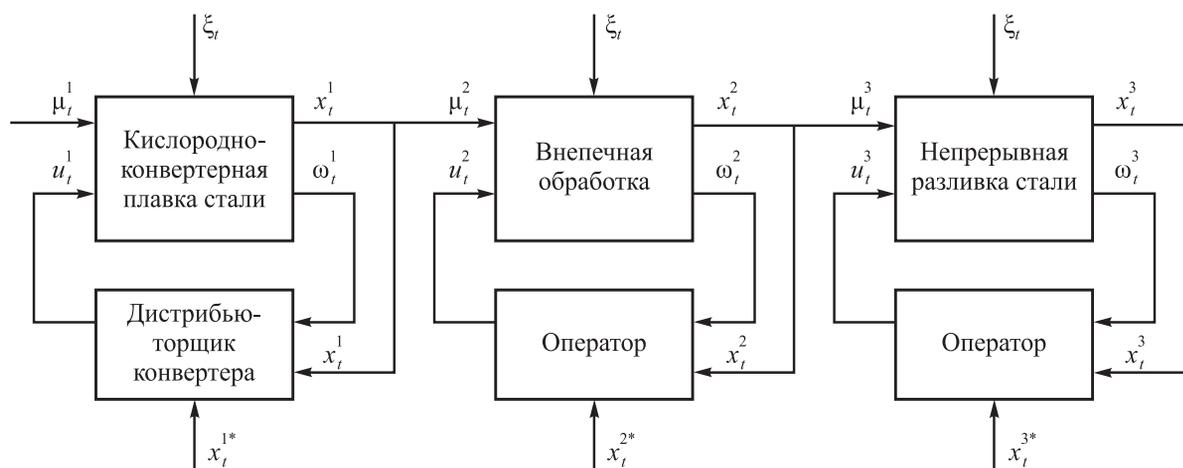


Рис. 2. Сталеплавильный комплекс

Fig. 2. Steelmaking complex

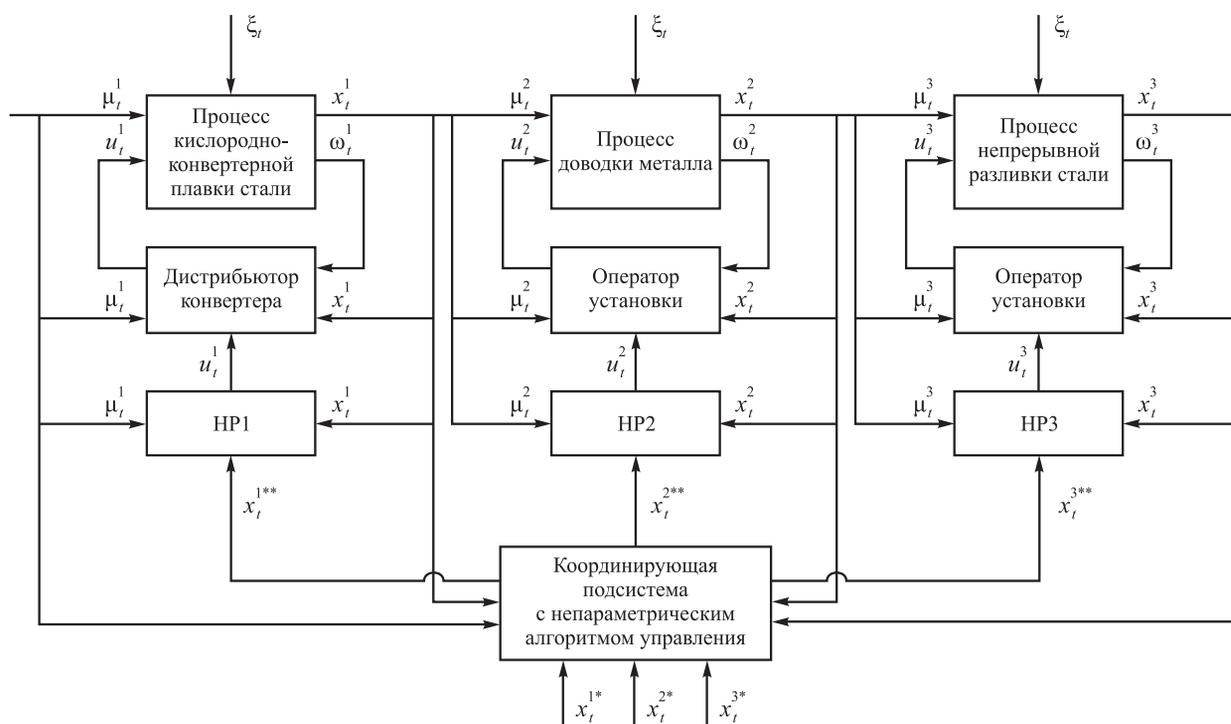


Рис. 3. Двухконтурная система управления

Fig. 3. System with dual control loop

на предыдущем объекте. Целесообразно совместное оперативное уточнение технологических заданий и соответствующих управляющих воздействий. В связи с этим, разработана двухуровневая система управления группой объектов, включающая лицо принимающее решение (рис. 3; здесь $x_t^{1**} \in (x_{1t}^{1**}, \dots, x_{5t}^{1**})$, $x_t^{2**} \in (x_{1t}^{2**}, x_{3t}^{2**}, x_{3t}^{2**})$, $x_t^{3**} \in (x_{1t}^{3**}, x_{3t}^{3**}, x_{3t}^{3**})$ – задающее воздействие ЛПР; $x_t^{1s} \in (x_{1t}^{1s}, \dots, x_{5t}^{1s})$, $x_t^{2s} \in (x_{1t}^{2s}, x_{3t}^{2s}, x_{3t}^{2s})$, $x_t^{3s} \in (x_{1t}^{3s}, x_{3t}^{3s}, x_{3t}^{3s})$ – векторные переменные, обозначающие выход моделей локальных объектов; НР1, НР2, НР3 – непараметрические регуляторы локальных контуров управления группой объектов, включающая ЛПР.

Наличие в схеме ЛПР в рассматриваемом случае является оправданным, так как задача управления характеризуется наличием множества критериев на каждом участке технологической линии, которые не представляется возможным свести к одному. Лицо, принимающее решение, назначает задающее воздействие для последнего локального контура из технологического регламента, далее для остальных локальных контуров задающие воздействия рассчитываются с использованием непараметрического алгоритма и реализуются на модели локального контура. Полученные отклики модели оцениваются ЛПР с точки зрения эффективности управления. Если решение является допустимым, то проводится дальнейший подбор для оставшихся объектов с учетом уже вычисленных ранее задающих воздействий. Если решение не является допустимым,

то ЛПР назначает новые скорректированные значения, пока не будет найдено допустимое решение, которое в последующем будет реализовано на объекте. Если допустимое решение не было найдено, то осуществляется перевод в другую марку стали.

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ АЛГОРИТМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Рассмотрим задачу идентификации локальных объектов, входящих в вышеописанную группу (рис. 2). В группу входит кислородно-конвертерная плавка, внепечная обработка и непрерывная разливка стали. Технологические процессы, протекающие в перечисленных объектах, можно отнести к классу дискретно-непрерывных с запаздыванием и формализовать в виде

$$x^i(t) = A^i(u^i(t - \tau_u), \mu^i(t - \tau_\mu), \xi^i(t)), \quad i = \overline{1, 3}, \quad (1)$$

где A^i – неизвестные операторы исследуемых каналов связи объектов; τ – запаздывание, которое может отличаться по разным каналам.

Запаздывание τ связано с характером протекания процесса и может быть опущено в уравнении (1), если сделать соответствующие сдвиги в матрице наблюдений исследуемого процесса на величину τ . В связи с отсутствием априорной информации о функциональных зависимостях между входными-выходными переменными локальных технологических процессов целесообразным при решении задачи идентификации является использование непараметрической оценки функции

регрессии по наблюдениям. В общем случае для многомерного объекта такая оценка может иметь вид [24, 25]:

$$x_s(u, \mu) = \frac{\sum_{i=1}^s x_i \prod_{j=1}^n \Phi\left(\frac{u^j - u_i^j}{c_s^u}\right) \prod_{k=1}^m \Phi\left(\frac{\mu^k - \mu_i^k}{c_s^\mu}\right)}{\sum_{i=1}^s \prod_{j=1}^n \Phi\left(\frac{u^j - u_i^j}{c_s^u}\right) \prod_{k=1}^m \Phi\left(\frac{\mu^k - \mu_i^k}{c_s^\mu}\right)}, \quad (2)$$

где $\Phi(\cdot)$ – ядерная колоколообразная функция; c_s – коэффициенты размытости ядерной функции c_s .

Асимптотическая несмещенность и сходимость в среднем для непараметрической оценки функции регрессии (2) по наблюдениям была доказана в работах [26, 27].

В многомерном случае параметр c_s размытости ядра является вектором, каждый компонент которого соответствует определенной переменной процесса и настраивается отдельно. Параметры c_s можно представить в виде скалярных величин, предварительно решив задачи центрирования и нормирования данных, приведя их к общему числовому диапазону. Компромиссным по скорости работы алгоритма оптимизации и достигаемой точности аппроксимации методом определения коэффициента размытости c_s является метод скользящего экзамена, например, из критерия минимизации квадратической ошибки аппроксимации

$$R(c_s) = \sum_{k=1}^s (x_k - x_s(u_k, c_s))^2 = \min_{c_s}, \quad k \neq i. \quad (3)$$

Идея метода заключается в том, что в модели (2) последовательно исключается каждый i -ый элемент выборки, предъявляемый для экзамена.

Рассмотрим ряд непараметрических моделей технологических процессов сталеплавильного комплекса. Одним из важнейших параметров процесса производства стали является температура металла, в частности, температура металла по завершению процесса кислородно-конвертерной плавки стали. Например, модель для переменной x_3^1 имеет вид [28]:

$$x_{3,s}^1(u, \mu) = \frac{\sum_{i=1}^s x_{3,s}^1 \prod_{j=1}^n \Phi\left(\frac{u_j^1 - u_{j,i}^1}{c_s^u}\right) \prod_{k=1}^m \Phi\left(\frac{\mu_k^1 - \mu_{k,i}^1}{c_s^\mu}\right)}{\sum_{i=1}^s \prod_{j=1}^n \Phi\left(\frac{u_j^1 - u_{j,i}^1}{c_s^u}\right) \prod_{k=1}^m \Phi\left(\frac{\mu_k^1 - \mu_{k,i}^1}{c_s^\mu}\right)}. \quad (4)$$

На рис. 4 приведены модели для важнейших параметров кислородно-конвертерной плавки (содержания серы, фосфора, углерода, температура T).

Относительные ошибки W регулирования для каждого эксперимента приведены в табл. 1.

Подобные модели могут быть построены для всех выходных переменных каждого объекта технологической цепочки. Рассматриваемые модели будут использоваться при формулировке алгоритма управления группой технологических объектов.

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ УПРАВЛЕНИЯ

В настоящей работе локальные технологические объекты и их устройства управления рассматриваются как отдельные подсистемы управления. Входными параметрами этих систем являются неуправляемые переменные $\mu_t^j \in (\mu_{1,t}^j, \dots, \mu_{m,t}^j)$, $j = 1, 3$, а также задающие воз-

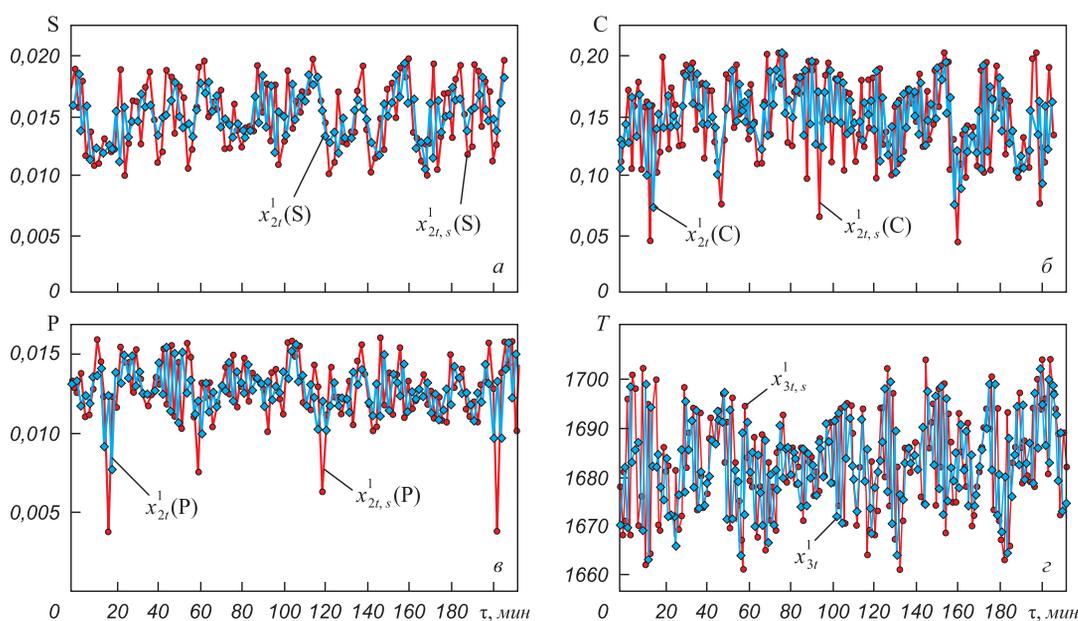


Рис. 4. Непараметрические модели параметров кислородно-конвертерной плавки стали (выходные переменных $x_{2,s}^1$ (P, C, S), $x_{3,s}^1$)

Fig. 4. Non-parametric models of BOF process (output of variables $x_{2,s}^1$ (P, C, S), $x_{3,s}^1$)

Таблица 1

Переменная процесса кислородно-конвертерной плавки и относительная ошибка моделирования

Table 1. BOF process variable and relative modeling error

Переменная процесса	W
x_2^1 (S, %)	0,12
x_2^1 (C, %)	0,16
x_3^1 (P, %)	0,09
x_3^1 (T, °C)	0,08

действия для локального контура, поступающие от ЛПР, $x_t^{**j} \in (x_{1,t}^{**j}, \dots, x_{p^j,t}^{**j})$, $j = \overline{1, 3}$. Выходными параметрами являются выходные переменные $x_t^j = (x_{1,t}^j, \dots, x_{p^j,t}^j) = \mu_t^{j+1} = (\mu_{1,t}^{j+1}, \dots, \mu_{m^{j+1},t}^{j+1})$, $j = \overline{1, 3}$. Значение $x_t^{**3} \in (x_{1,t}^{**3}, \dots, x_{p^3,t}^{**3})$ для последнего макрообъекта задается исходя из технологического регламента, считается равным величине $x_t^{**3} \in (x_{1,t}^{**3}, \dots, x_{p^3,t}^{**3})$. Величина $x_t^{**2} \in (x_{1,t}^{**2}, \dots, x_{p^2,t}^{**2})$ выбирается ЛПР в соответствии с выбранными критериями качества управления, в дальнейшем это значение поступает на вход модели подсистемы управления.

Полученные отклики модели на задающие воздействия $x_t^{**2} \in (x_{1,t}^{**2}, \dots, x_{p^2,t}^{**2})$ оцениваются ЛПР с точки зрения эффективности управления, если решение является допустимым, то производится дальнейший подбор $x_t^{**1} \in (x_{1,t}^{**1}, \dots, x_{p^1,t}^{**1})$ уже с учетом $x_t^{**2} \in (x_{1,t}^{**2}, \dots, x_{p^2,t}^{**2})$. Если решение не является допустимым, то ЛПР назначает новые скорректированные значения $x_t^{**1} \in (x_{1,t}^{**1}, \dots, x_{p^1,t}^{**1})$ пока не будет найдено допустимое решение, которое в последующем будет реализовано на объекте.

Пусть $f_i^j(x_{i,t}^{s,j}, x_{i,t}^{**j})$, $i = \overline{1, p^j}$, $j = \overline{1, 3}$ – набор критериев качества, которые формируются на основе модели j -го макрообъекта:

$$x_{i,t}^{s,j} = \Phi_i(\mu_t^j, x_t^{**j}), i = \overline{1, p^j}, j = \overline{1, 3}, \quad (5)$$

где векторы

$$\mu_t^j = (\mu_{1,t}^j, \dots, \mu_{m^j,t}^j) \in R^{m^j}, x_t^{**j} = (x_{1,t}^{**j}, \dots, x_{p^j,t}^{**j}) \in R^{p^j} -$$

входные неуправляемые переменные и задающие воздействия, поступающие на вход системы от ЛПР; Φ_i , $i = \overline{1, p^j}$, $j = \overline{1, 3}$ – непрерывные функции.

Сформируем функцию полезности (предпочтений) [26]:

$$R = R(f_1^j(x_{1,t}^{s,j}, x_{1,t}^{**j}), \dots, f_{p^j}^j(x_{p,t}^{s,j}, x_{p,t}^{**j})), j = \overline{1, 3}. \quad (6)$$

В зависимости от производственной ситуации возможны различные постановки задачи (6). Если необходимо решить задачу составления контактного графика, то ЛПР может менять значимость критериев, формулируя тем самым приоритеты исходя из конкретной текущей ситуации на производстве. Если же необходимо решить задачу управления температурным режимом в рамках регулирования рассматриваемой конкретной плавки, то задача (6) может быть сформулирована как задача оптимизации при известных ограничениях.

Лицо, принимающее решение, осуществляет поиск допустимого решения в области компромиссов [25], исходя из конкретной текущей ситуации на производстве.

Алгоритм принятия решений ЛПР о выборе $x_t^{**j} \in (x_{1,t}^{**j}, \dots, x_{p^j,t}^{**j})$, $j = \overline{1, 3}$ строится по следующей схеме.

1. Для последнего объекта ЛПР выбирает значения $x_t^{**3} \in (x_{1,t}^{**3}, \dots, x_{p^3,t}^{**3}) = x_t^{*3} \in (x_{1,t}^{*3}, \dots, x_{p^3,t}^{*3})$ в соответствии с технологическим регламентом.

2. По обратной цепочке производится вычисление задающих воздействий для каждого локального контура:

$$x_{y,s+1}^{**j} = \sum_{i=1}^s x_{y,i}^{**j} \prod_{v=1}^p \Phi \left(\frac{f(x_{v,t}^{**j}, \mu_t^j)}{c_s^v} \right) \prod_{q=1}^m \Phi \left(\frac{\mu_{q,s}^j - \mu_{q,i}^j}{c^{\mu q}} \right) \times \prod_{v=1}^y \Phi \left(\frac{x_{v,s}^{**j+1} - x_{v,i}^{j+1}}{c_s^{x^j}} \right) / \sum_{i=1}^s \prod_{v=1}^p \Phi \left(\frac{f(x_{v,t}^{**j}, \mu_t^j)}{c_s^v} \right) \times \prod_{q=1}^m \Phi \left(\frac{\mu_{q,s}^j - \mu_{q,i}^j}{c^{\mu q}} \right) \prod_{v=1}^y \Phi \left(\frac{x_{v,s}^{**j+1} - x_{v,i}^{j+1}}{c_s^{x^j}} \right), \quad y = \overline{1, p^j}, j = 1, 2, \quad (7)$$

где s – индекс такта принятия решений.

3. Полученное значение $x_{y,s+1}^{**j}$, $y = \overline{1, p^j}$, $j = 1, 2$ подставляется в модель

$$x_{y,t}^{s,j} = \Phi_y(x_{y,t}^{**j} = x_{y,s+1}^{**j}, \mu_t^j = \mu_t^{0,j}), \quad y = \overline{1, p^j}, j = 1, 2. \quad (8)$$

4. Из полученных значений задающего воздействия $x_{y,s+1}^{**j}$, $y = \overline{1, p^j}$, $j = 1, 2$ формируются компоненты критериев:

$$f_i^j(x_{i,t}^{s,j}, x_{i,t}^{**j}), y = \overline{1, p^j}, j = 1, 2. \quad (9)$$

5. Вычисленные значения задающих воздействий $x_{y,s+1}^{**j}$, $y = \overline{1, p^j}$, $j = 1, 2$ оцениваются ЛПР на основе прогнозируемых значений $f_i^j(x_{i,t}^{s,j}, x_{i,t}^{**j})$, $i = \overline{1, p^j}$, $j = \overline{1, 3}$ с точки зрения эффективности управления.

В случае, если ЛПП принимает полученное решение $x_{y,s+1}^{**,j}$, $y = 1, p^j, j = 1, 2$ в качестве допустимого, то значения $x_{y,s+1}^{**,j}$, $y = 1, p^j, j = 1, 2$ реализуются на макро-объекте.

Если полученное решение $x_{y,s+1}^{**,j}$, $y = 1, p^j, j = 1, 2$ является неудовлетворительным с точки зрения ЛПП, то алгоритм повторяется, начиная с шага 2, до момента получения допустимого значения вектора задающих воздействий.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования температурного режима металла был проанализирован массив из 208 плавов низкоуглеродистой стали марки G/ЭТ. Анализ показал, что существенное влияние на температурный режим стали в рамках отработанной технологии оказывают длительности обработки сталеплавильного ковша на каждом этапе технологического маршрута (рис. 1). Сформулируем критерии качества управления температурным режимом:

– конвертерное отделение (период от промежуточной повалки конвертера до выпуска в СК):

$$I_1 = \frac{\tau_k}{\tau_k^{\text{рег}}} + \left\| \frac{(T_{\text{вып}} - T_{\text{вып}}^{\text{рег}})}{T_{\text{вып}}} \right\|, \quad (10)$$

где τ_k и $T_{\text{вып}}$ – время выдержки и температура металла перед выпуском в конвертере, мин и °С; $\tau_k^{\text{рег}}$ и $T_{\text{вып}}^{\text{рег}}$ – время выдержки и температура металла перед выпуском в конвертере по регламенту, мин и °С.

– выпуск плавки в СК и его транспортировка в отделение внепечной обработки:

$$I_2 = \left\| \frac{(\tau_{\text{СК}} - \tau_{\text{СК}}^{\text{рег}})}{\tau_{\text{СК}}^{\text{рег}}} \right\|, \quad (11)$$

где $\tau_{\text{СК}}$ – длительность выпуска стали в СК, мин; $\tau_{\text{СК}}^{\text{рег}}$ – длительность выпуска стали в СК по регламенту, мин.

– транспортировка СК на УВОС:

$$I_3 = \left\| \frac{(\tau_{\text{УВОС1}} - \tau_{\text{УВОС1}}^{\text{мин}})}{\tau_{\text{УВОС1}}^{\text{мин}}} \right\| + \left\| \frac{(T_{\text{УВОС1}} - T_{\text{УВОС1}}^{\text{рег}})}{T_{\text{УВОС1}}^{\text{рег}}} \right\|, \quad (12)$$

где $\tau_{\text{УВОС1}}$ – длительность транспортировки СК на УВОС, мин; $\tau_{\text{УВОС1}}^{\text{мин}}$ – минимальное время, необходимое на транспортировку СК на УВОС, мин; $T_{\text{УВОС1}}$ – температура первого замера на УВОС, °С; $T_{\text{УВОС1}}^{\text{рег}}$ – температура поступления на УВОС по регламенту, °С.

– внепечная обработка

$$I_4 = \left\| \frac{(\tau_{\text{УВОС2}} - \tau_{\text{УВОС2}}^{\text{мин}})}{\tau_{\text{УВОС2}}^{\text{мин}}} \right\| + \left\| \frac{(T_{\text{УВОС2}} - T_{\text{УВОС2}}^{\text{рег}})}{T_{\text{УВОС2}}^{\text{рег}}} \right\|, \quad (13)$$

где $\tau_{\text{УВОС2}}$ – время обработки на УВОС, мин; $\tau_{\text{УВОС2}}^{\text{рег}}$ – время обработки на УВОС по регламенту, мин; $T_{\text{УВОС2}}$ – температура выдачи в отделение разливки, °С; $T_{\text{УВОС2}}^{\text{рег}}$ – температура выдачи в отделение разливки по регламенту, °С.

– транспортировка ковша и выдержка перед разливкой

$$I_5 = \left\| \frac{(\tau_{\text{МНЛЗ}} - \tau_{\text{МНЛЗ}}^{\text{мин}})}{\tau_{\text{МНЛЗ}}^{\text{мин}}} \right\| + \left\| \frac{(T_{\text{МНЛЗ}} - T_{\text{МНЛЗ}}^{\text{рег}})}{T_{\text{МНЛЗ}}^{\text{рег}}} \right\|, \quad (14)$$

где $\tau_{\text{МНЛЗ}}$ – время выдержки перед разливкой, мин; $\tau_{\text{МНЛЗ}}^{\text{мин}}$ – минимальное время, выдержки необходимое для подготовки к разливке, мин; $T_{\text{МНЛЗ}}$ – температура в промежуточном ковше перед разливкой, °С; $T_{\text{МНЛЗ}}^{\text{рег}}$ – температура в промежуточном ковше перед разливкой по регламенту, °С.

Оптимальные параметры находили из решения задачи оптимизации:

$$I(\tau, T) = \sum_{i=1}^5 I_i = \min_{\tau, T} \quad (15)$$

Задача (16) была решена с использованием метода Нелдера-Мида (коэффициент отражения $\alpha = 1$; коэффициент сжатия $\beta = 0,5$; коэффициент растяжения $\gamma = 2$; точность $\varepsilon = 0,001$). Были найдены следующие оптимальные значения времени и температуры на каждом участке технологической цепочки (табл. 2).

В случае если решается задача управления температурным режимом, ЛПП варьирует длительность нахождения СК на участках маршрута в соответствии с критериями, рассчитываемыми с использованием непараметрических моделей (2): коэффициенты распределения серы L_S и фосфора L_P между металлом и шлаком.

Коэффициент распределения серы L_S определяют из соотношения:

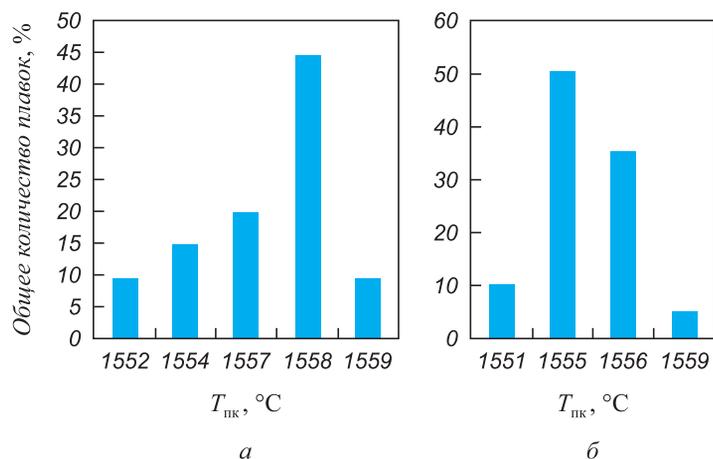
$$\lg L_S = \frac{21\,920 - 54\,640B'}{T} + 43,6B' - 25,2 - \lg a_0 + \lg f_S; \quad (16)$$

Т а б л и ц а 2

Оптимальные параметры производства

Table 2. Optimal production parameters

Номер участка	$\tau_{\text{опт}}$, МИН	$T_{\text{опт}}$, °С
1	5,3	1692
2	7,2	1675
3	12,6	1620
4	32,5	1605
5	24,7	1560

Рис. 5. Фактические (а) и расчетные (б) значения $T_{пк}$ и их процентное соотношение от общего количества плавокFig. 5. Actual (a) and calculated (b) values $T_{пк}$ and their percentage of the melts total number

здесь T – температура металла, К; B' – оптическая основность шлака; a_O – активность кислорода в стали; f_S – коэффициент активности серы в стали.

Коэффициент распределения фосфора L_p :

$$L_p = \frac{22}{T} \cdot 350 - 16 + 2,5 \lg (\% \text{ Fe})_{\text{общ}} + 0,08 (\% \text{ CaO}). \quad (17)$$

В ходе проведения вычислительного эксперимента были получены результаты. На рис. 5, а представлена гистограмма распределения фактических температур металла в промежуточном ковше $T_{пк}, ^\circ\text{C}$. На рис. 5, б представлена гистограмма расчетных значений температур их распределение по диапазонам, в случае, когда производство стали на каждом участке технологической линии моделировали с использованием непараметрических моделей (2), а управляющие воздействия ЛПР рассчитывали согласно формулам (7) – (9), где в качестве критериев качества были выбраны критерии (16) – (17).

Как показывают результаты вычислительного эксперимента, введение в технологическую линию блока управления с ЛПР позволяет значительно уменьшить долю плавок с перегревом.

Выводы

Проведен анализ существующей технологии производства стали для определения основных направлений дальнейшего развития и совершенствования систем автоматизации, оптимизации и управления основными этапами в технологической схеме получения стали передела металла от конвертерного агрегата до МНЛЗ. Создание единой системы позволит обеспечить согласованность работы агрегатов, снизить продолжительность незапланированных простоев, повысить качество выпускаемой продукции, увеличить объем производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Chaabet M., Dötsch E. Steelmaking based on inductive melting // *Induction Technology*. 2012. No. 1. P. 49–58.
2. Aleksashin A.L., Schnaltzger I., Hollias G. Creation and growth of oxygen-converter steelmaking // *Metallurgist*. 2007. Vol. 51. No. 1. P. 60–65. <https://doi.org/10.1007/s11015-007-0014-4>
3. Głownia J. *Metallurgy and Technology of Steel Castings*. Bentham Science Publishers, 2017. 319 p. <https://doi.org/10.2174/97816810857081170101>
4. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Дерябин А.А., Усманов Р.С. К вопросу о повышении эффективности внепечной обработки стали // *Металлург*. 2006. № 12. С. 59–61.
5. Quan G., Zhao L., Chen T., Wang Y., Mao Y., Lv W., Zhou J. Identification for the optimal working parameters of as-extruded 42CrMo high-strength steel from a large range of strain, strain rate and temperature // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 538. P. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.062>
6. Yang W., Yang J., Shi Y., Yang Z., Gao F., Zhang R., Ye G. Effect of temperature on dephosphorization of hot metal in double slag converter steelmaking process by high temperature laboratorial experi-
1. Chaabet M., Dötsch E. Steelmaking based on inductive melting. *Induction Technology*. 2012, no. 1, pp. 49–58.
2. Aleksashin A.L., Schnaltzger I., Hollias G. Creation and growth of oxygen-converter steelmaking. *Metallurgist*. 2007, vol. 51, no. 1, pp. 60–65. <https://doi.org/10.1007/s11015-007-0014-4>
3. Głownia J. *Metallurgy and Technology of Steel Castings*. Bentham Science Publishers, 2017. 319 p. <https://doi.org/10.2174/97816810857081170101>
4. Golubtsov V.A., Shub L.G., Deryabin A.A., Usmanov R.G. Treating steel outside the furnace more efficiently. *Metallurgist*. 2006, vol. 50, no. 11–12, pp. 634–637. <https://doi.org/10.1007/s11015-006-0135-1>
5. Quan G., Zhao L., Chen T., Wang Y., Mao Y., Lv W., Zhou J. Identification for the optimal working parameters of as-extruded 42CrMo high-strength steel from a large range of strain, strain rate and temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, vol. 538, pp. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.062>
6. Yang W., Yang J., Shi Y., Yang Z., Gao F., Zhang R., Ye G. Effect of temperature on dephosphorization of hot metal in double slag converter steelmaking process by high temperature laboratorial experi-

- ments // *Steel Research International*. 2021. Vol. 92. No. 3. Article 2000438. <https://doi.org/10.1002/srin.202000438>
7. Kubat C., Taşkina H., Artırb R., Yilmazc A. Bofy-fuzzy logic control for the basic oxygen furnace (BOF) // *Robotics and Autonomous Systems*. 2004. Vol. 49. No. 3-4. P. 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.robot.2004.09.007>
 8. Ляховец М.В., Ивушкин К.А., Мышляев Л.П., Чернявский С.В., Львова Е.И. Современный синтез объекта управления и управляющей подсистемы // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. Т. 57. № 12. С. 33–36. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-33-36>
 9. Спирин В.А., Савин А.В., Чистяков В.В. и др. Система управления стеном сушки и нагрева сталеразливочных ковшей // *Современные технологии автоматизации*. 2000. № 3. С. 66–71.
 10. Богусhevskii V.S., Zubova K.M. Математическое моделирование конвертерного процесса по энергосберегающей технологии // *Технологічні комплекси*. 2013. № 2. С. 32–38.
 11. Бойко Ф.К., Птицына Е.В. Анализ способов и устройств управления процессами в электролизных и дуговых электротехнологических установках // *Наука и техника Казахстана*. 2006. № 1. С. 5–13.
 12. Jiayan Z., Weixin Y., Jiahong L. Study of oxygen lance position control strategy with self-adaptive fuzzy PID control. In: *2010 Int. Conf. on Electrical and Control Engineering, IEEE 2010*. P. 2051–2054. <https://doi.org/10.1109/ICECE.2010.505>
 13. Богусhevskii V.S., Литвинов Л.Ф., Рюмшин Н.А., Сорокин В.В. Математические модели и системы управления конвертерной плавкой. Киев: НПК «Киевский институт автоматизации», 1998. 304 с.
 14. Сняжков Р.В., Харченко А.В., Личконенко Н.В. Оптимизация проектирования и управления кислородно-конвертерной плавкой // *Металургия*. 2018. № 2. С. 18–27.
 15. Jalkanen H., Holappa L. Converter steelmaking. In: *Treatise on Process Metallurgy*. Elsevier. 2014. Vol. 3. P. 223–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00014-6>
 16. Laciak M., Kačur J., Flegner P., Terpák J., Durdán M., Tréfa G. The mathematical model for indirect measurement of temperature in the steel-making process. In: *Proceedings of the 2020 21th Int. Carpathian Control Conference (ICCC), IEEE 2020*. Article 9257259. <https://doi.org/10.1109/ICCC49264.2020.9257259>
 17. Kačur J., Laciak M., Flegner P., Terpák J., Durdán M., Tréfa G. Application of support vector regression for data-driven modeling of melt temperature and carbon content in LD converter. In: *Proceedings of the 2019 20th Int. Carpathian Control Conference (ICCC), IEEE 2019*. Article 8765956. <http://dx.doi.org/10.1109/CarpathianCC.2019.8765956>
 18. Penz F.M., Schenk J., Ammer R., Klösch G., Pastucha K., Reischl M. Diffusive steel scrap melting in carbon-saturated hot metal – Phenomenological investigation at the solid–liquid interface // *Materials*. 2019. Vol. 12. No. 8. Article 1358. <https://doi.org/10.3390/ma12081358>
 19. Han M., Zhao Y. Dynamic control model of BOF steelmaking process based on ANFIS and robust relevance vector machine // *Expert Systems with Applications*. 2011. Vol. 38. No. 12. P. 14786–14798. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2011.05.071>
 20. Соколов Б.М., Шепелявый А.И., Медведев А.В. Адаптивное управление конвертерной плавкой стали // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия*. 2003. № 2. С. 58–65.
 21. Веревкин С.В. Разработка и применение алгоритмов производственной координации (на примере сталеплавильного комплекса): автореф. дис. канд. техн. наук. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2003. 24 с.
 22. Yang X., Li J., Zhang M., Yan F., Duan D., Zhang J. A further evaluation of the coupling relationship between dephosphorization and desulfurization abilities or potentials for CaO-based slags: Influence of slag chemical composition // *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 12. Article 1083. <https://doi.org/10.3390/met8121083>
 7. Kubat C., Taşkina H., Artırb R., Yilmazc A. Bofy-fuzzy logic control for the basic oxygen furnace (BOF). *Robotics and Autonomous Systems*. 2004, vol. 49, no. 3-4, pp. 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.robot.2004.09.007>
 8. Lyakhovets M.V., Ivushkin K.A., Myshlyaev L.P., Chernyavskii S.V., L'vova E.I. The joint synthesis of the controlled object and control subsystem. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 12, pp. 33–36. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-33-36>
 9. Spirin V.A., Savin A.V., Chistyakov V.V., etc. Control system of the unit of steelmaking ladles drying and heating. *Sovremennye tekhnologii avtomatizatsii*. 2000, no. 3, pp. 66–71. (In Russ.).
 10. Bogushevskii V.S., Zubova K.M. Mathematical modeling of converter process with energy-saving technology. *Tekhnologichni kompleksi*. 2013, no. 2, pp. 32–38. (In Russ.).
 11. Boiko F.K., Ptitsyna E.V. Analysis of control methods and devices in electrolysis and arc electrotechnological plants. *Nauka i tekhnika Kazakhstana*. 2006, no. 1, pp. 5–13. (In Russ.).
 12. Jiayan Z., Weixin Y., Jiahong L. Study of oxygen lance position control strategy with self-adaptive fuzzy PID control. In: *2010 Int. Conf. on Electrical and Control Engineering, IEEE 2010*, pp. 2051–2054. <https://doi.org/10.1109/ICECE.2010.505>
 13. Bogushevskii V.S., Litvinov L.F., Ryumshin N.A., Sorokin V.V. *Mathematical Models and Control Systems for Converter Smelting*. Kiev: Kievskii institut avtomatiki, 1998, 304 p. (In Russ.).
 14. Sinyakov R.V., Kharchenko A.V., Lichkonenko N.V. Optimization of engineering and control of oxygen converter smelting. *Metallurgiya*. 2018, no. 2, pp. 18–27. (In Russ.).
 15. Jalkanen H., Holappa L. Converter steelmaking. In: *Treatise on Process Metallurgy*. Elsevier. 2014, vol. 3, pp. 223–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00014-6>
 16. Laciak M., Kačur J., Flegner P., Terpák J., Durdán M., Tréfa G. The mathematical model for indirect measurement of temperature in the steel-making process. In: *Proceedings of the 2020 21th Int. Carpathian Control Conference (ICCC), IEEE 2020*, article 9257259. <https://doi.org/10.1109/ICCC49264.2020.9257259>
 17. Kačur J., Laciak M., Flegner P., Terpák J., Durdán M., Tréfa G. Application of support vector regression for data-driven modeling of melt temperature and carbon content in LD converter. In: *Proceedings of the 2019 20th Int. Carpathian Control Conference (ICCC), IEEE 2019*, article 8765956. <http://dx.doi.org/10.1109/CarpathianCC.2019.8765956>
 18. Penz F.M., Schenk J., Ammer R., Klösch G., Pastucha K., Reischl M. Diffusive steel scrap melting in carbon-saturated hot metal–phenomenological investigation at the solid–liquid interface. *Materials*. 2019, vol. 12, no. 8, article 1358. <https://doi.org/10.3390/ma12081358>
 19. Han M., Zhao Y. Dynamic control model of BOF steelmaking process based on ANFIS and robust relevance vector machine. *Expert Systems with Applications*. 2011, vol. 38, no. 12, pp. 14786–14798. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2011.05.071>
 20. Sokolov B.M., Shepelyavyi A.I., Medvedev A.V. Adaptive control of steel converter smelting. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 1. Matematika. Mekhanika. Astronomiya*. 2003, no. 2, pp. 58–65. (In Russ.).
 21. Verevkin S.V. *Research and application of production coordination algorithms (steelmaking complex case): Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.* Novokuznetsk: ITs SibSIU, 2003, 24 p. (In Russ.).
 22. Yang X., Li J., Zhang M., Yan F., Duan D., Zhang J. A further evaluation of the coupling relationship between dephosphorization and desulfurization abilities or potentials for CaO-based slags: Influence of slag chemical composition. *Metals*. 2018, vol. 8, no. 12, article 1083. <https://doi.org/10.3390/met8121083>

23. Гулыга Д.В., Сущенко А.В. Моделирование динамики температуры металла в сталеразливочном ковше на участке конвертер – МНЛЗ // *Сталь*. 2004. № 9. С. 15 – 19.
24. Медведев А.В. Основы теории адаптивных систем. Красноярск: изд. Сиб. гос. аэрокосмич. ун-та, 2015. 526 с.
25. Медведев А.В. Основы теории непараметрических систем. Красноярск: изд. СибГАУ им. Решетнева, 2018. 732 с.
26. Катковник В.Я. Сходимость линейных и нелинейных непараметрических оценок «ядерного» типа // *Автоматика и телемеханика*. 1983. № 4. С. 108–120.
27. Цыбаков А.Б. О сходимости непараметрических робастных алгоритмов восстановления функций // *Автомат. и телемех.* 1983. № 12. С. 66–76.
28. Kornet M.E. Raskina A.V., Korneeva A.A., Videnin S.A., Masich I.S. Non-parametric algorithms of identification and control of group of technological processes in low-carbon steel production // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020. Vol. 1679. No. 4. Article 042042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1679/4/042042>
23. Gulyga D.V., Sushchenko A.V. Modelling of metal temperature dynamics in the ladle while moving from converter to CCM. *Stal'*. 2004, no. 9, pp. 15–19. (In Russ.).
24. Medvedev A.V. *Basics of Adaptive Systems Theory*. Krasnoyarsk: SibSAU, 2015, 526 p. (In Russ.).
25. Medvedev A.V. *Basics of Non-Parametric Systems Theory*. Krasnoyarsk: izd. SibSAU im. Reshetneva, 2018, 732 p. (In Russ.).
26. Katkovnik V.Ya. Convergence of linear and nonlinear non-parametric “nuclear” estimates. *Avtomatika i telemekhanika*. 1983, no. 4, pp. 108–120. (In Russ.).
27. Tsybakov A.B. On convergence of non-parametric robust algorithms for functions approximation. *Avtomatika i telemekhanika*. 1983, no. 12, pp. 66–76. (In Russ.).
28. Kornet M.E. Raskina A.V., Korneeva A.A., Videnin S. A., Masich I.S. Non-parametric algorithms of identification and control of group of technological processes in low-carbon steel production. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2020, vol. 1679, no. 4, article 042042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1679/4/042042>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Мария Евгеньевна Корнет, соискатель степени к.т.н. кафедры информационных систем, Институт космических и информационных технологий СФУ

ORCID: 0000-0003-4100-5644

E-mail: marya.kornet@gmail.com

Анастасия Владимировна Раскина, к.т.н., доцент кафедры информационных систем, Институт космических и информационных технологий СФУ

ORCID: 0000-0002-8161-8317

E-mail: raskina.1012@gmail.com

Анна Анатольевна Корнеева, к.т.н., доцент кафедры интеллектуальных систем управления, Институт космических и информационных технологий СФУ

ORCID: 0000-0003-1585-6824

E-mail: anna.korneeva.90@mail.ru

Mariya E. Kornet, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Information Systems, SibFU Institute of Space and Information Technologies

ORCID: 0000-0003-4100-5644

E-mail: marya.kornet@gmail.com

Anastasiya V. Raskina, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Information Systems, SibFU Institute of Space and Information Technologies

ORCID: 0000-0002-8161-8317

E-mail: raskina.1012@gmail.com

Anna A. Korneeva, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Intelligent Control Systems, SibFU Institute of Space and Information Technologies

ORCID: 0000-0003-1585-6824

E-mail: anna.korneeva.90@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021

После доработки 28.04.2021

Принята к публикации 30.04.2021

Received 23.03.2021

Revised 28.04.2021

Accepted 30.04.2021



Рецензия

УДК 669.053.2

DOI 10.17073/0368-0797-2021-6-458-460



ОТЗЫВ НА КНИГУ РОЩИНА В.Е., РОЩИНА А.В. «ФИЗИКА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»

Н. Ф. Якушевич, Р. А. Гизатулин

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

Для цитирования: Якушевич Н.Ф., Гизатулин Р.А. Отзыв на книгу Рощина В.Е., Рощина А.В. «Физика пирометаллургических процессов» // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 458–460. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-458-460>

Review

REVIEW ON THE BOOK OF ROSHCHIN V.E. AND ROSHCHIN A.V. “PHYSICS OF PYROMETALLURGICAL PROCESSES”

N. F. Yakushevich, R. A. Gizatulin

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

For citation: Yakushevich N.F., Gizatulin R.A. Review on the book of Roshchin V.E. and Roshchin A.V. “Physics of Pyrometallurgical Processes”. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 6, pp. 458–460. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-458-460>

Вниманию металлургов, электротермистов, металлургов предлагается новая книга Рощина В.Е., Рощина А.В. «Физика пирометаллургических процессов».

Книга состоит из трех разделов. В первом разделе «Развитие представлений о металлах и физике процессов их образования» изложены основы физических процессов образования вещества и появление «металлическости» во вселенной, причины проявления у вещества металлических свойств и происхождения металлов на Земле.

Описана история пирометаллургии и ее роль в развитии науки о веществе. Подробно рассмотрено развитие науки о происхождении и структуре вещества, составляющих элементарных частицах (электроны, протоны, нейтроны, кварки, фотоны, мюоны, лентоны, нейтрино, К-мезоны, гипероны, мезоны и др.). Рассмотрены причины агрегации вещества во Вселенной и образования химических элементов, электромагнитные взаимодействия в атомах, понятие металлического состояния, кристаллические структуры и физические свойства металлов.

Изложенные в этом разделе материалы весьма полезны и необходимы для бакалавров, магистрантов, аспирантов. Эта информация повысит эрудицию, интеллектуальный и профессиональный уровень широкого

круга инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области металлургии.

Второй раздел посвящен физике тепловых процессов в металлах. Рассмотрены процессы, протекающие в кристаллических решетках твердых веществ, и изменение свойств металлов при плавлении. Сделан обзор модельных представлений о структуре металлических расплавов (11 моделей). Рассмотрены теория процессов кристаллизации и аморфизации расплавов и практика получения аморфных и нанокристаллических металлов.

В третьем разделе рассмотрена «физика» процессов восстановления металлов из руд. Сделан критический анализ атомно-молекулярных представлений о механизмах твердофазных восстановлений. Авторами предлагается новый электронно-вакансионный механизм.

Суть и новизна предлагаемой и многократно проверенной авторами экспериментально вакансионно-электронной теории состоит в том, что непосредственный контакт твердых реагентов для протекания химических реакций между оксидами и углеродом не требуется. Роль восстановителя заключается в извлечении на поверхности оксида атома кислорода с образованием в решетке оксида заряженной («восстановительной») анионной вакансии и двух связанных с ней «лишних» электронов. Восстановительные вакансии

и электроны рассеиваются в общей анионной подрешетке всех кристаллов оксидной фазы, обеспечивая ее электрон-анионную проводимость.

Образование металлической связи происходит в анионных вакансиях, минуя этап образования атомов. «Лишние» электроны анионных вакансий обобществляются всеми ближайшими к вакансии катионами, не образуя устойчивой связи ни с одним из них. Поскольку обобществление электронов катионами является критерием металлической связи, то даже в одиночной анионной вакансии между катионами сразу возникает металлическая связь. По мере слияния вакансий и накопления «лишних» электронов в местах стока вакансий происходит трансформация оксидной кристаллической решетки в металлическую решетку с выделением самостоятельной металлической фазы.

В восстановительных условиях, когда поступление кислорода в оксид извне исключено, «лишние» электроны вакансии не могут быть связаны анионами. Поэтому заряженная двумя электронами анионная вакансия не может исчезнуть, растворившись в оксиде, и даже одиночная заряженная вакансия является термодинамически устойчивым металлическим зародышем.

Слияние (сток) вакансий и выделение металлической фазы может происходить внутри оксидной фазы на значительном расстоянии от поверхности без подвода восстановителя и отвода продуктов реакции. Местами стока вакансий являются микрообъемы оксидной фазы с повышенной концентрацией катионов, для атомов которых уровень энергии Ферми ниже химического потенциала электронов в анионных вакансиях. Химический потенциал свободных электронов в анионных вакансиях комплексных оксидов зависит от состава оксидной фазы, температуры и парциального давления кислорода. Поэтому температура начала восстановления одного и того же металла, в частности железа, зависит не только от типа восстановителя, но и от состава комплексного оксида.

Вследствие общности анионной подрешетки всех оксидных кристаллов общего оксидного тела, в частности куска руды, удаление кислорода на его поверхности из решетки одного оксида может приводить к восстановлению другого металла из решетки другого кристалла в другом месте куска руды.

Перестройкой катионов из тетра- и октапоров оксидной кристаллической решетки (ионной) в катионные узлы металлической кристаллической решетки завершается восстановление любых металлов в любых оксидах и рудах любым восстановителем. Поэтому изложенные закономерности процесса являются основой, общей для всех металлов теории восстановления.

Электронно-вакансионная теория восстановления с единых позиций объясняет все наблюдаемые на практике особенности восстановления металлов: многократное превышение скорости восстановления над скоростью окисления металлов при одних и тех же температурных условиях, влияние примесей различных катионов в оксидах на температуру начала и скорость восстановления основного металла, образование и роль карбидов в процессах получения чугуна и углеродистых ферросплавов, сублимацию низших оксидов многовалентных металлов и перенос оксидов на поверхность восстановителя.

Таким образом, обмен электронами между восстановителем и металлом вопреки широко распространенному мнению возможен без непосредственного контакта твердых реагентов, без плавления руды и без тотального удаления из нее кислорода, как это предполагается существующими теориями восстановления. При этом восстановление металла и выделение металлической фазы происходят с достаточно большой скоростью внутри кусков комплексной руды в окружении ионов кислорода без поступления к месту выделения металла восстановителя и отвода отсюда продуктов реакции.

Электронно-вакансионный механизм восстановительных процессов с единых позиций объясняет все известные факты восстановления любых металлов любыми восстановителями в любых условиях, в том числе получение металлов, например, алюминия, электролизом, а также особенности кинетики восстановления железа из руд (гематитовых, магнетитовых, сидеритовых, хромитовых, титаномагнетитовых и других). При этом для объяснения восстановительных процессов не требуется привлекать ни принцип последовательного восстановления Байкова, ни адсорбционно-автокаталитическую теорию Чуфарова, ни диффузионно-кинетическую теорию Ростовцева, ни любые другие уточняющие и дополняющие схемы атомно-молекулярных теорий. Это дает основание считать его универсальным описанием механизма восстановления.

По мнению авторов электронно-вакансионная теория восстановления позволяет не только достаточно просто и непротиворечиво объяснить известные экспериментальные результаты, но и открывает новые технологические возможности переработки руд, в первую очередь комплексных, использование которых существующими технологиями невозможно или затруднено.

Одним из принципиальных следствий теории является возможность обмена электронами между восстановителем и металлом без тотального удаления из руды кислорода и даже без непосредственного контакта восстановителя с рудой и восстановленным металлом.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Николай Филиппович Якушев, д.т.н., профессор, профессор-консультант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Ринат Акрамович Гизатулин, д.т.н., профессор, доцент кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: gizatulin_ra@sibsiu.ru

Nikolai F. Yakushevich, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Prof. – Consultant of the Chair of Metallurgy of Non-Ferrous Metals and Chemical Technology, Siberian State Industrial University

E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Rinat A. Gizatulin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Assist. Prof. of the Chair of Metallurgy of Non-Ferrous Metals and Chemical Technology, Siberian State Industrial University

E-mail: gizatulin_ra@sibsiu.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021
Принята к публикации 15.04.2021

Received 01.04.2021
Accepted 15.04.2021



60 лет Михаилу Рудольфовичу Филонову



Уважаемый Михаил Рудольфович!

От коллектива Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и от себя лично поздравляю Вас с юбилеем!

На протяжении многих лет Вы беззаветно служите alma mater. Ваша плодотворная деятельность на посту проректора по науке и инновациям НИТУ «МИСиС» – впечатляющий пример высокого профессионализма, лидерских качеств, ответственности и верности своему призванию. Во многом благодаря Вашему личному вкладу НИТУ «МИСиС» сегодня является одним из ведущих научно-исследовательских университетов России.

Вы щедро делитесь знаниями, профессиональным опытом и жизненной мудростью с коллегами и учениками, для которых Вы неизменно являетесь образцом настоящего ученого и любимым наставником.

Желаю Вам, уважаемый Михаил Рудольфович, новых успехов, многих лет плодотворной работы, приумножения славных традиций отечественной науки и образования!

Ректор НИТУ «МИСиС»

А.А. Черникова

Редакция журнала сердечно поздравляет Михаила Рудольфовича с юбилеем.

Уважаемый Михаил Рудольфович, Вы долгие годы являетесь членом редколлегии журнала «Известия вузов. Черная металлургия». Ваша эрудиция, принципиальность, взискательность, неравнодушие помогают журналу становиться лучше, позволяя уверенно удерживать лидирующие позиции среди научных журналов отрасли. Мы очень ценим Ваши усилия по сохранению и развитию нашего журнала. Благодарим Вас за сотрудничество, желаем крепкого здоровья, благополучия, новых творческих свершений и успехов в деле развития российской науки и воспитании новых поколений российских ученых.



К 80-ЛЕТИЮ ВАСИЛИЯ ЕФИМОВИЧА РОЩИНА



21 июня исполняется 80 лет со дня рождения Василия Ефимовича Рощина, Заслуженного деятеля науки РФ, Почетного металлурга РФ, Почетного работника высшего профессионального образования РФ, доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника кафедры пирометаллургических процессов Южно-Уральского государственного университета.

В 1963 г. В.Е. Рошин окончил Челябинский политехнический институт (сейчас Южно-Уральский государственный университет) по специальности «Металлургия черных металлов» и работал подручным сталевара на заводе «Красный Октябрь» (г. Волгоград) и инженером-исследователем на Челябинском металлургическом заводе. В 1964 г. поступил в аспирантуру при кафедре металлургии стали (сейчас кафедра пирометаллургических процессов) Челябинского политехнического института. В 1969 г. защитил кандидатскую, а в 1979 – докторскую диссертацию. В 1970 г. ему присвоено ученое звание доцента, а в 1980 – профессора. С 1967 г. В.Е. Рошин работал ассистентом, далее старшим преподавателем, доцентом, профессором, главным научным сотрудником этой кафедры, в период с 1990 по 2014 гг. – заведующий кафедрой, с 1988 по 2003 гг. – декан металлургического (физико-металлургического) факультета.

Научную деятельность В.Е. Рошин начал с исследования процессов зарождения, роста, формирования и удаления неметаллических включений из стали.

В результате им заложена, а позднее им, его учениками и под его руководством разработана теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких и твердых растворах. Исследованы и теоретически описаны процессы роста зародышей новой фазы, закономерности изменения их состава по мере роста в зависимости от внешних условий. Изучено влияние неметаллических включений разных типов на свойства стали и специальных сплавов. В условиях промышленных агрегатов изучено влияние технологических факторов на загрязнение стали неметаллическими включениями, разработаны способы уменьшения загрязненности стали включениями. Результаты этих исследований использованы на ряде металлургических и машиностроительных заводов при освоении технологии производства высококачественной стали в мощных дуговых сталеплавильных печах, а также в агрегатах внепечной обработки стали и специальной электрометаллургии. Как следствие этих работ появилось новое научное направление – рафинирование металлических расплавов от кислорода через кислородопроницаемые мембраны (твердые электролиты).

В дальнейшем глубокое проникновение в механизм гетерофазных химических реакций и происходящих при этом на электронном уровне физических явлений привело к применению положений этой теории к математическому описанию физики процессов получения металлов в аморфном и нанокристаллическом состоянии. Важнейшим научным достижением последних лет явилось развитие этой теории применительно к восстановительным процессам получения металлов из руд. На основе разработанной электрон-вакансионной теории определены новые принципы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов, в том числе с использованием водородных технологий. В настоящее время изучаются технологические возможности селективного извлечения не только железа, но и других металлов из комплексных и бедных (включая некондиционные) руд и техногенных отходов.

Большое практическое значение имели результаты выполненных в 90-е годы исследований свойств шлаковых расплавов. Итогом этих исследований явились новые составы флюсов для электрошлакового переплава на основе утилизации доменных и ферросплавных шлаков, которые не содержат дорогих и экологически опасных компонентов, позволяют уменьшить расход электроэнергии на плавление и обеспечивают необхо-

димое качество металла. Эти флюсы нашли применение на металлургических и машиностроительных заводах России: Пермском машиностроительном заводе, Златоустовском и Челябинском металлургических заводах, Магнитогорском металлургическом комбинате.

В.Е. Рощин – автор 55 изобретений и более 500 научных трудов, соавтор трижды издававшегося учебника «Электрометаллургия стали и ферросплавов» (1974, 1984, 1995 гг.), учебника «Выплавка и разливка стали» на русском (2012 г.) и казахском (2013 г.) языках, учебника «Электрометаллургия и металлургия стали» (2013 и 2021 гг.), учебника «Физика пирометаллургических процессов» (2021 г.), шести учебных пособий, одобренных учебно-методическим объединением РФ. Он на высоком профессиональном уровне ведет специальные курсы по металлургии на всех уровнях подготовки: в бакалавриате, магистратуре, аспирантуре. При его участии подготовлено более двух тысяч инженеров-металлургов, три доктора и около 30 кандидатов технических наук. Под его руководством и активном участии проводились курсы повышения квалификации инженерно-технических работников ММК, ОРМЕТО-ЮУМЗ, Волжского трубного завода, других предприятий. На протяжении более 20 лет В.Е. Рощин являлся членом Президиума учебно-методического

объединения по высшему металлургическому образованию России, а также был одним из инициаторов выпуска и активным членом редколлегии журнала «Электрометаллургия». В настоящее время является членом двух специализированных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, активно участвует в качестве оппонента в работе других советов. На протяжении пятидесяти лет (с 1971 г.) организует и возглавляет работу международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали».

За вклад в науку и образование В.Е. Рощин награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени и орденом «За заслуги в науке о металлах» Московского государственного института стали и сплавов, грамотами губернатора и законодательного собрания Челябинской области, дипломами и грамотами Минвуза СССР и Минобрнауки РФ, нагрудными знаками «За отличные успехи» высшей школы СССР, медалями ВДНХ.

Редакционная коллегия и редакция журнала, коллеги и друзья сердечно поздравляют Василия Ефимовича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, благополучия и дальнейших творческих успехов на благо российской науки!

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Протопопов Е.В., *заместитель главного редактора*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Бащенко Л.П., *заместитель ответственного секретаря*

Потапова Е.Ю., *заместитель главного редактора по развитию*

Запольская Е.М., *ведущий редактор*

Киселева Н.Н., *ведущий редактор*

Расенец В.В., *верстка, иллюстрации*

Кузнецов А.А., *системный администратор*

Острогорская Г.Ю., *менеджер по работе с клиентами*

Подписано в печать 24.06.2021. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25. Заказ 13025. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 2. CHROMIUM AND ZIRCONIUM DIBORIDES

PHASE EQUILIBRIUM OCCURRING DURING LOW-CARBON IRON-BASED MELT DEOXIDATION WITH SILICOSTRONTIUM

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS WHEN FORMING A WELDED JOINT FROM RAIL STEEL. REPORT 3. THE USE OF THERMOKINETIC AND ISOTHERMAL DIAGRAMS OF AUSTENITE DECOMPOSITION FOR SELECTION OF OPTIMAL MODES OF ELECTRIC CONTACT WELDING

MODELING OF HEALING PORES OF CYLINDRICAL FORM UNDER THE ACTION OF SHOCK WAVES IN A CRYSTAL SUBJECTED TO SHEAR DEFORMATION

MODEL OF THE OBJECT OF TEMPERATURE CONTROL BY ELECTROSTIMULATING ACTION PARAMETERS

PROSPECTS FOR ENERGY-SAVING METHODS OF CRUSHING BRITTLE MATERIALS

NONPARAMETRIC CONTROL ALGORITHM FOR METAL TEMPERATURE MODE ON SITE BOF – CCM

REVIEW ON THE BOOK OF ROSHCHIN V.E. AND ROSHCHIN A.V. "PHYSICS OF PYROMETALLURGICAL PROCESSES"

TO THE 60TH ANNIVERSARY OF MIKHAIL RUDOL'FOVICH FILONOV

TO THE 80TH ANNIVERSARY OF VASILII EFIMOVICH ROSHCHIN