

Отзыв

на автореферат диссертации **Манашева Ильдара Рауэфовича** на тему «Научно обоснованные и технологические решения для создания СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2 Metallургия черных, цветных и редких металлов

Производство и потребление стали неуклонно растёт и в ближайшие десятилетия этот рост, очевидно, сохранится. В структуре производства и потребления стальной продукции можно отметить снижение доли обычной углеродистой стали и увеличение доли легированной стали, в особенности микролегированной ванадием, титаном, ниобием, бором, азотом и другими элементами. Выгода от применения таких сталей в различных отраслях промышленности (взамен традиционных углеродистых сталей) заключается в возможности снижения металлоёмкости изделий и конструкций, а также повышении качества и надёжности деталей машин и механизмов. В связи с этим растёт потребность в ферросплавах, и легирующих материалах. Они играют важную и незаменимую роль в современном сталеплавильном производстве, однако в то же время их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов - пылей, шламов, шлаков и пр., требующих утилизации. Нерешенной проблемой отечественных ферросплавных заводов остаётся эффективная переработка ферросплавных пылей и других дисперсных некондиционных материалов. Таким образом, представленная диссертационная работа, посвященная разработке новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, несомненно, является актуальной.

Автором был проведен термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур горения композиционных материалов при СВС-переработке мелко дисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов. Для расчёта равновесного состава продуктов синтеза использовали программный комплекс «Терра». Экспериментальные исследования СВС-процессов проводили в лабораторных СВС-реакторах «Бомба постоянного давления (БПД)», опытно-промышленном проточном СВС-реакторе и универсальном промышленном СВС-реакторе. Для исследований закономерностей СВ-синтеза исследуемых композиционных материалов использовали термодинамический метод измерения температуры СВС-процессов и оптический метод замера скорости горения с помощью фото видеорегистратора и т.п., что подтверждает достоверность полученных результатов.

Научная новизна заключается:

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО В ОТДЕЛЕ ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»	
за №	_____
Дата регистрации	21.09.2023
Фамилия регистратора	_____

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры ($T_{ад}$) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки. Проведённые расчёты показали, что при азотировании некондиционных ферросплавов наибольшими значениями $T_{ад}$ обладают сплавы ферросилиция марок ПУД ФС 45/65/75: 3198, 3836 и 4139 °С соответственно. Высокие значения $T_{ад}$ (более 1700 °С) также получены для сплавов феррованадия (FeV80 и ФВд50) и ферросиликохрома (ПУД-ФХС48), более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и низкоуглеродистого феррохрома (ФХ003) - 1458 и 1594 °С соответственно, в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение $T_{ад}$ получено для высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ 850 (< 100 °С), в связи с чем реализовать азотирование такого материала в режиме горения будет практически невозможно. В борсодержащих системах также получены высокие значения расчётных температур горения ($T_{ад} = 1977-3197$ °С), что говорит о высокой вероятности реализации СВС-процессов в данных для углеродсодержащих огнеупоров.

2. Впервые проведено исследование возможности азотирования порошка низкоуглеродистого феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объёмом 0,05 м³. Показано, что переход на режим вынужденной фильтрации позволяет азотировать порошки низкоуглеродистого феррохрома с большим размером частиц без дополнительного их помола и классификации. Обнаружено, что синтез горением в этом случае возможен при расходе газа свыше 4,5 л/с и давлении в реакторе 1-5 МПа. Увеличение расхода азота приводит к росту температуры и скорости горения. При росте расхода азота до 9,5 л/с содержание азота в продуктах горения снижается на ~ 2 %. Выявлена зависимость скорости горения и содержания азота в продуктах горения от давления азота в проточном СВС-реакторе.

3. Показана принципиальная возможность азотирования в режиме горения циклонных пылей ферросиликохрома (ПУД-ФХС48) и ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и установлены основные закономерности их горения. Выявлено, что при давлении азота в реакторе $P_{N_2} \geq 6$ МПа процесс фильтрационного горения ПУД-МнС17 протекает в стационарном сплошном режиме, однако в случае $P_{N_2} < 6$ МПа горение переходит в нестационарный поверхностный режим, в результате чего продукт становится неоднородным и состоит из высокоазотированной периферийной зоны (8,6-9,1 % N) и плотнопечённой центральной (5,9-6,6 % N); предел горения

наступает при снижении давления в реакторе менее 4 МПа. В случае азотирования в режиме горения ПУД-ФХС48 установлено, что увеличение давления азота в реакторе с 3 до 9 МПа приводит к двукратному повышению скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и росту степени азотирования продукта с 79 до 91 %. Предел горения наступает в случае снижения давления реагирующего газа в реакторе ниже 3 МПа.

4. Установлены закономерности азотирования в режиме фильтрационного горения циклонной пыли ферросилиция. Показано, что в зависимости от давления азота в СВС-реакторе горение пылевидных отходов ферросилициевых сплавов может протекать в послыном или поверхностном режимах. При более низком давлении (до 3 МПа) азотирование реализуется в поверхностном режиме фильтрационного горения. При повышении давления азота горение переходит в послыный режим. При этом, чем больше диаметр азотируемых образцов тем при более высоком давлении азота наблюдается переход поверхностного режима в послыный. Такая смена режимов горения обусловлена фильтрационными затруднениями, возникающими при снижении давления. Показано, что в случае снижения экзотермичности СВС-шихты путём разбавления ее продуктами горения или другим инертным тугоплавким веществом, повышается степень превращения ферросилициевой пыли в азотированный ферросилиций. При этом для реализации процесса горения с максимальным превращением исходного сплава в нитрид ферросилиция требуется не менее 10 % инертного разбавителя для сплава марки ПУД-ФС45, для сплава ПУД-ФС65 - 15-20 %, а для ПУД-ФС75 - 20-25 %.

5. Впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных слёков нитрида феррованадия массой до 200 кг путём азотирования порошков феррованадия марок FeV80 и ФВд50, полученных из промышленных отсеков. Установлено, что с ростом давления в СВС-реакторе объёмом 0,15 м³ содержание азота в продуктах горения растёт и достигает максимальных значений при $P_{N_2} = 8$ МПа: 12,7 % для FeV80 и 10,7 % для ФВд50 при использовании порошков насыпной плотности с пористостью о более 50 %. Уплотнение исходной шихты ухудшает условия фильтрация реагирующего газа к очагу горения, что приводит к снижению содержания азота в продуктах синтеза. Нитрид феррованадия, полученный из низкопроцентного сплава ФВд50 представляет собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4$ г/см³) практически беспористый сплав (П~2 %) с литой структурой. Сплав является двухфазным и состоит из моонитрида ванадия (δ -VN) и альфа-железа (α -Fe). Азотированный сплав, полученный из 80%-го феррованадия, имеет спечённую структуру с пористостью ~ 40 % и плотностью ~ 4,9 г/см³, основными его составляющими являются полунитрид, нитрид ванадия и альфа-железо.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах при использовании в качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (счистка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены пределы горения и зависимости скорости горения данных систем от соотношения шихтовых компонентов.

Практическая значимость представленной работы заключается:

1. Разработана и внедрена в производство в ООО «НТПФ «Эталон» энергосберегающая и экологически чистая технология утилизации ферросплавных пылей, отсевов и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. За период 2011-2021 г.г. при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов была произведена продукция в виде композиционных легирующих и огнеупорных материалов на сумму 1,68 млрд. руб. без НДС, за счёт реализации которой получен экономический эффект более 100 млн. руб.

2. Создана конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³, позволяющего синтезировать материалы в условиях спутного потока и противотока газов. На базе нового реактора разработан энергосберегающий способ получения спеков низкоуглеродистого нитрида феррохрома массой до 120 кг в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома, полученных из промышленных отсевов. Синтезированный низкоуглеродистый нитрид феррохрома рекомендован к серийному использованию в ООО «ЗМЗ» и других предприятиях для производства нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12Х25Н16Г7АР (ЭИ835), 07Х21Г7АН5 (ЭП 222), 12Х17Г9АН4 (ЭИ878) и др.

3. В конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» разработана и внедрена технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой, конструкционной и других азотсодержащих марок сталей (К76ХФ, 16Г1АФ-1 и др.). Новая технология основана на использовании при выплавке металла СВС-нитрида феррованадия марки Fervanit, полученного путём переработки отсевов феррованадия в режиме фильтрационного горения. В соответствии с разработанным регламентом микролегирование нитридом феррованадия осуществляют путём отдачи кускового сплава при выпуске плавки из конвертера или путём ввода порошковой проволоки после вакуумной обработки металла. Кроме того, в процессе ковшевой обработки металла производят продувку расплава азотом через пористые донные пробки сталеразливочного ковша. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе азотсодержащего рельсового и конструкционного металла заданных концентраций азота и ванадия в узких пределах.

4. Разработан новый способ получения композиционных азот и борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров при переработке в режиме горения некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонного кремния, счистки с реторт тита-

новой шубки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана ($BorTiX$ MM), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты испытаны в составе периклазоуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». В результате проведённых испытаний показано улучшение физико-механических и физико-химических характеристик опытных изделий, содержащих композиционные антиоксиданты, в сравнении с серийными. Рекомендовано провести опытно-промышленные испытания опытных изделий марки «ПУПК Ш» в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей с целью повышения её стойкости и срока службы.

5. Разработаны новые импортозамещающие лёточные и желобные массы для доменного производства, модифицированные упрочняющими композиционными материалами на основе нитрида кремния марок Nitro-fesil и Refrasin (последние синтезированы в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния). В условиях ООО «Динур» освоено производство модифицированной лёточной массы марки ВГМЭ-308М с нитридным упрочнением. Проведены опытно-промышленные испытания новой лёточной массы, по результатам которых она рекомендована для использования в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г, на всех доменных печах.

6. Разработана СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитрида кремния путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния в режиме фильтрационного горения. Синтезированные нитридкремниевые материалы с ферросилицидной связкой внедрены в ООО «Дельта» в качестве металлокерамической связки алмазного шлифовального и режущего и инструмента. По результатам опытно-промышленных испытаний новый связующий материал рекомендован для серийного применения в металлических матрицах алмазного инструмента в качестве замены более дорогих и дефицитных карбид-вольфрамовых сплавов.

К представленной работе имеются следующие замечания:

1. В таблице 1 (стр. 15) автореферата представлены химический и гранулометрический составы исходных материалов. Во-первых, известно, что ферросплавы это по сути набор интерметаллидов, и поэтому наиболее представительным является последний столбец таблицы. Но, кроме того, также известно, что ферросплавы сильно окисляются на воздухе и чем мельче гранулометрический состав, тем больше количество оксида (а то и вообще один оксид). Это в работе не показано. Желательно дать пояснения.

2. В тексте автореферата и Заключение указано, что в условиях ООО «Динур» освоено производство лёточной массы марки ВГМЭ-308М, модифицированной композиционным нитридом кремния на ферросилицидной связке марки Refrasin. Но указаний на акты внедрения или испытания нет. Есть ли подтверждение данному факту?

3. В автореферате указано, что применение комплексной добавки на основе нитрида кремния Refrasin в составе лёточных масс для доменных печей позволило снизить время коксования, повысить плотность и прочность закоксованной массы, за счёт участия азота в образовании коксового остатка и тем самым повысить надёжность закрытия чугунных лётков, снизить разгар лёточного канала в процессе выпуска плавки и тем самым снизить удельный расход лёточной массы. Но у синтезированных в работе комплексных добавок есть и недостатки:

- прежде всего, повышенное содержание железа (и в металлической, и, видимо, в оксидной форме), что приводит к образованию в огнеупорах нежелательных низкоогнеупорных фаз;
- нестабильность состава получаемых материалов, которая относительно невелика (до $\pm 1-2\%$ по основным компонентам), но сказывается на стабильности свойств огнеупорных материалов, полученных с использованием указанных добавок.

Желательно дать пояснения.


Отмеченные вопросы и замечания не снижают общей ценности диссертационной работы **Манашева Ильдара Рауэфовича**. В работе представлено решение актуальной научно-технической задачи создания новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор **Манашев Ильдар Рауэфович** заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов.

Директор Института новых материалов и технологий, «Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», д.т.н. (05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов), профессор



Олег Юрьевич Шешуков

Я, Шешуков Олег Юрьевич, автор отзыва, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку 

Сведения о лице, составившем отзыв:
Почтовый адрес: 620002, Екатеринбург, Мира 28
Телефон: +7 (908) 9154526; эл. почта: o.j.sheshukov@urfu.ru

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

