



ИМЕТ РАН

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

119334, г. Москва, Ленинский пр., 49  
Тел. +7 (499) 135-20-60, факс: +7 (499) 135-86-80  
E-mail: imet@imet.ac.ru http://www.imet.ac.ru  
ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702  
ИНН/КПП 7736045483/773601001

№ 12202-

2115-359/Дис. сов

На №

от

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИМЕТ РАН  
чл.-корр. РАН  
Комлев В.С.



« 03 » 04 2023 г.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Манашева  
Ильдара Рауэфовича на тему: «Научно обоснованные технические и  
технологические решения для создания СВС-технологии  
производства композиционных легирующих и огнеупорных  
материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов»,  
представленную на соискание ученой степени доктора технических  
наук по специальности 2.6.2  
Металлургия черных, цветных и редких металлов**

Представленная диссертация посвящена актуальной проблеме эффективной утилизации пылей и отсевов ферросплавов, образующихся в больших количествах на отечественных заводах. Автором предложена новая энергосберегающая СВС-технология переработки таких материалов в режиме горения, с получением композиционных легирующих и огнеупорных материалов, которые являются объектом исследования работы. Предметом исследования являются СВС-процессы и устройства для получения указанных композиционных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Диссертация в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.2 Metallurgy of black, colored and rare metals.

Диссертация изложена на 258 страницах, состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированной литературы из 193 наименований, приложений на 16 страницах, содержит 94 рисунка и 56 таблиц. Автореферат

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО В ОТДЕЛЕ ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»	
за №	_____
Дата регистрации	30.08.2023
Фамилия регистратора	_____

диссертации содержит 48 страниц.

**Актуальность темы** диссертации определяется востребованностью теоретических, экспериментальных и практических работ, направленных на создание новых эффективных технологий переработки мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов, образующихся на отечественных металлургических заводах и требующих утилизации.

Предложенный автором принципиально новый способ утилизации пылей и отсевов ферросплавов отличается высокой энергоэффективностью и экологической безопасностью и открывает возможности для получения уникальных композиционных легирующих и огнеупорных материалов, в частности композиционных азотированных ферросплавов для сталеплавильного и огнеупорного производств.

**Результаты диссертационной работы** представляют высокую научную и практическую ценность, за что были отмечены премией Правительства РФ в области науки и техники за 2019 г. В диссертации представлено шесть пунктов научной новизны, которая содержит главным образом новые явления и закономерности, обнаруженные в процессе экспериментальных исследований СВС-процессов при переработке мелкодисперсных ферросплавов:

- впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов, таких как шламы 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:  $Ti_{губ.}-B_4C_{ш}$ ;  $Al_{вт.}-B_2O_3$ ;  $Al_{вт.}-B_4C_{ш}$ ;  $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$ ;  $Ti_{губ.}-B_2O_3$  также получены высокие значения расчётных температур горения ( $T_{ад} = 1977-3197$  °С), что говорит о высокой вероятности реализации СВС-процессов в данных системах и возможности получения композиционных борсодержащих антиоксидантов для



углеродсодержащих огнеупоров.

- впервые выполнено исследование возможности азотирования порошка феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объёмом 0,05 м<sup>3</sup>. 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 сильная зависимость скорости горения и содержания азота в продуктах горения от давления азота в проточном СВС-реакторе.

- 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 послойном 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 плотноспечённой 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.

- 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 послойном или поверхностном режимах. При более низком давлении (до 3 МПа) азотирование реализуется в поверхностном режиме фильтрационного горения. При повышении давления азота горение переходит в послойный режим. При этом, чем больше диаметр азотируемых образцов тем при более высоком давлении азота наблюдается переход поверхностного режима в послойный. 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 %.

- впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных спёков 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 м<sup>3</sup> 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 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/см<sup>3</sup>) практически беспористый сплав ( $\Pi \sim 2$  %) с литой структурой. Сплав является двухфазным и состоит из моонитрида ванадия ( $\delta$ -VN) и альфа-железа ( $\alpha$ -Fe). Азотированный сплав, полученный из 80%-го феррованадия, имеет спечённую структуру с пористостью  $\sim 40$  % и плотностью  $\sim 4,9$  г/см<sup>3</sup>, основными его составляющими являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо.

- показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах  $Ti_{губ.}-B_4C_{ш}$ ;  $Al_{вт.}-B_2O_3$ ;  $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$ ;  $Ti_{губ.}-B_2O_3$  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.

**Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов диссертации** определяется соответствием теоретических оценок, полученных с применением компьютерного моделирования, результатам экспериментальных исследований и промышленной практики, наиболее представительным и достоверным результатам отечественных и зарубежных исследователей, а также решением на основе полученных результатов важных научно-технических и практических задач.

**Практическая ценность и значимость результатов диссертации заключается в следующем:**

- 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 гг. 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, при этом экономический эффект составил более 100 млн. руб.

- создана конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м<sup>3</sup>, 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 внедрён в условиях ООО «ЗМЗ» (г. Златоуст) и других предприятий для производства нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12Х25Н16Г7АР (ЭИ835), 07Х21Г7АН5 (ЭП 222), 12Х17Г9АН4 (ЭИ878) и др.

- в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» (г. Нижний Тагил) 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 продувки 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.

- предложен 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 титановой губки. По предложенному методу в ООО «НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана (Bo<sub>2</sub>TiX MM), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты

испытаны в составе периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор» (г. Магнитогорск). В результате проведённых испытаний показано существенное 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.

- 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» (г. Первоуральск) освоено производство модифицированной лёточной массы марки ВГМЭ-308М с нитридным упрочнением. Новая лёточная масса успешно прошла опытно-промышленные испытания и внедрена в доменном цехе ПАО «ММК» (г. Магнитогорск), где серийно применяется, начиная с 2020 г., на всех доменных печах.

- 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» (г. Зеленоград) 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.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации:**

1. Предложенную автором энергосберегающую СВС технологию утилизации мелкодисперсных ферросплавов можно рекомендовать для внедрения на отечественных ферросплавных предприятиях с целью эффективной утилизации образующихся пылей и отсеков ферросплавов: АО «ЧЭМК» (г. Челябинск), АО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Новокузнецк), ООО «Братский ферросплавный завод» (г. Братск), ПАО «Серовский завод ферросплавов» (г. Серов), ООО «Западно-сибирский электрометаллургический завод» (г. Новокузнецк), ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (г. Липецк) и др.



2. На основании полученных теоретических и экспериментальных результатов в ООО «НТПФ «Эталон» создана демонстрационная технологическая линия по СВС-утилизации мелкодисперсных ферросплавов мощностью 3600 т/год. С учётом объёмов образования таких мелкодисперсных материалов на отечественных заводах требуется масштабирование предложенной технологии как минимум в 5-10 раз, что обеспечит возможность переработки образующихся пылей и отсеков крупно и мелко тоннажных ферросплавов.

3. Необходимо провести более широкое опробование синтезированных азотированных ферросплавов, полученных при утилизации некондиционных ферросплавных пылей и отсеков, на отечественных металлургических и машиностроительных предприятиях: «Аэм-Спецсталь», ООО «Белэнергомаш», «Евраз-ЗСМК» и др. Оценить возможность применения полученных сплавов при выплавке азотсодержащих сталей различного сортамента.

4. На основании положительных лабораторных и промышленных испытаний синтезированных композиционных материалов при производстве огнеупоров «доменного» назначения, в частности нитрида ферросилиция при изготовлении современных лёточных и желобных масс, необходимо рассмотреть возможность расширения сферы использования продуктов утилизации мелкодисперсных ферросплавов при производстве огнеупорных материалов сталеплавильного производства, а также других сфер применения (в цветной металлургии, стекольном производстве и пр.).

**Основные положения и результаты работы опубликованы** в 42 печатных работах, из них 16 работ в изданиях рекомендованных ВАК РФ, а также 8 патентах РФ, 1 монографии, 1 заявке на изобретение, докладывались и обсуждались на Международных и отечественных научно-технических конференциях.

**По диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания:**

1. В работе следовало бы ввести понятие оптимальной степени азотирования мелкодисперсных ферросплавов и выявить от каких параметров она зависит.

2. Возможно название работы следовало бы упростить и изложить в следующем виде: "Разработка СВС-технологии получения композиционных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов".

3. В работе используются не совсем удачные определения: нитрид феррохрома, нитрид ферросилиция и др. Более верно было указывать

общепринятые названия: азотированный феррохром, азотированный ферросилиций и т. д.

4. Следует уточнить, с чем связаны большие различия экспериментальных и расчётных температур исследуемых СВС-процессов.

5. Возможно определение «мелкодисперсные ферросплавы» следовало бы заменить на «мелкофракционные ферросплавы» как более верное и понятное.

6. В работе указано, что в условиях НТПФ «Эталон» создана технологическая линия по утилизации мелкодисперсных ферросплавов мощностью 300 т/мес. Но в тоже время ежемесячные объёмы образования пылей и отсевов ферросплавов на отечественных заводах на порядок выше. Необходимо рассмотреть возможность масштабирования предложенной технологии.

#### **Заключение:**

Диссертация является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, обладающей внутренним единством, в которой на основании проведенных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экономики и технологическую независимость страны. Диссертация соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Полученные соискателем новые научные результаты, теоретические положения и выводы являются достаточно обоснованными. В работе решены актуальные научные задачи, связанные с разработкой эффективной технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов, образующихся в больших объёмах на отечественных предприятиях. Автором работы разработана и внедрена оригинальная энергосберегающая и экологически чистая СВС-технология переработки таких материалов путём получения из них композиционных легирующих и огнеупорных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Соискатель Манашев Ильдар Рауэфович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2 Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Представленная диссертационная работа и отзыв на нее заслушаны на заседании лабораторий ИМЕТ РАН №№ 1, 2, 5, 9,15, 16, 17 и 24 (секции ученого совета «Физико-химические основы металлургии»). В обсуждении работы принимали участие руководители и сотрудники вышеуказанных



лабораторий: академик РАН Григорович К.В., доктора технических наук Николаев А.В., Садыхов Г.Б., доктор экономических наук Алпатов А.А., доктор физико-математических наук Симаков С.В., кандидаты технических наук Самохин А.В., Дюбанов В.Г., Комолова О.А.

На заседании секции присутствовали 23 человека. За предложенное заключение проголосовали единогласно. Протокол № 2-23 от 29 июня 2023 года.

Председатель секции академик РАН,  
доктор технических наук, профессор ~~К.В. Григорович~~

Ученый секретарь секции к.т.н.  Т.Н. Ветчинкина

Подписи академика РАН К.В. Григоровича и к.т.н. Т.Н. Ветчинкиной



удостоверяю 

к.т.н. О.Н. Фомина

М.П.

ученый секретарь ИМЕТ РАН

Адрес: 119991, г. Москва. Ленинский пр..49

Тел. +7 (499) 135-20-60

E-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru) <http://www.imet.ac.ru>