

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Манашева Ильдара Рауэфовича

**«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. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Актуальность темы диссертации

Для производства сталей различного назначения используются ферросплавы и легирующие добавки различного состава. Их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов – пылей, шламов, шлаков, требующих утилизации. Традиционные способы их утилизации имеют низкую эффективность и высокую энергоемкость. Разработка новых энергоэффективных и экологически чистых технологий, позволяющих обеспечить максимально полное извлечение ценных компонентов мелкодисперсных ферросплавов в процессе их утилизации, является актуальной задачей. Для решения данной задачи, диссертант использовал метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Сущность которого заключается в использовании тепла химической реакции для синтеза целевого продукта. Данный метод универсален, энергоэффективен и не требует создания сложного технологического оборудования. Используя одно и то же оборудование, можно синтезировать различные соединения, реализуя процесс в широком диапазоне температур и давлений.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Манашева И.Р. которая посвящена созданию СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и заключения, а также приложений на 13 страницах. Список цитированной литературы состоит из 193 наименований. Объем диссертации составляет 258 страниц. Диссертация содержит 56 таблиц и 94 рисунка

Основное содержание диссертации.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО В ОТДЕЛЕ ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»	
за № _____	_____
Дата регистрации _____	18.10.2023
Фамилия регистратора _____	_____

новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе освещена проблема утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Рассмотрена структура ферросплавного производства России за 2020 год. Перечислены основные предприятия производители ферросплавов в России. Показано, что производство ферросплавов сопровождается образованием довольно большого количества различных отходов в виде циклонных и аспирационных пылей и различных порошкообразных материалов. Ежегодный объём образования таких материалов исчисляется десятками тысяч тонн. С экологической и экономической точки зрения проблема утилизации данных отходов требует решения.

Рассмотрены способы переработки пылей и отсевов ферросплавов. Показано, что наибольшее практическое применение на отечественных заводах получила технология экструзивного и валкового брикетирования. Также рассмотрены другие методы утилизации пылей, которые используются в промышленности, например, технология жесткой вакуумной экструзии пыли, технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов путем их азотирования вакуумтермическим способом. Показано, что на сегодняшний день в мировой практике используются в основном две технологии утилизации дисперсных ферросплавов. Окускование с целью возврата сырья в производство и получение азотсодержащих ферросплавов путём азотирования порошкообразных материалов в вакуумтермических печах.

Рассмотрены классы СВС систем и технологические возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Показано, что для утилизации дисперсных некондиционных ферросплавов перспективным представляется применение фильтрационной и безгазовой технологий синтеза. Первая может быть применена для получения азотсодержащих ферросплавов и лигатур, востребованных при производстве сталей, легированных азотом. Безгазовый тип СВС может быть приспособлен для получения комплексных лигатур и композиционных материалов на основе боридов, карбидов и других тугоплавких соединений для огнеупорной промышленности и сталеплавильного производства.

Во второй главе рассмотрены теоретические предпосылки для утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом СВС. Автором предложена методика исследований для оценки возможности получения СВС материалов при переработке дисперсных ферросплавов. Проведен термодинамический анализ СВС-реакций. Рассчитаны адиабатические температуры горения. Установлен диапазон температур горения для разных соединений, от 1458 до 4139°C. Также показана невозможность азотирования высокоуглеродистого феррохрома, что связано с фазовым составом такого материала – наличия в нём высокого содержания карбида хрома. Реализовать азотирование такого материала в режиме СВ-синтеза будет практически невозможно, даже в случае его предварительного подогрева.

Рассчитаны адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, порошкообразного борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия. Таким образом показана потенциальная возможность переработки шламов карбида бора, порошкообразного борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия по технологии безгазового горения с получением композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров.

В третьей главе показаны результаты экспериментальных исследований СВС-процессов при утилизации дисперсных ферросплавов в режиме фильтрационного и безгазового горения.

Для изучения возможности азотирования в режиме горения крупнодисперсных порошков сплава ФХ003 фракций 0,15-0,4 мм и 0,4-1,0 мм. был разработан и изготовлен подогреватель который был смонтирован внутри реактора. Наибольшее содержание азота в продукте (10,0-10,5 % N) получено при азотировании порошка ФХ003 фракции 150-400 мкм с предварительным разогревом исходного материала до температуры 300-350 °С. При температуре нагрева исходного сплава ≥ 500 °С азотирование переходит в жидкофазный режим, такой продукт имеет литую высокоплотную структуру. Содержание азота в этом случае находится в пределах 3,5-4,5 %. Таким образом, при горении порошка феррохрома фракции 150-400 мкм в азоте показана возможность получения нитрида феррохрома двух типов – высокоплотного литого и высокоазотистого спечённого. Сплав обоих типов подходит для легирования широкой номенклатуры азотистых и высокоазотистых нержавеющей сталей.

Исследованы закономерности азотирования феррохрома в проточном реакторе. Показано, что при азотировании феррохрома в спутном режиме можно регулировать содержание азота в продукте синтеза от 5,5 до 9,0% масс.

При исследовании закономерностей фильтрационного горения в азоте феррованадиевых сплавов установлена возможность азотирования в условиях естественной фильтрации порошков феррованадия крупностью 0-0,05 и 0,05-0,16 мм. При большем фракционном составе ($> 0,16$ мм) горение сплавов становится невозможным даже при повышении давления в реакторе до 10 МПа. С практической точки зрения для азотирования целесообразно использовать порошки FeV80 и ФВд50 фракции 0-160 мкм, так как получение более тонких порошков (0-50 мкм) требует значительно больших энергетических и материальных затрат.

Исследованы закономерности горения безгазовых систем Ti-B₄C и Al-B₂O₃ при получении композиционных борсодержащих материалов антиоксидантов. Установлена зависимость скорости синтеза исследуемых смесей от соотношения исходных компонентов. В результате проведенных экспериментов показана возможность получения в режиме безгазового горения композиционных борсодержащих материалов антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых

материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой гибки, вторичного алюминия и борного ангидрида.

Четвертая глава посвящена разработке промышленной СВС-технологии утилизации дисперсных ферросплавов в условиях ООО «НТПФ «ЭТАЛОН». Масштабированы процессы СВС от лабораторного реактора объемом 15 литров к промышленному реактору с объемом 150 литров. Разработанная автором промышленная технология утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом СВС, включает в себя три последовательные стадии: подготовку к синтезу исходных компонентов и реакционной шихты; синтез в СВС-реакторах в среде инертного или реагирующего газа; переработку спеков синтезированного продукта. Приведено подробное описание и принцип работы используемого технологического оборудования. Также автором разработана СВС-технология азотирования крупнодисперсных порошков, а также СВ-синтез соединений с низким тепловым эффектом с использованием проточного СВС-реактора объемом 50 литров. Особое внимание уделено экологической составляющей. Технологический процесс характеризуется отсутствием выбросов пылей и вредных газов.

Пятая глава посвящена разработке технологии микролегирования азотсодержащих сталей в при использовании нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных сплавов. Описаны особенности производства и марочный сортамент сталей, микролегированных азотом. Показано, что азотное микролегирование стали является одним из эффективных путей для улучшения её физических и механических характеристик, а также возможности придания ей специальных свойств и структуры. Большую долю в структуре производства азотсодержащих сталей занимает рельсовый азотсодержащий металл, используемый для производства рельс специального назначения. В сравнении с рельсами общего назначения они имеют более высокие эксплуатационные свойства и используются в районах с низкими климатическими температурами и в условиях повышенных нагрузок. Представлены результаты исследований по созданию технологии микролегирования азотом и ванадием рельсового и конструкционного металла в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» с применением композиционного нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных FeV-сплавов. Установлено что наиболее оптимальным вариантом микролегирования является комбинированный вариант сочетающий использование композиционного нитрида феррованадия в сочетании с продувкой расплава азотом через донные пробки сталковша в процессе ковшевой обработки металла. Данный технологический процесс прошел успешные испытания и внедрен в производство в конвертерном цехе «ЕВРАЗ-НТМК».

Шестая глава посвящена разработке и совершенствованию оксидоуглеродистых огнеупоров, модифицированных азот и борсодержащими антиоксидантными композиционными материалами. Автором подробно описано

состояние и тенденции развития огнеупорных материалов для металлургического производства. Рассмотрен опыт применения бескислородных материалов в производстве оксидоуглеродистых огнеупоров. Показано, что на сегодняшний день алюминий является наиболее распространённой антиокислительной добавкой в углеродсодержащих огнеупорах. Для усиления защитного эффекта в сочетании с алюминием иногда используют технический кремний, карбид кремния или карбид бора. Автором произведен оценочный расчёт антиокислительных свойств потенциальных веществ-антиоксидантов. Проведенные расчеты показали, что среди выбранных веществ наилучшими свойствами обладают элементарный бор и его соединения. Проведены лабораторные испытания композиционных бор и азотсодержащих композиционных материалов в составе периклаз-углеродистых огнеупоров. В результате проведённых исследований установлено, что композиционные антиоксиданты обладают более низкой температурой начала окисления: BortiX® MM – 410 °С, Нитро-борал (НБ-1) – 495 °С, нитрид кремния (НК-2) – 600 °С, что свидетельствует о лучших антиокислительных свойствах композиционных материалов. Проведенные испытания подтвердили данное предположение. Лучшие результаты показал антиоксидант на основе диборида титана марки BortiX MM.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается полученными экспериментальными данными, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров синтеза, микроструктурного анализа, сопоставлением результатов экспериментов с существующими литературными данными, а также результатами лабораторных и промышленных испытаний полученных материалов, которые в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы, докладывались и обсуждались на 11 международных и российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 40 печатных работ в том числе: 16 работ в изданиях рекомендованных ВАК РФ, 8 работ в изданиях, входящих в базу Scopus, получено 8 патентов на изобретения и подана 1 заявка на изобретение, издана одна монография. В 2019 г. работа отмечена Премией Правительства РФ в области науки и техники «За разработку физико-химических основ и внедрение новой высокоэффективной экологически чистой технологии композиционных материалов для металлургии с применением синтеза горением при высоких давлениях и освоение с их использованием производства новых марок стали, титановых сплавов и огнеупоров».

Научная новизна работы.

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры (Тад) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсеков, а также

других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки. на основе результатов расчетов, показана вероятности реализации СВС-процессов в данных системах и возможности получения композиционных борсодержащих антиоксидантов 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.

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 послыном режиме,

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. Определена роль инертного разбавителя на режимы горения шихты. Установлено, что 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 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 0,15м³ 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 %.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах Tiγуб.-B4Cш; Alвт.-B2O3; Alвт.-B2O3-N2; Tiγуб.-B2O3 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 работы

Результаты исследований Манашева Ильдара Рауэфовича имеют большое народно-хозяйственное значение. Разработана и внедрена в производство в ООО «НТПФ «Эталон» энергосберегающая и экологически чистая технология утилизации ферросплавных пылей, отсеков и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. 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. 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. 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 титановой губки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения антиоксидантов на основе диборида титана (BoгTiX MM), нитрида бора (Нитроборал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты испытаны в составе периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». 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.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. стр. 47 второй абзац - Исходные материалы представляют собой субмикронные порошки дисперсностью 0-50 мкм. – неточность субмикронные порошки имеют размерность менее 1 мкм.

2. стр. 82 второй абзац написано: « порошка фракции 0,15-0,40 мкм» – опечатка так как далее написано «150-400мкм».

3. стр 136 п.4.2.2 показан экономический эффект разработанной СВС-технологии на примере переработки циклонной пыли ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) в композиционный нитрид ферросиликомарганца (FeMnSiN9) в условиях ООО «НТПФ “Эталон”». Однако нет сравнения экономических показателей с традиционной технологией переработки данной пыли.

4. 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.

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

6. Имеются ли решения по утилизации в режиме горения циклонных пылей высокоуглеродистых ферросплавов, в частности ферромарганца и феррохрома?

Заключение

Однако в целом указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Манашева И.Р. Диссертация представляет собой законченную, квалифицированную работу, выполненную на высоком научном уровне. В диссертации изложены новые научно обоснованные решения по разработке промышленных СВС-технологий утилизации мелкодисперсных ферросплавов которые имеют важное народно-хозяйственное значение.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертационным работам, она соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Манашев Ильдар Рауэфович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник лаборатории СВС

Института структурной макрокинетики и

проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,

доктор технических наук

(1.3.17 – Химическая физика,

горение и взрыв, физика экстремальных

состояний вещества).

Закоржевский

Владимир Вячеславович

142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д.8.

Тел. 8(49652)46-244. Email: zakvl@ism.ac.ru

3 октября 2023г.

Подпись в.н.с. ИСМАН Закоржевского В.В. подтверждаю

Зам директора ИСМАН, по научной работе к.т.н.

Сайков

Иван Владимирович

