

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.324.01, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова», Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 14.11.2023г. № 3

О присуждении Манашеву Ильдару Рауэфовичу, гражданину РФ ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Научно обоснованные технические и технологические решения для создания СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов» по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов принята к защите 20.06.2023 г., (протокол № 2) диссертационным советом 24.2.324.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, приказ № 714/нк от 02.11.2012г.

Соискатель Манашев Ильдар Рауэфович, «25» октября 1984 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Разработка СВС-технологии получения композиционной борсодержащей лигатуры для микролегирования стали» защитил в 2010 году, в диссертационном совете, созданном на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Работает заместителем директора по развитию производства композиционных материалов в обществе с ограниченной ответственностью «Научно-техническая

производственная фирма «Эталон».

Диссертация выполнена на кафедре металлургии и химических технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор технических наук, Бигеев Вахит Абдрашитович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», кафедра металлургии и химических технологий, профессор.

Официальные оппоненты:

1. Заякин Олег Вадимович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук», лаборатория стали и ферросплавов, заведующий, главный научный сотрудник,

2. Павлов Александр Васильевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», кафедра металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, профессор,

3. Закоржевский Владимир Вячеславович, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, лаборатория самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), ведущий научный сотрудник, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Григоровичем К.В., доктором технических наук, академиком РАН, профессором, председателем секции «Физико-химические основы металлургии» указала, что

диссертация является завершенной 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. Манашевым И.Р. 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). Автор работы заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Соискатель имеет 57 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 42 работы, из них в рецензируемых ведущих научных изданиях опубликовано 16 работ, в том числе 8 работ в изданиях, входящих в базу Scopus. Кроме того издана 1 монография и получено 8 патентов РФ на изобретения. Среди рецензируемых опубликованных работ имеется 3 работы с единоличным авторством. Содержание работы достаточно полно опубликовано в ведущих профильных научных изданиях. Недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют. Общий объем научных изданий 28,76 п. л., из них доля соискателя – 11,64 п. л.

Наиболее значительные работы из числа рецензируемых научных изданий:

1. Манашев, И.Р. Изучение возможности переработки отсевов феррованадия в режиме горения / И.Р. Манашев // Металлы. – 2023. – №3. – С. 28-35.
2. Манашев, И.Р. Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме

горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова // Чёрные металлы. – 2023. – №4. – С. 22-28.

3. Манашев, И.Р. СВ-синтез композиционных борсодержащих антиоксидантов / И.Р. Манашев // Новые огнеупоры. – 2023. – №5. – С. 18-19.

4. Манашев, И.Р. Возможности повышения стойкости футеровок металлургических агрегатов путём применения в производстве огнеупоров новых композиционных СВС-материалов / И.Р. Манашев // Теория и технология металлургического производства. – 2022. – №2(41). – С. 4-11.

5. Манашев, И.Р. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – № 63(8). – С. 591-599. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-591-599>.

6. Ziatdinov, M.Kh. SHS processing of cyclone ferrosilicium dust / M.Kh. Ziatdinov, I.M. Shatokhin, I.R. Manashev // CIS Iron and Steel Review. – 2020. – 20. – P. 12–16.

7. Shatokhin, I.M. New Method for Processing Metallurgical Wastes / I.M. Shatokhin, A.L. Kuz'min, L.A. Smirnov, V.A. Bigeev, I.R. Manashev // Metallurgist. – 61. – 2017. – P. 523–528. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0527-4>.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы (все отзывы положительные):

1. Квашнин А.Г., д.ф-м.н., старший преподаватель проектного центра по энергетическому переходу АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий»: 1. Имеется ли мировой опыт применения СВС-технологий для утилизации ферросплавных пылей, абразивов и прочих некондиционных материалов? 2. Возможно ли использовать низкие давления азота в СВС-процессах, по аналогии с печным синтезом, для получения азотированных сплавов при переработке мелкодисперсных ферросплавов? 3. Вероятно, не совсем удачно использован термин «нитридное модифицирование», поясните, что под ним подразумевается?

2. Строгонов К.В., доцент, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический

институт»: 1. Целью работы заявлена «Разработка новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства...», экзотермичность протекающих реакций позволяет предположить отсутствие дополнительных источников энергии, а значит и энергетический эффект, но численные оценки в автореферате не приведены. 2. В автореферате указывается на наличие «запального слоя высокоэнергетического состава», необходимого для начала процесс СВ-синтеза в лабораторной установке, но не указывается, что является этим веществом и его расход на тонну продукции в предполагаемой промышленной технологии.

3. Шешуков О.Ю., директор Института новых материалов и технологий, д.т.н., профессор: 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.

4. Таранов Д.В., генеральный директор, к.т.н., АО «Уралредмет»: 1. Имеется ли мировой опыт применения подобных СВС-технологий для переработки ферросплавных циклонных пылей и прочих некондиционных материалов? 2. Возможно ли использовать низкие давления азота в СВС-процессах, по аналогии с печным синтезом, для получения азотированных сплавов при переработке мелкодисперсных ферросплавов? 3. Имеется ли рыночная потребность в синтезируемых азотированных сплавах и прочих композиционных материалов, оценивал ли автор работы ёмкость рынка?

5. Михайлов Г.Г., старший научный сотрудник, профессор, д.т.н., ФГБОУ ВО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»: Без замечаний.

6. Зюбан Н.А., профессор кафедры «Технология материалов», д.т.н., ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»: В качестве замечания можно отметить, что на с. 37-38 при описании технологии вакуумирования азотсодержащих сталей К76ХФ и 16Г2АФ-1 говорится, что степень деазотации может достигать до 38%. Однако известно, что при вакуумировании азот удаляется плохо в связи с переходом его через лимитирующую стадию процесса - межфазной границы металл-газ и относительно невысоких температурах для эффективного прохождения деазотации в сталеплавильном ковше.

7. Ковалёв Д.А., директор дирекции по разработке новых технологий процесса, к.т.н.; Дагман А.И., руководитель экспертного направления дирекции по развитию новых технологий процесса, к.т.н., ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»: Без замечаний.

8. Оленин М.И., главный научный сотрудник лаборатории «Материалы и технологии энергетики», доцент, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»: 1. На стр. 23 рисунок 9 автореферата невозможно рассмотреть макроструктуру спека нитрида феррохрома. 2. На стр. 35 представлен химический состав новых микролегированных азотсодержащих рельсовой и

низколегированной конструкционной сталей, однако механические свойства этих сталей в автореферате не указаны.

9. Филиппенков А.А., генеральный директор, д.т.н.; Цикарев В.Г., главный инженер, к.т.н., ООО «Научно-производственное предприятие ФАН»: 1. На каком виде ферросплава в НТПФ «ЭТАЛОН» промышленно утилизируется СВС-методом наибольший объем отсевов в сравнении с образующимся количеством? 2. Какова перспектива использования в разработанных направлениях твердых металлизированных титансодержащих отходов ВСМПО-АВИСМА, характеристики которых известны диссертанту? 3. Имеется ли возможность на существующем аппаратурном оформлении НТПФ «ЭТАЛОН» расширить номенклатуру синтеза «безазотистых» (интерметаллидных) материалов, в том числе с низкой энтальпией образования?

10. Абдулабеков Е.Э., директор, к.т.н., Актюбинский завод ферросплавов – филиал АО «ТНК «Казхром»: 1. Предложенная технология основана на переработке мелкодисперсных ферро-сплавов в СВС-реакторах относительно малого объема (0,15 м<sup>3</sup>), что обуславливает низкую производительность в сравнении с традиционным "печным" синтезом. Возможно ли увеличение объема разработанных СВС-установок? 2. Имеется ли достаточная потребность в продуктах СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов у отечественных сталеплавильных и огнеупорных предприятий? 3. В автореферате отсутствует сравнительная информация о композиционных азотированных ферросплавах, синтезированных из ферросплавных пылей, и традиционных азотированных ферросплавов. Какое в них принципиальное отличие?

11. Жуков И.А, зав. лабораторией нанотехнологий металлургии, д.т.н.; Сачков В.И. зав. лабораторией химических технологий, д.х.н., ФГБОУ «Национальный исследовательский Томский государственный университет»: Без замечаний.

12. Амосов А.П., зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», профессор, д. ф.-м. н., ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»: 1. Не очень понятно, почему термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур горения композиционных материалов при СВС-переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов проводили по устаревшей методике, описанной в работе Новикова

Н.П. с соавторами, а для расчёта равновесного состава продуктов синтеза использовали программный комплекс «Терра». Более современный программный комплекс «Терра» позволяет рассчитывать и адиабатические температуры горения. 2. На стр. 14 проводится сравнение энтальпий образования нитридов ванадия и хрома, но для нитрида ванадия она приводится в ккал/моль, а для нитрида хрома в кДж/моль. 3. На стр. 22 есть неисправленная опечатка «экзомермических реакций».

13. Смирнов Л.А., академик РАН, д.т.н., научный руководитель АО «Уральский институт металлов»: Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их значительным научно-практическим опытом, высокой квалификацией, известностью научными и практическими достижениями в области металлургии черных, цветных и редких металлов, в частности металлургии стали и ферросплавов, а также самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов, активной научной позицией, наличием работ, касающихся темы диссертации, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработана** новая научная концепция утилизации мелкодисперсных ферросплавов путём получения в режиме фильтрационного, спутного и безгазового горения композиционных азот- и борсодержащих материалов.

- **предложен** нетрадиционный подход к переработке ферросплавных пылей, отсеков и прочих некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки, получением в режиме СВ-синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов.

- **доказана** принципиальная возможность и перспективность утилизации циклонных пылей и отсеков ферросплавов (ферросилиция, ферросиликомарганца, ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома и феррованадия) путём получения из них в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза товарных азотированных сплавов. Доказана возможность реализации СВ-синтеза в системах Ti-B<sub>4</sub>C; Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>; Ti-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при использовании в



качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (счистка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида.

- **введены** научно обоснованные зависимости содержания азота, степени азотирования и скорости горения в азоте ферросплавных пылей и порошков (ферросилиция, ферросиликомарганца, ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома и феррованадия) от давления азота в СВС-реакторе, пористости шихты и размера частиц исходных материалов. Показано, что в зависимости от давления горение в азоте пылевидных ферросплавов может протекать в стационарном (послойном) или нестационарном (поверхностном или автоколебательном) режимах.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказаны** положения, расширяющие существующие представления о теории и возможностях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения азотированных ферросплавов и других композиционных азот- и борсодержащих материалов при переработке в режиме фильтрационного, безгазового и спутного горения мелкодисперсных ферросплавов.

**Применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс существующих базовых методов исследования СВС-процессов в лабораторных и опытно-промышленных реакторах. Предложена методика, позволяющая провести предварительную оценку возможности применения СВС-метода для получения продуктов в режиме горения из заданных шихтовых материалов. Построена сводная диаграмма адиабатических температур СВ-синтеза композиционных азот и борсодержащих материалов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также прочих некондиционных материалов в виде шлама карбида бора и титановой губки (счистка с реторт);

**изложены** новые идеи для переработки в режиме фильтрационного, спутного и безгазового горения аспирационных пылей и отсевов ферросплавов, а также других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки;

**раскрыта** возможность азотирования порошка низкоуглеродистого феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объемом 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 зависимость скорости горения и содержания азота в продуктах горения от давления азота в проточном СВС-реакторе;

**изучено** влияние давления реагирующего газа в СВС-реакторе, пористости исходной шихты и размера частиц исходных материалов на содержание азота, степень азотирования и скорость горения мелкодисперсных ферросплавов (ферросилиция, ферросиликомарганца, ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома и феррованадия). Получены новые кинетические зависимости и определены закономерности горения;

**проведена модернизация** и развитие теоретических основ СВ-синтеза применительно к получению в режиме горения композиционных СВС-материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки;

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем что:

разработана и внедрена энергосберегающая и экологически чистая СВС-технология утилизации ферросплавных пылей и отсевов, образующихся в больших количествах на отечественных ферросплавных заводах. На базе разработанной технологии в условиях ООО «НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск) создана линия мощностью 3600 т/год по выпуску азотированных ферросплавов и композиционных материалов на основе нитридов и боридов для огнеупорного и сталеплавильного и производств;

**определены** области практического использования результатов работы: в ферросплавном производстве – для утилизации образующихся мелкодисперсных ферросплавов, в сталеплавильном производстве – при выплавке азотсодержащих сталей и разработке технологий их выплавки, в огнеупорном производстве – при создании новых и совершенствовании традиционных огнеупорных материалов.

**создана** система практических рекомендаций по производству в режиме СВ-синтеза товарных азотированных ферросплавов и других композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки;

**представлен** комплекс технических и технологических решений для создания производства композиционных легирующих и огнеупорных азот и борсодержащих материалов при утилизации в режиме фильтрационного, безгазового и спутного горения ферросплавных пылей и прочих некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки.

**Достоверность научных положений и выводов выявила:**

**эксперименты** проведены с использованием сертифицированного оборудования, современных средств контроля и анализа, включая микроструктурный, рентгенофазовый, гранулометрический и химический;

**теория** диссертационного исследования построена на базе накопленных проверенных знаний в области ферросплавного производства, теории фильтрационного и безгазового горения и получения композиционных материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом;

**идея** базируется на результатах анализа и обобщения отечественного и зарубежного опыта утилизации мелкодисперсных ферросплавов и получения азотированных ферросплавов и других композиционных материалов СВС методом.

**Личный вклад соискателя** состоит в: поиске и анализе литературных источников, постановке цели и задач исследований, разработке плана исследований по теме диссертации. Он лично проводил расчёты и выполнял экспериментальную часть работы, проводил обработку, анализ и систематизацию полученных результатов. Разрабатывал новые технические и технологические решения для получения композиционных материалов легирующих и огнеупорных материалов при переработке в режиме горения мелкодисперсных ферросплавов, определял закономерности СВ-синтеза. Предложил конструкцию нового опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м<sup>3</sup>, на базе которого разработал энергосберегающий способ производства азотированного феррохрома.

Лично разработал нормативную документацию на новые композиционные СВС-материалы и технологии их применения в сталеплавильном и огнеупорном производствах. Единолично и в соавторстве осуществлял подготовку научных публикаций по выполненной работе.

**В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания.**

**В отзыве ведущей организации:**

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.

**В отзыве официального оппонента О.В. Заякина:**

1. В работе в качестве исходных материалов использованы отсеvy ферросплавов, пыли и шламы (табл. 2.1), часто отличающиеся нестабильностью химического состава даже в пределах одной партии. Не ясно, насколько стабильный химический состав исходных материалов разных партий, особенно учитывая мелкодисперсность материала и быструю окисляемость отдельных компонентов частиц на воздухе, в зависимости от условий транспортировки и срока хранения?
2. Чем обосновано использование разных единиц измерения температуры (К, °С) в

рамках одной главы?

3. В гл. 3 «Экспериментальные исследования СВС-процессов...» указаны температуры горения 2091, 2013 и др. °С, при этом на с. 75 сказано, что температуры горения измеряли с помощью микротермопар ВР-5/ВР-20. Не ясно, как с помощью указанных термопар удалось произвести замеры температур в области более 2000 °С с точностью до 1 °С? Необходимо оценить погрешность измерений.

4. На рисунке 3.7 приводится сравнение характеристик двух материалов, одновременно отличающихся химическим и фракционным составом. Не ясно, какой фактор оказывает доминирующее влияние?

5. На стр. 82 диссертации приводятся противоречивые данные по фракции порошка – 0,15-0,40 мкм, а в подрисуночной подписи рисунка 3.9 – 150-400 мкм.

6. Рисунок 3.18: чем обоснована точка перегиба кривой содержания азота в зависимости от давления при достижении 2 МПа?

7. В работе установлено существенное улучшение шлакоустойчивости и физико-механических характеристик огнеупорных изделий. Какие именно значения достигнуты в сравнении с огнеупорными изделиями, произведенных с использованием известных антиоксидантов?

8. Возможно привести сравнение технико-экономических показателей применения предлагаемых в работе легирующих материалов, полученных СВС методом, с ферросплавами (литыми) и сплавом Нитрован? Почему Нитрован получил в некоторых странах широкое распространение?

**В отзыве официального оппонента А.В. Павлова:**

1. На взгляд оппонента неудачно сформулирован первый пункт научной новизны в части «впервые выполнен термодинамический расчёт». Лучше было бы начать сразу с «расчёта адиабатических температур».

2. В работе проводили расчёты адиабатических температур горения трудоёмким «ручным» способом и сравнивали результаты с результатами компьютерного моделирования в программном комплексе «Терра». Было бы полезно использовать и другие современные компьютерные пакеты расчёта термодинамических равновесий, в частности «HSC6» и «Termocalk». Первый пакет сразу рассчитывает адиабатическую температуру горения, второй – показывает равновесный фазовый

состав изучаемой системы.

3. В работе изучали влияние многочисленных разнородных факторов (вид и концентрация элементов, давление, расход газа, фракционный состав, масса и размер плавки и др.) на возможность и эффективность СВС процесса. Было эффективно применять математическое планирование эксперимента, обеспечивающее максимальный результат при минимально возможном числе опытов.

4. Не определены лимитирующие стадии процесса СВС синтеза.

5. Не ясны перспективы масштабирования процесса. Что лучше – увеличивать массу плавки или количество отдельных реакторов?

6. Проведено измерение шлакоустойчивости новых видов огнеупоров «статическим тигельным методом» (стр. 188), но ссылки на описание этого метода измерений в диссертации не обнаружено. Это стандартный общепринятый метод или оригинальный?

#### **В отзыве официального оппонента В.В. Закоржевского:**

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 «150-400 мкм».

3. На 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 исследуемых СВС-процессов.

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

### **От членов диссертационного совета:**

1. Что понимается под степенью азотирования ферросплавов?
2. В работе был проведён термодинамический анализ адиабатических температур горения, в чем заключается его суть?
3. Можно ли осуществить переработку СВС методом пыли высокоуглеродистого феррохрома, для которого было получено крайне низкое значение адиабатической температуры горения.
4. Исследовалось ли влияние температуропроводности и теплопроводности материалов на закономерности протекания СВС процесса?
5. На длительность выпусков продуктов плавки из доменной печи оказывает влияние не только стойкость леточной массы, а также другие параметры, например наличие миксеров, учитывались ли они при сравнительных испытаниях.
6. Насколько целесообразно осуществлять сбор ферросплавных пылей, их упаковку и транспортировку до перерабатывающего предприятия? Есть ли потребность в продуктах такой переработки?
7. Какой эффект от применения СВС-материалов – продуктов утилизации ферросплавных пылей в сравнении с материалами традиционного «печного» синтеза?
8. Как влияют отличия в качественных характеристиках мелкодисперсных ферросплавов, образующихся на различных ферросплавных предприятиях, на процесс СВС-переработки?

**Соискатель Манашев И.Р. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.**

В работе проведены исследования степени азотирования мелкодисперсных ферросплавов от их гранулометрического состава и давления азота в СВС-реакторе. На мой взгляд, использование понятия оптимальной степени азотирования нецелесообразно, так как это только косвенный показатель соотношения содержания азота в продукте к его максимально возможной стехиометрической концентрации. В зависимости от поставленной задачи и требований к продукту по содержанию азота степень азотирования материала может регулироваться в установленных пределах. При расчётах адиабатических температур горения не учитываются теплотери из зоны горения в окружающее

пространство, в связи с этим экспериментально измеренные температуры горения значительно ниже расчётных. Считаю, что применительно к ферросплавным пылям более верно использовать понятие «мелкодисперсные ферросплавы», а к отсевам – «мелкофракционные ферросплавы». Возможность масштабирования разработанной технологии имеется, её целесообразно внедрять непосредственно на ферросплавных предприятиях для утилизации образующихся в процессе производства ферросплавных пылей и отсевов. Как показали исследования, проведённые в работе, мелкодисперсные ферросплавы при соблюдении правил обращения, транспортировки и хранения не подвержены окислению на воздухе. К примеру, циклонные пыли от дробления крупнотоннажных ферросплавов содержат в исходном состоянии не более 2-3% кислорода и характеризуются довольно стабильным составом, разница по ведущему элементу в пределах одной партии составляет  $\pm 1-2\%$ . Действительно, при измерении температур СВС-реакций с помощью вольфрам-рениевых термопар оценочная погрешность измерений может составлять  $\pm 10$  °С и более. В Главе 3 диссертационной работы некоторые значения экспериментальных температур представлены с точностью до 1 °С, так как это среднеарифметические значения, вычисленные из полученных данных в серии опытов. На рис. 3.7 диссертации представлены зависимости скорости горения и степени азотирования порошков ферросиликохрома и низкоуглеродистого феррохрома от давления азота. Главную роль здесь, безусловно, играет химический состав исходных материалов, циклонная пыль ферросиликохрома имеет более низкий порог давления для осуществления СВС процесса азотирования ввиду наличия в составе кремния, который при горении в азоте служит донором теплоты. Объяснением зависимости, представленной на рис. 3.18, является следующий факт: при относительно низком давлении азота в СВС-реакторе имеет место частичная термическая диссоциация нитрида ванадия, образующегося в волне горения, из-за чего содержание азота в продукте азотирования сплава FeV80 снижается. При повышении давления в СВС-реакторе более ~ 3 МПа термическая диссоциация нитрида ванадия полностью подавляется, в связи с чем содержание азота в продукте в дальнейшем увеличивается. На опытных периклазуголеродистых огнеупорах, содержащих борсодержащий СВС-антиоксидант марки BorTiX MM, в сравнении с серийными изделиями достигнуты



следующие результаты: существенное снижение степени шлакоразъедания образцов на 75 %; снижение доли обезуглероженного слоя образцов на 37 % и окисляемости образцов на 10 % после обжига в воздушной среде при 1200 °С., увеличение кажущей плотности образцов на 3 % и их механической прочности на 25 % после коксующегося обжига образцов при 1000 °С. Сплав «Нитрован» за рубежом получил широкое распространения из-за относительной дешевизны, так получают его непосредственно из технического оксида ванадия путем карботермического восстановления и последующего насыщения азотом брикетов в вакуумной электропечи. В тоже время из-за высокой температуры плавления (>2400°С) и относительно низкой плотности брикетов (около 3г/см<sup>3</sup>) азот и ванадий из него усваиваются стальным расплавом существенно хуже, чем из СВС-нитрида феррованадия. Я не ставил целью получить результат при минимальном числе опытов. Одной из научных задач было выявить новые зависимости при варьировании каждого из факторов: давления газа в СВС-реакторе, расхода газа, фракционного состав шихтовых порошков и др. В СВС-процессах основной лимитирующей стадией является экзотермичность системы, которая определяет температуру СВС реакции. Температуры горения были рассчитаны для исследуемых систем. В системах, где СВС-процесс возможно реализовать экспериментально исследовали зависимости ряда факторов на скорость протекания СВС-реакции. В гибридных системах «твердое-газ» лимитирующей стадией является давление реагирующего газа, также сильное влияние оказывает пористость шихты и дисперсность исходных порошков. В безгазовых СВС-процессах, т.е. в смесях твердых веществ определяющим фактором является площадь контакта компонентов, т.е. их дисперсность и плотность шихты. Конструкция СВС-реакторов объёмом 0,15 м<sup>3</sup> успешно прошла все испытания и серийно используется в настоящее время. Такие СВС-установки могут быть рекомендованы для внедрения на ферросплавных заводах. Измерение шлакоустойчивости огнеупоров «статическим тигельным методом» – это стандартный метод, согласен, что следовало сделать ссылку на литературный источник. По литературным данным себестоимость переработки циклонной пыли ферросиликомарганца традиционным «печным методом» (путём азотирования брикетированного сырья в вакуум-термических печах) выше на 20-30% в

сравнении с предложенной СВС-технологией, ввиду более высоких энергетических и трудовых затрат. При расчётах адиабатических температур горения не учитываются теплопотери из зоны горения в окружающее пространство, в связи с этим экспериментально измеренные температуры горения значительно ниже расчётных. Высокоуглеродистые ферросплавы, такие как высокоуглеродистый феррохром и ферромарганец также возможно утилизировать путём азотирования СВС методом, но при этом требуется проводить их предварительное обезуглероживание в вакуумтермической печи. Под степенью азотирования понимается относительная доля активного металла, которая связалась в нитрид. Термодинамический анализ проводили с целью расчета адиабатических температур горения исследуемых систем и оценки возможности реализации в них реакции СВ-Синтеза. СВС процесс в низкокалорийных системах, с низкой расчётной температурой горения, можно попытаться реализовать путем внесения в них внешние источники энергии, такие как подогрев шихты или реагирующего газа, использование «химической печи» и другие способы. Теоретическая оценка температуропроводности и теплопроводности шихты на закономерности СВ-синтеза не проводилась, однако были проведены экспериментальные исследования пористости шихты на содержание азота в продуктах синтеза. Сравнительные испытания традиционной и опытной лёточной массы проводили на доменных печах одного объёма (1470 м<sup>3</sup>) при прочих одинаковых условиях. Ферросплавные пыли целесообразно утилизировать СВС способом непосредственно на месте образования, исключая операции затаривания и транспортировки. На рынках имеется достаточная потребность в продуктах СВС-переработки таких материалов, в частности азотированных ферросплавах. Азотированные ферросплавы, получаемые в процессе СВС-утилизации мелкодисперсных ферросплавов, отличаются значительно более высоким и стабильным усвоением стальным расплавом, в сравнении со сплавами-аналогами, синтезированными «печным» методом. Как показали проведенные исследования ферросплавные пыли, образующиеся на разных предприятиях в процессе дробления слитков материала одной марки, отличаются стабильным химическим и гранулометрическим составом и при соблюдении правил обращения, транспортировки и хранения близки по химическому составу с товарным сплавом

кусковой фракции.

На заседании 14.11.2023 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых научно обоснованных технических и технологических решений, направленных на создание энергосберегающей и экологически чистой СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие и технологическую независимость страны, присудить Манашеву И.Р. ученую степень доктора технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности 2.6.2. Metallургия чёрных цветных и редких металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель  
диссертационного совета

Учёный секретарь  
диссертационного совета



  
Колокольцев Валерий Михайлович

  
Мезин Игорь Юрьевич

14.11.2023г.