

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Никитина Макса Станиславовича на тему: «Исследование комплексного рафинирования серосодержащей стали с применением модификаторов на основе бария и кальция с целью повышения ее качества», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность темы диссертационного исследования

Одной из важнейших проблем в области отечественной металлургии является создание научных основ для совершенствования технологий получения качественных сталей. Развитие технологии внепечной обработки стали в наше время позволяет достигать высоких значений чистоты получаемого расплава по неметаллическим включениям, что обусловлено как производственной культурой ведения плавов, так и качеством применяемых для рафинирования, модифицирования и легирования материалов.

Согласно существующим технологиям, практически все конструкционные стали подвергаются внепечной обработке, при которой сталь раскисляется алюминием, после чего проводится модифицирующая обработка кальцийсодержащими материалами. При обработке расплава модификатором трудно добиться стабильного усвоения Са вследствие чего, при кристаллизации стали может возникать дефицит кальция, что способствует активизации процессов образования трудноудаляемых тугоплавких алюминатов, и затрудняет решение задачи снижения загрязнённости металла неметаллическими включениями (НВ) и повышения качества металлоизделий. Несмотря на широкую распространенность, использование модифицирующей обработки силикокальцием или феррокальцием не всегда позволяет добиться желаемого результата при модифицировании неметаллических включений, что повышает актуальность исследований новых перспективных модификаторов НВ.

В работе Никитина Макса Станиславовича подробно рассмотрена проблема низкой разливаемости стали С45Е, одной из отличительных особенностей которой является нормированное содержание серы в марочном составе стали. Соискателем было установлено, что при обработке данной стали кальцийсодержащим модификатором состава Са-Si (марка модификатора СК-30) на этапе ее непрерывной разливки происходит выделение тугоплавких алюминатов кальция и сульфидов кальция, выделение которых приводит к затягиванию металлопроводки машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

В рамках решения проблемы, автором было опробовано и изучено применение барийсодержащих модификаторов при выплавке стали С45Е. По результатам исследования, в научной новизне работы Никитиным М.С. были представлены следующие положения:

1. Установлено дискретное воздействие бария на формирование и фазовый состав включений, заключающееся в том, что на начальном этапе процесса модифицирования на имеющихся подложках в виде корунда или магнезиальной шпинели выделяются оксиды с барием типа $mBaO \times nAl_2O_3$. В результате быстрого окисления бария, активным модификатором в расплаве остается Са, который расходуется на образование на поверхности формирующихся включений алюминатов кальция преимущественно состава

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (майенит) с температурой плавления около $1415\text{ }^\circ\text{C}$, вероятность образования которых возрастает с увеличением содержания кальция в составе модификатора.

2. Установлено влияние комплексных барий и кальцийсодержащих модификаторов на получение мелких, в среднем до 2 мкм, оксидных и окисульфидных НМВ за счет большей модифицирующей способности бария по сравнению с кальцием.

3. Установлена взаимосвязь между соотношением элементов в составе модификатора и изменением температуры плавления НМВ. Показано, что при использовании модификатора, содержащего Ca – 18-35 масс. %, Ba – 13-20 масс. %, Si – 35-45 масс. %, в стали образуются преимущественно глобулярные легкоплавкие алюминаты кальция типа $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, в большей степени ассимилирующиеся шлаком внепечной обработки. Обработка расплава данным модификатором позволяет снизить среднюю температуру плавления получаемых неметаллических включений всех типов до уровня, не превышающего $1550\text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет минимизировать отложения на стенках сталеразливочных стаканов.

4. Показана возможность снижения общей загрязненности углеродистой стали неметаллическими включениями при обработке расплава барийсодержащим модификатором до 0,0090 об. % за счет снижения суммарной доли тугоплавких алюминатов кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

5. Установлено, что использование бария в составе модификатора обеспечивает более равномерное распределение по сечению непрерывнолитой заготовки оксидных, сульфидных и комплексных окисульфидных включений, по сравнению с модификаторами, содержащими не менее 30 масс. % кальция и не менее 48 масс. % кремния (ГОСТ 4762).

В качестве практической значимости работы, автор выделяет следующие положения:

- выявлено, что обработка расплава широко распространенными модификаторами типа СК-30 приводит к ухудшению разливаемости серосодержащей стали С45Е и к увеличению среднего размера неметаллических включений, образование которых в кластеры может влиять на изменение пластических свойств стали;
- разработан способ модифицирования стали, заключающийся в двухступенчатом вводе модифицирующей проволоки с комплексным смесевым наполнителем Ba16Ca25Si40 в предварительно раскисленный металл (Патент РФ № 2828048 от 07.10.2024);
- внедрение результатов исследовательской работы в технологию производства серосодержащей стали марки С45Е, производимой в условиях ЭСПЦ АО «ВТЗ», позволило повысить серийность разливки до 6,00 плавков;
- фактический экономический эффект от использования результатов исследовательской работы составил порядка 28,3 млн. рублей, что связано со снижением доли образования технологических отходов в 2,8 раза при производстве серосодержащей стали марки С45Е за счет стабилизации процесса разливки НЛЗ;
- результаты исследовательской работы могут быть тиражированы на производство раскисляемых алюминием серосодержащих марок стали различной степени легирования ввиду более качественного воздействия модификатора с барием на морфологию и размер оксидных НМВ.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку выбранные соискателем методы исследований связаны с использованием высокотехнологичного лабораторного и точного аналитического оборудования. Примененные методики исследования соответствуют межгосударственным стандартам.

Апробация работы и подтверждение опубликованных основных положений и результатов

Результаты исследований доложены на 3 международных и региональных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из которых 8 – в изданиях, рецензируемых ВАК, включая 3 публикации, индексируемых в базе RSCI, 4 публикации, индексируемых в международной базе Scopus, 3 публикации, индексируемых в международной базе WoS. Зарегистрирован 1 патент на изобретение.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с действующими нормативами. Автореферат, выполненный на 24 страницах, в достаточной степени отражает содержание диссертационной работы, основные научные положения диссертации и выводы.

Структура диссертации, распределение материала по разделам соответствует поставленной цели и задачам исследования, методическому подходу к аналитическому и экспериментальному исследованию, а также последующему теоретическому осмыслению и синтезу его результатов.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Никитина М.С. состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных источников.

В первой главе автор исследования даёт характеристику ключевых терминов и раскрывает теоретические основы процесса раскисления стали. Кроме того, в ней систематизированы и подвергнуты анализу распространённые методы уменьшения содержания неметаллических включений в стали.

Выполнен разбор значительного массива научных публикаций, посвящённых использованию смеси бария и кальция в роли модификатора неметаллических включений. Выявлено, что, хотя модификаторы состава Ca-Ba демонстрируют практическую эффективность и активно применяются на производстве, учёные пока не пришли к единому мнению о целесообразности включения бария в состав модификатора. Причинами этого служат особенности физико-химического поведения кальция и бария при введении их в расплав, а также проблемы с поддержанием требуемой концентрации кальция и ограниченная растворимость бария.

В рамках аналитического обзора детально рассмотрены различные подходы к модифицированию неметаллических включений и их специфические черты. Подчёркнута нехватка данных о том, как барий ведёт себя в ходе процессов рафинирования и модифицирования стали.

Во второй главе представлены материалы и методики, использованные в ходе экспериментальных исследований, подробно описаны технологии проведения промышленных и лабораторных плавок. Представленные методики проведения исследований соответствуют современным стандартам, что не вызывает сомнений в достоверности полученных экспериментальных данных.

Третья глава посвящена комплексному анализу причин затягивания металлопроводки узлов машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) при разливке стали марки С45Е, обработанной модификатором состава Ca-Si. В ней также приведены итоги испытаний модификаторов состава Ca-Ba-Si, проведённых в лабораторных и промышленных условиях для этой марки стали. Установлено, что обработка расплава модификатором Ca-Si провоцирует затягивание металлопроводки МНЛЗ. Это явление обусловлено формированием в металле тугоплавких алюминатов кальция, магнезиальных шпинелей и сульфидов кальция (CaS), оседающих на соединительном стыке между промежуточным ковшем МНЛЗ и погружными стаканами.

Лабораторное и промышленное опробование автором модификаторов состава Ba-Ca-Si показало, что данный состав модификатора положительно влияет на морфологию неметаллических включений. Сравнение статистических данных по доле легкоплавких алюминатов кальция при обработке расплава модификаторами состава Ca-Si и Ba-Ca-Si показало большее их содержание при обработке барийсодержащим модификатором, при этом общая загрязненность НВ находится на сопоставимом уровне. На основании представленных данных по химическому составу и структуре неметаллических включений с барием автором установлен дискретный механизм воздействия компонентов модификатора состава Ba-Ca-Si на НВ. Автор выдвигает следующее предположение: барий, обладая высоким сродством к кислороду, при повышенной концентрации относительно кальция может первым формировать оксиды типа $mBaO \times nAl_2O_3$ на подложках в виде корунда или магнезиальной шпинели. Из-за высокой скорости процесса выделение оксидов бария происходит почти одновременно с образованием алюминатов кальция типа $mCaO \times nAl_2O_3$. После полного расходования Ba активным модификатором в расплаве остаётся Ca, который идёт на образование алюминатов кальция. При этом оставшегося кальция недостаточно для формирования чистых сульфидов CaS, что подтверждается их отсутствием в металле, модифицированного составом Ba-Ca-Si.

Анализ результатов модифицирования с использованием различных барийсодержащих сплавов показал, что наиболее заметное воздействие на морфологию неметаллических включений оказывает модификатор марки Ba16Ca25Si40. При его применении в стали преимущественно образуются легкоплавкие алюминаты кальция типа $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, что благоприятно сказывается на разливаемости стали.

В четвёртой главе представлены результаты испытаний модификатора состава Ca-Ba-Si при производстве стали 20ХМФБ. Аналогично случаю со сталью С45Е в ходе опытных плавов отмечено снижение доли тугоплавких алюминатов кальция. Сравнение плавов с разными схемами ввода модификаторов показало: применение модификатора Ba-Ca-Si до вакуумирования обеспечивает максимальное снижение общей загрязнённости стали — до 0,0090 об. % (по данным количественного анализа). Автор связывает это с увеличением доли легкоплавких алюминатов кальция $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, которые легче ассимилируются благодаря их меньшей температуры плавления. Далее в главе 4 приведены результаты оценки ударной вязкости и доли вязкой составляющей металла труб, изготовленных из НЛЗ-плавов стали 20ХМФБ с обработкой барийсодержащим модификатором. Выяснилось, что добавление бария обеспечивает статистически значимый рост ударной вязкости на поперечных образцах типа Шарпи — примерно на 45 %. При этом влияние бария на долю вязкой составляющей оказалось незначительным. В итоге сделан вывод о положительном воздействии модифицирования расплава

барийсодержащим модификатором на порог хладноломкости стали (определяемый по ударной вязкости), главным образом за счёт повышения энергии зарождения трещин.

Пятая глава содержит результаты применения модификатора марки Ba16Ca25Si40 при производстве стали С45Е в опытно-промышленных масштабах на электросталеплавильном участке АО «Волжский трубный завод». Выполнен анализ технико-экономических показателей производства стали в сравнении с предыдущим периодом, когда использовался штатный модификатор состава Ca-Si. По данным, представленным автором исследования, применение опытного модификатора Ba16Ca25Si40 позволило повысить серийность разливки стали С45Е до 6 плавов — то есть практически вдвое. Достигнутый экономический эффект составил 28,3 млн руб. и был обеспечен за счёт сокращения объёма технологических отходов и брака НЛЗ из стали С45Е.

В заключительной части работы сформулированы основные выводы и подведены итоги проведённого исследования.

Основные замечания по работе

1. В пункте 1 научной новизны утверждается, что установлено дискретное воздействие бария на формирование и фазовый состав включений, заключающееся в том, что на начальном этапе процесса модифицирования на имеющихся подложках в виде корунда или магнезиальной шпинели выделяются оксиды с барием типа $m\text{BaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате быстрого окисления бария, активным модификатором в расплаве остается Ca, который расходуется на образование на поверхности формирующихся включений алюминатов кальция преимущественно состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (майенит) с температурой плавления около 1415 °С, вероятность образования которых возрастает с увеличением содержания кальция в составе модификатора

а. В работе представлены данные, которые могут свидетельствовать о дискретности воздействия бария (см. рис. 2), однако утверждать, что данный факт окончательно установлен вряд ли корректно. Скорость удаления барийсодержащих включений очень высока, что проиллюстрировано как более ранними исследованиями, так и данными автора (см. рис. 4) — уже в пробе из пром.ковша барийсодержащих НВ практически нет, тем более в пробе на МНЛЗ. Следовательно, представленные в качестве доказательства исследования морфологии НВ могут говорить лишь о том, как формировались именно эти включения — «ошибка выжившего». Существенная часть барийсодержащих включений на момент отбора пробы ассимилировалась шлаком и могла иметь другое сочетание «слоев». А данные, представленные на рис. 3 указывают на вероятность одновременного взаимодействия бария и кальция с шпинельной подложкой, поскольку разделение на слои выглядит условным — Ba и Ca располагаются в разных соотношениях в примерно в одном и том же слое.

б. Тезис о том, что вероятность образования алюминатов кальция типа «майенит» возрастает с повышением содержания кальция требует уточнения, поскольку для получения тех или иных соотношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе НВ требуется не высокое или низкое, а соответствующее содержание кальция.

с. Тезис о соотношении большей или меньшей активности бария и/или кальция по отношению к кислороду и/или глиноземсодержащим НВ желательно проиллюстрировать данными термодинамических расчетов. Безусловно данные таких

расчетов трудно напрямую переносить на реальные процессы, но это может в какой-то степени обозначить тенденции, показать вероятные направления процессов.

d. При выдвижении гипотез о механизмах влияния кальция и/или бария на процесс модифицирования НВ желательно учесть особенности, способные повлиять на кинетику процесса, а именно растворимость активных элементов в жидком железе, упругость пара при температуре обработки стали и т.п.

2. В пункте 2 научной новизны автор утверждает, что установлено влияние комплексных барий и кальцийсодержащих модификаторов на получение мелких, в среднем до 2 мкм, оксидных и окисульфидных НМВ за счет большей модифицирующей способности бария по сравнению с кальцием. Желательно пояснить, что имеется ввиду под «модифицирующей способностью» и предложить гипотезу о том, по какому механизму высокая модифицирующая способность бария приводит к указанному эффекту.

3. В разделе 1.3 указано, что «...Широкое распространение как модификатор получила группа щелочноземельных элементов. Присадка металлов этой группы (Ca, Mg, Ba, Sr) в качестве модификаторов способствует образованию прочных оболочек вокруг модифицируемых оксидов за счет высокого сродства к кислороду. В результате модифицирования НМВ приобретают глобулярный вид, а их химический состав усложняется». Раздел посвящен анализу текущих представлений о модифицировании и в данном случае приведена информация из литературного источника, однако лит.обзор предполагает критический взгляд на ранние исследования, в частности автору наверняка известно, что Mg по многим причинам не имеет широкого распространения как модификатор сталей, тем более не способствует получению НВ глобулярного вида.

4. Во второй главе в описании хода экспериментов указано, что

Модифицирование проводилось по двум схемам:

1. Штатная технология: обработка расплава проволокой с наполнителем СК-30 до и после вакуумирования с последующей рафинирующей продувкой (5 минут);

2. Опытная технология: обработка проволокой с комплексным модификатором Ba17Ca9Si50 и Ba16Ca25Si40 до и после вакуумирования.

Варианты опытной обработки:

1. Ba17Ca9Si50 до вакуумирования, СК30 после (пл. 205207);

2. Ba17Ca9Si50 до и после вакуумирования (пл. 205208);

3. Ba16Ca25Si40 до и после вакуумирования (пл. 212631-212636).

На стали 20ХМФБ отдача проволоки производилась до или после вакуумирования с рафинирующей продувкой (8 минут) перед разливкой. Схема опытной серии:

Первая плавка: штатная технология (СК30 после вакуумирования);

Вторая плавка: СКБа15 до вакуумирования;

Третья плавка: СКБа15 после вакуумирования.

Вопрос: по какой причине заменили Ba17Ca9Si50 и Ba16Ca25Si40 на СКБа15. Почему считаете, что использование такого состава оптимально, ведь до этого говорили, что отношение Ca/Ba оказывает существенное влияние на эффективность процесса модифицирования. Так, для СКБа15 Ca/Ba \approx 1/1 для Ba17Ca9Si50 \approx 0,5 и Ba16Ca25Si40 \approx 1,5.

Вышеуказанные замечания не снижают ценности представленной работы. В целом, диссертационная работа Никитина Макса Станиславовича выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой законченное исследование. Считаю, что диссертационная работа «Исследование комплексного рафинирования серосодержащей стали с применением модификаторов на основе бария и кальция с целью повышения ее качества» соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов (технические науки).

Директор ООО «Центр исследований и разработок «НПП»,
кандидат технических наук _____



Бакин Игорь Валерьевич

30.04.26

Я, Бакин Игорь Валерьевич, согласен на автоматизированную обработку данных, приведенных в этом документе.

[Handwritten signature]

30.04.26.

Наименование организации: ООО «Центр исследований и разработок «НПП».

Почтовый адрес: 454901, Россия, Челябинская обл., г. Челябинск, п. Водрем 40, д. 25.

Телефон: +79630880085

Адрес электронной почты: 180@nppgroup.ru

Подпись Бакина Игоря Валерьевича заверяю:



[Handwritten signature]
Главный бухгалтер
ООО «Центр
«НПП»