

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Житенева Андрея Игоревича
на диссертационную работу
Бакина Игоря Валерьевича

«РАФИНИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ СПЛАВАМИ»

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность темы диссертации

Уровень потребления металлопродукции постоянно растет, как и требования к гарантированной надежности конструкций, деталей машин и узлов различных агрегатов. Постоянно требуется снижение массы конструкций и оптимизация их геометрических параметров, что требует использования высокопрочных и высококачественных сталей со сверхнизким содержанием вредных примесей. Поэтому диссертационная работа Бакина Игоря Валерьевича на тему «Рафинирование и модифицирование стали комплексными стронцийсодержащими сплавами», является актуальной.

Структура и основное содержание работы

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении представлена общая характеристика работы, ее актуальность. Показано, что создание новых сталей, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах, при жестких температурных режимах и повышенных давлениях возможно только с применением новых технологий рафинирования и подготовки жидкого расплава. Автором показано, что развитие методов обработки стали вне печи сдерживается из-за отсутствия высокоэффективных и дешевых комплексных модификаторов, которые могли бы составить конкуренцию малоэффективному, но широко распространенному кальцию. В качестве альтернативы автором предлагаются к рассмотрению щелочно-земельные металлы (ЩЗМ) стронций и барий, которые по своим физико-химическим свойствам гораздо привлекательнее кальция.

С учетом изложенного во введении автором сформулирована цель работы, заключающаяся в создании новых чистых сталей, обработанных новыми комплексными сплавами, а также поставлены задачи для ее достижения.

В первой главе рассмотрены теоретические основы процессов раскисления и модифицирования стали, а также описаны и критически проанализированы известные

технологические приемы обработки расплава. Показано, что в настоящее время для минимизации количества остроугольных включений глинозема сталь модифицируют кальцием для перевода их в округлые алюминаты кальция. Проведен критический анализ большого числа работ, в которых определены соотношения кальция и алюминия в стали для эффективного модифицирования включений, и показано, что данные, представленные разными авторами, значительно отличаются друг от друга. Это связано с физико-химическими особенностями поведения кальция при его вводе в расплав и с нестабильностью получаемых концентраций. Автором описаны негативные последствия ввода кальция, в частности появление коррозионно-активных неметаллических включений, представляющих опасность для оборудования нефтегазовой отрасли. Обсуждены вопросы выбора кальций-содержащих материалов и усвоения кальция.

Детально рассмотрены основы процесса модифицирования литой структуры, приведены современные взгляды на механизмы модифицирования и классификацию модификаторов по механизму воздействия на структуру слитка и отливки. Рассмотрены различные методы расчета коэффициента модифицирующей способности элемента и показано, что высокая модифицирующая способность стронция и бария связана с их низкой растворимостью в расплаве. На примерах из литературы показано положительное влияние добавок ШЗМ на свойства разных сталей.

В аналитическом обзоре автор глубоко и детально обсуждает влияние комплексного раскисления и модифицирования на свойства и качество сталей. Отмечено, что недостаточно информации по поведению бария и стронция в процессе рафинирования и модифицирования стали.

Во второй главе рассмотрены разные способы классификации элементов по принадлежности к ШЗМ, обсуждены физические свойства этих элементов и их оксидов и выявлены их особенности, важные для металлургических технологий. Так, автор показывает, что кальций и стронций способны образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов, тогда как в системах Ca-Ba и Sr-Ba появляются области расслаивания. Показано, что заметное испарение оксидов ШЗМ происходит лишь при высоких температурах, а в ряду Ca-Sr-Ba летучесть оксидов возрастает. Показано, что при температурах выплавки стали давление пара бария ниже атмосферного, а давление кальция, стронция и магния – существенно выше.

Свойства ШЗМ рассмотрены не только в рамках традиционной термодинамики, но и с точки зрения потенциалов ионизации электронов на разных энергетических уровнях, которые далее увязаны с порядковым номером элемента в периодической таблице

элементов. Такой подход, основанный на квантовомеханических свойствах изучаемых элементов, является оригинальным.

В этой главе также рассмотрены физико-химические особенности восстановления бария и стронция из сульфатов при изготовлении лигатур. Изучен механизм взаимодействия сульфатов ЩЗМ с углеродом, представляющий интерес для совершенствования технологии переработки сульфатного сырья. Автором проведены соответствующие термодинамические расчеты и эксперименты в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Опыты и расчеты показали, что разложение сульфата стронция в условиях эксперимента протекает преимущественно по «оксидному механизму», а разложение сульфата бария по «сульфидному». Определены условия для проведения процесса в промышленных условиях по тому или иному механизму.

Показаны недостатки распространенного углетермического процесса для получения лигатур и обоснована технология получения комплексных сплавов сплавлением в индукционных печах. Предложен состав низкоуглеродистой шихты, позволяющий вести процесс без зарастания ванны печи настылью из ортосиликатов кальция и карбида кремния, что обеспечивает ее непрерывную работу. Разработанная технология реализована автором в промышленных условиях.

В третьей главе автор проводит теоретическое исследование раскислительной способности ЩЗМ в изучаемых системах с помощью построения поверхностей растворимости компонентов в металле. При моделировании фазовых равновесий автором использованы собранные из литературных источников надежные константы равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве. Активности элементов оксидного расплава определены с использованием теории субрегулярных ионных растворов. Активности элементов металлического расплава рассчитаны с использованием параметров взаимодействия первого порядка по Вагнеру, активности чистых твердых веществ приняты равными единице, активности газовой фазы рассчитаны через парциальные давления.

Автором впервые получена и представлена диаграмма состояния FeO-MgO-SrO, а также ПРКМ системы Fe-Mg-Sr-O. Оценена предельная растворимость стронция в жидком железе, составившая 82 ppm. Автором исследована система Sr-Al-O, и показано, что наиболее стабильными в системе являются пять соединений алюминатов стронция разной стехиометрии: $Sr_4Al_2O_7$, $Sr_3Al_2O_6$, $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $SrAl_{12}O_{19}$.

Аналогичная работа проведена и для систем с барием. Построена фазовая диаграмма системы FeO-SrO-BaO, выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий для диаграмм состояния FeO-SrO, FeO-BaO и SrO-BaO.

Проведен термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия и построены ППКМ для систем Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O, Fe–Si–Sr–O и Fe–Si–Sr–O–C, Fe–Ca–Sr–O–C, а также для аналогичных систем с барием при температурах 1550 и 1600°C

Рассчитаны фазовые равновесия и изокислородные сечения в системах Fe–Ca–Al–O, Fe–Sr–Al–O и Fe–Ba–Al–O для температуры 1600°C. Показано, что наибольшая раскислительная способность в ряду ЩЗМ у кальция, однако, при комплексном использовании этих элементов раскислительная способность стронция может быть выше. Это подтверждают экспериментальные данные из литературных источников, которые И.В. Бакину удалось подтвердить и обосновать.

Полученные диаграммы состояния и ППКМ являются надежной теоретической основой для разработки технологий комплексного модифицирования сталей кальцием, стронцием и барием.

В четвертой главе описаны проведенные в лабораторных условиях исследования влияния различных модификаторов на неметаллические включения и структуру стали. Часть опытов проведена в печи сопротивления в алундовых тиглях на небольших слитках, обработанных модификаторами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba. Показано, что наиболее мелкодисперсная структура металла получается после обработки силикостронцием, а при использовании других модификаторов обнаружена сильная разнорзернистость по высоте слитка. Автором оценена доля крупных включений в зависимости от используемого модификатора и показано, что их больше всего при обработке стали силикокальцием (23%), а при обработке силикостронцием и силикобарием доля крупных НВ составляет, соответственно, 14,5% и 17,9%. Исследован состав неметаллических включений и отмечено, что при модифицировании силикокальцием формируются однородные алюминаты кальция, а при добавлении бария и стронция сохраняются немодифицированные частицы корунда, а вокруг включений можно найти сульфиды.

Вторая часть опытов проведена в индукционной печи, в которую вводили при прочих равных условиях комплексные модификаторы разного состава. Установлено, что при обработке расплава комплексными сплавами с ЩЗМ формируются НВ сложного состава, а количество НВ снижается по мере усложнения состава модификатора: 525, 418, 290 шт/мм² для Si–Ca, Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr, соответственно. В стали, обработанной комплексными модификаторами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr средняя площадь НВ практически в два раза меньше, чем в стали после ввода SiCa (примерно 10мкм² против 20мкм²). В результате анализа микроструктуры модифицированной стали можно сделать вывод, что

использование модификаторов с барием и стронцием позволяет исключить Видманштеттов феррит.

Положительный эффект от обработки стали комплексными сплавами объясняется глубоким раскислением металла и формированием жидких включений, легко удаляющихся из расплава.

В пятой главе приведены результаты опробования разработанных комплексных модификаторов в условиях действующего производства АО «Уральская сталь». Проведен анализ действующей на предприятии технологии и показано, что наблюдаются большие колебания концентрации кальция в маркировочной пробе (от 7 до 43 ppm). Из-за этого в металле формируются тугоплавкие алюминаты кальция, плохо удаляемые из металла.

Определены главные причины формирования неблагоприятных НВ:

- переокисление стального полупродукта на выпуске из ДСП;
- колебания параметров ковшевой обработки (расход аргона для продувки, продолжительность и глубина вакуумирования);
- разливка стали с повышенным перегревом.

В электросталеплавильном цехе опробованы модификаторы на основе системы Si-Ca-Ba (INSTEEL®1.5 - Si-35-40; Ca-28-32; Ba-20-25, Fe – ост.) и Si-Ca-Sr-Ba (INSTEEL®9.4 - Si-48-51; Ca-18-22; Ba-10-15; Sr-10-15; Fe – ост.)

Установлено, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение общего балла загрязненности НВ и среднего уровня загрязненности по разным видам включений. Наиболее существенно снижается балл силикатов хрупких, что положительно влияет на механические свойства.

Автором исследована динамика поведения включений, отобраны пробы металла до и после модифицирования. Показано, что размер неметаллических включений после обработки стали силикокальцием практически не изменяется, тогда как использование комплексных сплавов позволяет снизить размер НВ практически в 3 раза, а среднюю площадь НВ в 5 раз. Кроме того, снижается загрязненность металла КАНВ 1 типа на 15,0% (Si-Ca-Ba) и 35,4% (Si-Ca-Sr-Ba). По КАНВ 2 типа снижение загрязненности более значительно (68% и 62,8%). Это отразилось на коррозионных свойствах опытного проката. Скорость общей коррозии в агрессивной среде при использовании комплексных сплавов снизилась практически на 20%.

В заключении сформулированы выводы и итоги проведенной работы.

Практическая значимость работы заключается в том, что автором проведен критический анализ современных взглядов на процессы раскисления и модифицирования стали, сформирована база данных надежных констант реакций

раскисления, а также определены параметры теории для субрегулярных шлаковых растворов. С помощью построенных диаграмм состояния и поверхностей растворимости компонентов в металле можно прогнозировать состав и агрегатное состояние продуктов раскисления и выбирать оптимальные концентрации модификаторов. Разработаны составы сплавов с ЦЗМ, позволяющие эффективно модифицировать сталь и повысить механические и эксплуатационные свойства готового проката.

Практическую значимость работы подтверждают акт промышленных испытаний результатов диссертации в условиях АО «Уральская сталь» и акт внедрения результатов диссертации предприятием ООО НПП Технология.

Научная новизна заключается в следующем:

1. На основании термодинамических расчетов с использованием теории субрегулярных ионных растворов впервые построены диаграммы состояния для системы Fe-Al-ЦЗМ. Впервые рассчитаны изотермы растворимости кислорода в расплавах исследуемых систем: Fe-Sr-O; Fe-Mg-Sr-O; Fe-Sr-Al-O; Fe-Sr-Ba-O; Fe-Sr-Al-O-C; Fe-Sr-Si-O-C; Fe-Sr-Ca-O-C; Fe-Sr-Ba-O-C; Fe-Sr-Ca-Al-O-C.

2. Экспериментально показано, что в отличие от силикокальция обработка стали сплавами Si-Sr и Si-Ba сопровождается формированием в нем более мелких комплексных оксисульфидных НВ, получением более однородной (Si-Ba) и дисперсной (Si-Sr) структуры.

3. Предложен новый состав комплексных модификаторов с ЦЗМ и шихта для получения стронцийсодержащих сплавов в рудовосстановительной печи, а также определены условия восстановления бария и стронция из сульфатов углеродом, позволяющие повысить их извлечение в сплав.

По работе есть следующие замечания

1. В диссертации отсутствует отдельный раздел «Материалы и методики исследования», а сама методическая часть описана слабо. Например, в Главе 5 автор приводит результаты оценки загрязненности включениями автоматическим анализатором, однако не понятно, по какому стандарту этот анализ проведен, и каковы были особенности этой оценки. В таблицах с результатами количественной оценки включений и структуры отсутствуют расшифровки обозначений. Например, из таблицы 5.9 и поясняющего текста не понятно, что такое d_1 , d_2 , S_1 , S_2 , в таблице 4.8 не описаны S_{ave} , Δ , S_{max} , а из таблицы 4.10 не ясно, как определен параметр «анизотропия N_y/N_z ». Также нигде не приведена оценка статистической достоверности измерений.

2. Термодинамическое моделирование в работе выполнено для температур выплавки и внепечной обработки, когда образуются первичные включения. Однако формирование НВ протекает и при последующем охлаждении (вторичные), и при затвердевании (третичные). Поэтому для описания реальных процессов следует проводить моделирование формирования включений и для затвердевающего металла с учетом неравновесного характера кристаллизации, например по уравнению Шейла, а также с учетом серы, так как все изучаемые автором элементы сильные десульфураторы.

3. Системы Fe–Ca–Al–O, Fe–Sr–Al–O, Fe–Ba–Al–O автор анализирует по отдельности. Но для учета «комплексности» следует объединить все изучаемые реакции и константы в единую базу и попытаться рассчитать ПРKM с учетом всех элементов.

4. В опытном металле концентрация кальция находится на уровне от 7 до 15 ppm, что является довольно низким уровнем для стали, раскисленной алюминием. Однако не описано, было ли замечено затягивание разливочных стаканов и как на разливаемость стали влияют барий и стронций.

5. В работе отсутствуют полные сведения о химическом составе опытного и промышленного металла. Не приводятся фактические концентрации стронция и бария, а также не определена концентрация свободного кислорода в металле и его общее количество, что затрудняет сравнение результатов расчетов и экспериментов.

6. Как следует из литературного обзора, проведенного в диссертации, следует ожидать положительное влияние бария и стронция не только на чистоту стали по включениям, но и на качество непрерывнолитых заготовок. Но не приведены результаты оценки макроструктуры промышленных слябов, не оценена дендритная и зональная химическая и структурная неоднородности в опытном и сравнительном металле, не показано, изменялась ли дисперсность дендритной структуры.

Вышеуказанные замечания не снижают ценности представленной работы. В целом диссертационная работа Бакина Игоря Валерьевича выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет законченное исследование, соответствующее отрасли технических наук, а именно формуле специальности 2.6.2 (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: п.4 - Термодинамика и кинетика металлургических процессов; п.15 - Внепечная обработка металлов.

Содержание автореферата Бакина И.В. соответствует содержанию диссертации.

Результаты работы доложены на 9 научных конференциях, основные данные проведенных исследований опубликованы в 25 научных статьях из изданий,

рекомендованных ВАК РФ или входящих в международные базы данных Scopus или Web of Science. По результатам работы получен 1 патент.

Считаю, что диссертационная работа «Рафинирование и модифицирование стали комплексными стронцийсодержащими сплавами» полностью удовлетворяет требованиям пункта 9 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Бакин Игорь Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 (05.16.02) – Metallургия черных цветных и редких металлов.

Я, Житенев Андрей Игоревич, даю согласие на включение своих персональных данных в аттестационное дело Бакина Игоря Валерьевича.

Официальный оппонент:

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Научного центра мирового уровня «Передовые цифровые технологии», ФГАОУ ВО «СПбПУ им. Петра Великого», г.Санкт-Петербург

Житенев Андрей Игоревич

С-Пб, ул. Политехническая, д.29
Тел.: +7(909)5832986
Эл. почта: zhitenev_ai@spbstu.ru

Подпись А. И. Житенева удостоверяю

