

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

Вопрос минимизации загрязненности стали неметаллическими включениями до сих пор остается актуальным, что связано с постоянно растущими требованиями к гарантированной надежности конструкций, деталей машин и узлов различных агрегатов, используемых во всех отраслях промышленности, а также влиянием неметаллических включений на процесс разливки стальных непрерывнолитых заготовок (НЛЗ). Использование кальция в качестве модификатора неметаллических включений известно с первой половины XX века, однако, как показывает практика, широко используемые составы модификаторов (силикокальций, феррокальций и др.) не всегда позволяют достигать требуемой технологичности производства НЛЗ, что повышает актуальность исследований в данном направлении.

Научная новизна работы отражена следующими положениями:

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 $m\text{BaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 °С, 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 оксисульфидных 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 Са – 18-35 масс. %, Ва – 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 оксисульфидных включений, по сравнению с модификаторами, содержащими не менее 30 масс. % кальция и не менее 48 масс. % кремния (ГОСТ 4762).

Практическая значимость работы:

- 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 $\text{Ba}_{16}\text{Ca}_{25}\text{Si}_{40}$ 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 плавов;
- 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.

Во введении показана актуальность работы, ее цель, определена научная новизна и практическая значимость, поставлены задачи и приведены методы исследования, обоснована достоверность полученных результатов и отмечен личный вклад автора.

В главе 1 соискателем приведено описание основных понятий и теоретические аспекты раскисления стали, а также описаны и проанализированы известные способы снижения загрязненности стали неметаллическими включениями. Проведен анализ большого числа работ, в которых описывается применение бария и кальция в смеси в качестве модификатора неметаллических включений. Показано, что несмотря на наличие практического эффекта от применения модификаторов состава Са-Ва и довольно широкое их применение, в научном сообществе отсутствует единое мнение о значимости использования бария в составе модификатора. Это связано с физико-химическими особенностями поведения кальция и

бария при их вводе в расплав, а также с нестабильностью получения концентраций кальция и низкой растворимостью бария.

В аналитическом обзоре автор глубоко и детально обсуждает способы модифицирования неметаллических включений и их особенности. Отмечено недостаточное количество информации по поведению бария в процессах рафинирования и модифицирования стали.

С учетом изложенного во введении автором сформулирована цель работы, заключающаяся в совершенствовании технологии модифицирования неметаллических включений на основании данных по изучению влияния модификаторов конкретного химического состава на изменение морфологии неметаллических включений, а также влияния состава неметаллических включений на стабильность протекания процессов разливки и изменение ударной вязкости металла труб.

В главе 2 соискателем представлены материалы и методики исследований опытных работ. Исследование особенностей модифицирования составами Ca-Si и Ca-Ba-Si проводилось на металле двух марок стали: С45Е (EN 10083-2:2006, сталь с нормированным содержанием серы) и 20ХМФБ (ГОСТ 20072-74). Выплавка стали осуществлялась как в промышленных условиях на мощностях электросталеплавильного цеха Волжского трубного завода, так и в лабораторных условиях. Приведено подробное описание технологий ведения промышленных и лабораторных плавов.

В главе 3 комплексно рассмотрены причины затягивания металлопроводки узлов машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) в процессе разливки стали С45Е, обработанной модификатором состава Ca-Si. Представлены результаты опробования модификаторов состава Ca-Ba-Si в лабораторных и промышленных условиях при выплавке данной марки стали.

Показано, что при обработке расплава модификатором состава Ca-Si происходит характерное затягивание металлопроводки МНЛЗ, что связано с образованием в металле тугоплавких неметаллических включений в виде алюминатов кальция ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, магнезиальные шпинели в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и сульфидов кальция CaS с последующим оседанием неметаллических включений обоих классов на соединительном стыке между промежуточным ковшом и погружными стаканами.

На примере лабораторных и промышленных плавов, произведенных с использованием модификатора состава Ca-Ba-Si, показана значительная трансформация неметаллических включений, при которой наблюдается снижение суммарной доли тугоплавких алюминатов кальция за счет получения более легкоплавких оксидов типа $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. На основании подробного изучения структуры неметаллических включений с барием, был

установлен дискретный механизм модифицирования включений сплавами состава Ca-Ba-Si. Автором предположено, что барий, как элемент, обладающий высоким сродством к кислороду, при большей его концентрации относительно кальция, может первым образовывать оксиды типа $m\text{BaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ на поверхности подложек в виде корунда или магнезиальной шпинели. Ввиду высокой скорости протекания процесса, выделение оксидов бария происходит практически параллельно с образованием алюминатов кальция типа $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, и далее, по мере полного расходования Ba, активным модификатором в расплаве остается Ca, который расходуется на образование алюминатов кальция типа $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, а остающегося количества кальция недостаточно для образования чистых сульфидов CaS.

При рассмотрении результатов модифицирования разными по химическому составу барийсодержащими сплавами, автором было показано, что наибольшее влияние на морфологию неметаллических включений оказывает модификатор марки Ba16Ca25Si40. При использовании данного модификатора в стали образуются преимущественно легкоплавкие алюминаты кальция типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, в большей степени ассимилирующиеся сталеплавильным шлаком внепечной обработки. В ходе исследования отмечено отсутствие чистых сульфидов кальция при обработке барийсодержащими модификаторами, что подтверждает описанную соискателем гипотезу.

В главе 4 соискателем приведены результаты опробования модификатора состава Ca-Ba-Si при производстве стали 20ХМФБ. Как и в случае производства стали С45Е, при производстве опытных плавок наблюдалось снижение доли тугоплавких алюминатов кальция. Сравнение плавок с различными схемами ввода модификаторов показало, что использование модификатора состава Ca-Ba-Si до вакуумирования приводит к максимальному снижению общей загрязненности стали до 0,0090 об. % при оценке количественным методом. Снижение общей загрязненности неметаллическими включениями обусловлено получением в большем количестве легкоплавких алюминатов кальция типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, вероятность ассимиляции которых выше за счет большей жидкоподвижности.

Далее в главе 4 описаны результаты оценки ударной вязкости и доли вязкой составляющей металла труб, произведенных из НЛЗ плавок стали 20ХМФБ с обработкой барийсодержащим модификатором. Установлено, что введение бария позволяет получить статистически значимое увеличение ударной вязкости при -50°C на поперечных образцах типа Шарпи на порядка 45 %. В то же время введение бария практически никак не сказалось на увеличении доли вязкой составляющей. Таким образом, был сделан вывод о

положительном влиянии модифицирования расплава барийсодержащим модификатором на порог хладноломкости стали, определяемый по ударной вязкости, в первую очередь за счет повышения энергии зарождения трещин.

В главе 5 приведены результаты использования модификатора марки Ba16Ca25Si40 при производстве стали С45Е в опытно-промышленных объемах в условиях электросталеплавильного цеха АО «Волжский трубный завод». Проведен анализ технико-экономических показателей производства стали в сравнении с предыдущим периодом (использование штатного модификатора состава Ca-Si).

Согласно представленным соискателем данным, использование опытного модификатора Ba16Ca25Si40 позволило увеличить серийность разливки стали С45Е до 6 плавов, т.е. практически в 2 раза. Представленный экономический эффект величиной 28,3 млн. руб. достигнут за счет сокращения доли образования технологических отходов и брака НЛЗ из стали С45Е.

В заключении сформулированы выводы и итоги работы.

Основные замечания по работе

1. В диссертации отсутствуют данные о технических характеристиках основных агрегатов электросталеплавильного цеха Волжского трубного завода. Представленное описание технологических операций при внепечной обработке носит выборочный характер, технологические параметры выплавки и непрерывной разливки приведены в недостаточном объеме.
2. В работе недостаточно подробно раскрыт кинетический аспект взаимодействия бария с существующими оксидными подложками.
3. Представляется целесообразным более детально рассмотреть влияние остаточного магния на формирование шпинельных фаз.
4. Следовало бы более детально сопоставить энерготехнологические показатели при различных схемах ввода модификатора с учетом продолжительности обработки и расхода материалов.
5. Желательно было бы представить расширенную статистическую обработку результатов механических испытаний с указанием доверительных интервалов.
6. В работе не представлены данные по химическому составу шлака внепечной обработки и разливки. Процесс ассимиляции неметаллических включений во многом зависит от физико-химических свойств шлака, что могло оказать влияние на итоговые результаты по оценке общей загрязненности стали 20ХМФБ.
7. В приложении А диссертации соискателем представлено изменение химического состава опытных плавов стали С45Е в рамках

Почтовый адрес: 455000, Россия, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38.

Телефон: +7 919 404 89 53

Адрес электронной почты: v.bigeev11@yandex.ru