

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника кафедры пирометаллургических и литейных технологий, профессора кафедры пирометаллургических и литейных технологий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Рощина Василия Ефимовича на диссертационную работу Корзуна Евгения Леонидовича «Развитие научных и технологических основ производства сталей и сплавов с контролируемым содержанием азота и углерода», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность работы. Тема диссертации является, безусловно, актуальной, поскольку углерод является основным элементом, управлением содержания и распределения которого, а также типом и распределением образующихся с ним фаз достигается требуемый комплекс свойств стали практически всех марок. При этом можно отметить, что в настоящее время особых проблем с управлением содержания и распределения углерода ни у сталеплавильщиков, ни у материаловедов нет.

Но проблема заключается в том, что возможности изменения комплекса физико-механических свойств стали за счёт управления содержанием и распределением углерода практически уже исчерпаны. Дальнейшее существенное изменение свойств металла в сторону их улучшения возможно за счёт дополнительного введения в сталь азота или полной замены углерода азотом. Азот, растворяясь в железе или в сложных по составу сталях, придает им новые, иногда уникальные качества. Введение в сталь в качестве легирующего элемента азота позволяет стабилизировать аустенит, без потери механических и специальных свойств заменять никель, марганец и другие элементы – аустенитизаторы. Это позволяет сократить применение в качестве легирующих этих элементов, а, кроме того, что особенно важно, – снизить стоимость сталей. Практическое значение азотосодержащих сталей проявляется уже сейчас, а их роль в дальнейшем возрастет еще значительно в связи с обострением проблемы

рационального использования легирующих элементов и переходом металлургии на экологически чистые и возобновляемые источники энергии. При неизбежном в обозримом будущем отходе металлургии от углеродных технологий роль азота в качестве заменителя углерода многократно возрастёт.

Однако, в отличие от углеродных процессов в сталеплавильном производстве существуют определенные сложности производства металла с заданным содержанием азота. Это обусловлено тем, что необходимо получать сталь и сплавы как с минимальным содержанием, так и с высоким, так называемым сверхравновесным, содержанием азота. Трудности производства стали и сплавов с управляемым содержанием азота обусловлены не только недостаточной проработкой технологических вопросов, но и относительно слабо развитой теорией взаимодействия азота с металлическими и шлаковыми расплавами.

В связи с изложенным, работа Корзуна Е.Л., посвящённая развитию научных и технологических основ производства стали и сплавов с контролируемым содержанием азота и углерода, является актуальной в настоящее время. При этом её актуальность будет возрастать по мере освоения производства новых экономно легированных сталей и перехода металлургии к безуглеродным технологиям.

Научная новизна результатов диссертационного исследования с учётом заявленной темы, по моему мнению, заключается главным образом в следующем.

1. Детально проанализированы имеющиеся в литературе многочисленные сведения по термодинамическому описанию разнообразных металлургических систем и показаны их недостаточность для построения высокоэффективных систем управления сталеплавильными процессами.

2. Предложено дальнейшее развитие термодинамического описания растворов углерода, кислорода, азота в жидком железе, раскислительной способности углерода в системе Fe – C – O, активности азота в составе газовых фаз разного состава, выявлено и количественно описано влияние парциального давления атомарного кислорода в газовой фазе на равновесную концентрацию углерода в расплавленном железе.

3. Развито термодинамическое описание равновесия металлургической системы металл–шлак–газ на основе равенства активностей компонентов во всех фазах, когда компонентами всех фаз являются химические элементы, а компонентами металлической фазы, кроме того, являются валентные электроны всех присутствующих в ней элементов.

4. Установлена определяющая роль окисленности шлака в системе металл–шлак–газ на поведение азота при выплавке и внепечной обработке металла.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов и выводов подтверждаются:

- применением комплекса взаимодополняющих аналитических и экспериментальных методик и воспроизводимостью результатов;
- согласием теоретических оценок с результатами производственной практики;
- соответствием данных, полученных в работе, наиболее представительным и достоверным результатам отечественных и зарубежных исследователей;
- успешным решением на основе полученных результатов практических задач, связанных с получением гарантированных содержаний углерода и азота в стали и сплавах.

Практическая значимость заключается в том, что на основе результатов теоретических разработок диссертанта:

- 1) разработана технология производства высокоуглеродистой кордовой стали без применения вакууматора с содержанием азота в заготовке не более 80 ppm;
- 2) разработаны и внедрены в промышленном масштабе технологические приёмы, позволившие устранить повышение концентрации азота в стали на заключительном этапе окислительного периода плавки в дуговой электропечи;
- 3) уточненные по результатам исследований диссертанта термодинамические зависимости поведения кислорода и углерода в расплавах железа использованы в современных системах автоматизированного проектирования и управления технологическими процессами выплавки и внепечной обработки стали;

4) усовершенствована технология производства азотсодержащей коррозионностойкой немагнитной стали ряда марок с содержанием азота, близким к пределу его растворимости при атмосферном давлении;

5) усовершенствована технология производства триплекс–процессом жаропрочного сплава на никелевой основе с гарантированно низким содержанием азота и коррозионностойкого сплава на никелевой основе с гарантированно низким содержанием углерода и азота.

Техническая новизна технологических решений подтверждается патентами Российской Федерации.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов и заключения. Она изложена на 435 страницах печатного текста, содержит 122 рисунка, 77 таблиц, список цитируемой литературы из 516 наименований и имеет 5 приложений.

Содержание диссертации достаточно адекватно и полно отражено в тексте автореферата.

В первом разделе диссертант на основании анализа обширного литературного материала показал недостатки (по мнению автора) использования закона действующих масс, практически точно описывающего процессы в газовых фазах, в случае его применения к конденсированным системам, тем более с учётом перехода на автоматизированное управление технологическими процессами. Причины этих недостатков диссертант видит в накоплении ошибок при прогнозных расчётах вследствие большого разброса значений констант равновесия гетерогенных реакций, найденных при экспериментальных исследованиях разных авторов, использование допущения стехиометрии соединений в конденсированных фазах, достаточно произвольный выбор химических реакций для создания термодинамической модели. Он отмечает, что при описании кинетики используются представления об идеальности раствора компонентов в металлическом расплаве, а при термодинамическом описании свойств – активности и, соответственно, коэффициенты активности, что вносит неизбежные неточности в прогнозные расчёты

Автор отмечает также, что в своё время прорывом в термодинамическом описании свойств шлакового расплава стало использование окислительного потенциала газовой фазы на активность компонентов шлака. По его мнению, использование такого подхода ко всем конденсированным фазам может привести к построению строгой и единообразной модели поведения компонента в металлургической системе. С этим трудно не согласиться.

Во втором разделе кратко изложены использовавшиеся в работе методы обработки экспериментальных данных, химического состава металла и газового анализа проб металла. Весьма подробно изложена методика проведения промышленных экспериментов при выплавке стали в условиях Молдавского и Донецкого металлургических заводов, внепечной обработке в агрегате ковш–печь Молдавского металлургического завода, в шахтной дуговой печи ПАО «Северсталь». Также подробно изложена методика промышленных экспериментов по выплавке специальных сталей и сплавов на никелевой основе в агрегатах специальной металлургии предприятий. Приведены параметры использовавшихся плавильных агрегатов, подробные технологические инструкции по проведению исследований, схемы отбора проб и анализа металла. Коротко перечислены использовавшиеся компьютерные программы термодинамического моделирования и статистической обработки полученных данных.

Материалы этого раздела свидетельствуют об использовании в диссертации хорошо апробированных и надёжных методик получения и обработки экспериментальных данных.

Третий раздел посвящён совершенствованию термодинамического описания равновесия в системе газ–шлак–металл. Это наиболее объёмный по содержанию (110 страниц из 298 страниц текста диссертации) и, по-видимому, наиболее трудоёмкий раздел, в котором автор подробно анализирует многочисленные экспериментальные данные, полученные разными авторами в разное время при разных температурах в системах $Fe-H_2O-H_2$ и $Fe-CO-CO_2$.

Автор использует методику анализа экспериментальных данных, основанную на рассмотрении компонентами системы атомов химических элементов и отображении экспериментальных данных в координатах «парциальное давление атомарного газа в атмосферах – содержание компонента в растворе в мольных долях». Использование такой методики позволило уточнить температурную зависимость константы растворимости, изменения энергии Гиббса в процессе растворения кислорода в жидком железе, активности кислорода в растворе, а также аналогичные термодинамические параметры реакции растворения углерода. Поскольку экспериментальное определение давлений атомарного кислорода и углерода 10^{-14} – 10^{-19} атм. невозможно, автор их рассчитывает, используя ЗДМ. Простые термодинамические преобразования позволяют установить, что выполнимость закона Генри $x_{[O]} = k_H^{(O)} \cdot P_O$ может быть связана с выполнимостью закона Сивертса.

Выполнено термодинамическое описание металлургических газовых фаз, содержащих азот. Установлено, что присутствие в атмосфере и восстановительных и окислительных газов ведёт к повышению активности азота. Определены температурные зависимости констант распределения азота в системах «азотсодержащая газовая фаза – раствор азота в железе» для систем Fe-N-Ar(He) и Fe-NH₃-Ar(He).

На основе модели расплавов оксидов, учитывающей в качестве компонента подсистему валентных электронов, показана определяющая роль окисленности шлака в системе металл–шлак–газ на поведение азота в процессах выплавки, внепечной обработки и рафинирующих переплавов металла. Показано также, что допустимая по техническим причинам величина натекания атмосферного воздуха в вакуумные плавильные агрегаты ограничивает возможности деазотации металла.

Четвертый раздел посвящён разработке промышленных технологий производства стали с ограниченно низким содержанием азота и высоколегированных азотсодержащих марок сталей с гарантированно высоким

содержанием азота. Поскольку эти работы выполнялись на протяжении весьма длительного времени, начиная с 2001 года, то они в определённой степени отражают общее развитие технологии производства стали в электропечах за этот период.

Важно отметить, что избежать повышения содержания азота в углеродистой стали во время плавки в дуговой печи и обработке в агрегате ковш–печь удалось за счёт поддержания высоких значений градиента окисленности шлака путём обдува поверхности кислородом и интенсификации перемешивания металла и шлака через донные продувочные устройства аргоном.

Для шахтной печи установлена зависимость содержания азота в металле от характера и степени износа футеровки, что сопровождается подсосом в объём печи атмосферного воздуха.

Усовершенствована технология выплавки и электрошлакового переплава азотсодержащей стали с высоким содержанием азота.

Пятый раздел посвящён разработке технологических приёмов получения сплавов на никелевой основе с низким содержанием углерода, азота и, как следствие, с малым количеством карбонитридных фаз.

При разработке технологических приёмов обеспечения низкого содержания углерода в сплаве на никелевой основе использованы результаты термодинамического моделирования активности (парциального давления) углерода в газовой фазе над расплавами системы Ni–Mo и Ni–Cr или Ni–Cr–Mo. В результате было предложено производить двухступенчатую выплавку сплава и производить вакуум–кислородное обезуглероживание путем введения в шихту оксида никеля.

Для достижения требуемого низкого содержания азота разработана технология триплекс-процесса ВИП–ЭШП–ВДП с заменой натекания в вакуумные камеры ВИП и ВДП атмосферного воздуха нейтральным газом или смесью нейтрального газа с кислородом. Использование этих приёмов обеспечило производство никелевых сплавов с гарантированно низким содержанием карбонитридных фаз.

В заключении по диссертации сформулированы основные научные положения и изложены достигнутые практические результаты работы.

В целом рецензируемая диссертационная работа представляет собой законченное исследование, имеющее значительную научную и большую практическую ценность. Работа проведена в большом объеме, отличается логической структурой проведения исследований и изложения материала в диссертации.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в достаточном количестве статей в журналах, сборниках научных трудов и материалов конференций (всего 33). Из них 13 опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, 15 – в изданиях трудов различных конференций. На новые технические разработки получено 5 патентов. Результаты исследований неоднократно были доложены на конгрессах, съездах и научных конференциях специалистов.

Автореферат достаточно полно раскрывает содержание, отражает структуру диссертационной работы и полностью соответствует основным положениям диссертации.

Основные положения диссертации принципиальных возражений не вызывают, но, вместе с тем, по диссертации имеются следующие **замечания**.

1. Диссертант отмечает в качестве главного недостатка существующих методов термодинамического моделирования металлургических систем применение закона действующих масс к конденсированным системам, и в подтверждение этого тезиса приводит обширный литературный материал с очень широким разбросом значений произведение растворимостей кислорода и активных элементов–раскислителей – алюминия, кремния, марганца. ЗДМ как один из фундаментальных законов природы справедлив всегда, а речь может идти лишь о том, насколько правильно он использован. Экспериментальные возможности исследования газовых систем позволяют получить информацию, идеально соответствующую этому закону. Трудности и точности экспериментальных исследований высокотемпературных многофазных и

многокомпонентных металлургических систем многократно превосходят таковые для газов. Поэтому точность расчётов определяется тем, насколько точно учитываются особенности конденсированных систем, в том числе те, которые отмечает и диссертант – правильное описание всех возможных реакций, стехиометрия конденсированных продуктов, точное определение концентраций компонентов и т.д. Точность расчётов и термодинамических прогнозов повышается при использовании современных методов анализа и обработки экспериментальных данных, компьютерных расчетов, что, собственно, подтвердил и диссертант в разделе 3 при тщательном анализе простых системах Fe–H₂O–H₂ и Fe–CO–CO₂. При достаточно детальном анализе экспериментальных результатов с учётом диаграмм состояния и, соответственно, разного состава продуктов раскисления, учёта их нестехиометрии, более точного определения концентрации компонентов разброс значений констант существенно уменьшается и в системах с сильными металлическими раскислителями.

2. Несмотря на критику применения закона действующих масс к конденсированным системам, в модели с использованием единого стандартного состояния компонентов для всех фаз системы в виде моноатомного газа термодинамическое описание сводится вновь к определению, а по сути, к подбору коэффициента активности компонентов – ключевого параметра ЗДМ для конденсированных систем. Хорошо, что при этом уменьшилось количество подбираемых параметров. Но хотелось бы иметь методику не подбора, а расчёта коэффициента активности, исходя из каких-то фундаментальных параметров типа энергии Ферми атомов компонентов системы.

3. При подборе параметров системы с использованием модели, учитывающей в качестве компонента фазы валентные электроны, автор использует целочисленные значения валентности (точнее, заряда иона) компонентов, хотя ранее (стр. 163) отмечал, что термодинамическая валентность может быть нецелочисленной вследствие нестехиометрии реальных фаз. Следует отметить, что с учётом электроотрицательности атомов заряд ионов и в стехиометрических фазах не является целочисленным (*см. подробнее: Роцин В.Е., Роцин А.В.*

Физика пирометаллургических процессов. Москва-Вологда: Инфра-Инженерия. 2021. С. 70-73). Учёт этого явления на данном этапе важен даже не столько с точки зрения точности подбора параметров, сколько с позиций понимания сути единой системы валентных электронов в конденсированных фазах.

4. В тексте диссертации при хорошем в целом изложении материала имеются, к сожалению, опiski и неправильные выражения. Так, в формуле 1.3 отсутствуют показатели степеней при концентрациях реагентов. На стр. 93 написано: «провели регрессионный анализ групп точек», в то время как регрессионный анализ – это статистический метод исследования взаимосвязи переменных. Там же: «Если линейная аппроксимация экспериментальных точек в указанных координатах будет параллельна оси X, то коэффициент активности кислорода будет равен единице и раствор можно отнести к типу разбавленных (правильно – к идеальным).

Перечисленные замечания направлены на дальнейшее совершенствование и улучшение работы, не ставят под сомнение полученные результаты и не снижают общей положительной оценки работы, выполненной на высоком научном уровне и имеющей большое практическое значение. Можно ещё раз отметить колоссальный объём проделанной диссертантом работы по сбору и анализу обширного литературного материала, значительное развитие научных представлений о многофазных металлургических системах, решение важных практических задач по повышению качества металла специального назначения.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа Корзуна Е.Л. является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими процессами при производстве металла ответственного назначения, определяющие в том числе технико-экономические показатели производства, автором решена актуальная научно-техническая проблема создания и реализации комплексных технологий производства сталей и сплавов на никелевой основе с

