

Отзыв
официального оппонента
на диссертационную работу Житенева Андрея Игоревича
«Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии ее производства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Введение. Актуальность НИР

В общей проблеме качества металла как конструкционного материала ключевую позицию занимает проблема неметаллических включений. Массовое производство стали невозможно без образования в ней на различных стадиях ее производства неметаллических включений, различных по химическому составу, морфологии, фазовому составу, механическим свойствам, формирующим эксплуатационные и прочностные характеристики сталей и сплавов. Каждая марка стали должна иметь такую технологию производства, которая позволила бы получить металл с оптимальными свойствами. При разработке новой технологии производства стали существенные изменения претерпевают финишные операции производства: легирование, раскисление, модифицирование, вакуумирование, непрерывная разливка стали. Изменяется последовательность ввода легирующих и рафинирующих элементов, место и способ их введения, продувка инертными газами, вакуумирование, применение специальных лигатур, компактных и порошковых, реализация обрабатывающих комплексов печью-ковш (ПК). Наряду с совершенствованием физико-химического воздействия на металл существенно изменились и методы определения качества металла. Существенно увеличились возможности оптико-световых микроскопов, появилась возможность широкого применения растровой электронной микроскопии (РСМА), рентгенофазового анализа, атомно-ионизационных точечных спектрометров химического анализа. В то же время расширялись базы данных для сталей различного назначения и широкое использование вычислительной техники. Но эти мощнейшие возможности использования современной техники физико-химического анализа металлургических систем пока не нашли достойного применения. Важнейшая проблема – неметаллические включения в стали и формирование качества стали – в виду сложности пока далека от завершения. Поэтому диссертационная работа аспиранта Житенева Андрея Игоревича, в которой разрабатываются методы управления качеством стали путем воздействия на всех стадиях зарождения, развития неметаллических включений при производстве транспортного металла следует считать актуальной.

Цель выполненной работы

1. Показать физико-химическую ограниченность методик, используемых в настоящее время в промышленности для оценки процессов формирования неметаллических включений в железнодорожных рельсах и колесах (в транспортном металле).
2. Разработать методику классификации неметаллических включений, основанную на кластерном анализе баз данных их составов, полученных с помощью автома-

тического РСМА представительного количества включений, и последующим восстановлении их металлургической природы методами термодинамического моделирования.

3. Адаптировать методику прогнозирования вероятности появления крупных экзогенных и экзоэндогенных неметаллических включений, основанную на статистике экстремальных значений, применительно к сталям транспортного назначения.

4. Разработать методику пробоотбора и оценки неметаллических включений в непрерывно-литых заготовках для их входного контроля перед изготовлением собственно рельсов и колес.

5. Разработать методику количественного описания дендритной структуры, позволяющей достоверно определять расстояние между дендритными ветвями второго порядка для оценки локальных условий затвердевания стали.

6. С использованием разработанных методик изучить особенности формирования неметаллических включений в сталях транспортного назначения, включая их эволюцию по ходу внепечной обработки и разлива, а также характер их распределения по сечению непрерывнолитой заготовки в зависимости от технологии внепечной обработки и условий затвердевания металла.

7. Установить критические параметры технологии, определяющие загрязненность готовых изделий неметаллическими включениями.

8. Внедрить предложенные технологические концепции, направленные на повышение чистоты сталей транспортного назначения, в действующие производства АО «СЕВРАЗ НТМК».

Научная новизна

1. Разработана совершенно новая методика изучения состава неметаллических включений, основанная на кластерном анализе представительного количества разнообразных по составу, структуре и размерам неметаллических включений с помощью статистических параметров, которые могут быть использованы для создания новой классификации неметаллических включений.

2. Экспериментально установлено, что места сопряжения структурных зон непрерывнолитых заготовок наиболее загрязнены неметаллическими включениями.

3. Разработана методика, основанная на статистике экстремальных значений, позволяющая достоверно установить наибольшие эндогенные или максимальные экзогенные неметаллические включения, неравномерно распределенные в объеме готовых изделий.

4. Доказано, что для целенаправленного совершенствования технологии состав каждого кластера должен быть приведен в соответствие с конкретной стадией сталеплавильного процесса.

5. Найдено соотношение концентраций алюминия, серы и кальция, обеспечивающее снижение загрязненности неметаллическими включениями колесной и рельсовой стали.

Практическая значимость работы

1. Разработана и внедрена в промышленную практику основанная на современной аналитической технике и понимании сложных металлургических процессов методика отбора достоверных проб для входного контроля при изготовлении заготовок рельсов и колес.

2. Усовершенствована методика выявления дендритной структуры колесных и рельсовых непрерывнолитых заготовок для получения сведений о характере распределения неметаллических включений по сечению заготовки.

3. Разработаны технологические схемы внепечной обработки стали и методы оценки неметаллических включений, позволяющие получать статистически достоверную информацию об их количестве, составе и размере, включая выявление экзогенных или экзоэндогенных неметаллических включений, неравномерно распределенных в объеме готового изделия.

Разработанные рекомендации по повышению качества стали формализованы в виде технологического критерия и обобщены в номограммах для назначения расхода порошковой проволоки силикокальция с учетом текущих концентраций алюминия и серы в стальном расплаве перед модифицированием.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика классификации и интерпретации неметаллических включений в сталях транспортного назначения с помощью кластерного анализа баз данных, полученных с помощью аналитического рентгено-спектрального микроанализатора с автоматизированным предметным столом представительного количества неметаллических включений и термодинамического моделирования.

2. Методика оценки неметаллических включений, основанная на статистике экстремальных значений, позволяющих выявить неравномернораспределенные крупные экзогенные и экзоэндогенные включения, оказывающие решающее влияние на служебные свойства стали.

3. Технологический критерий для расчета оптимального расхода силикокальция и номограмма, позволяющая выбрать условия модифицирования стали порошковой проволокой для каждой конкретной плавки с учетом реальной концентрации алюминия и серы перед модифицированием.

4. Методика отбора проб от образцов непрерывнолитых заготовок для оценки неметаллических включений, основанная на найденных закономерностях распределения неметаллических включений по сечению МНЛЗ для рельсов и колес в зависимости от технологии раскисления, модифицирования и условий кристаллизации и особенностей дендритной структуры.

Апробация работы

Материалы работы апробированы на многочисленных Российских и Международных конференциях, опубликованы в 14 научных изданиях, 7 из которых включены в перечень журналов, рекомендованных ВАК или включены в международную базу цитирования Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, содержательных выводов, библиографического списка из 192 наименований. Изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 75 иллюстраций и 12 таблиц.

В первой главе весьма подробно рассмотрены влияние применяемой технологии раскисления транспортного металла, влияние неметаллических включений на технологические эксплуатационные и сдаточные свойства сталей, особенности формирования неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках, изложены новые методы классификации включений, эволюции включений при раскислении алюминием и модифицирования порошковой проволокой с кальцием, примененных на разных стадиях выплавки металла, его кристаллизации. Большое внимание уделено определению свойств неметаллических включений, методам их извлечения из металла, их металлографической оценки, использованием существующих стандартов (ASTME 1245). Перспективным методом оценки свойств неметаллических включений является создание методик, основанных на микроанализе представительного количества неметаллических включений с последующей интерпретацией результатов с помощью термодинамического моделирования.

В первой главе диссертации утверждается, что отрицательное влияние неметаллических включений на свойства готовой продукции производства транспортного металла можно считать доказанной.

Некоторая противоречивость представлений о влиянии типа неметаллических включений, их количества, размеров, взаимного расположения связано с многообразием существующих видов неметаллических включений, по крупному счету с поликомпонентностью состава стали, температурному интервалу их образования и роста.

В настоящее время отсутствует универсальный подход, позволяющий одновременно учесть вклад всех сопряженных методов изучения процессов образования неметаллических включений и их влияния на качество металла.

В основной массе существующие методы оценки и исследования неметаллических включений носят частный, разорванный характер и не составляют системы действий, приводящих к получению обоснованных сведений для универсализации методов стабильного повышения качества металла. Требуется совершенствования система классификации соответствия современным стандартам стали, производимой по современным технологиям и использующих качественные материалы плавки.

Для минимизации загрязненности неметаллическими включениями сталей транспортного назначения требуется разработка комплекса методов, включающих статистически достоверную оценку составов и размеров неметаллических включений, выполненную современными экспериментальными методами. Перспективным является создание методик, основанных на автоматическом рентгеноспектральном микроанализе представительного количества включений с последующей интеграцией результатов с помощью термодинамического моделирования.

Во второй главе диссертации проводились работы в основном в интересах АО «ЕВРАЗ НТМК».

Образцы стали отбирались из ковша по ходу внепечной обработки металла и его разливки от НЛЗ и из готовых изделий. Всего было изучено более 200 плавок различных сталей транспортного назначения.

| Обозначение | Марка стали | Описание |
|-------------|-------------|--|
| K1-K9 | C | Колесная, выплавлена по стандартной технологии |
| 1 | 2-У | Колесная, раскислена алюминием и модифицирована силикокальцием на АКOC перед вакуумированием |
| 2 | C | Колесная, раскислена алюминием на АКOC, модифицирована силикокальцием после вакуумирования |
| A1-A7 | | Колесная, в ходе этих плавок проводили варьирование количества и порядка ввода раскислителей и модификаторов |
| P1, P2 | K76Ф | Рельсовая, выплавлена по стандартной технологии |
| K10-14 | 2-У | Колесная, раскислена алюминием и модифицирована силикокальцием на АКOC перед вакуумированием |

В работе определяли химический состав образцов, общее содержание газов в готовом металле и использовали металлографические методы анализа. Также проводили термодинамическое моделирование процессов фазообразования в жидкой и затвердевающей стали.

Первоначально перед шлифовкой и полировкой образцов их закаливали в воду от 850 °С. Далее проводился весь цикл металлографических исследований, изучалась дендритная структура. Для этого проводились:

1. Закалка с последующим отпуском и травление 4% спиртовым раствором.
2. Травление реактивом Оберхоффера (3 г HCl, 0,2 г CaCl₂, 0,1 г SnCl₂, 100 мл спирта и 100 мл H₂O).
3. Травление горячей соляной кислотой
4. Электрохимическое травление различными реактивами.

Для повышения четкости и контрастности поверхность темплетов обрабатывалась 3% раствором азотной кислоты в течение 40 сек при комнатной температуре. Шлам удалялся концентрированной фосфорной кислотой и дальнейшей полировкой мелким абразивом.

Химический состав стали определяли спектрометром Spectromax. Общее содержание кислорода и азота в стали на приборе EltraON-900. Изучение состава неметаллических включений определяли автоматизированным микрорентгеноспектральным микроскопом Aspek Explorer. Термодинамические расчеты проводили с помощью программного продукта Fact Sage с базами данных Fact, FToxid, SETE. В этом комплексе реализован принцип поиска глобального минимума энергии Гиббса, основанную на полиноме Редлиха–Кистера.

В главе 2:

1. Выявлены особенности применения стандартных методик к исследуемым образцам стали транспортного назначения.
2. Усовершенствована методика выявления дендритной структуры непрерывнолитых заготовок, основанная на травлении горячей соляной кислотой.

3. Разработана методика измерения расстояний между дендритными осями второго порядка, позволяющая получить достоверные значения условий затвердевания.

4. Предложена методика термодинамического моделирования с помощью FactSage, учитывающая стехиометрические соединения и фазы переменного состава.

Третья глава посвящена созданию новых методов оценки неметаллических включений, основанных на автоматическом РСМА представительного количества частиц и статистики экстремальных значений с последующей интерпретацией с помощью термодинамического моделирования.

В настоящее время для оценки неметаллических включений при приемосдаточных испытаниях сталей транспортного назначения используют современные оптические микроскопы. В соответствии со стандартом ASTM E 1245 оценивают объемную долю, размер и характер распределения эндогенных неметаллических включений с разделением на «оксиды» и «сульфиды» по уровню серого, что довольно условно. Был рассмотрен массив данных по загрязненности оксидами и сульфидами колесных марок стали более 200 плавов за 2014-2017 гг., включающий информацию о химическом составе стали.

Анализ результатов приемосдаточных испытаний колес в промышленных условиях показал, что средняя объемная доля оксидов и сульфидов не превышает 0,005 об.%, что в 20 раз ниже предельного значения, используемого при выходном контроле (0,1 об.%).

Показана ограниченность существующих методов оценки неметаллических включений для оценки качества железнодорожных рельсов и колес. Разработаны методики оценки неметаллических включений, позволяющие классифицировать и интерпретировать включения в стали с учетом их природы для получения статистически достоверной оценки и совершенствования технологии внепечной обработки стали.

Разработана основанная на кластерном анализе баз данных методика классификации и интерпретации неметаллических включений для статистически значимой оценки их объемного содержания, размера и состава. Последующее термодинамическое моделирование позволило раскрыть металлургическую природу всех обнаруженных в стали кластеров неметаллических включений и привести состав всех кластеров в соответствие с конкретными стадиями сталеплавильного передела для целенаправленного снижения загрязненности стали.

Использована основанная на статистике экстремальных значений оценка крупных включений, неравномерно распределенных в объеме готовых изделий и не оцениваемых современными промышленными методами.

Показано, что результаты прогноза наибольших неметаллических включений хорошо согласуется с результатами кластерного анализа баз данных составов и размеров неметаллических включений и позволяют осмысленно управлять технологией внепечной обработки стали.

В четвертой главе рассмотрены образование и эволюция неметаллических включений. Это сложный многостадийный процесс, протекающий по ходу всего сталеплавильного передела. Он включает: раскисление металла на выпуске из печного агрегата, обработку на печи-ковше, рециркуляционное вакуумирование и непрерывную разливку стали.

Загрязненность непрерывнолитой заготовки зависит от условий образования и удаления неметаллических включений. Для установления влияния схемы раскисления и модифицирования колесной стали (С) на эволюцию неметаллических включений провели семь опытных плавов. От каждой плавки отбирали образцы металла на разных этапах производства.

1. Из сталеразливочного ковша после предварительного раскисления на выпуске из кислородного конвертера.
2. После окончания обработки на АКЭС перед вакуумированием.
3. После окончания рециркуляционного вакуумирования и после ввода силикокальция.
4. Из проковша в середине разливки.

При проведении опытных плавов варьировали порядок ввода и количество кремния, марганца, кальция и алюминия (проволока, порошковая проволока, пирамидки).

Приведена принципиальная схема проведения опытных плавов (рис. 41).

Силикокальций вводили порошковой проволокой марки СК30, алюминий – в виде чушек или проволоки. Кремний и марганец вводили в виде ферросплавов. Считалось, что добавки таких элементов как хром, ванадий, углерод не оказывают значительного влияния на состав образующихся включений.

Исследована последовательность превращений при внепечной обработке колесных сталей в зависимости от порядка раскисления и модифицирования. Проведен анализ соответствия экспериментально найденных и расчетных составов неметаллических включений.

Установлено, что время введения и количество введенного алюминия почти не оказывают влияния на количество оставшихся неметаллических включений. Крупные включения возникают при модифицировании стали силикокальцием.

Установлено, что процесс модифицирования неметаллических включений протекает в измеримое время и даже через 10 минут от введения силикомарганца обнаруживаются так называемые первичные включения. Т.е. можно обнаружить включения немодифицированного или не полностью модифицированного корунда в пробах, отобранных из промышленного ковша в середине разливки. Состав неметаллических включений приближен к равновесным для этих условий алюминатам кальция.

В приложении А предложены технологические схемы внепечной обработки опытных плавов. В этой главе рассмотрены схемы раскисления стали, образования неметаллических включений без участия алюминия во время выпуска металла. Приведены сведения об изменении максимальной объемной доли оксидов в металле опытных плавов по ходу внепечной обработки и разливки металла.

На рис. 4.1 представлена обобщающая схема эволюции состава неметаллических включений по ходу ВПО колесной стали. Можно проследить как происходит эволю-

ция составов неметаллических включений в зависимости от схемы раскисления и модифицирования. По материалам исследования опытных плавок можно заключить, что для данной ситуации состав продуктов раскисления и модифицирования определяется концентрацией сильных элементов Са и Al.

В главе 5 рассмотрено, каким образом технология раскисления и модифицирования стали влияет на распределение неметаллических включений по сечению НЛЗ.

Проанализировано распределение неметаллических включений по сечению непрерывнолитых заготовок для железнодорожных колес сталей 2-У и С. Максимальное количество неметаллических включений обнаружено на расстоянии 60 мм от края НЛЗ. Максимальное количество оксидов и сульфидов в заготовке этой стали находится в переходной области, в которой сопрягаются зоны столбчатых кристаллов, растущих по направлению от края заготовки к ее центру с зоной разориентированных кристаллов, расположенной в центральной части непрерывнолитой заготовки. Таким образом найдены места сечения НЛЗ наиболее загрязненные неметаллическими включениями.

При неоптимальном модифицировании кальцием литая заготовка наиболее загрязнена неметаллическими включениями на стыках смежных структур зон: 1) зоны столбчатых кристаллов с зоной разориентированных кристаллов НЛЗ для колес; 2) зоны мелких равновесных подкорковых кристаллов с зоной столбчатых кристаллов НЛЗ, а также области сопряжения столбчатых кристаллов в углах конверта для рельсов.

В модифицированных сталях максимальная загрязненность на стыках структурных зон обнаружена только для оксидов. Распределение высокотемпературных сульфидов кальция стохастическое. Показано, что в колесной НЛЗ расстояние между структурными ветвями второго порядка увеличивается от поверхности к центру заготовки. Для рельсовой НЛЗ такой характер изменения λ_2 обнаружен только в области столбчатых кристаллов. В центральной зоне разориентированных кристаллов для рельсов этот эффект возрастает незначительно.

В немодифицированных сталях размер третичных сульфидов марганца увеличивается вместе с расстояниями между дендритными осями второго порядка (λ_2). В сталях, модифицированных кальцием, размер сульфидов по сечению заготовки сохраняется постоянным.

Разработан метод измерения расстояния между дендритными ветвями второго порядка и получить детальную интерпретацию характера распределения неметаллических включений по сечению.

В диссертации освещаются следующие укрупненные проблемы:

1. Современное состояние вопроса о влиянии неметаллических включений на свойства сталей, природе неметаллических включений и методах их оценки.
2. Описание используемых материалов и стандартные методики определения марочных составов сплавов и неметаллических включений.
3. Разработка методик количественной оценки неметаллических включений в колесной стали.

4. Исследование эволюции неметаллических включений по ходу сталеплавильного передела.
5. Исследование неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках для рельсов и колес.
6. Совершенствование технологии внепечной обработки сталей для железнодорожных колес.
7. Построение схем внепечной обработки опытных плавок.

Диссертант несомненно выполнил качественное научное исследование и нашел пути реализации полученных результатов.

Некоторые недостатки, обнаруженные в работе, носят скорее редакционный характер.

1. На рис. 4.7, 4.8, 4.6 неметаллические включения в пробах из промежуточного ковша и в пробах после вакуумирования сталей. Интересные результаты. Но о чем говорят надписи на верхнем и нижнем абрисе этих рисунков. Их невозможно увидеть.

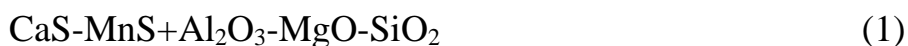
2. На стр. 65 приведена таблица

| % | элементы в % | | | | | | | | | |
|--------|--------------|-----|-----|------|-------|-------|-------|--------|----|----|
| | С | Mn | Si | P | S | Ti | Al | Ca | O | N |
| Плавка | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,68 | 0,9 | 0,4 | 0,15 | 0,19 | 0,003 | 0,004 | 0,0005 | 35 | 45 |
| 2 | 0,75 | 1,0 | 0,4 | 0,15 | 0,009 | 0,006 | 0,15 | 0,0014 | 25 | 35 |

Если элементы, их концентрация – в %, то в каких единицах заданы концентрации кислорода и азота.

3. Неудачное выражение «Управление характером НВ» при прочих равных условиях возможно.

4. Стр. 95. Состав неметаллических включений меняется от



При таких составах MnS должен остаться в системе (2).

5. Табл. 13. Из многочисленных результатов исследования стали комплексом Si, Mn, Al следует, что даже при незначительных концентрациях Al этот процесс будет процессом раскисления алюминием и такой же будет природа неметаллических включений.

6. Стр. 69. Модифицирование кальцием перед вакуумированием и перед разливкой. Диаграммы недостаточно описаны. Что означают линии, поля? Очень неясно. Видимо надо расширить текст, поясняющий диаграммы.

Замечания носят частный характер и не снижают качество научной работы.

Общее заключение оппонента

В целом, Андрей Игоревич Житенев, соискатель степени кандидата технических наук за выполненную научно-исследовательскую работу на тему «Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для

совершенствования технологии ее производства», добился больших успехов в систематизации научных сведений об образовании неметаллических включений, их поведении при плавке стали, обработке металла в комплексе печь-ковш, разливке металла в машине непрерывного литья заготовок. На основе полученных закономерностей об образовании неметаллических включений соискателем разработана оптимальная технология получения качественной заготовки для производства железнодорожных колес, бандажей и рельсов.

Полученные существенно новые результаты о свойствах неметаллических включений, особенно в предразливочный период на МНЛЗ, позволили сформулировать методику получения высококачественной заготовки и классифицировать качество заготовки. При выполнении работы он проявил незаурядное трудолюбие, освоил тонкости металлографических и кристаллографических исследований, создал систему построения баз данных для статистической обработки экспериментальных данных и сформулировал научные основы повышения качества транспортного металла.

Диссертация Житенева Андрея Игоревича является законченной научной работой, в которой получены существенные научные результаты и разработаны новые методы получения качественных сталей для эксплуатации их на железных дорогах. Автореферат диссертации в основном отражает ее содержание. Все вышесказанное дает основание считать, что диссертационная работа Житенева А.И. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а ее автор, Житенев Андрей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент
Заслуженный деятель науки Российской Федерации,
доктор технических наук,
профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов
ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

Михайлов Геннадий Георгиевич

454090, г. Челябинск, пр. Ленина, 76
Тел. 8-912-471-6036
E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Подпись Г.Г. Михайлова удостоверяю



Верно
Ведущий документовед
О.В. Гришина