

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

На правах рукописи

**ЗУБАРЕВ КИРИЛЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВОВ НА  
ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В ВАКУУМЕ С ЦЕЛЬЮ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ В ВАКУУМНОЙ  
ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
доцент Котельников Г.И.

Москва 2016

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	9
1.1 Термодинамика взаимодействия компонентов сплавов на основе железа и никеля и описание их испарения в вакууме.....	13
1.2 Футеровка тиглей вакуумных индукционных печей и температурный режим выплавки сплавов на основе железа и никеля .....	17
1.3 Процессы раскисления при плавке сплавов на основе железа и никеля в вакуумной индукционной печи .....	20
Выводы по главе 1, цель и задачи работы.....	23
2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ГЛУБОКОМ ВАКУУМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСШИРЕННЫХ БАЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ .....	24
2.1 Развитие базы данных для термодинамического моделирования .....	24
2.2 Моделирование процесса испарения сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля при рафинировании в глубоком вакууме .....	27
2.2.1 Описание разработанной методики расчета испарения элементов многокомпонентного сплава в вакуумной индукционной печи .....	34
2.2.2 Исследование процессов испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа.....	37
2.2.3 Исследование процессов испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе никеля .....	41
Выводы по главе 2 .....	50
3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ С ФУТЕРОВКОЙ .....	51
3.1 Расчет температуры ликвидус сложнолегированных сплавов .....	51
3.2 Моделирование взаимодействия сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля с футеровкой .....	56
3.2.1 Анализ взаимодействия сложнолегированных сплавов на основе железа с футеровкой .....	56
3.2.2 Моделирование взаимодействия сложнолегированных сплавов на основе никеля с футеровкой .....	60
3.2.2.1 Взаимодействие чистого никеля с корундовым и магнезитовым тиглем .....	60

3.2.2.2 Сравнение взаимодействия корундовой и магнезитовой футеровок с никель-медным сплавом .....	71
3.2.2.3 Устойчивость магнезитовой и корундовой футеровок при раскислении жидкого сплава ЖС6У иттрием.....	75
Выводы по главе 3 .....	79
4 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАСКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ.....	80
4.1 Раскисление сплавов на основе никеля .....	81
4.2 Раскисление сплавов на основе железа .....	85
Выводы по главе 4 .....	100
5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫПЛАВКИ НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ СПЛАВОВ .....	101
5.1 Методика проведения экспериментальных плавков.....	101
5.2 Обработка результатов экспериментальных плавков.....	111
5.2.1 Анализ испарения компонентов никель-медного сплава.....	111
5.2.2 Поведение футеровки при плавке никель-медного сплава.....	114
5.2.3 Разработка предложений по совершенствованию технологии выплавки слож-нолегированных сплавов на основе железа и никеля.....	122
Выводы по главе 5 .....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
Приложение А - Параметры взаимодействия первого порядка в железе и никеле. ....	132
Приложение Б - Температурные зависимости давления насыщенного пара над жидким металлом.....	144
Приложение В - Расчет стандартной энергии Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора в никеле при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000 К).....	145
Приложение Г - Расчет стандартной энергии Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора в железе при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000 К).....	156
Приложение Д - Акт об использовании результатов диссертации в АО «НПО «ЦНИИТ-МАШ». ....	167
Приложение Е - Акт об использовании результатов диссертации в НИТУ «МИСиС»..	168
Приложение Ж - Акт об использовании результатов диссертации в ЗАО «ИОМЗ».....	169
Приложение З - Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ....	170

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Операции рафинирования и раскисления являются ключевыми операциями при выплавке металла в вакуумной индукционной печи. В период рафинирования в глубоком вакууме происходит удаление легколетучих примесей. Однако, при этом одновременно испаряются легирующие элементы и основа сплава. В связи с этим возникает необходимость определения оптимальных значений остаточного давления, температуры и продолжительности рафинирования, которые могут обеспечить рафинирование металла от примесей с одновременным сохранением легирующих элементов и основы сплава.

В то же время при помощи современных методов количественного описания испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме невозможно прогнозировать протекание этого процесса и определить оптимальные параметры технологии в период рафинирования в вакуумной индукционной печи.

Низкое остаточное давление в камере печи в период рафинирования влияет на стойкость футеровки. Материал футеровки может определять содержание кислорода и примесей в металле. Поэтому необходим обоснованный выбор материала футеровки при выплавке конкретных сплавов на основе железа и никеля, который можно осуществить на основе термодинамического моделирования взаимодействия металла и оксидов футеровки.

Раскисление металла перед выпуском требует прогнозирования расхода раскислителей и понимания сущности протекающих при этом процессов. В то же время раскислительная способность некоторых элементов еще не до конца изучена, в частности, это относится к кальцию, который часто применяют при выплавке сплавов на основе железа.

Для рационального решения перечисленных задач необходимо наличие адекватного количественного описания процессов испарения примесей, легирующих элементов, основы сплава и раскисления металла в вакууме при учете взаимодействия металла с футеровкой.

**Целью диссертационной работы** является исследование процессов рафинирования и раскисления сплавов на основе железа и никеля в вакууме и разработка предложений по совершенствованию технологии их выплавки в вакуумной индукционной печи. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать модель процесса испарения легколетучих примесей, легирующих элементов и основы сплавов - железа и никеля - при вакуумной индукционной плавки.
2. Сформировать базу данных для термодинамического моделирования процессов рафинирования и раскисления сплавов на основе железа и никеля, их взаимодействия с футеровкой.

3. С использованием разработанных моделей провести исследование процессов рафинирования сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме и разработать предложения по совершенствованию технологии плавки в ВИП.

**Научная новизна:**

1. Разработана новая модель и алгоритм расчета испарения компонентов сложного легированных расплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме, основанные на использовании уравнений Лангмюра и баланса масс компонентов. В отличие от методики расчета Олетте, описывающей относительные потери элементов при их испарении из двухкомпонентного раствора, разработанная методика позволяет рассчитывать одновременно испарение всех элементов многокомпонентного сплава;

2. Установлено, что остаточное давление в камере печи и химический состав тигля влияют на содержание кислорода в металле. Определены благоприятные интервалы остаточного давления в камере вакуумной печи при использовании магнезитовой и корундовой футеровки. При повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа и от 0,01 до 101 кПа для никеля) магнезитовая футеровка дает минимальный прирост кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для железа и от 0,1 до 10 Па для никеля) минимальный прирост концентрации кислорода дает корундовая футеровка;

3. Показано, что введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия;

4. Предложена новая методика описания экспериментально наблюдаемых данных по раскислению железа кальцием. Методика расчета отличается тем, что константа равновесия реакции раскисления железа кальцием получена методом комбинирования, а содержания кислорода и кальция складываются из концентраций растворенных компонентов и связанных в неметаллические включения.

**Практическая значимость результатов работы:**

1. Разработаны компьютерные программы «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе никеля» и «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе железа», на которые получены свидетельства № 2016618091 и № 2016617924. Программы используются при преподавании курса «Математическое моделирование технологических процессов» для студентов направления 22.04.02 «Металлургия» и используются студентами при выполнении курсовых и дипломных работ. Также программы использовались для проведения расчетов при выполнении прикладного научного исследования «Разработка и внедрение ресурсосберегающих

технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники» по Соглашению с Министерством образования и науки Российской Федерации о предоставлении субсидии № 14.578.21.0023 с уникальным идентификатором соглашения RFMEFI57814X0023 (Акт НИТУ «МИСиС»);

2. Сформированы расширенные базы термодинамических данных для сплавов на основе железа и никеля с целью использования их в компьютерных программах термодинамического моделирования систем «металл - шлак - газовая фаза»;

3. Созданная схема расчета испарения элементов при выплавке сплава на основе никеля в ВИП и результаты расчета максимального испарения компонентов сплава монель (K500) переданы АО «НПО ЦНИИТМАШ» и ЗАО «ИОМЗ» для использования при выполнении проектных работ по конструированию ВИП (Акт АО «НПО ЦНИИТМАШ»). Акт передачи материалов технологических решений по рафинированию сплавов на основе никеля и меди в ВИП (Акт ЗАО «ИОМЗ»).

**Апробация результатов работы.** Выступление на XXI Международной Промышленной Выставке МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2015. Премия «Молодые ученые». По теме «Усовершенствование технологии выплавки жаропрочных сталей и сплавов в вакуумной индукционной печи»

Выступление на научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 3-5 июня 2015 г.

Студенческая научная конференция 69-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» кафедры Металлургии стали и ферросплавов. Тема доклада – «Выбор достоверной константы равновесия раскисления железа кальцием» Апрель 2014, г. Москва

Студенческая научная конференция 70-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» кафедры Металлургии стали и ферросплавов. Тема доклада – «Построение достоверной кривой раскисления железа кальцием» Апрель 2015, г. Москва

Студенческая научная конференция 70-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС», конкурс У.М.Н.И.К. Тема доклада – «Разработка программы для генерирования новых технологий производства и рафинирования специальных высоколегированных сплавов» Апрель 2015, г. Москва

Выступление на XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (18-21 октября 2016 года) на тему "Прогнозирование химического состава сплава на основе железа и его конденсата при рафинировании в ВИП"

Выступление на XIV Международном Конгрессе сталеплавателей на тему: «Прогнозирование массы конденсата никель-медных сплавов при рафинировании в вакууме» и «Анализ кривой раскисления железа кальцием». Электросталь: 2016, 17-21 октября.

**На защиту выносятся:**

1. Алгоритм расчета испарения компонентов сложнолегированных расплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме, основанный на использовании уравнений Лангмюра и баланса масс компонентов.
2. Моделирование влияния материала тигля на содержание кислорода в сплаве на основе железа и никеля.
3. Методика построения экспериментально наблюдаемой кривой раскисления железа кальцием.
4. Рекомендации по выплавке сложнолегированных сплавов на никель-медной основе в вакуумной индукционной печи.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие автора в получении исходных экспериментальных данных; теоретический анализ процессов испарения, раскисления, модифицирования металлического расплава и его взаимодействия с футеровкой тигля; разработка модели расчета температуры ликвидус сплавов на основе никеля. Подготовка основных публикаций по работе.

**Достоверность результатов:** подтверждается массивом экспериментальных литературных и собственных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы. Состав сплава определяли методом АЭС-ИСП и АЭС-ТР с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой HORIBA JOBIN YVON модели ULTIMA 2 и атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда LECO модель GDS850A. Содержание кислорода и азота определяли, используя анализатор фирмы LECO, модель TC-600. Анализ углерода и серы был проведен на анализаторе фирмы LECO модели CS-600. Содержание водорода определяли на анализаторе фирмы LECO, модель RHEN-602. Химический состав тигля определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max. Температуру металла определяли с помощью тепловизора Pyrovision M9000 с настройкой по термопаре ВР 5/20. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>)

**Структура диссертационной работы** состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 65 наименований. Диссертация изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 67 рисунков и восемь приложений.

**Список публикаций автора по теме диссертации**

1. Зубарев К.А., Котельников Г.И., Лопатенко А.Д., Семин А.Е. Расчет изменения состава сплавов на основе железа при плавке в вакуумной индукционной печи. М.: Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. - №11.- с. 815-818.
2. Михайлов А.М., Зубарев К.А., Котельников Г.И., Семин А.Е., Григорович К.В. Модель испарения компонентов никелевых сплавов при плавке в вакуумной индукционной печи. М.: Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. - №1.- с. 35-38.
3. Зубарев К.А., Котельников Г.И., Титова К.О., Семин А.Е., Михайлов М.А. Прогнозирование температуры ликвидус сложнолегированных сплавов на основе никеля. М.: Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. - №9.- с. 644-649.
4. Котельников Г.И., Зубарев К.А., Мовенко Д.А., Павлов А.В., Семин А.Е. Построение кривой раскисления железа кальцием. М.: Электromеталлургия, 2016.- №6.- с. 10-18
5. Коммерческая тайна (ноу-хау). Способ выплавки сложнолегированных марок сталей с использованием двойных и тройных лигатур в вакуумной индукционной печи для деталей и узлов авиакосмической техники № 60-338-2015 ОИС
6. Зубарев К.А., Котельников Г.И., Бугров М.В., Семин А.Е., Лопатенко А.Д. Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе никеля. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2016618091, 20 июля 2016 г.
7. Зубарев К.А., Котельников Г.И., Бугров М.В., Семин А.Е., Лопатенко А.Д. Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе железа. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2016617924, 18 июля 2016 г.

**Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».** Проект №14.578.21.0023 «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0023.

## 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Современная металлургия располагает плавильными агрегатами для выплавки сталей и сплавов различного назначения. К таким агрегатам относятся: открытые и вакуумные индукционные печи; вакуумные дуговые печи; печи для электрошлакового переплава; установки электроннолучевого переплава; печи для плазменной плавки и переплава [1].

Среди приведенных выше методов особое место занимает вакуумная индукционная плавка (ВИП), которая имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами вакуумной металлургии [2]. В ВИП выплавляют различные группы сталей и сплавов, в том числе высокопрочные конструкционные, коррозионностойкие, прецизионные, жаропрочные, жаростойкие и тд.

Плавка в ВИП может обеспечить получение сталей и сплавов с узким интервалом химического состава; длительную выдержку металла в глубоком вакууме; контроль и регулирование температуры и состава металла по ходу плавки [2].

Таким образом, металл, полученный в ВИП, обладает следующими преимуществами [3]:

- низким содержанием растворенных газов;
- высокой степенью чистоты по содержанию примесей цветных металлов и неметаллических включений;
- низкой анизотропностью свойств;
- высокой однородностью макро- и микроструктуры;
- хорошей пластичностью при горячей деформации;
- высокими механическими и физическими свойствами.

Вместе с тем этот способ плавки обладает определенными недостатками:

- загрязнение металла продуктами его взаимодействия с материалом тигля;
- испарение легирующих компонентов и основы сплава в период рафинирования;
- ограниченная стойкость футеровки;
- ограниченная возможность воздействия на процесс кристаллизации слитка в изложнице.

Эксплуатационные свойства сплавов во многом зависят от технологии их производства, чистоты применяемых шихтовых материалов, условий разливки и кристаллизации, технологии горячей обработки давлением, условий механической обработки и последующей термической и химико-термической обработки [4].

Поглощение кислорода, азота и водорода при выплавке металла – одна из причин понижения свойств сплавов и их плохой технологичности. Кислород, взаимодействуя с расплавленным металлом, образует труднорастворимые тугоплавкие оксиды хрома, алюминия, титана и т.д. Эти оксиды при кристаллизации служат причиной образования плен.

Азот в сложнoleгированных сплавах вреден тем, что при взаимодействии с такими элементами как хром, титан и алюминий образует тугоплавкие нитриды или карбонитриды, часто в виде ликвационных скоплений. Эти скопления ухудшают пластичность сплава при горячей обработке металла давлением.

В связи с этим особое внимание уделяется полноте раскисления сплава, устранению контакта расплавленного металла с кислородом и азотом в процессе выплавки и разливки. Выплавленный и разлитый в вакууме сплав имеет лучшую способность к горячей обработке давлением.

Выплавка специальных сплавов в вакууме способствует снижению содержания вредных примесей - свинца, олова, сурьмы и висмута. В сплавах на никелевой основе, выплавляемых в вакууме, снижают содержание кремния и марганца, которые крайне нежелательны.

При использовании отходов материальные затраты на выплавку сплавов снижаются. Однако при многократном повторении цикла «выплавка с отходами – обрезка слитков – использование обрести в процессе следующей выплавки» в составе металла накапливаются вредные примеси и, как результат, – снижается технологическая пластичность металла на последующих переделах, а также уровень механических свойств в готовом металле.

Отходы специальных сплавов того же состава, что и выплавляемый сплав используют в количестве от 30 до 60 %. Также используют отходы других сплавов, близких по составу к выплавляемому. При выплавке сталей в шихту добавляют мягкое железо, феррохром и никель[3,5].

В окончательный период (перед выпуском) в расплавленный металл вводят небольшие количества щелочноземельных и редкоземельных металлов: кальций, барий, церий, цирконий, лантан, бор и др.

Обеспечение минимального содержания примесей свинца, олова, сурьмы, висмута, меди, серы, кислорода, азота и др. в готовом металле является одной из основных задач всего цикла производства сложнoleгированных сплавов. При выплавке таких сталей и сплавов это достигается путем использования шихтовых материалов высокой степени чистоты, а при выплавке в вакууме – также за счет рафинирования расплавов от примесей, удаление которых осуществляется в газообразном либо парообразном состоянии.

Сложнолегированные прецизионные сплавы получают в вакуумных индукционных печах методом сплавления шихтовых материалов. При этом в широких пределах (от 0 до 100 %) в шихте используют собственные отходы сплавов. Технология плавки включает в себя следующие периоды: загрузку и расплавление шихты, рафинирование жидкого металла (раскисление углеродом, дегазацию и испарение летучих примесей), легирование и доводку сплава по химическому составу, разливку в изложницу. В зависимости от вида и качества применяемых исходных шихтовых материалов роль каждого из периодов плавки может изменяться.

В тигель, как правило, загружают железо, никель, кобальт, молибден, вольфрам и другие металлы, не образующие химически прочных оксидов и малолетучие, а также углеродсодержащие реагенты. После рафинирования жидкого металла от газов и примесей вводят металлы, обладающие повышенным сродством к кислороду и азоту (алюминий, титан, цирконий) и в последнюю очередь, перед выпуском плавки – легкоиспаряющиеся металлы (как правило, при некотором повышенном давлении аргона в печи).

Расплавление ведут на максимальной мощности. В процессе расплавления поддерживают, по возможности, низкое остаточное давление в печи для интенсивного кипения расплавляемого металла. В этот период из шихты удаляется основное количество газов и частично летучие примеси.

Иногда производят предварительное раскисление расплава углеродом, для чего в металл вводят графитовый бой. Присадка углерода иногда сопровождается кипением металла. Однако, поскольку концентрация кислорода в металле к концу расплавления незначительна, скорость удаления кислорода невелика (процесс лимитируется диффузией кислорода в расплаве), также возможно дополнительное поступление кислорода из футеровки. В связи с этим заметного снижения содержания кислорода в металле, как правило, не наблюдается. При этом значительная часть введенного в металл углерода расходуется на легирование.

Для окончательной дегазации и рафинирования от летучих примесей производят выдержку жидкого металла в вакууме. Более полного рафинирования металла от примесей достигают, увеличивая время выдержки. Кроме того, используют приемы, интенсифицирующие удаление примесей (электромагнитное перемешивание металла, продувку инертным газом и др.).

При вакуумной выплавке в индукционной печи прецизионных сплавов происходит значительное испарение примесей цветных металлов. Этот способ обеспечивает один из наиболее низких уровней содержания этих примесей по сравнению с другими методами.

Так для высокопрочной стали содержание примесей цветных металлов в зависимости от способа выплавки характеризуется данными, приведенными в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Содержание примесей цветных металлов в высокопрочной стали [5].

Примесь	Содержание примесей, %, при разных способах выплавки				
	плавка на воз- духе	ЭШП	ВДП	ВИП	ВИП+ВДП
Мышьяк	0,0035	0,0017	0,0017	0,0016	0,0016
Олово	0,0040	0,0028	0,0028	0,0015	0,0015
Сурьма	0,0150	0,0130	0,0090	0,0015	0,0015
Свинец	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002
Медь	0,1200	0,1200	0,1200	0,0800	0,0800
Висмут	0,0003	0,0003	0,00018	0,00017	0,00017

Из таблицы 1 видно, что оптимальные показатели по содержанию примесей цветных металлов имеет плавка в вакуумной индукционной печи. Однако наряду с удалением газов и вредных примесей в глубоком вакууме также могут испаряться ценные легирующие компоненты сплава.

Таким образом, операции рафинирования и раскисления являются ключевыми операциями при выплавке металла в вакуумной индукционной печи. В период рафинирования в глубоком вакууме происходит удаление легколетучих примесей. Однако, при этом одновременно испаряются легирующие элементы и основа сплава. В связи с этим возникает необходимость определения оптимальных значений остаточного давления, температуры и продолжительности рафинирования, которые могут обеспечить рафинирование металла от примесей с одновременным сохранением легирующих элементов и основы сплава.

В то же время при помощи современных методов количественного описания испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме невозможно прогнозировать протекание этого процесса и определить оптимальные параметры технологии в период рафинирования в вакуумной индукционной печи.

Низкое остаточное давление в камере печи в период рафинирования влияет на стойкость футеровки. Материал футеровки может определять содержание кислорода и примесей в металле. Поэтому необходим обоснованный выбор материала футеровки при выплавке конкретных сплавов на основе железа и никеля, который можно осуществить на основе термодинамического моделирования взаимодействия металла и оксидов футеровки.

Раскисление металла перед выпуском требует прогнозирования расхода раскислителей и понимания сущности протекающих при этом процессов. В то же время раскислительная способность некоторых элементов еще не до конца изучена, в частности, это относится к кальцию, который часто применяют при выплавке сплавов на основе железа.

Для рационального решения перечисленных задач необходимо наличие адекватного количественного описания процессов испарения примесей, легирующих элементов, основы сплава и раскисления металла в вакууме при учете взаимодействия металла с футеровкой.

### **1.1 Термодинамика взаимодействия компонентов сплавов на основе железа и никеля и описание их испарения в вакууме**

Основной термодинамической характеристикой химических реакций в сплавах является изменение энергии Гиббса. Для определенности исходные вещества и продукты реакции принимают обычно находящимися в их стандартных состояниях (чистое вещество при давлении 1 атм в том агрегатном виде, который устойчив при данных условиях). Стандартные состояния веществ, участвующих в реакции, выбирают произвольно, исходя из удобств расчета. Однако, этот выбор должен быть четко определен, иначе приводимая величина  $\Delta G^0$  не имеет смысла [6].

Для определения  $\Delta G^0$  необходимо рассчитать суммарную энергию Гиббса образования всех продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов) и вычесть из полученного значения суммарную энергию Гиббса образования всех исходных веществ. Для вычисления  $\Delta G^0$  обычно используют следующую формулу:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Полнота протекания реакции характеризуется константой равновесия  $K$ , связанной с  $\Delta G^0$  уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Пользуясь этим уравнением, можно по известному значению  $\Delta G^0$  определить константу равновесия реакции и найти необходимые для практики равновесные концентрации и другие характеристики. Значения  $\Delta G^0$  в литературных источниках часто бывают разными, для некоторых реакций разница доходит до нескольких порядков. Поэтому для моделирования необходимо собрать достаточно полный и достоверный массив данных по изменению энергии Гиббса образования оксидов, сульфидов, нитридов и карбидов в сплавах на основе железа и никеля.

В литературе известны взаимосогласованные базы данных [7], отличающиеся тем, что используемые в этих базах данных энтальпии и энтропии отдельных реакций являются

взаимосогласованными и обладают минимальными погрешностями. Однако объем этих баз в настоящее время недостаточен для описания взаимодействия компонентов реально существующих сплавов железа и никеля. В связи с этим в системах компьютерного моделирования используются расширенные базы данных, которые можно назвать компилированными (HSC, Thermo-Calc, Гиббс-МИСиС [8] и тд.). Указанные системы предусматривают возможность моделирования взаимодействия компонентов в самых различных процессах – от гидрометаллургических до пирометаллургических. Такая широта охвата систем, без сомнения, может привести к потере точности прогнозирования в предметно ориентированных областях, например, при проведении расчетов и моделировании непосредственно применительно к никелевым сплавам и сплавам на основе железа. В связи с этим целесообразно при использовании предметно ориентированных компьютерных систем моделирования использовать базы данных адаптированные к этим системам. Так как базы данных компилированные, адаптация этих баз может быть не глобальной, а локальной, например, по отдельным элементам. Создание таких локальных баз, адаптированных для конкретных металлургических систем, например, для систем железа и никеля является одной из задач данной работы.

Однако компоненты, которые взаимодействуют между собой и образуют оксиды, сульфиды, нитриды и карбиды не являются чистыми веществами, они находятся в растворе. В связи с этим одной из важнейших задач математического моделирования металлургических процессов является расчетное определение активности компонентов в сплавах. Активности компонентов оценивают с помощью коэффициентов активности  $\gamma$  и  $f$ . Коэффициент активности  $\gamma_i$  обычно используют, когда в качестве стандартного состояния выбирают чистый жидкий либо твердый компонент. Тогда активность компонента  $i$  в расплаве будет равна:

$$a_i = x_i \gamma_i$$

Величина  $\gamma_i$  связана с коэффициентом активности в бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_i^\infty$  выражением:

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \frac{A_{\text{осн } i}}{A_{\text{спл}}},$$

где  $\gamma_i^\infty$  - коэффициент активности элемента  $i$  в бесконечно разбавленном растворе в железе или никеле [9];

$f_i$  - коэффициент активности, описывающий отклонение реального раствора от модели бесконечно разбавленного раствора (БРР) при условии использования массовых долей для характеристики концентрации компонента  $i$  в растворе;  
 $A_{\text{спл}}$  и  $A_{\text{осн}}$  - масса моля сплава и его основы соответственно.

Коэффициент активности  $f_i$  можно определить, используя параметры взаимодействия первого порядка  $e_i^j$ :

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\% j].$$

Значения параметров взаимодействия первого порядка  $e_i^j$  можно найти в работах [6], [10, 11, 12, 13], однако, данные разных авторов существенно различаются. В связи с этим возникает проблема выбора адекватных значений параметров взаимодействия, с использованием которых удастся удовлетворительно описать распределение компонентов в системе «металл-шлак-газ». Создание таких компилированных баз данных для параметров взаимодействия в железе и никеле является одной из задач данной работы.

В глубоком вакууме параллельно с реакциями образования (диссоциации) химических соединений могут протекать реакции перехода компонентов металлического расплава в газовую фазу, то есть испарение компонентов. Процессы испарения примесей металлических расплавов и основных их компонентов обычно описывают с использованием уравнения Лангмюра [6, 9]:

$$W_i = \alpha_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}}$$

где  $p_i$  - равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;

$M_i$  - относительная атомная (или молекулярная в случае удаления  $H_2, N_2, O_2$  и др.) масса компонента  $i$ ;

$R$  - универсальная газовая постоянная  $R=8314$  Дж/(К · кмоль);

$T$  - температура сплава, К;

$\alpha_i$  - коэффициент Лангмюра, принимают значения от 0 до 1.

Одновременно с испарением примесей происходит переход в газовую фазу основы сплава и легирующих компонентов. Часто потерю основы сплава и легирующих элементов в явном виде не учитывают [5, 14]. В литературе [15] получено уравнение, которое позволяет учесть относительные потери массы основы сплава при заданной степени рафинирования сплава от некоторой примеси  $j$ :

$$g_j = 1 - (1 - g_i)^\beta$$

где  $g_i = \frac{\Delta m_i}{m_i^0}$  и  $g_j = \frac{\Delta m_j}{m_j^0}$  - относительные потери массы основы сплава  $i$  и элемента  $j$ ,

$$\beta = \frac{p_j^0 \gamma_j \sqrt{M_i}}{p_i^0 \gamma_i \sqrt{M_j}} - \text{коэффициент дистилляции элемента } j;$$

$p_i^0$  - давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $i$ ;

$p_j^0$  - давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $j$ ;

$M_i$  и  $M_j$  - относительная атомная (или молекулярная в случае удаления  $H_2, N_2, O_2$  и др.) масса компонента  $i$  и  $j$ ;

$m_i^0$  и  $m_j^0$  - начальные массы компонентов  $i$  и  $j$ ,

$\Delta m_i$  и  $\Delta m_j$  - изменение массы компонентов  $i$  и  $j$  за некоторое время  $\tau$ .

Как показано в работе [16] данный подход может быть использован для описания совместного испарения компонентов, в частности никеля и марганца, из расплава никель - марганец. Однако коэффициент дистилляции при этом зависит от содержания марганца и от времени по статистически установленному по анализу данных по уравнению, которое справедливо только для условий эксперимента:

$$\beta = 49,4 \cdot 1,05^{[Mn]_0} \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-3} \cdot [Mn]_0^{1,87} \cdot \tau^{-0,266 \ln[Mn]_0 + 1,231})$$

Это означает, что при переходе к многокомпонентному раствору все параметры статистического уравнения изменятся и, кроме того, будут зависеть от времени  $\tau$ . Можно предположить, что эта нестабильность параметров адаптации вызвана тем, что по ходу процесса рафинирования меняется состав сплава и соответственно коэффициенты активности  $\gamma_i$  и  $\gamma_j$ .

Для проверки этого предположения целесообразно проанализировать вывод уравнения Олетте, его основные допущения и разработать новый, более совершенный, алгоритм совместного испарения компонентов из сложнолегированных сплавов на базе железа и никеля.

## **1.2 Футеровка тиглей вакуумных индукционных печей и температурный режим выплавки сплавов на основе железа и никеля**

Основными требованиями к футеровке тиглей вакуумных индукционных печей являются: высокая температура размягчения, плотность, механическая прочность при рабочих температурах, термостойкость, максимально возможная химическая инертность по отношению к расплаву. Сложность выполнения комплекса этих требований обусловлена ограничениями толщины футеровки (50-100 мм для 1-т печи и 150-200 мм для 5-10 т печей) и тяжелыми условиями эксплуатации (высокая температура и резкие ее колебания, большие механические нагрузки, периодическое изменение давления атмосферы) [14].

Одним из наиболее важных факторов, определяющих уровень качества готового металла, является содержание концентраций кислорода и неметаллических включений в сплаве. Кислород в процессе вакуумной индукционной плавки поступает в металл из различных источников:

1. Из шихтовых материалов;
2. В результате натекания воздуха в печь и взаимодействия его с расплавляемым металлом;
3. В результате поглощения расплавом газов, адсорбированных внутренними поверхностями печи и футеровкой;
4. В ходе насыщения остатков металла в тигле и гарниссажа продуктами взаимодействия с атмосферой при открывании печи непосредственно после слива плавки и загрязнения ими расплава следующей плавки;
5. В результате взаимодействия расплава с футеровкой тигля.

Следует отметить, что ни одним из указанных источников нельзя пренебрегать. Однако, одним из наиболее важных факторов, определяющих уровень содержания кислорода в сплаве, является взаимодействие расплава с футеровкой [2,5,14]. Вследствие подобного взаимодействия продукты реакции (кислород и элемент, образующий оксид футеровки, – магний, алюминий, и др.) переходят в расплав и образуют в нем неметаллические включения, что при выплавке высококачественных сталей и сплавов крайне нежелательно. Совокупность этих причин во многом ограничивает выбор огнеупоров для вакуумных индукционных печей и технологии выполнения футеровки тиглей.

Наиболее распространенными материалами для футеровки индукционных печей являются порошки из плавленных магнезита и корунда. Также используют шпинельные, высокоглиноземистые и магнезиальные блоки со значительным сопротивлением ползучести при высоких температурах. На стойкость футеровки тиглей также влияет сортамент выплавляемого металла и технология выплавки. Температура и степень вакуума оказывает основное влияние на стойкость футеровки тигра.

Изготовление тигля из корунда не всегда желательно, так как при восстановлении оксида алюминия компонентами сплава в металлической ванне наблюдается повышение содержания алюминия. Одним из самых распространённых материалов для изготовления тиглей вакуумной индукционной печи является оксид магния. Преимущество оксида магния в том, что восстанавливаемый из него магний испаряется вследствие высокого равновесного давления паров и в металле не остается. Однако, как было указано выше, при этом процессе в металле может быть накапливаться кислород. В то же время в литературе [17] показано, что футеровка из оксида алюминия проявляет более высокую термодинамическую стойкость в вакууме при раскислении металла иттрием, чем магнезит. Иттрий является высокоактивным элементом, образующим термодинамически прочные оксиды.

Таким образом, в связи с вышеизложенным возникает необходимость проанализировать взаимодействие сплавов на основе железа и никеля с футеровками из оксидов алюминия и магния, а затем выбрать наиболее предпочтительный химический состав футеровки для выплавки высокочистых сплавов.

Одним из технологических параметров, определяющих качество отливки считается температура, при которой металл заливается в формы или в изложницы. При этом температура, при которой должен разливаться металл находится в прямой зависимости от температуры ликвидус сплава. Наряду с температурой ликвидус на величину необходимого перегрева сплава влияют: состав изложницы, вязкость разливаемого сплава, удельный теплоотвод системы.

Оптимальная температура разливки сложнолегированных сплавов зависит от состава сплава, его назначения, массы слитка, материала формы, степени чистоты расплава по примесям и неметаллическим включениям, способа раскисления и модифицирования сплава, обработки его в вакууме и продувки инертными газами [17,27,28]. В то же время, несмотря на многообразие вышеперечисленных факторов, влияющих на температуру разливки, можно отметить, что она всегда тесно связана с температурой ликвидуса сплава  $T_L$ . Температуру разливки  $T_{\text{разл.}}$  рассчитывают исходя из температуры ликвидус и рационального перегрева жидкого металла над ней  $\Delta T$ , то есть  $T_{\text{разл.}} = T_L + \Delta T$ . Анализ литературы и

действующих технологий производства показывает, что перегрев  $\Delta T$  для различных сплавов может варьировать от 50 до 200 °С [17,27,28]. То есть перегрев может довольно сильно меняться и, чаще всего его подбирают эмпирически, опираясь на предварительные расчеты и представления о ходе плавки, учитывая, что состав сплава может изменяться за счет испарения [29]. Таким образом, температура ликвидуса сплава является опорной точкой при выборе температуры разливки сложнолегированного сплава.

Существует несколько формул для расчета температуры - ликвидус. Одна из этих формул представляет собой полином первого порядка относительно содержания компонентов сплава [30,31]:

$$T_L = T_{\text{плав}} - \left\{ \sum (a_0 - a_i [i]) \right\},$$

где  $T_{\text{плав}}$  - температура плавления основы сплава;

$a_0$  - коэффициент приведения температуры плавления основы сплава;

$a_i$  - коэффициент значимости для соответствующего  $i$  элемента, содержащегося в сплаве;

$[i]$  - содержание элемента  $i$ -го в сплаве.

В литературе по сплавам никеля значения  $a_0$  отсутствуют, и температуры ликвидус и солидус сплавов часто определяют, используя по полином второго порядка [32]:

$$T_L = T_{L, \text{осн.}} + \sum (p_{L,i} \cdot x_{L,i}^2 \cdot 100 + q_{L,i} \cdot x_{L,i} \cdot 100),$$

$$T_S = T_{S, \text{осн.}} + \sum (p_{S,i} \cdot x_{S,i}^2 \cdot 100 + q_{S,i} \cdot x_{S,i} \cdot 100),$$

где  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$  и  $p_{S,i}$ ,  $q_{S,i}$  - коэффициенты регрессии в бинарной системе;

$x_{L,i}$ ,  $x_{S,i}$  - мольная доля элемента в сплаве;

$T_{L, \text{осн.}}$ ,  $T_{S, \text{осн.}}$  - температура ликвидус и солидус основы сплава.

Компоненты сплава могут сильно изменять температуру ликвидус сплава. Эта разница особенно ощутима, если в составе сложнолегированных никелевых сплавов присутствуют тугоплавкие элементы (W, Re, Ru и т.д.) и такие элементы, как бор, гафний и др. [33, 34], которые в настоящее время входят в состав сложнолегированных жаропрочных сплавов нового поколения.

В то же время данные о коэффициентах  $P_{L,i}, Q_{L,i}$ , содержащиеся в справочниках [35], оказываются недостаточно полными для прогнозирования температуры ликвидус современных сложнелегированных сплавов. Для решения этой проблемы необходимо дополнить справочную базу [35], основываясь на тех же принципах определения  $P_{L,i}, Q_{L,i}$ , то есть на основе анализа кривых ликвидуса соответствующих двойных диаграмм.

### **1.3 Процессы раскисления при плавке сплавов на основе железа и никеля в вакуумной индукционной печи**

Процессы, происходящие в жидком металле при плавке в вакууме, взаимосвязаны и в большинстве случаев протекают одновременно. Одной из задач вакуумной индукционной плавки является достижение низких содержаний газов в стали и сплавах. По существу, только в вакууме можно обеспечить содержание водорода менее 2 ppm, кислорода менее 10 ppm, азота менее 60 ppm. Известно, что важную роль в вакуумных процессах играет реакция взаимодействия углерода с кислородом, либо с растворенным в металле, либо с находящимся в виде окисных неметаллических включений. Правильное использование этой реакции позволяет получить металл с низким содержанием кислорода и других примесей. Так, например, процесс раскисления металла углеродом, при котором происходит выделение пузырей оксида углерода, сопровождается выделением азота и водорода, всплыванием и восстановлением неметаллических включений, испарением примесей легколетучих компонентов и т.д.[3,14,18].

Однако с помощью одного углерода не удастся полностью раскислить сталь в особенности, если выплавляется низкоуглеродистый металл. Для глубокого раскисления стали необходимо применение металлических раскислителей.

Принципиально действие металлических раскислителей, не образующих газообразных продуктов, в условиях вакуумной плавки не должно отличаться от поведения их в открытой плавке. При раскислении сплава в вакуумной индукционной печи обычно используют меньше металлических раскислителей в связи с отсутствием взаимодействия с шлаком и с окислительной атмосферой.

Образующиеся в результате реакции раскисления неметаллические окисные продукты, твердые или жидкие, всплывают и удаляются из металла. Уменьшение внешнего давления не должно влиять на раскислительную способность элементов, поскольку продукты раскисления этими элементами нелетучи. Исключением являются лишь летучие субоксиды металлов.

Удаление азота и водорода из жидкого металла может происходить в результате следующих процессов [5, 6]:

1. Всплывание нитридных и гидридных неметаллических включений, если существуют условия образования таких фаз в жидком металле;
2. Выделение пузырьков азота и водорода, зарождающихся в ванне жидкого металла, в случае высокого содержания газов в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления для образования зародышевых пузырьков на поверхности футеровки или на неметаллических включениях;
3. Десорбция газа с открытой поверхности ванны, к которой атомы газа подаются диффузионным или конвективным путем.

Модифицирование и микролегирование черных и цветных металлов является наиболее простым, дешевым и высокоэффективным методом улучшения их структуры, механических, технологических и служебных свойств [19].

Как правило, в отличие от производства чистых или высокочистых сталей и сплавов суть обоих процессов состоит не в рафинировании металлов, а в регулируемом их «загрязнении» отдельными элементами или их соединениями [14]. Эти соединения могут формироваться непосредственно в жидком металле, при кристаллизации, в послекристаллизационном периоде и в твердой фазе в процессе фазовых превращений; они могут также вноситься в готовом виде во время разливки.

Главной целью модифицирования неметаллических включений является их перевод в более благоприятную форму, например, из твердого в жидкое состояние, что облегчает их ассимиляцию шлаком, а также снижает отрицательное влияние на служебные свойства готового металла. Для этого металлический расплав обрабатывают, как правило, материалами, содержащими щелочноземельные и редкоземельные металлы. Одновременно решается и задача снижения содержания и модифицирование форм присутствия серы в металле. Присадка указанных материалов приводит и к дополнительному снижению концентрации кислорода в сплаве, поскольку процессы раскисления и десульфурации приобретают комплексный характер [10].

Модифицированием также называют процесс образования центров кристаллизации и изменения структуры литого металла под воздействием небольшого количества вводимых добавок. Процесс образования центров кристаллизации значительно облегчается при введении модификаторов в виде нерастворимых добавок. Эти добавки вносят уже готовые поверхности, а та часть работы, которая идет на образование межфазных поверхностей при гомогенной кристаллизации, значительно уменьшается.

Элементы, вызывающие измельчение кристаллической структуры сплава как поверхностно активные примеси и адсорбирующиеся из расплава на границе кристалл – расплав, называют модификаторами первого рода. Частицы, вызывающие измельчение структуры путем искусственного увеличения количества зародышей кристаллизации, называют модификаторами второго рода [20]

В качестве модификаторов в высокочистых расплавах сложнолегированных сплавов в большинстве случаев используют щелочноземельные и редкоземельные металлы, а именно кальций, магний, иттрий, лантан, церий и тд.

Магний используется в основном для модифицирования чугуна или его десульфурации. Введение магния в состав комплексных лигатур положительно влияет и на процесс модифицирования стали. Магний по сравнению с элементами группы щелочноземельных металлов обладает самой низкой температурой плавления (650 °С) и кипения (1107 °С), высоким равновесным давлением пара (2,044 МПа) и растворимостью в железе (1,016%) [21].

По химическому сродству к кислороду и сере РЗМ сравним с ЩЗМ. Однако, в отличие от кальция, эти элементы при относительно низкой температуре плавления (800...1000 °С) имеют высокую температуру кипения (~3000 °С), повышенную плотность (6...7 г/см<sup>3</sup>) [22,23]. При вводе РЗМ в расплав он практически полностью расходуется на образование соединений с серой и кислородом, образуя оксиды, сульфиды и оксисульфиды. Данные соединения имеют высокую температуру плавления (~2400 °С) и относительно высокую плотность (4,8 ... 6,5 г/см<sup>3</sup>), поэтому соединения РЗМ могут находиться в жидкой стали во взвешенном состоянии. Первичным эффектом микролегирования многими из РЗМ, проявляющимся уже на стадии разливки и кристаллизации металла, является модифицирующий эффект микродобавок. Проявляется он в виде измельчения зерна, уменьшения размеров дендритной ячейки, измельчения распределения карбидных фаз в структуре металла.

Кальций является одним из наиболее химически активных элементов и эффективно взаимодействует с кислородом, серой, азотом, водородом и другими элементами [24]. Среди прочих достоинств применения кальция авторы [25] отмечают удаление мышьяка, свинца, олова. Однако раскислительная способность кальция еще не до конца изучена. Это подтверждается большим различием между экспериментально наблюдаемой ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$ ) и расчетной ( $\sim 10^{-10}$ ) константой равновесия раскисления железа кальцием [26]. Еще одним фактором несовершенства моделей описания раскисления этим элементом является различие в экспериментальных данных по параметрам взаимодействия и константе равновесия реакции раскисления при 1600 °С. Таким образом, изучение раскислительной способности кальция является актуальной задачей.

### Выводы по главе 1, цель и задачи работы

1. Современные подходы к анализу испарения компонентов сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме достаточно сложны и не в полной мере могут описать этот процесс в реальных условиях металлургического процесса.

2. Показано, что химический состав футеровки очень важен при выплавке высокочистых сплавов. Материал футеровки определяет содержание кислорода и примесей (магния, алюминия и др) в металле.

3. Показано, что финальное раскисление и модифицирование положительно влияют на структуру и свойства сплавов. Однако раскислительные и модифицирующие способности некоторых элементов еще не до конца изучены, в частности, это относится к кальцию, который часто применяют при выплавке сплавов на основе железа.

4. Температура разливки металла тесно связана с температурой ликвидуса сплава. Однако для расчетов температуры ликвидус сложнолегированных сплавов необходимые данные для ряда элементов отсутствуют.

Исходя из вышесказанного, **целью диссертационной работы** является исследование процессов рафинирования и раскисления сплавов на основе железа и никеля в вакууме, а также разработка предложений для совершенствования технологии выплавки сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля в ВИП. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать модель процесса испарения легколетучих примесей, легирующих элементов и основы сплавов - железа и никеля - при вакуумной индукционной плавке.

2. Сформировать базу данных для термодинамического моделирования процессов рафинирования и раскисления сплавов на основе железа и никеля, их взаимодействия с футеровкой.

3. С использованием разработанных моделей провести исследование процессов рафинирования сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме и разработать предложения по совершенствованию технологии плавки в ВИП.

## 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ В ГЛУБОКОМ ВАКУУМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСШИРЕННЫХ БАЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

### 2.1 Развитие базы данных для термодинамического моделирования

Чаще всего при моделировании сталеплавильных процессов используют несколько форм расчета активности компонента  $a_i$  в металлическом растворе. В первом случае активность отсчитывают относительно активности компонента в состоянии «чистый жидкий или твердый компонент»:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i,$$

где  $x_i$  – мольная доля элемента в раствор;

$\gamma_i = \gamma_i^\infty \cdot \varphi_i$  – коэффициент активности элемента;

$\gamma_i^\infty$  – коэффициент активности элемента в бесконечно разбавленном растворе в основе сплава (Ni или Fe);

$\varphi_i$  – коэффициент активности, описывающий отклонение реального раствора от модели бесконечно разбавленного раствора (БРР) при условии использования мольных долей для характеристики концентрации компонента в расплаве.

Во втором случае активность компонента в растворе отсчитывается от стандартного состояния «1%-й раствор, сохраняющий свойства бесконечно разбавленного»:

$$a_i = [\%i] \cdot f_i$$

где  $[\%i]$  – массовая доля компонента  $i$  в растворе, %;

$f_i$  – коэффициент активности, описывающий отклонение реального раствора от модели бесконечно разбавленного раствора (БРР) при условии использования массовых долей (%) для характеристики концентрации компонента в расплаве.

Значения коэффициентов активности элементов  $\gamma_i^\infty$  в бесконечно разбавленном растворе в основе сплава (Ni или Fe) приняты по данным [6,11,12,13] и представлены в таблице 2.

Коэффициенты активности  $\varphi_i$  и  $f_i$  могут быть рассчитаны по разным моделям. В данной работе была принята модель параметров взаимодействия [6]:

$$l g f_i = \sum_{j=2}^k e_i^j \cdot [\%j] + \sum_{j=2}^k r_i^j \cdot [\%j]^2 + \dots$$

$$\ln \varphi_i = \sum_{j=2}^k \varepsilon_i^j \cdot x_j + \sum_{j=2}^k \rho_i^j \cdot x_j^2 + \dots$$

где  $e_i^j$  и  $\varepsilon_i^j$  – массовые и молярные параметры взаимодействия компонентов

i и j первого порядка;

$r_i^j$  и  $\rho_i^j$  – массовые и молярные параметры взаимодействия компонентов i и j второго порядка.

Таблица 2 – Значения коэффициентов активности элементов  $\gamma_i^\infty$  в железе и никеле при температуре 1873 К

Элемент	$\gamma_i^\infty$ в железе	Источник	Элемент	$\gamma_i^\infty$ в никеле	Источник
$\gamma_{Al}^\infty$	0,049	[6]	$\gamma_{Al}^\infty$	0.00025	[12]
$\gamma_{As}^\infty$	0,013	[11]	$\gamma_{As}^\infty$	0.000455	[12]
$\gamma_B^\infty$	0,04	[6]	$\gamma_B^\infty$	0,01074	[12]
$\gamma_{Ba}^\infty$	12400	[11]	$\gamma_{Ba}^\infty$	1,38E-06	[12]
$\gamma_C^\infty$	0,57	[11]	$\gamma_{Bi}^\infty$	0,15	Принят по данным об испарении
$\gamma_{Ca}^\infty$	2270	[11]	$\gamma_C^\infty$	0,32	[6]
$\gamma_{Ce}^\infty$	0,03	[6]	$\gamma_{Ca}^\infty$	0,61	[6]
$\gamma_{Co}^\infty$	0,55	[11]	$\gamma_{Cd}^\infty$	4,68	[12]
$\gamma_{Cr}^\infty$	1,14	[13]	$\gamma_{Ce}^\infty$	0,000726	[12]
$\gamma_{Cu}^\infty$	8,6	[6]	$\gamma_{Co}^\infty$	0,996	[12]
$\gamma_{La}^\infty$	9,2	[11]	$\gamma_{Cr}^\infty$	0,6	[6]
$\gamma_{Mg}^\infty$	43	[6]	$\gamma_{Cu}^\infty$	2,21	[6]
$\gamma_{Mn}^\infty$	1,3	[11]	$\gamma_{Fe}^\infty$	0,355	[6]
$\gamma_{Mo}^\infty$	2,2	[13]	$\gamma_{Ge}^\infty$	0,0024	[6]
$\gamma_{Nb}^\infty$	1,4	[13]	$\gamma_{Hf}^\infty$	0,000036	[6]
$\gamma_{Ni}^\infty$	0,66	[11]	$\gamma_{La}^\infty$	0,000897	[12]
$\gamma_{Pb}^\infty$	850	[6]	$\gamma_{Mg}^\infty$	0,166	[12]
$\gamma_{Sb}^\infty$	0,0011	[11]	$\gamma_{Mn}^\infty$	1	[6]
$\gamma_{Si}^\infty$	0,0013	[13]	$\gamma_{Mo}^\infty$	0,44	[12]
$\gamma_{Sn}^\infty$	3,47	[11]	$\gamma_{Nb}^\infty$	0,0017	[6]
$\gamma_{Ta}^\infty$	0,04	[13]	$\gamma_P^\infty$	0,00367	[12]
$\gamma_{Ti}^\infty$	0,05	[11]	$\gamma_{Pb}^\infty$	2,6	[6]
$\gamma_V^\infty$	1	[11]	$\gamma_S^\infty$	0,031	[12]
$\gamma_W^\infty$	7,6	[13]	$\gamma_{Sb}^\infty$	2,65E-05	[12]
$\gamma_{Zr}^\infty$	0,043	[13]	$\gamma_{Si}^\infty$	0,000148	[12]
			$\gamma_{Sn}^\infty$	0,055	[6]
			$\gamma_{Ta}^\infty$	0,00082	[6]
			$\gamma_{Ti}^\infty$	0,00019	[6]
			$\gamma_{Tl}^\infty$	22,57	[12]
			$\gamma_V^\infty$	0,011	[6]
			$\gamma_W^\infty$	0,707	[12]
			$\gamma_{Zn}^\infty$	0,204	[6]
			$\gamma_{Zr}^\infty$	0,00003	[6]
			$\gamma_Y^\infty$	0,094	[6]
			$\gamma_{Re}^\infty$	1,25	[12]

Коэффициенты активности  $\varphi_i$  и  $f_i$  связаны выражением [6]:

$$\varphi_i = \frac{A_{\text{осн.}} \cdot f_i}{A_{\text{сплава}}},$$

где  $A_{\text{сплава}}$  и  $A_{\text{осн.}}$  – масса моля сплава и его основы соответственно.

При выполнении термодинамических расчетов процессов испарения, раскисления жидкой стали, образования в ней оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов необходимо рассчитывать активности компонентов металла – хрома, вольфрама, молибдена, алюминия, никеля, кислорода, серы, азота, углерода, примесей цветных металлов и других элементов. При этом ощущается острый недостаток параметров взаимодействия, с помощью которых можно осуществить подобного рода расчеты. База данных по параметрам достаточно велика, но все они рассеяны в литературе. Некоторые из них получены не в результате эксперимента, а в ходе теоретических исследований. Значение параметров для одного и того же элемента могут различаться в несколько раз, иногда они различаются на порядки. Более того, в ряде случаев параметры взаимодействия могут иметь даже различные знаки. Ясно, что имея такую исходную базу данных трудно обеспечить достоверные прогнозы металлургических процессов. В связи с этим первостепенной задачей данной работы состояла в том, чтобы опираясь на диаграммы состояния двойных и тройных систем для легирующих элементов, оценить возможность образования химических соединений и растворов между элементами. Опираясь на эту информацию, в первом приближении, можно определить хотя бы знак параметров взаимодействия и тем самым увеличить достоверность физико-химических расчетов. Диаграммы состояния в большинстве случаев строили и анализировали с помощью программы Thermo-Calc.

Основной исходной базой параметров взаимодействия для проведения этой работы была база данных по параметрам взаимодействия содержащаяся в работах [6,11,12,13]. Отобранные молярные и массовые параметры взаимодействия при 1873 К приводятся в Приложении А. Массовые параметры взаимодействия первого порядка  $e_i^j$  в жидком железе при 1873К были рассчитаны на основании данных о молярных параметрах [11] и соответствующей методики пересчета [6]. Параметры взаимодействия первого порядка в никеле  $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0.02$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} = 0.155$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.044$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -0.037$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{C}} = 0.18$ ,  $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.18$ ,  $e_{\text{C}}^{\text{C}} = 0.21$ ,  $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -0.074$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -0.09$ ,  $e_{\text{C}}^{\text{O}} = -0.064$  были приняты по данным работы [36].

Параметры второго порядка были приняты равными нулю, так как их использование в ряде случаев может приводить к немонотонному изменению коэффициента активности с ростом концентрации и соответственно к неадекватным результатам расчетов.

Для пересчета коэффициентов активности со стандартной температуры (1873 К) на температуру Т использовалась теория квазирегулярных растворов[6]:

$$\ln\gamma_{i,T} = \frac{1873}{T} \cdot \frac{7000-T}{7000-1873} \cdot \ln\gamma_{i,1873}$$

$$\ln\varphi_{i,T} = \frac{1873}{T} \cdot \frac{7000-T}{7000-1873} \cdot \ln\varphi_{i,1873}$$

$$\ln f_{i,T} = \frac{1873}{T} \cdot \frac{7000-T}{7000-1873} \cdot \ln f_{i,1873},$$

где 7000 К – параметр теории квазирегулярных растворов

Таким образом, с использованием вышеприведенных термодинамических моделей можно рассчитать активности компонентов сложнолегированного сплава на основе железа и никеля. Практически для всех элементов присутствующих в сплавах, созданы базы параметров взаимодействия, коэффициентов активности, равновесного давления паров над чистыми компонентами и констант реакций образования оксидов, сульфидов, нитридов (Приложение А, Б, В, Г).

## **2.2 Моделирование процесса испарения сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля при рафинировании в глубоком вакууме**

К сложнолегированным сплавам на основе железа и никеля предъявляются высокие требования по содержанию газов (кислород, азот, водород), неметаллических включений (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов) и примесей цветных металлов и полуметаллов (Тl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Те и др.). Плавка в глубоком вакууме (0,1-1,0 Па) способствует глубокому рафинированию металла от указанных примесей. В то же время наряду с позитивным влиянием вакуума необходимо отметить, что ценные легирующие элементы, а также основа сплава - никель и железо - могут испаряться в процессе вакуумного рафинирования. То есть повышение степени рафинирования может изменять состав сплава. Это затрудняет получение состава сплавов в узком интервале концентрации, то есть осложняет обеспечение стабильности химического состава сплава от плавки к плавке.

Расчет удаления примесей цветных металлов производится обычно с использованием уравнения Лангмюра [6, 9], определяющего плотность потока удаляемой примеси  $w$  (кг/(м<sup>2</sup>с)) в газовую фазу при проведении плавки в глубоком вакууме:

$$W_i = \alpha_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}},$$

где  $p_i$  - равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;

$M_i$  - относительная атомная (или молекулярная в случае удаления Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.) масса компонента  $i$ ;

$R$  - универсальная газовая постоянная  $R=8314$  Дж/(К · кмоль);

$T$  - температура сплава, К;

$\alpha_i$  - коэффициент Лангмюра, принимает значения от 0 до 1.

Величину  $p_i$  определяют по закону Рауля[37]:

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i,$$

где  $p_i^0$  - давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $i$ ;

$x_i$  - мольная доля компонента  $i$  в сплаве;

$\gamma_i$  - коэффициент активности компонента.

Для учета потерь основы сплава  $i$  или одного из легирующих элементов до настоящего времени обычно использовали [16] уравнение Олетте [15]

$$\mathcal{G}_j = 1 - (1 - \mathcal{G}_i)^\beta$$

где  $\mathcal{G}_i = \frac{\Delta m_i}{m_i^0}$  и  $\mathcal{G}_j = \frac{\Delta m_j}{m_j^0}$  - относительные потери массы основы сплава  $i$  и элемента  $j$ ,

$$\beta = \frac{p_j^0 \gamma_j \sqrt{M_i}}{p_i^0 \gamma_i \sqrt{M_j}} - \text{коэффициент дистилляции элемента } j.$$

При выводе этого уравнения используется формула Лангмюра, а также делается целый ряд упрощающих допущений, которые удобно проследить, коротко повторив вывод этого уравнения.

Запишем уравнение Лангмюра для плотности потоков испарения элементов  $j$  и  $i$ .

$$w_j = \alpha_j p_j \sqrt{\frac{M_j}{2\pi RT}}, \quad (1)$$

$$w_i = \alpha_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}}. \quad (2)$$

Начальные массы компонентов  $j$  и  $i$  в сплаве обозначим  $m_j^0, m_i^0$ .

Через некоторое время  $d\tau$  масса компонентов  $i$  и  $j$  уменьшится на  $dm_i$  и  $dm_j$ . Будем считать, что это время  $d\tau$  небольшое и концентрации компонентов можно считать неизменными; соответственно давления  $p_i$  и  $p_j$  также будут постоянными величинами.

Тогда

$$dm_j = \alpha_j p_j \sqrt{\frac{M_j}{2\pi RT}} d\tau \quad (3)$$

$$dm_i = \alpha_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} d\tau. \quad (4)$$

Разделим  $dm_j$  на  $dm_i$

$$\frac{dm_j}{dm_i} = \frac{\alpha_j p_j \sqrt{\frac{M_j}{2\pi RT}} d\tau}{\alpha_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} d\tau}. \quad (5)$$

Если принять, что  $\alpha_i = \alpha_j$ , то, после сокращения  $d\tau$  и  $(2\pi RT)^{1/2}$ , получим

$$\frac{dm_j}{dm_i} = \frac{p_j \sqrt{M_j}}{p_i \sqrt{M_i}}. \quad (6)$$

Значения  $p_i$  и  $p_j$  согласно закону Рауля равны:

$$p_j = p_j^0 \cdot x_j \cdot \gamma_j \quad (7)$$

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (8)$$

Подставим выражения (7) и (8) в (6). Получим

$$\frac{dm_j}{dm_i} = \frac{p_j^0 \cdot x_j \cdot \gamma_j \sqrt{M_j}}{p_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i \sqrt{M_i}} \quad (9)$$

Текущие мольные доли  $x_i$  и  $x_j$  можно выразить через массы компонентов  $m_i$  и  $m_j$ , молярные массы  $M_i$  и  $M_j$  и сумму молей  $\Sigma n$ .

$$x_j = \frac{m_j}{M_j \cdot \Sigma n} \quad (10)$$

$$x_i = \frac{m_i}{M_i \cdot \Sigma n} \quad (11)$$

После подстановки выражения (10) и (11) в (9) и небольших преобразований получим:

$$\frac{dm_j}{m_j} = \frac{dm_i}{m_i} \cdot \frac{p_j^0 \gamma_j \sqrt{M_i}}{p_i^0 \gamma_i \sqrt{M_j}} \quad (12)$$

Введем обозначение коэффициента дистилляции  $\beta = \frac{p_j^0 \gamma_j \sqrt{M_i}}{p_i^0 \gamma_i \sqrt{M_j}}$ .

Тогда уравнение (12) будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{dm_j}{m_j} = \frac{dm_i}{m_i} \cdot \beta \quad (13)$$

Проинтегрируем уравнение (13) в пределах от начальной массы компонентов  $m_j^0$  и  $m_i^0$  до некоторых текущих масс  $m_j$  и  $m_i$ , учтя что  $\frac{dm_j}{m_j} = d \ln m_j$  и  $\frac{dm_i}{m_i} = d \ln m_i$

$$\int_{\ln m_j^0}^{\ln m_j} d \ln m_j = \beta \int_{\ln m_i^0}^{\ln m_i} d \ln m_i ,$$

После интегрирования получим

$$\ln \frac{m_j}{m_j^0} = \ln \left( \frac{m_i}{m_i^0} \right)^\beta$$

Или

$$\frac{m_j}{m_j^0} = \left( \frac{m_i}{m_i^0} \right)^\beta$$

Если учесть, что через некоторое время рафинирования массы  $m_j$  и  $m_i$  уменьшатся на  $\Delta m_j$  и  $\Delta m_i$  соответственно, то последнее уравнение можно представить в форме

$$\frac{m_j^0 - \Delta m_j}{m_j^0} = \left( \frac{m_i^0 - \Delta m_i}{m_i^0} \right)^\beta .$$

Или после преобразования

$$(1 - \mathcal{G}_j) = (1 - \mathcal{G}_i)^\beta ,$$

где  $\mathcal{G}_j = \frac{\Delta m_j}{m_j^0}$  и  $\mathcal{G}_i = \frac{\Delta m_i}{m_i^0}$  - относительные потери массы компонентов  $j$  и  $i$ , выра-

женные в долях единицы.

Выразим относительную потерю массы элемента  $j$  в явном виде

$$\mathcal{G}_j = 1 - (1 - \mathcal{G}_i)^\beta \tag{14}$$

Уравнение (14) является уравнением Олетте [15].

Из изложенного ясно, что получить уравнение типа Олетте для многокомпонентных растворов аналитически весьма трудно. Кроме того, при выводе предполагается, что коэффициенты Лангмюра для компонентов  $i$  и  $j$  равны ( $\alpha_i = \alpha_j$ ), коэффициенты активности  $\gamma_i$  и  $\gamma_j$  не зависят ни от состава, ни от температуры. Все эти обстоятельства указывают на то, что уравнение типа (14) практически невозможно использовать при описании реальных процессов испарения компонентов многокомпонентных сплавов, так как при этом необходимо учитывать непрерывное изменение химического состава сплава и температуры в ходе рафинирования.

Поэтому, отмечая ценность уравнения Олетта для понимания реальных процессов рафинирования многокомпонентных сплавов в вакууме целесообразно вместо аналитического описания процесса испарения использовать численные решения задачи, которое должно заменить в том числе и описанную выше операцию интегрирования.

Уравнение Лангмюра включает коэффициент Лангмюра  $\alpha_i$ , который принимает значения от нуля до единицы. Это очень широкий интервал и поэтому коэффициент  $\alpha$  может рассматриваться как коэффициент адаптации теоретического уравнения к экспериментальным данным. Подобранный такой коэффициент по нескольким экспериментальным точкам, можно прогнозировать поведение испаряющегося компонента в относительно широком интервале условий плавки сплава в вакуумной печи. В связи с этим целесообразно более глубоко проанализировать возможный смысл коэффициента  $\alpha$ . Уравнение Лангмюра можно переписать следующим образом:

$$W_i = \alpha \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{[i]} - p_{i,кнд})$$

где  $p_{[i]}$ ,  $p_{i,кнд}$  - равновесное давление пара компонента  $i$  над расплавом и над конденсатом, высадившимся на стенке вакуумной печи.

Ясно, что разница давлений  $p_{[i]} - p_{i,кнд}$  является движущей силой процесса испарения в целом, начиная от состояния (химического потенциала) компонента в объеме раствора до состояния компонента в форме конденсата. Этот переход предполагает несколько этапов. Вначале внутреннюю диффузию компонента из объема расплава к поверхности. Плотность потока компонента на этой стадии можно представить следующим уравнением:

$$W_{i, \text{диф.внутр.}} = \frac{1}{R_{\text{диф.внутр.}}} (p_{[i]} - p_{[i]_{\text{нов}}}),$$

где  $p_{[i]}$ ,  $p_{[i]_{\text{нов}}}$  - равновесные давления компонентов  $i$  над расплавом с концентрацией  $[i]$  в объеме металла и  $[i]_{\text{нов}}$  на поверхности.

Затем следует непосредственно акт испарения с сопротивлением этой стадии  $(M_i/2\pi RT)^{1/2}$

$$W_{i, \text{исп}} = \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{[i]_{\text{нов}}} - p_{i, \text{ГФ.нов}}).$$

После этого идет стадия внешней диффузии (внешнего массопереноса)

$$W_{i, \text{диф.внеш.}} = \frac{1}{R_{\text{диф.внеш.}}} (p_{i, \text{ГФ.нов}} - p_{i, \text{конд}}),$$

где  $p_{i, \text{ГФ.нов}}$  - фактическое парциальное давление  $i$  - го компонента в газовой фазе непосредственно над поверхностью расплава;

$p_{i, \text{конд}}$  - фактическое давление компонента  $i$  непосредственно над конденсатом.

В стационарном состоянии  $W_{i, \text{диф.внутр.}}$ ,  $W_{i, \text{исп}}$ ,  $W_{i, \text{диф.внеш.}}$  и общая плотность потока массы компонента  $W_{\Sigma}$  равны. Отметим, что для приравнивания  $W_{i, \text{диф.внутр.}}$ ,  $W_{i, \text{исп}}$ ,  $W_{i, \text{диф.внеш.}}$  и  $W_{\Sigma}$  разность давлений  $p_i$ , выраженная в Па, должна быть домножена на  $(M_i/2\pi RT)^{1/2}$  это позволяет выразить плотность каждого из потоков в (кг/(м<sup>2</sup>с)) [38]. При этом в составе выражений для каждого из  $W_i$  должен быть сомножитель  $\alpha_i$ , указывающий на вероятность реализации этой стадии. Это сделано по аналогии с выражением для скорости (плотности потока массы) при конденсации и испарении некоторого компонента  $i$  [38] Тогда, каждое из вышенаписанных выражений для  $W_i$  примет следующий вид:

$$W_{i, \text{диф.внутр.}} = \alpha_{\text{диф.внутр.}} \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{[i]} - p_{i, \text{нов}})$$

$$W_{i, \text{исп}} = \alpha_{\text{исп}} \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{[i]_{\text{нов}}} - p_{i, \text{ГФ.нов}})$$

$$W_{i, \text{диф.внеш.}} = \alpha_{\text{внеш}} \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{i, \text{ГФ, нов}} - p_{i, \text{конд}})$$

$$W_{i, \Sigma} = \alpha_{\Sigma} \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} (p_{[i]} - p_{i, \text{конд}})$$

При равенстве реакционных площадей  $S_{\text{внутр.}} = S_{\text{исп.}} = S_{\text{внеш.}} = S_{\Sigma}$  и  $W_{i, \text{диф.внутр.}} = W_{i, \text{исп.}} = W_{i, \text{диф.внеш.}} = W_{\Sigma}$  после сокращения  $(M_i/2\pi RT)^{1/2}$  следует:

$$\alpha_{\text{диф.внутр.}} (p_{[i]} - p_{i, \text{нов.}}) = \alpha_{\text{исп.}} (p_{[i], \text{нов.}} - p_{i, \text{ГФ, нов.}}) = \alpha_{\text{внеш.}} (p_{i, \text{ГФ, нов.}} - p_{i, \text{конд}}) = \alpha_{\Sigma} (p_{[i]} - p_{i, \text{конд}})$$

Это выражение отражает равенство скоростей (потоков) на каждой стадии. Величины  $\alpha_{\text{диф.внутр.}}$ ,  $\alpha_{\text{исп.}}$ ,  $\alpha_{\text{внеш.}}$  и  $\alpha_{\Sigma}$  можно интерпретировать как проводимость каждой стадии, а обратные величина как сопротивления этих стадий  $R_{\text{диф.внутр.}}$ ,  $R_{\text{исп.}}$ ,  $R_{\text{внеш.}}$  и  $R_{\Sigma}$ . Как известно [9,39] при последовательном соединении сопротивлений отдельных стадий общее сопротивление  $R_{\Sigma}$  равно сумме отдельных сопротивлений. То есть:  $R_{\Sigma} = R_{\text{диф.внутр.}} + R_{\text{исп.}} + R_{\text{внеш.}}$ .

Заранее рассчитать  $\alpha$  и  $R$  для всех стадий затруднительно, но после определения  $\alpha_{\Sigma}$  по отдельным экспериментальным данным, можно проводить пробный счет с помощью модели, учитывать изменение температуры, давление в камере, концентрации компонентов в сплаве и таким образом определять, какой из факторов является определяющим и какая стадия общего процесса может его лимитировать.

### 2.2.1 Описание разработанной методики расчета испарения элементов многокомпонентного сплава в вакуумной индукционной печи

В глубоком вакууме массоперенос компонентов в газовой фазе, как правило, не определяет процесс испарения. При выплавке сплавов в вакуумной индукционной печи (ВИП) происходит интенсивное перемешивание металла. Поэтому, в первом приближении, пренебрежём затруднениями в доставке компонентов на границу раздела металл - газ. Тогда в качестве лимитирующей стадии, определяющей поведение компонентов металла, можно принять акт перехода компонента в газовую фазу (испарение компонента).

Плотность потока (кг/(м<sup>2</sup> · с) ) элементов в газовую фазу при плавке в глубоком вакууме рассчитывается по уравнению Лангмюра [9]:

$$w_i = \alpha_i (p_i - p_{\text{ост}}) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}},$$

Значения коэффициентов  $\alpha_i$  для реальных сплавов подбирается в результате пробного счета по модели и сравнения результатов расчета с экспериментальными данными [5,14], то есть в данном случае  $\alpha$  является параметром адаптации модели.

Величину  $p_i$  определяли по закону Рауля[37]:

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i,$$

где  $p_i^0$  - давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $i$ ;

$x_i$  - мольная доля компонента  $i$  в сплаве;

$\gamma_i$  - коэффициент активности компонента.

Коэффициент активности  $\gamma_i$  рассчитывали по формуле [6]:

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \frac{A_{\text{осн}} f_i}{A_{\text{спл}}},$$

где  $\gamma_i^\infty$  - коэффициент активности элемента  $i$  в бесконечно разбавленном растворе в железе при температуре 1873 К [11,13,40];

$f_i$  - коэффициент активности, описывающий отклонение реального раствора от модели бесконечно разбавленного раствора(БРР) при условии использования массовых долей;

$A_{\text{спл}}$  и  $A_{\text{осн}}$  - масса моля сплава и его основы соответственно.

Для расчета  $f_i$  использовали параметры взаимодействия из работы [11]:

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\% j],$$

Экстраполяцию значений  $\gamma_i$  с 1873 К на температуру расплава  $T$  проводили по теории квазирегулярных растворов [6]:

$$\ln \gamma_{i,T} = \frac{1873(7000 - T)}{T(7000 - 1873)} \ln \gamma_{i,1873},$$

Значение  $p_i^0$  рассчитывали по уравнению [40]:

$$\lg p_i^0 = A + B/T + C \lg T + DT,$$

где  $A, B, C, D$  – постоянные величины, принятые по справочнику [41].

Недостающие значения  $p_i^0$  рассчитывали самостоятельно по данным о теплоте испарения компонента и температуре его кипения [42].

Определив плотность потока  $w_i$ , найдем поток компонента  $W_i = w_i S$ , испаряющегося с поверхности металлической ванны площадью  $S$ .

Зададим некоторый достаточно малый шаг рафинирования расплава по времени  $\Delta\tau$ . Тогда изменение массы каждого компонента расплава на данном шаге будет равно:

$$\Delta m_{i,\tau} = W_{i,\tau} \Delta\tau,$$

В момент времени  $\tau + \Delta\tau$  масса компонента  $i$  будет равна

$$m_{i,\tau+\Delta\tau} = m_{i,\tau} - \Delta m_{i,\tau},$$

Общая масса расплава через период  $\Delta\tau$  в момент времени  $\tau + \Delta\tau$ :

$$m_{\Sigma,\tau+\Delta\tau} = m_{\Sigma,\tau} - \sum \Delta m_{i,\tau}$$

Концентрация  $i$ -го элемента в металле в момент времени  $\tau + \Delta\tau$ :

$$[\%i]_{\tau+\Delta\tau} = \frac{m_{i,\tau+\Delta\tau}}{m_{\Sigma,\tau+\Delta\tau}} 100\%$$

Изложенный алгоритм позволяет найти состав и массу сплава к моменту окончания элементарного периода рафинирования  $\Delta t$ . После окончания «первого» периода  $\Delta t$  можно приступить к формированию исходных данных, необходимых для расчета плотности потока испаряющихся компонентов  $W_{i,t+\Delta t}$  в следующем интервале времени  $\Delta t$  и так далее. Рассчитанные состав и масса сплава могут быть сохранены в базе расчетных данных для последующей распечатки, построения графиков и анализа.

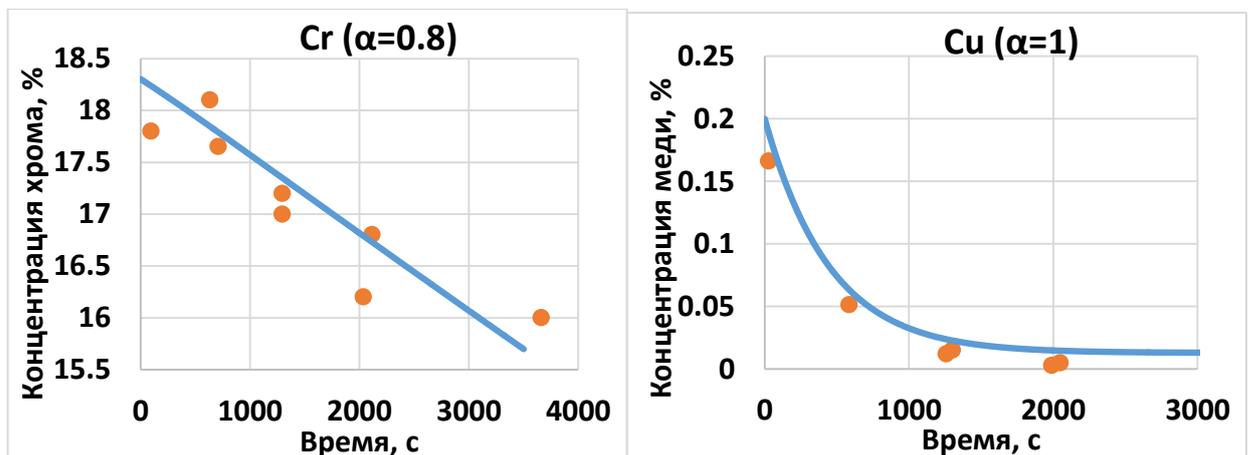
### 2.2.2 Исследование процессов испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа

Для проверки адекватности модели использованы экспериментальные данные работы [5], в которой исследовано испарение хрома, меди и олова из сплава на основе железа в вакуумной индукционной печи. В качестве модельного сплава была выбрана сталь типа X18H10, состав данной стали представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав стали X18H10, %

Fe	Cr	Ni	Cu	Sn
осн.	18,3	9	0,2	0,1

В работе [5] данный сплав рафинировали в вакуумной индукционной печи вместимостью 20 кг, садка металла составляла 500 г, отношение  $S/V=0,238 \text{ см}^{-1}$  ( $S=17,8 \text{ см}^2$ ) при остаточном давлении  $p_{ост.}=0,13 \text{ Па}$  и температурах 1600 и 1650 °С. С использованием разработанной модели рассчитали кинетику испарения легколетучих примесей - меди и олова, а также легирующих компонентов сплава - хрома и никеля. Кроме этого рассчитано испарение основы сплава – железа. Результаты расчета (сплошные линии) и экспериментальные точки представлены на рисунке 1.



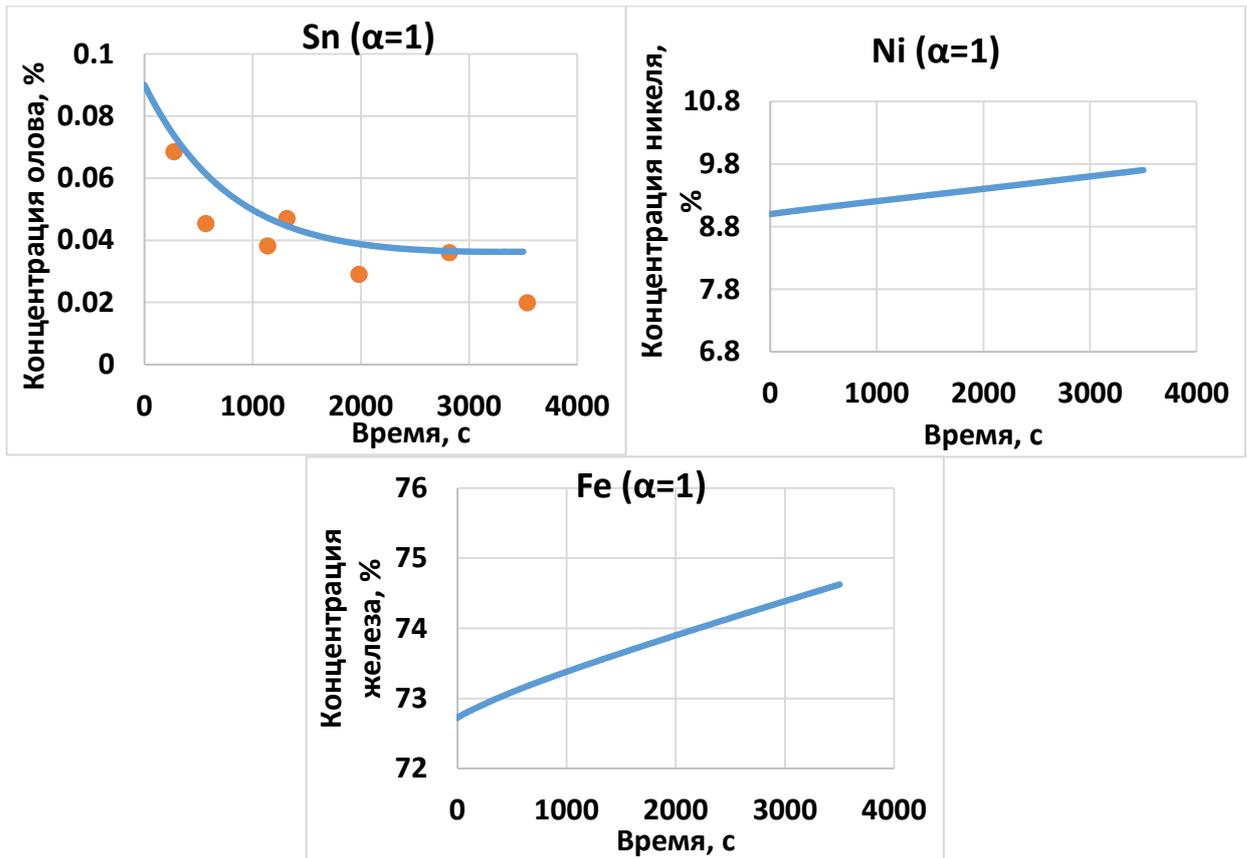


Рисунок 1 – Зависимость концентрации компонентов в стали X18H10 от времени вакуумирования при 1600 °С. Кривые – расчетные данные по модели.

Точки – литературные данные [6].

Величина  $\alpha$  – значение коэффициента Лангмюра для данного компонента

Значение коэффициента Лангмюра  $\alpha$  для меди и олова составляет 1, для хрома - 0,8, для железа и никеля принят равным 1. Как было сказано выше, коэффициент Лангмюра это величина обратная общему сопротивлению процесса испарения ( $\alpha_i = 1/R_{i,\Sigma}$ ). То обстоятельство, что величина коэффициента Лангмюра для хрома меньше 1 может говорить о том, что испарение этого компонента в данных условиях в некоторой степени контролируется массопереносом. С учетом того, что плавка проводится в глубоком вакууме (0,13 Па), наиболее вероятным в качестве звена, создающего дополнительное сопротивление потоку испаряющегося компонента, представляется не внешний, а внутренний массоперенос – массоперенос хрома из объема расплава к поверхности испарения. Об адекватности рассматриваемой методики можно судить по данным для испарения хрома, меди и олова. Характеристики испарения железа и никеля представлены для иллюстрации возможностей модели. Из рисунка 1 видно, что разработанная модель адекватно описывает испарение хрома, меди и олова. То обстоятельство, что расчетные содержания железа и никеля относительно мало изменяются в ходе рафинирования качественно свидетельствует об адекватности прогноза поведения этих компонентов в глубоком вакууме по сравнению хромом, медью и оловом. Действительно равновесное давление паров этих элементов при температуре 1600 °С в состоянии

«чистый» ( $p_i^0$ ) и «растворенный» ( $p_i$ ) компонент показано в таблице 4.

Таблица 4 – Равновесное давление паров компонентов стали типа X18H10 при 1600 °С в состоянии «чистый компонент» ( $p_i^0$ ) и «растворенный компонент» ( $p_i$ ), Па

	Cr	Cu	Sn	Ni	Fe
$p_i^0$	28,8	121,9	124,5	4,26	5,2
$p_i$	5,72	1,56	0,32	0,07	3,76

Из таблицы 4 видно, что при остаточном давлении в камере печи  $p_{ост.} = 0,13$  Па преимущественно должны испаряться хром, железо, медь и олово. Никель не должен испаряться из расплава, так как  $p_{Ni} < p_{ост.}$  поведение никеля, представленное на графике, подтверждает этот вывод. Более того, содержание никеля по расчету растет. Это вызвано тем, что хром и железо интенсивно испаряются из расплава, масса расплава уменьшается и концентрация никеля растет. Обращает на себя внимание, что растет содержание не только одного никеля, но и железа, это вызвано тем, что хром испаряется более интенсивно, чем железо ( $p_{Cr} > p_{Fe}$ ). Эти качественные закономерности, иллюстрируемые только парциальными давлениями, вполне убедительно представлены в количественной форме на рисунке 1. Если говорить о поведении примесей – медь, олово - то из рисунка 1 видно, что созданная методика, реализованная в виде соответствующей программы, вполне адекватно описывает удаление этих примесей в глубоком вакууме. Данная адекватность была проверена с помощью отношения Фишера  $F$  [48]:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{он}^2} = \frac{\sum (y_{факт} - y_{расч})^2}{\sum (y_{факт} - \bar{y}_{факт})^2} \cdot \frac{n-1}{n-3},$$

где  $S_{ад}^2$  - дисперсия адекватности, показывающая отклонение модели от экспериментальных концентраций соответствующего компонента;

$S_{он}^2$  - опытная дисперсия, показывающая отклонение экспериментальных концентраций соответствующего компонента от среднего значения;

$n_i$  - число опытов для компонента  $i$ .

Для хрома  $F_{Cr} = 0,3(n = 8)$ , для олова  $F_{Sn} = 0,8(n = 7)$ , для меди  $F_{Cu} = 0,09(n = 6)$ .

Видно, что отношение Фишера меньше 1. Это говорит о том, что выбранная теоретическая модель, основанная на фундаментальных физических закономерностях, хорошо описывает эмпирические данные.

При температуре 1650 °С использовали адаптационный коэффициент  $\alpha$  для всех элементов равный единице, а для хрома 0,6. Результаты этих расчетов представлены на рисунке 2. Видно, что использование для описания процессов испарения компонентов этой же стали при том же остаточном давлении, но при более высокой температуре – 1650 °С дает возможность удовлетворительного описания процесса испарения элементов многокомпонентного сплава на основе железа и при повышенной температуре.

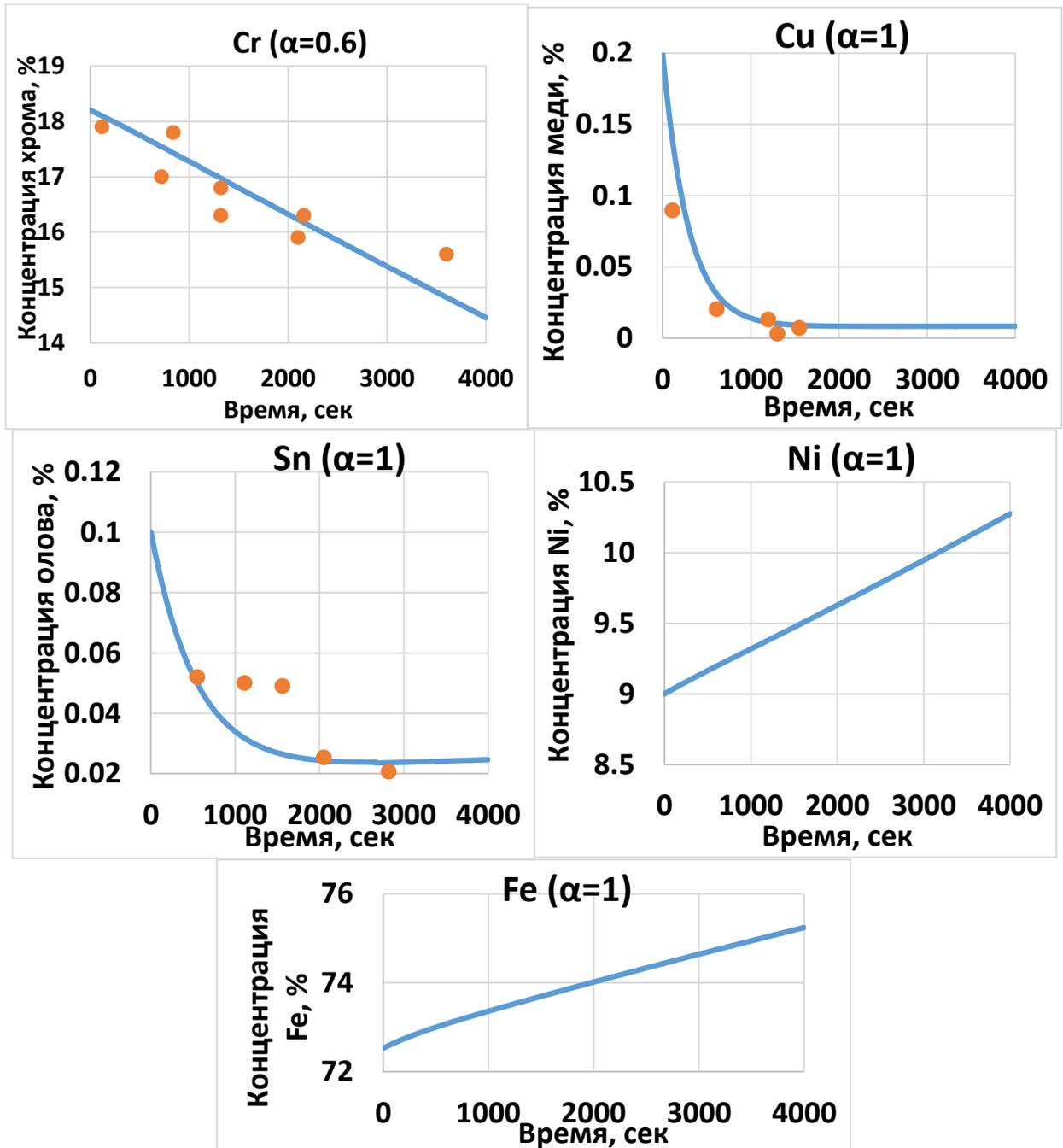


Рисунок 2 - Зависимость концентрации компонентов в стали X18H10 от времени вакуумирования при 1650 °С. Кривые – расчетные данные по модели.

Точки – литературные данные [6]

Величина  $\alpha$  – значение коэффициента Лангмюра для данного компонента

Из рисунков 1 и 2 видно, что концентрация хрома постоянно снижается по ходу рафинирования, а легколетучие примеси, в основном, испаряются в первые 20 минут. Также видно, что повышение температуры сильно увеличивает потери хрома на испарение. Если принять, что время рафинирования составляет 20 мин, то потери хрома при увеличении температуры с 1600 до 1650 °С возрастают с 0,88% абсолютных до 1,1%, а количество удаленной меди повышается с 0,17% до 0,186% и олова с 0,085% до 0,0966%. То есть за дополнительное рафинирование за счет повышения температуры (меди – на  $(0,186\%-0,17\%)=0,016\%$  абсолютных; олова – на  $(0,0966\%-0,085\%)=0,0116\%$  абсолютных) приходится «платить» дополнительными потерями хрома  $(1,1\%-0,88\%)=0,22\%$  абсолютных. При цене хрома в феррохроме ФХ005 – 200 руб/кг хрома дополнительные расходы составят минимум  $0,22 \cdot 10 \cdot 200 = 440$  руб/т стали. Таким же образом данную методику и программу можно использовать для оптимизации процессов рафинирования других сплавов на основе железа.

Для температуры 1650 °С также была проверена адекватность модели с помощью отношения Фишера:  $F_{Cr} = 0,5$  (n=8);  $F_{Sn} = 1,87$  (n=5);  $F_{Cu} = 0,98$  (n=5). Видно, что это отношение для концентраций хрома и меди меньше 1. Это говорит о том, что выбранная теоретическая модель адекватна и хорошо описывает эмпирические данные. Однако, отношение Фишера для олова равно 1,87, что отвечает 75% - й вероятности достоверного описания данных опытов моделью.

Таким образом, созданная методика (модель и программа) позволяет рассчитывать изменение состава и соответственно массы элементов многокомпонентного сплава на основе железа при рафинировании в вакуумной индукционной печи при заданном остаточном давлении и температуре. Данная программа может обеспечить адекватный анализ и оптимизацию параметров технологического режима рафинирования многокомпонентных сплавов на основе железа.

### **2.2.3 Исследование процессов испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе никеля**

Для проверки адекватности модели были использованы данные работы [16], в которой исследовали испарение марганца и никеля из сплавов системы Ni-Mn (3,73%Mn). Эксперименты были проведены в вакуумной печи сопротивления при массе садки 50 г ( $S=3,46 \text{ см}^2$ ), температуре 1600 °С и давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Авторы [16] обрабатывали и описывали экспериментальные данные в рамках подхода Олетта. На рисунке 3 представлен расчет зависимости относительных потерь массы марганца за период рафинирования (до 45 мин) от относительных потерь массы никеля по предложенной в работе методике (раздел 2.2.1) и экспериментальные литературные данные [16].

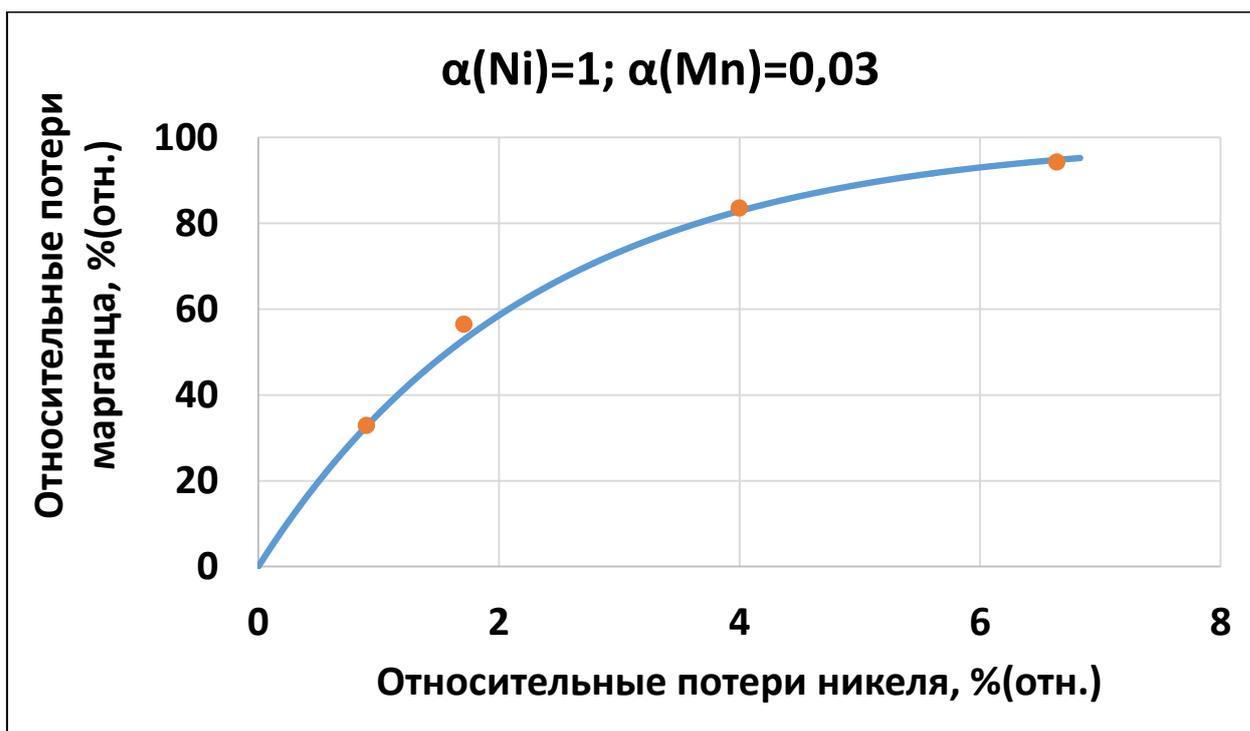


Рисунок 3 - Зависимость относительных потерь марганца от относительных потерь никеля. Линией представлены расчетные данные, полученные по предложенной методике. Точки – экспериментальные данные [16].

Как видно из рисунка 3 модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. В то же время необходимо отметить, что эксперимент был проведен на печи сопротивления, на которой наблюдается низкий уровень внутреннего массопереноса (металл плохо перемешивается). Поэтому параметр адекватности (коэффициент Лангмюра) в данном случае является достаточно малой величиной – 0,03.

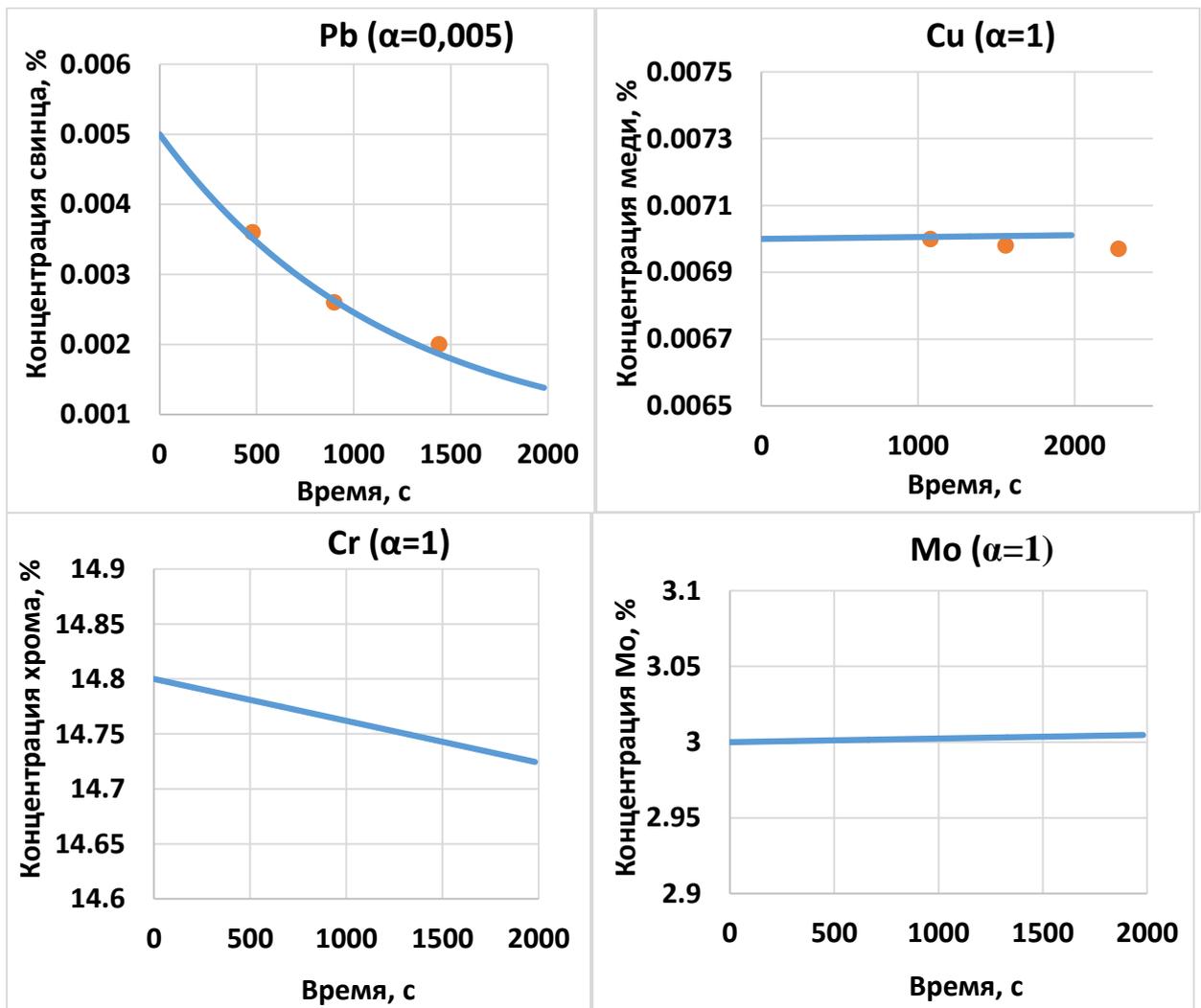
Изучив испарение марганца и никеля из сплавов системы Ni-Mn, протекающее в диффузионном режиме (отношение поверхностной концентрации Mn к объемной равно 0,6 [16]), авторы делают вывод, что уравнение Олетта пригодно для расчета относительных потерь компонентов при условии учета изменения коэффициента дистилляции марганца  $\beta$  со временем выдержки расплава. Авторами предложено полуэмпирическое уравнение для расчета  $\beta$  как функции исходного состава сплава  $[Mn]_0$  и времени выдержки  $\tau$ :

$$\beta = 49,4 \cdot 1,05^{[Mn]_0} \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-3} \cdot [Mn]_0^{1,87} \cdot \tau^{-0,266 \ln[Mn]_0 + 1,231})$$

Это уравнение достаточно громоздкое и описывает испарение только применительно к данной печи.

При использовании разработанного нового алгоритма экспериментальные данные [16] удается описать с помощью двух параметров:  $\alpha_{Ni}=1$  и  $\alpha_{Mn}=0,03$ . Отметим, что в отличие от уравнения для  $\beta$  значения  $\alpha_{Ni}$  и  $\alpha_{Mn}$  в течение всего времени рафинирования оставались неизменными. Используя полученные значения  $\alpha$  и новый алгоритм расчета, удалось удовлетворительно описать испарение марганца и никеля из сплава на основе никеля с 3,73% Mn.

Вторая система, на которой была оценена адекватность данной модели, имеет следующий состав: Ni –основа сплава, 14,8% Cr, 5,5% W, 3% Mo и примеси меди (0,007%), свинца (0,005%) [14]. Эксперимент по изучению рафинирования расплава от вредных примесей меди и свинца проводили в 50 кг ( $S=0,023 \text{ м}^2$ ) вакуумной индукционной печи при давлении 0,66 Па и температуре 1520 °С, масса садки при этом составляла 22 кг. На рисунке 4 представлено сравнение расчетных данных, полученных по разработанной модели (линии на рисунке 4), и экспериментальных данных в виде точек [14].



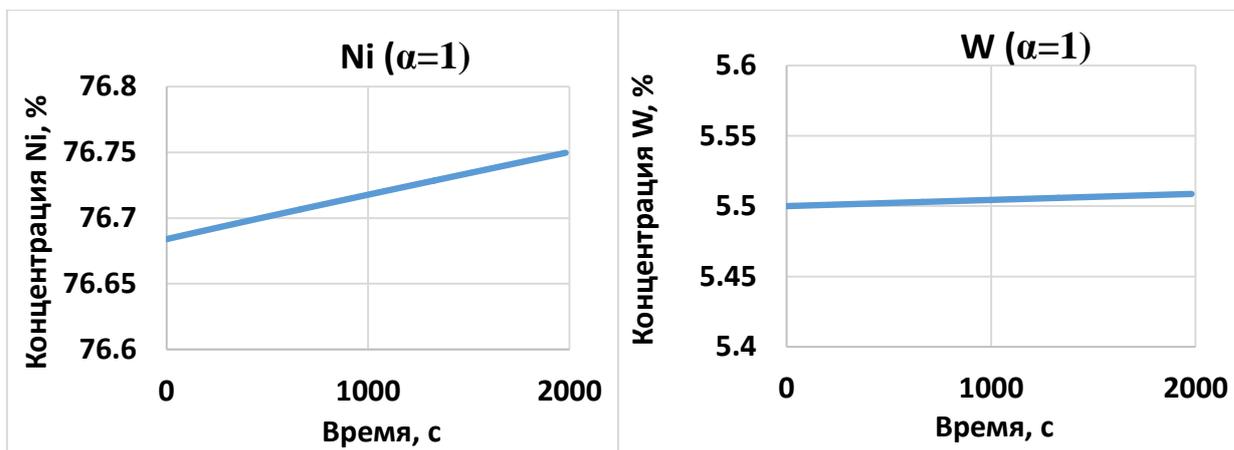


Рисунок 4 - Зависимость концентрации компонентов сплава на основе никеля от времени выдержки в ВИП вместимостью 50 кг (масса металла 22 кг) при температуре 1520°C и давлении 0,66Па. Линиями представлены расчетные данные по разработанной методике. Точки – экспериментальные данные[14].

Как видно из рисунка 4 модель хорошо описывает экспериментальные данные по удалению свинца и меди из многокомпонентного никелевого сплава. Коэффициенты Лангмюра при расчете были приняты равными:  $\alpha_{Pb}=0,005$  и  $\alpha_{Cu}=1$ . Можно считать, что для многокомпонентных никелевых сплавов возможно применить предложенную методику описания испарения всех элементов. Адекватность для свинца и меди подтверждается количественно, а для остальных элементов качественно, то есть соответствует их склонности к испарению, которая в первом приближении вытекает из рассчитанных по предложенной программе равновесных давлений компонентов над расплавом -  $p_{Cr}=1,25$  Па;  $p_W=10^{-13}$  Па;  $p_{Mo}=10^{-8}$  Па;  $p_{Ni}=0,94$  Па;  $p_S=6 \cdot 10^{-6}$  Па;  $p_{Pb}=5,52$  Па;  $p_{Cu}=0,02$  Па. Из рисунка 4 также видно, что хром в течение 20 минут испарился всего на 0,05% абсолютных; понятно, что при увеличении массы металла относительные потери элемента при рафинировании уменьшаются.

На практике было замечено высокое испарение меди при выплавке никель-медных сплавов. Для оценки степени испарения меди и никеля в этих сплавах, а также проверки адекватности предложенной методики расчета испарения компонентов проведена серия плавок сплавов системы никель-медь в вакуумной печи сопротивления. Шихту загружали в цилиндрический тигель из оксида алюминия с площадью поперечного сечения 7 см<sup>2</sup>. Температуру металла определяли с помощью тепловизора Pyrovision M9000 с настройкой по термопаре ВР 5/20. Состав сплава определяли методом АЭС-ИСП и АЭС-ТР с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой HORIBA JOBIN YVON модели ULTIMA 2 и атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда LECO

модель GDS850A. Продолжительность рафинирования измеряли с помощью секундомера. Массу измеряли при помощи весов OWA labor и MH-Series Pocket Scale.

Плавка №1 никель-медного сплава (28% Cu) была выплавлена из никеля Н-0 (194,7 г) и меди М00к (75,6 г). Расплав рафинировали в течение 8 минут при средней температуре 1500 °С и давлении 1 Па. После проведения опыта от полученного слитка была отобрана и проанализирована проба металла, результаты химического анализа пробы и массы слитка представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав и масса сплава до и после рафинирования в вакууме, %

	Ni	Cu	Масса, г
Шихта	72	28	270,3
Слиток	73,2	26,8	266

Из таблицы 5 видно, что медь испарилась на ~1,2% (28%-26,8%) абсолютных, это соответствует 4,3 г ( $75,6 \text{ г} - 26,8\% \cdot 266 \text{ г}/100$ ). При использовании программы для расчета испарения компонентов сплавов на основе никеля в вакууме [43] были получено, что масса испарившейся меди равна 4,2 г. Сравнение результатов расчета по разработанной программе и данных собственного эксперимента представлено на рисунке 5.

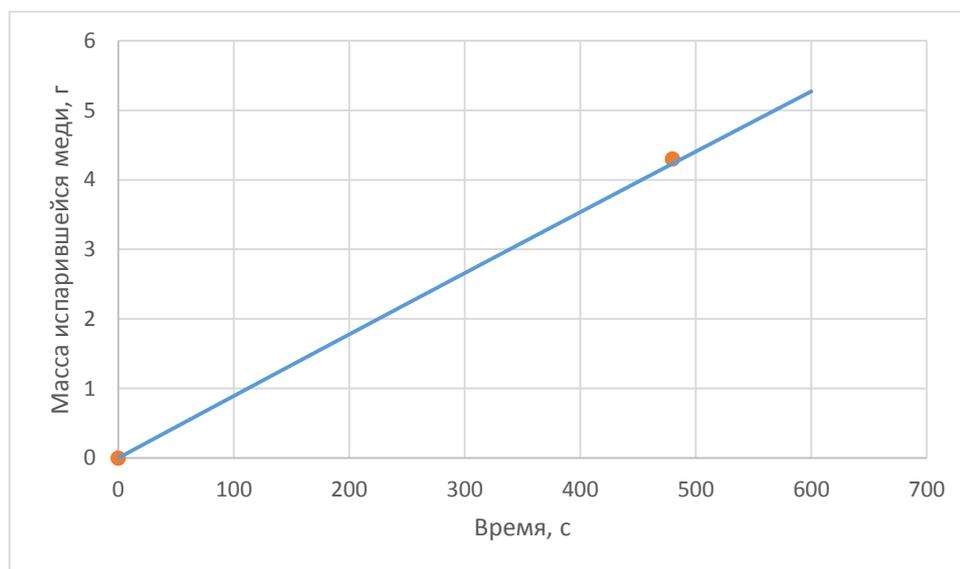


Рисунок 5 – Испарение меди по ходу плавки №1.

Линия – расчетные данные по программе. Точки – экспериментальные данные.

Из рисунка 5 можно сделать вывод, что результаты расчета по программе соответствуют экспериментальным данным.

На плавке №5 сплавляли никель Н-0 (154,1 г), медь М00к (102,6 г) и электродный бой (0,125 г) на 0.05%С. Рафинирование проводили в течение 5 минут при средней температуре 1475 °С и давлении 1 Па в тигле того же диаметра. После рафинирования в вакууме проводилась обработка сплава модификаторами. Результаты химического анализа слитка и его масса представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав и масса сплава до и после рафинирования, %

	Ni	Cu	C	Масса, г
Шихта	60	39,95	0,05	256,825
Слиток	60,45	39,26	0,017	255,877

Из таблицы 6 видно, что медь испарилась на ~0,83% абсолютных, это соответствует 2,14 г. Расчет по программе показывает, что масса конденсата, который состоит в основном из меди, составляет 2,41 г. Сравнение результатов расчета по разработанной программе и данных собственного эксперимента представлено на рисунке 6.

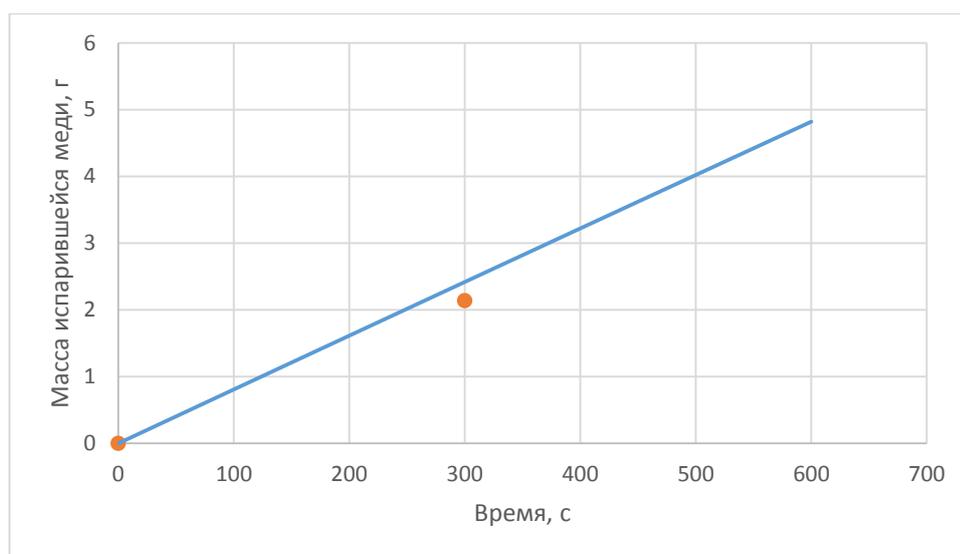


Рисунок 6 – Испарение меди по ходу плавки №5.

Линия – расчетные данные по программе. Точки – экспериментальные данные.

Из рисунка 6 можно сделать вывод, что результаты расчета по программе соответствуют экспериментальным данным.

В опыте №6 сплавляли никель Н-0 (151,7 г), медь М00к (101,3 г) и электродный бой (0,25 г) на 0.1%С. Рафинирование проводили в течение 10 минут при средней температуре 1420 °С и давлении 1 Па. Результаты химического анализа сплава и его масса представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав сплава и его масса до и после рафинирования, %

	Ni	Cu	C	Масса, г
Шихта	59,9	40	0,1	253,25
Слиток	58,89	38,68	0,072	258,123

Из таблицы 7 видно, что медь испарилась на  $\sim 0,56\%$  абсолютных, это соответствует 1,45 г. Расчет по программе показывает, что масса конденсата, который состоит в основном из меди, составляет 2,3 г. Сравнение результатов расчета по программе и данных эксперимента представлено на рисунке 7.

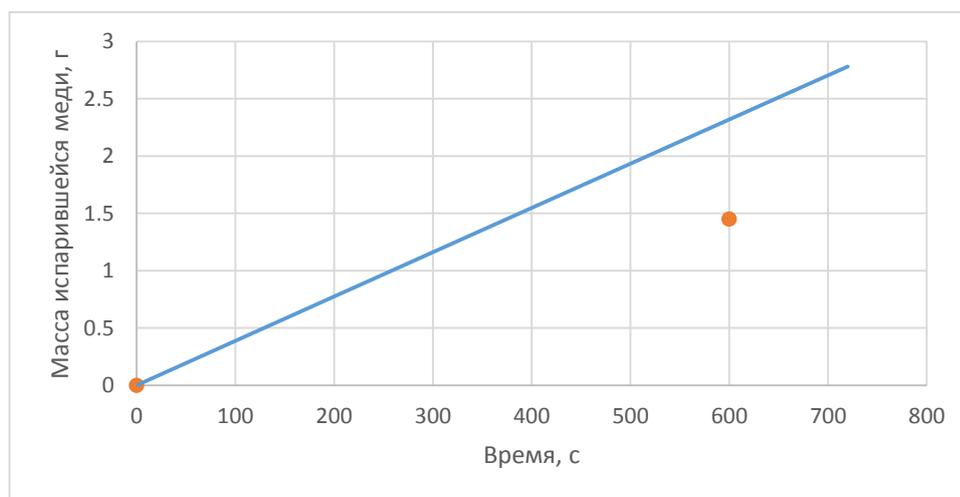


Рисунок 7 – Испарение меди по ходу плавки №6.

Линия – расчетные данные по программе. Точки – экспериментальные данные.

Из рисунка 7 видно, что результаты расчета по программе и данные эксперимента различаются: экспериментальная точка лежит ниже расчетной прямой. Это различие может быть вызвано выделением пузырьков оксида углерода в ходе рафинирования, что повышает остаточное давление над расплавом. Также это может быть связано с образованием на поверхности металла оксидной пленки, которая препятствует переходу компонентов из расплава в газовую фазу. Однако в первом приближении программа дает удовлетворительные значения массы испаряющейся меди.

В ходе плавки №7 сплавляли никель Н-0 (146,2 г), медь М00к (86,9 г) и электродный бой (0,375 г) на 0.15%С. Рафинирование проводили в течение 15 минут (9 минут при средней температуре 1420 °С и давлении 1 Па и 6 мин при 1460 °С и давлении 1 Па). Результаты химического анализа сплава и его масса представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав и масса сплава до и после рафинирования, %

	Ni	Cu	C	Масса, г
Шихта	62,62	37,23	0,15	233,475
Слиток	58,41	38,43	0,125	232,56

Из таблицы 8 видно, что медь испарилась на ~2,48% абсолютных, это соответствует 6,2 г. Расчет по программе показывает, что конденсат практически нацело состоит из меди и масса его составляет 4,35 г. Сравнение результатов расчета и данных эксперимента показано на рисунке 8.

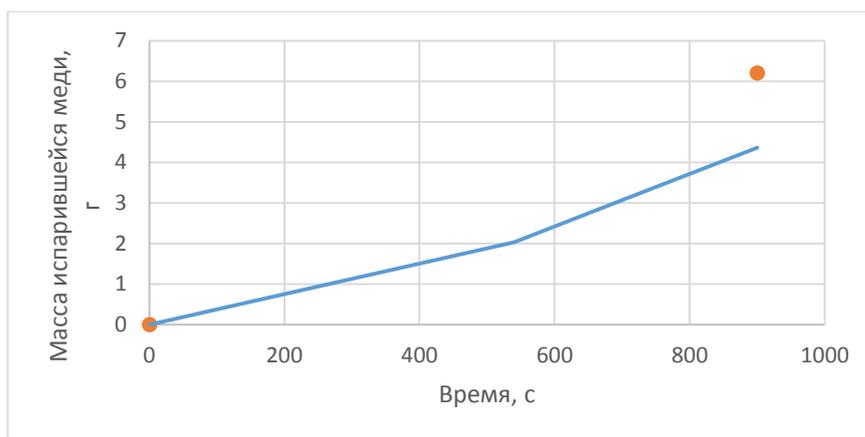


Рисунок 8 – Испарение меди по ходу плавки №7.

Линия – расчетные данные по программе. Точки – экспериментальные данные.

Из рисунка 8 видно, что масса медного конденсата по экспериментальным данным на 1,85 г больше рассчитанной по программе. По-видимому, это связано с сильным кипом ванны, в результате чего происходили выбросы сплава в виде капель.

На плавке №8 сплавляли никель Н-0 (150,7 г), медь М00к (90,7 г) и электродный бой (0,25 г) на 0.1%С. Рафинирование проводили в течение 15 минут при средней температуре 1430 °С и давлении 1 Па. Результаты химического анализа сплава и его масса представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав и масса сплава до и после рафинирования, %

	Ni	Cu	C	Масса, г
Шихта	62,36	37,54	0,1	241,65
Слиток	59,5	37,69	0,074	256,052

Из таблицы 9 видно, что медь испарилась на ~1,34% абсолютных, это соответствует 3,45 г. Расчет по программе показывает, что масса конденсата, который состоит, в основном, из меди, составляет 3,87 г. Сравнение результатов расчета и эксперимента представлено на рисунке 9.

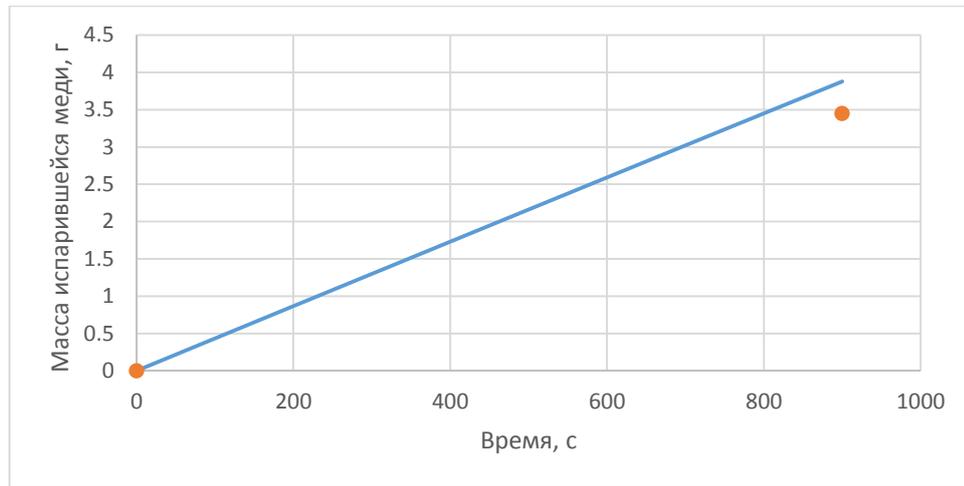


Рисунок 9 – Испарение меди по ходу плавки №8.

Линия – расчетные данные по программе. Точки – экспериментальные данные.

Из рисунка 9 видно, что программа дает адекватные данные по испарению меди из расплава никель-медь.

На рисунке 10 представлены обобщённые данные собственных экспериментов.

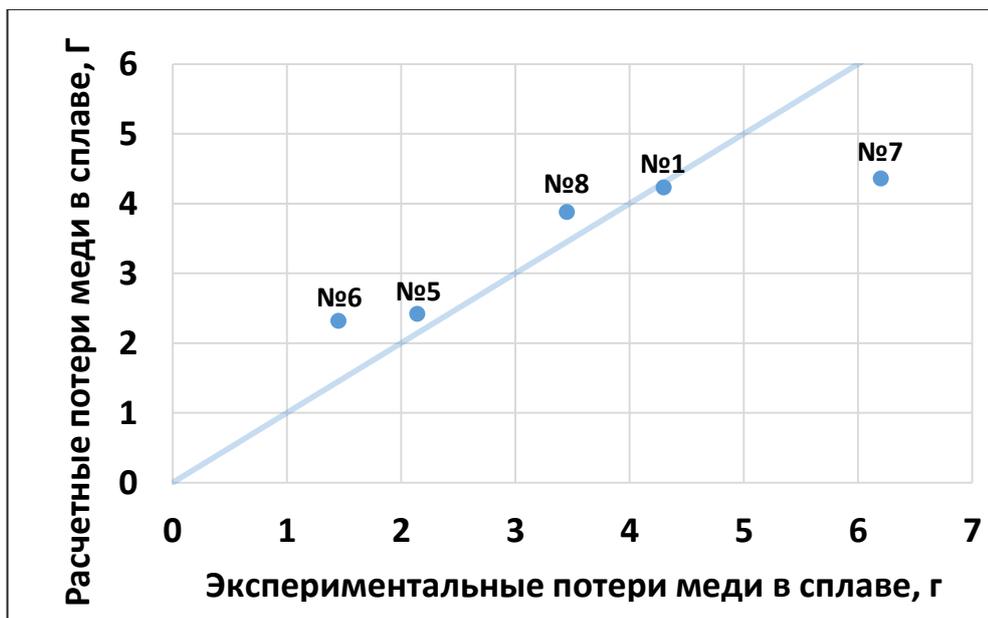


Рисунок 10 – Соотношение экспериментально определенных потерь меди и рассчитанных по модели. Прямая на графике отвечает полному совпадению расчета и эксперимента по испарению меди из расплава. Номер над точкой означает номер плавки.

Из рисунка 10 следует, что результаты расчета по модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные по испарению меди из никель-медного расплава.

## Выводы по главе 2

Создана предметно-ориентированная база термодинамических данных (изменение энергии Гиббса образования оксидов, нитридов, сульфидов; параметры взаимодействия Вагнера в никеле и железе; зависимость равновесного давления паров над чистыми компонентами от температуры), которая необходима для моделирования процессов выплавки сложнелегированных сплавов.

Разработана новая модель и алгоритм расчета испарения элементов многокомпонентных расплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме, основанные на использовании уравнений Лангмюра и баланса масс компонентов. В отличие от методики расчета Олетте, описывающей относительные потери элементов при их испарении из двухкомпонентного раствора, разработанная методика позволяет рассчитывать одновременно испарение всех элементов многокомпонентного сплава.

Созданные модели, алгоритм и программы позволяют удовлетворительно прогнозировать изменение массы и состава сплавов на основе железа и никеля при рафинировании их в глубоком вакууме в печи выбранной вместимости при заданном остаточном давлении и температуре. Результаты расчетов могут быть использованы для совершенствования действующей технологии и разработки инновационных вариантов проведения плавки в вакуумной индукционной печи.

Показано, что легколетучие примеси в вакууме испаряются в первые 20 минут, а концентрация таких легирующих элементов как хром постоянно снижается по ходу рафинирования, поэтому рафинировать расплав в глубоком вакууме (1 Па) более 15-20 минут нецелесообразно. Повышение температуры сильно увеличивает потери хрома на испарение, поэтому рафинирование целесообразно проводить при не слишком больших перегревах. Величину оптимального перегрева и период выдержки расплава при этой температуре можно определить расчетным путем с помощью предлагаемой методики.

### 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ С ФУТЕРОВКОЙ

#### 3.1 Расчет температуры ликвидус сложнолегированных сплавов

Одним из технологических параметров, определяющих выбор футеровки считается температура, при которой металл рафинируется в печи. При этом температура, при которой должен выдерживаться металл, зависит от температуры ликвидус сплава. Эта величина необходима, чтобы определить также оптимальную температуру разливки.

Температуру рафинирования расплава и разливки  $T_{\text{разл.}}$  рассчитывают исходя из температуры ликвидус и рационального перегрева жидкого металла над ней  $\Delta T$ , то есть  $T_{\text{разл.}} = T_L + \Delta T$ . Анализ литературы и действующих технологий производства показывает, что перегрев  $\Delta T$  для различных сплавов может варьировать от 50 до 200 °С [17,27,28]. То есть перегрев может довольно сильно меняться, и чаще всего его подбирают эмпирически, опираясь на предварительные расчеты и представления о ходе плавки, учитывая, что состав сплава может изменяться за счет испарения [29]. Таким образом, температура ликвидуса сплава является опорной точкой при выборе температурной траектории процесса выплавки стали и сплавов, включая разливку.

Существует несколько формул для расчета температуры - ликвидус. Одна из этих формул представляет собой полином первого порядка относительно содержания компонентов сплава [30,31]:

$$T_L = T_{\text{плав}} - \left\{ \sum (a_0 - a_i [i]) \right\},$$

где  $T_{\text{плав}}$  - температура плавления основы сплава;

$a_0$  - коэффициент приведения температуры плавления основы сплава;

$a_i$  - коэффициент значимости для соответствующего  $i$ -го элемента, содержащегося в сплаве;

$[i]$  - содержание элемента  $i$ -го в сплаве.

В литературе по сплавам никеля значения  $a_0$  отсутствуют, и температуры ликвидус и солидус сплавов часто определяют, используя полином второго порядка [32]:

$$T_L = T_{L, \text{осн.}} + \sum (p_{L,i} \cdot x_{L,i}^2 \cdot 100 + q_{L,i} \cdot x_{L,i} \cdot 100),$$

$$T_S = T_{S, \text{осн.}} + \sum (p_{S,i} \cdot x_{S,i}^2 \cdot 100 + q_{S,i} \cdot x_{S,i} \cdot 100),$$

где  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$  и  $p_{S,i}$ ,  $q_{S,i}$  - коэффициенты регрессии в бинарной системе;

$x_{L,i}$ ,  $x_{S,i}$ —мольная доля элемента в сплаве;

$T_{L,осн.}$ ,  $T_{S,осн.}$ —температура ликвидус и солидус основы сплава, °С.

Компоненты сплава могут сильно изменять температуру ликвидус сплава. Эта разница особенно ощутима, если в составе сложнолегированных никелевых сплавов присутствуют тугоплавкие элементы (W, Re, Ru и тд.) и такие элементы, как бор, гафний и др [33, 34], которые в настоящее время входят в состав сложнолегированных жаропрочных сплавов нового поколения.

В то же время данные о коэффициентах  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$ , содержащихся в справочнике [35], оказываются недостаточно полными для прогнозирования температуры ликвидус современных сложнолегированных сплавов. Для решения этой проблемы необходимо дополнить справочную базу [35], основываясь на тех же принципах определения  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$ , то есть на основе анализа кривых ликвидуса соответствующих двойных диаграмм. В таблице 10 представлены, справочные [35] и рассчитанные в данной работе по диаграммам состояния двойных систем «никель – элемент  $i$ » (В, Со, Ti, Nb, Zr, Mn) значения  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$  и  $p_{S,i}$ ,  $q_{S,i}$ . Бинарные диаграммы состояния построены с использованием компьютерной программы Thermo-CalcSoftware 5.

Таблица 10 – Значения коэффициентов регрессии в уравнениях линий ликвидуса и солидуса в бинарных системах компонентов  $i$  с никелем  $p_{L,i}$

Атомный номер	Элемент $i$	$p_{S,i}$	$q_{S,i}$	$p_{L,i}$	$q_{L,i}$
1	2	3	4	5	6
5	В*	0	-750	0	-22.56
6	С	1,7647	-54,7617	-0,2329	-11,1706
13	Al	-0,0603	- 1,8892	-0,0458	-1,6508
14	Si	-0,4759	-9,2780	-0,3925	-5,6187
22	Ti*	0	-10.23	0	-10.33
24	Cr	-0,0015	-2,2356	-0,0014	-1,9259
25	Mn*	0	-10.2	0	-7.25
26	Fe	-0,0150	-1,0000	-0,0140	-0,9300
27	Co*	0	0.39	0	0.4
29	Cu	-0,0259	-3,1286	-0,0073	-2,5447
30	Zn	-0,0288	-9,3323	-0,0442	-5,5475
31	Ga	0,6716	-20,8090	0,0237	-8,3077

## Продолжение таблицы 10

33	As	-23,9509	-21,1807	-0,6663	-8,4243
39	Y	-7,7318	-263,5233	-1,8839	-13,1633
40	Zr*	0	-295	0	-30.5
41	Nb*	0	-13.1	0	-11.7
42	Mo	-0,1039	- 1,6884	-0,0671	-1,5071
44	Ru	-0,0008	2,3349	-0,0255	2,7639
50	Sn	2,4594	-56,3409	-0,2799	- 11,3551
51	Sb	0,3120	-45,5132	-0,2694	-10,5032
58	Ce	36333,33	-6876,6667	- 1,4302	-14,1283
64	Gd	-133,5501	-136,0454	-3,9724	-12,5632
72	Hf	-226,7290	-200,3551	-0,9205	-12,8547
73	Ta	-0,0780	-4,8382	-0,1391	-3,5874
74	W	-0,1010	5,4181	-0,3619	8,9810
75	Re	0,3162	4,1218	0,3812	5,9740
81	Tl	6,6667	-67,3333	-5,8182	-11,8545

\* - параметры регрессии, полученные в данной работе по диаграммам состояния двойных систем «никель – элемент i»

Ясно, что для двойных систем данные коэффициенты хорошо описывают изменения температуры ликвидус. Однако, для сложнелегированных сплавов, где количество легирующих компонентов больше двух, модель может давать определенную погрешность [44]. Поэтому для оценки справедливости вышеприведенной формулы и расширенной базы параметров (таблица 10) при расчете температуры ликвидус сложнелегированного никелевого сплава сравним расчетные данные о температуре ликвидус с экспериментальными [45, 46], которые приведены в таблицах 11 и 12.

Таблица 11 – Химический состав (%) и температура ликвидус жаропрочных никелевых сплавов для лопаток авиационных газотурбинных двигателей

Сплав	Cr	Co	W	Ti	Al	Nb	Ta	Re	Hf	C	Mo	Zr	B	T <sub>L</sub> , °C
PWA14 22	9	10	12	2	5	1	0	0	1.5	0.1 4	0	0.0 5	0.01 5	1381
MAR- M200+ HF	9	10	12. 5	1.7	4.7	0	0	0	1.5	0.1 4	0	0.0 5	0.01 5	1369
ЖС30	7	8.5	11. 8	1.9	5.2	0.9	0	0	0.8	0.1 5	0.7	0.0 5	0.01 5	1375

Продолжение таблицы 11

ЖС26У	5	9	11. 7	1	5.8	1.6	0	0	0	0.1 5	1.1	0.0 5	0.01 5	1385
СМ247 LC	8	10	10	1	5.5	0	3	0	1.5	0.1 5	0.7	0.0 5	0.01 5	1382
СМ186 LC	6	9	8	0.7	5.7	0	3	3	1.4	0.0 7	0.5	0.0 5	0.01 5	1386
PWA14 26	6.5	10	6.5	0	6	0	4	3	1.5	0.1	1.7	0.0 5	0.01 5	1381
Rene 142	6.6	12	4.9	0	6.2	0	6.4	2.8	1.5	0.1 2	1.5	0.0 3	0.01 5	1376
ЖС32	5	9	8.3	0	6	1.5	4	4	0	0.1 5	1	0.0 5	0.01 5	1412
Rene N4	9	8	6	4.2	3.7	0.5	4	0	0.1 5	0.0 5	2	0	0.00 4	1341
ЖС30 М	7	7.5	12	1.8	5	1	0	0	0	0	0.6	0	0	1403
CMSX- 2	8	5	8	1	5.6	0	6	0	0	0	0.6	0	0	1391
CMSX- 3	8	5	8	1	5.6	0	6	0	0.1	0	0.6	0	0	1396
PWA14 80	10	5	4	1.5	5	0	12	0	0	0	0	0	0	1374
ЖС40	6.1	0.5	6.9	0	5.6	0.2	7	0	0	0	4	0	0	1407
ЖС36	4	9	12	1	6	0	0	2	0	0	1	0	0	1409
CMSX- 4	6.5	9	6	1	5.6	0	6.5	3	0.1	0	0.6	0	0	1404
Rene N5	7	8	5	0	6.2	0	7	3	0.1 5	0.0 5	2	0	0.00 4	1387
PWA14 84	5	10	6	0	5.6	0	8.7	3	0	0	2	0	0	1403
CMSX- 10	2	3	5	0.2	5.7	0.1	8	6	0.1 5	0	0.4	0	0	1441
Rene N6	4.2	12. 5	6	0	5.7 5	0	7.2	5.4	0.0 3	0.0 5	1.4	0	0.00 4	1439

Температуру ликвидус авторы [45] определяли экспериментально с использованием метода дифференциального термического анализа [47]. Данный метод позволяет измерить температуру ликвидус с точностью  $\pm 5$  °С.

Для расширения массива экспериментальных данных о температуре ликвидус слож-нолегированных сплавов на основе никеля использовали экспериментальные значения температуры ликвидус сплавов, применяемых для получения аморфной ленты [46]. Состав и температура ликвидус этих сплавов представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Состав сплавов и температура ликвидус аморфной ленты

Сплав	Концентрация, %							$T_L$ , °C
	Cr	Fe	Si	C	B	Co	Ba	
75Н13ХСР	12,7	4,1	4,5	0,01	2,9	0,5	0,35	1103
71Н18ХСР	19	-	7	0,04	1,55	-	0,35	1144
92НСР	-	-	4,5	0,04	3,3	-	0,35	1054

Сравнение расчетных температур ликвидуса, полученных при использовании параметров  $p_{L,i}$ ,  $q_{L,i}$  (таблица 10), с экспериментальными значениями (таблицы 11 и 12) представлено в таблице 13.

Таблица 13 – Сравнение расчетных и экспериментальных температур ликвидуса сложнолегированных сплавов на основе никеля

Сплав	$T_{L, \text{эксп.}}$ , °C	$T_{L, \text{расчет.}}$ , °C	$\Delta T_L = T_{L, \text{расчет.}} - T_{L, \text{эксп.}}$ , °C
PWA1422	1381	1395	14
MAR-M200+HF	1369	1401	32
ЖС30	1375	1402	10
ЖС26У	1385	1395	10
CM247LC	1382	1388	6
CM186LC	1386	1401	15
PWA1426	1381	1400	19
Rene 142	1376	1391	15
ЖС32	1412	1402	-10
Rene N4	1341	1354	13
ЖС30М	1403	1401	-2
CMSX-2	1391	1395	4
CMSX-3	1396	1395	-1
PWA1480	1374	1369	-5
ЖС40	1407	1401	-6
ЖС36	1409	1378	14
CMSX-4	1404	1392	-4
Rene N5	1387	1385	13
PWA1484	1403	1395	9
CMSX-10	1441	1388	-23
Rene N6	1439	1401	-20
75Н13ХСР	1103	1079	-24
71Н18ХСР	1144	1135	-9
92НСР	1054	1064	10

По данным таблицы 13, включающей 24 экспериментальные определения ( $n=24$ ), по методике [48] рассчитана погрешность модели прогнозирования температуры ликвидус сложнолегированного сплава на основе никеля:

$$S_{\text{ад}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \hat{T})^2}{n}} = 19,8^{\circ}\text{C}$$

где  $T_i$  и  $\hat{T}$  - экспериментальная и расчетная температуры ликвидус сплава, соответственно, °C

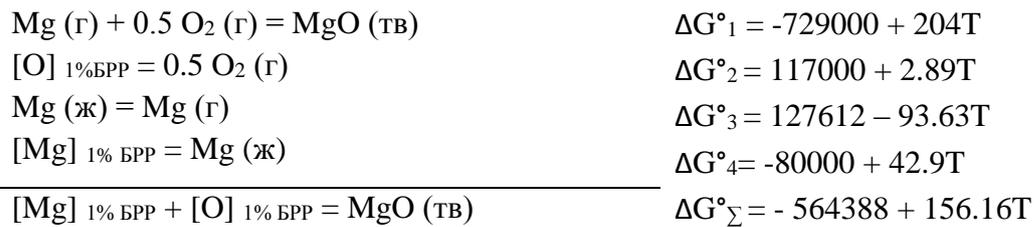
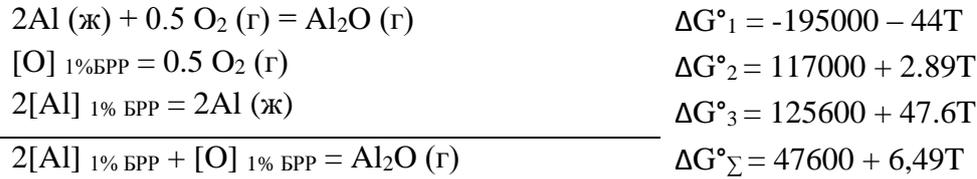
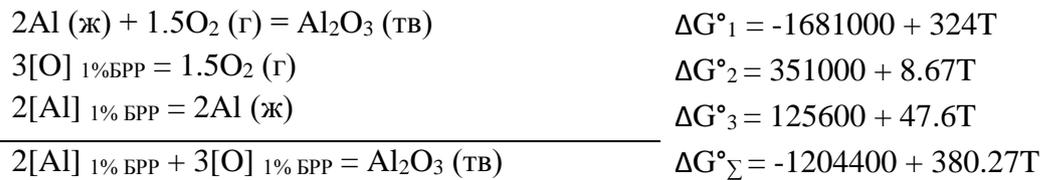
Таким образом, развита модель расчета температуры ликвидус сплавов на основе никеля. Показано, что для оценки температуры ликвидус сложнолегированных промышленных сплавов на основе никеля с приемлемой для технологической практики точностью (19,8 °C) можно использовать двухпараметрическую модель. С помощью двойных диаграмм состояния количественно определены параметры модели для бора, кобальта, титана, ниобия, циркония, марганца.

### **3.2 Моделирование взаимодействия сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля с футеровкой**

Огнеупорный тигель вакуумной индукционной печи является важнейшей ее частью. Его стойкость определяет как производительность печи, так и чистоту выплавляемого металла – его качество. Решение проблемы рационального выбора материала футеровки для выплавки сплава того или иного состава может быть облегчено при использовании методов термодинамического моделирования взаимодействия огнеупоров с металлическим расплавом. Такой подход должен позволить избежать принципиальных ошибок при выборе материала тигля и обеспечить меньшее содержание кислорода в металле. С помощью программы Gibbs 3.2 [8] и подобранной в настоящей работе базы термодинамических данных исследуем взаимодействие футеровки с железом, никелем и сплавами на их основе.

#### **3.2.1 Анализ взаимодействия сложнолегированных сплавов на основе железа с футеровкой**

С помощью программы Gibbs 3.2 [8] исследуем взаимодействие футеровки с чистым железом. Для расчета принята масса железа 60 кг, температура металла - 1600 °C, футеровка - химически чистый оксид магния или алюминия. Масса футеровки, вступающей во взаимодействие с расплавом, принята равной 1,296кг, что составляет 0,0216 кг/кг металла [49]. Данный расчет основан на следующих ключевых реакциях, протекающих между металлом и огнеупорами из оксидов магния и алюминия:



Проведена серия расчетов взаимодействия корундовой и магнезитовой футеровки с чистым жидким железом в зависимости от остаточного давления. Результаты расчетов представлены на рисунках 11,12.

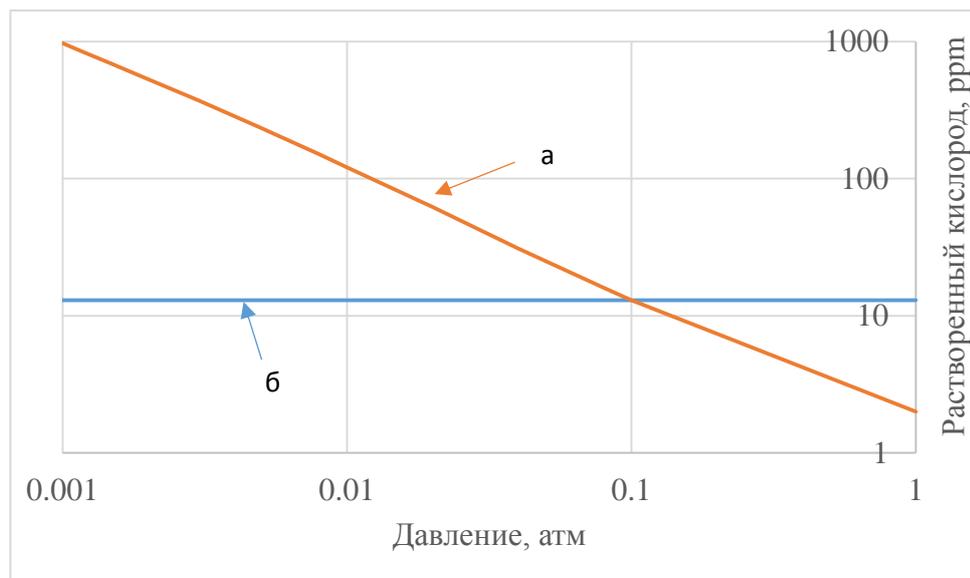


Рисунок 11 – Зависимость растворенного кислорода в железе от давления при взаимодействии 60 кг железа с 1,296 кг футеровки, температура 1600 °С;  
а – магнезит, б – корунд

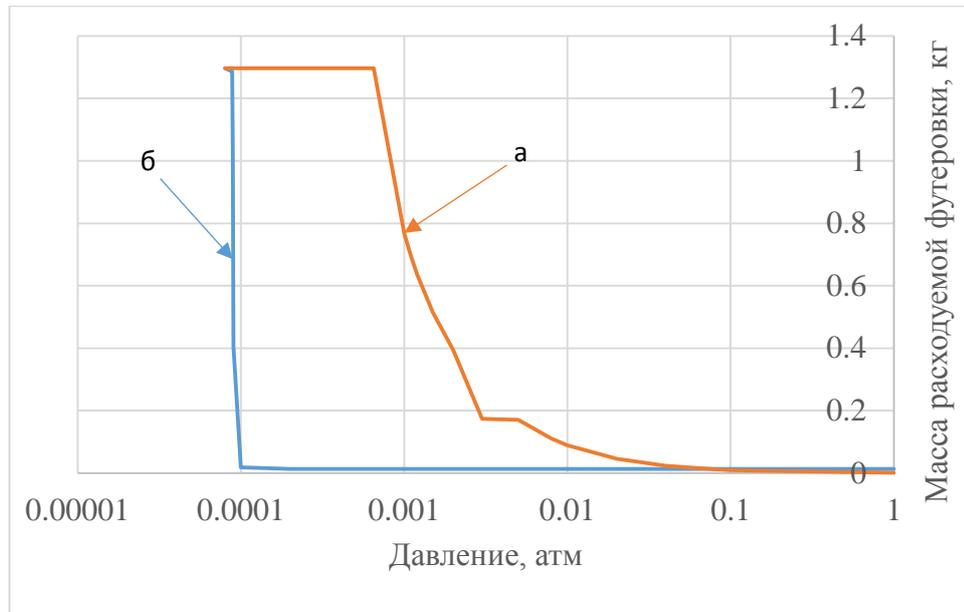


Рисунок 12 – Зависимость расхода футеровки от давления при взаимодействии 60 кг железа с 1,296 кг футеровки, температура 1600 °С; а – магнезит, б – корунд

Из рисунков 11 и 12 видно, что для сплавов на основе железа целесообразно использовать корундовый тигель, так как данный материал футеровки дает более низкую концентрацию кислорода в расплаве и обеспечивает меньший расход огнеупора в широком интервале давлений, включая низкие значения остаточного давления в камере печи - от 0,0001 до 0,1 атм. Магнезитовую футеровку целесообразно использовать при повышенном давлении – выше 0,1 атм – так как этот огнеупор при этом давлении обеспечивает более низкие концентрации кислорода в металле и несколько более высокую стойкость тигля по сравнению с корундовой футеровкой.

Представляет интерес оценить, как взаимодействуют с футеровкой легированные многокомпонентные расплавы. Такие сплавы являются основой сортамента при производстве металла в ВИП. В работе [14] исследовали прирост кислорода в нержавеющей стали 03Х18Н12 от магнезитового тигля в ВИП полунепрерывного действия вместимостью 0,5 тонны. Длительность выдержки металла в вакууме составляла 160 мин при температуре 1570-1580 °С. Содержание кислорода в начале рафинирования - 0,004-0,006 %. Для анализа экспериментальных данных с использованием термодинамического моделирования по программе Gibbs 3.2 было принято, что остаточное давление в печи составляло 0,005 атм. Это давление отвечает среднему давлению в пузырьках СО, покидающих ванну ВИП. Согласно методике проведения плавки стали 03Х18Н12 в вакуумной индукционной печи финальное раскисление осуществляли алюминием, присаживая его на 0,1%. Химический состав стали принят соответствующим средним значениям концентраций элементов. На рисунке 13

представлено сравнение конечного содержания кислорода в сплаве по расчету и по экспериментальным данным.

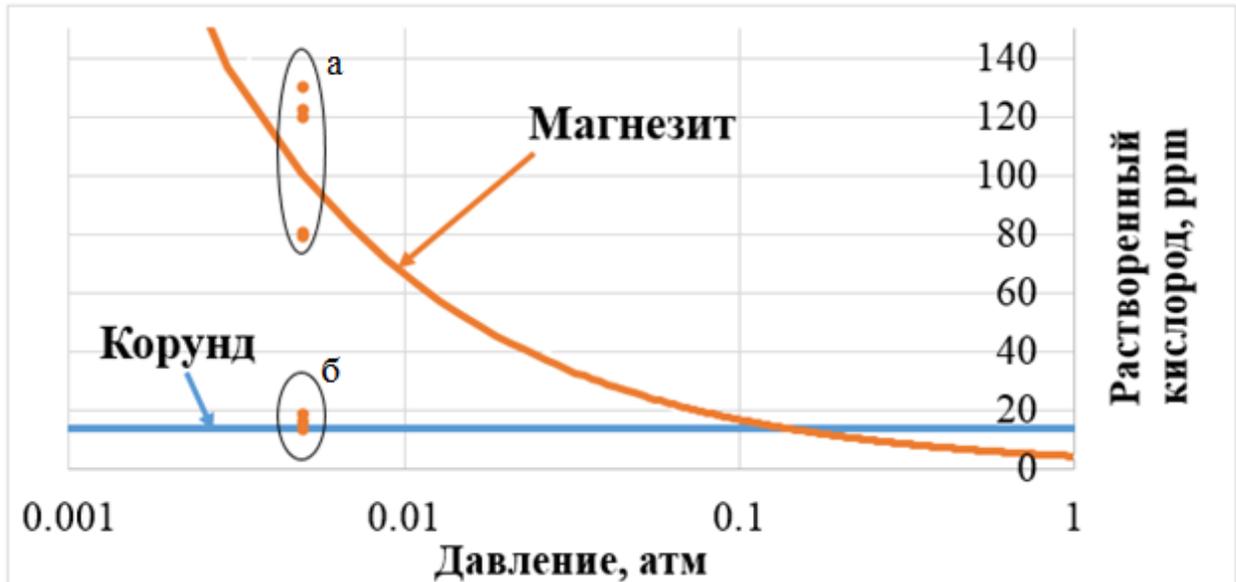


Рисунок 13 – Зависимость содержания кислорода в сплаве от давления.

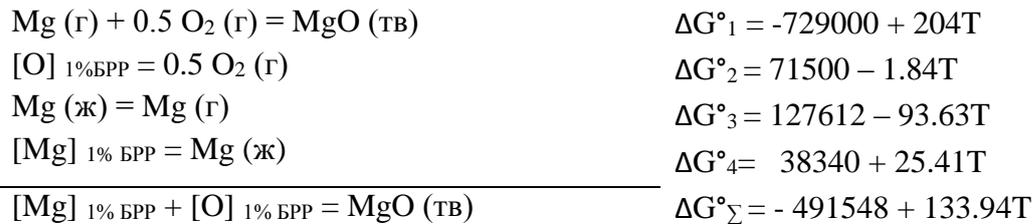
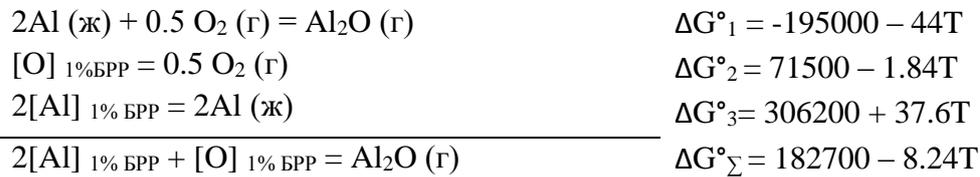
Линии – расчетные значения (программа Gibbs 3.2) при взаимодействии 60 кг железа с 1,296 кг футеровки (корундовой и магнезитовой), температура 1600 °С. Точки – экспериментальные значения концентрации кислорода [14], а – после проведения первой плавки, б – после проведения 10-й плавки.

Из рисунка 13 видно, что концентрации кислорода на первой плавке и на десятой составляют соответственно 80-140 ppm и менее 20 ppm. Термодинамический анализ процесса плавки с использованием программы Gibbs 3.2 показывает, что значительное снижение концентрации кислорода в металле на десятой плавке может быть объяснено выделением на поверхности магнезитового тигля корочки из оксидов алюминия, которая образуется в результате раскисления металла алюминием на каждой плавке. Концентрация кислорода - менее 20 ppm - отвечает равновесию с алюминием и корундовой футеровкой (оксид алюминия).

Из результатов моделирования можно сделать вывод, что при повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа) магнезитовая футеровка дает минимальное содержание кислорода в расплаве, а при пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для чистого железа) минимальная концентрация кислорода в металле получается при использовании корундовой футеровки.

### 3.2.2 Моделирование взаимодействия сложнелегированных сплавов на основе никеля с футеровкой

Футеровка ВИП для никелевых сплавов может быть нейтральной – оксид алюминия или основной – оксид магния [50]. Для выплавки сплавов на основе системы Ni-Cu-Mn используют магнезитовую футеровку [28], однако в работе [17] обнаружено повышенное усвоение активных элементов (в частности иттрия) при использовании корундовый тиглей. Также этот тигель более герметичен по сравнению с магнезитовым [50]. Поэтому необходимо сравнить взаимодействие корундовой и магнезитовой футеровки с чистым никелем. Для этого проведем серию расчетов, основанных на следующих реакциях:



#### 3.2.2.1 Взаимодействие чистого никеля с корундовым и магнезитовым тиглем

Одним из наиболее распространённых материалов для футеровок тигля являются огнеупоры на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рисунках 14-17 представлены результаты расчета термодинамического равновесия чистого никеля (60 кг) с тиглем из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , остаточном давлении 1 атм и разном количестве материала тигля (1, 0.5, 0.3, 0.1 кг). Рассмотрим влияние массы футеровки на состав сплава.

Температура, С	1600	Давление, атм	1	Вагнер, %	▼	ТРИП	▼							
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0019	1.0010	0.00007	0.0032	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9964	1.0000	0.9965	99.7446	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.1041	0.1041	16.0549
Ni	59.9980	1.0000	0.9999	99.9949	NiO	0.0026	1.0000	0.0035	0.2554	AlO	0.00000	0.2082	0.2082	19.7255
O	0.0011	0.9996	0.00007	0.0019	ИТОГО	0.9990				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.2082	0.2082	27.0666
ИТОГО	60.0010									Al	0.00000	0.2082	0.2082	12.3843
										Ni	0.00000	0.0957	0.0957	12.3843
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.1756	0.1756	12.3843
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 14 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	1	Вагнер, %	▼	ТРИП	▼							
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0017	1.0008	0.00006	0.0028	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4968	1.0000	0.9962	99.7249	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.1041	0.1041	16.0549
Ni	59.9989	1.0000	0.9999	99.9951	NiO	0.0014	1.0000	0.0038	0.2751	AlO	0.00000	0.2082	0.2082	19.7255
O	0.0012	0.9996	0.00008	0.0020	ИТОГО	0.4981				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.2082	0.2082	27.0666
ИТОГО	60.0019									Al	0.00000	0.2082	0.2082	12.3843
										Ni	0.00000	0.0957	0.0957	12.3843
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.1756	0.1756	12.3843
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 15 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.5 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	1	Вагнер, %	▼	ТРИП	▼							
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0016	1.0008	0.00006	0.0027	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2969	1.0000	0.9961	99.7160	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.1041	0.1041	16.0549
Ni	59.9993	1.0000	0.9999	99.9952	NiO	0.0008	1.0000	0.0039	0.2840	AlO	0.00000	0.2082	0.2082	19.7255
O	0.0013	0.9996	0.00008	0.0021	ИТОГО	0.2978				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.2082	0.2082	27.0666
ИТОГО	60.0022									Al	0.00000	0.2082	0.2082	12.3843
										Ni	0.00000	0.0957	0.0957	12.3843
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.1756	0.1756	12.3843
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 16 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.3 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	1	Вагнер, %	▼	ТРИП	▼							
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0016	1.0007	0.00006	0.0026	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0971	1.0000	0.9960	99.7070	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.1041	0.1041	16.0549
Ni	59.9998	1.0000	0.9999	99.9952	NiO	0.0003	1.0000	0.0040	0.2930	AlO	0.00000	0.2082	0.2082	19.7255
O	0.0013	0.9996	0.00008	0.0022	ИТОГО	0.0974				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.2082	0.2082	27.0666
ИТОГО	60.0026									Al	0.00000	0.2082	0.2082	12.3843
										Ni	0.00000	0.0957	0.0957	12.3843
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.1756	0.1756	12.3843
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 17 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

На рисунке 18 представлено обобщение результатов взаимодействия чистого жидкого никеля с корундовым тиглем при различной массе взаимодействующего оксида.

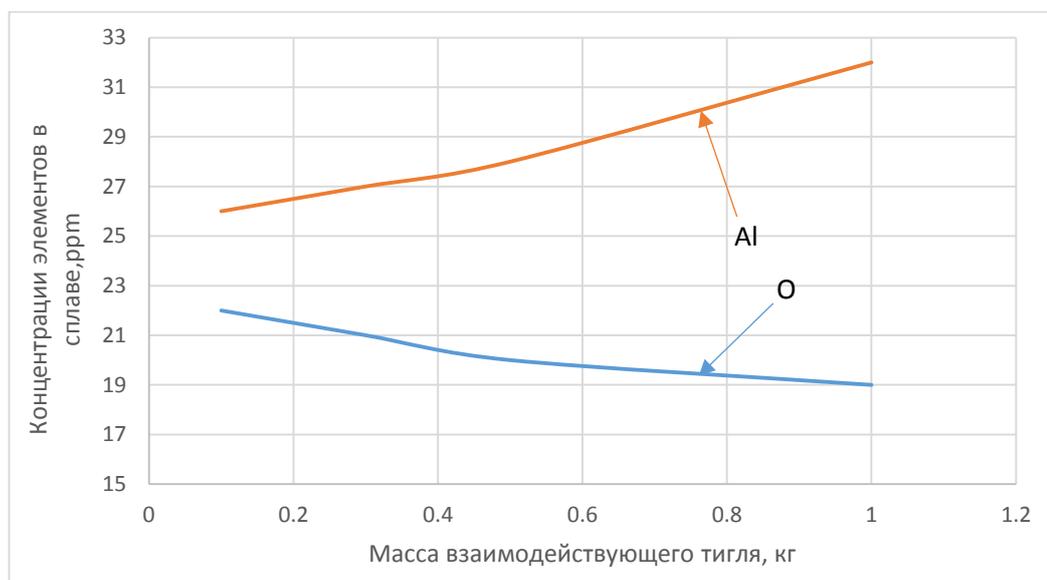


Рисунок 18 – Зависимость содержания алюминия и кислорода в никеле (60 кг) от массы взаимодействующей корундовой футеровки ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм).

Из рисунков 14-18 видно, что при взаимодействии никеля с футеровкой из оксида алюминия равновесное содержание кислорода составляет примерно 20 ppm (при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 атм). Огнеупорный материал при этом практически химически не разрушается.

Рассмотрим корундовый тигель на предмет устойчивости к изменению давления в рабочей камере печи. На рисунках 19-23 представлены результаты расчета термодинамического равновесия чистого никеля с тиглем из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ , остаточном давлении  $10^{-5}$  атм и участии во взаимодействии с металлом разного количества материала тигля.

Исходные данные / Результаты расчета														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0019	1.0010	0.00007	0.0032	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9964	1.0000	0.9965	99.7446	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.00000	0.0757	9.0828
Ni	59.9980	1.0000	0.9999	99.9949	NiO	0.0026	1.0000	0.0035	0.2554	AlO	0.00000	0.00000	0.0002	0.0172
O	0.0011	0.9996	0.00007	0.0019	ИТОГО	0.9990				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0002	0.0235
ИТОГО	60.0010									Al	0.00000	0.00000	0.0401	1.8575
										Ni	0.00000	0.00001	0.8836	89.0083
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0002	0.0108
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 19 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0017	1.0008	0.00006	0.0028	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4968	1.0000	0.9962	99.7249	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.00000	0.0709	8.4971
Ni	59.9989	1.0000	0.9999	99.9951	NiO	0.0014	1.0000	0.0038	0.2751	AlO	0.00000	0.00000	0.0006	0.0427
O	0.0012	0.9996	0.00008	0.0020	ИТОГО	0.4981				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0006	0.0585
ИТОГО	60.0019									Al	0.00000	0.00000	0.0362	1.6745
										Ni	0.00000	0.00001	0.8913	89.7005
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0005	0.0268
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 20 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.5 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0016	1.0008	0.00006	0.0027	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2969	1.0000	0.9961	99.7160	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.00000	0.0688	8.2527
Ni	59.9993	1.0000	0.9999	99.9952	NiO	0.0008	1.0000	0.0039	0.2840	AlO	0.00000	0.00000	0.0008	0.0619
O	0.0013	0.9996	0.00008	0.0021	ИТОГО	0.2978				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0008	0.0849
ИТОГО	60.0022									Al	0.00000	0.00000	0.0346	1.6005
										Ni	0.00000	0.00001	0.8942	89.9612
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0007	0.0388
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 21 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.3 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Al	0.0016	1.0007	0.00006	0.0026	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0971	1.0000	0.9960	99.7070	Al <sub>2</sub> O	0.00000	0.00000	0.0669	8.0200
Ni	59.9998	1.0000	0.9999	99.9952	NiO	0.0003	1.0000	0.0040	0.2930	AlO	0.00000	0.00000	0.0012	0.0875
O	0.0013	0.9996	0.00008	0.0022	ИТОГО	0.0974				AlO <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0012	0.1200
ИТОГО	60.0026									Al	0.00000	0.00000	0.0331	1.5315
										Ni	0.00000	0.00001	0.8966	90.1861
										O <sub>2</sub>	0.00000	0.00000	0.0010	0.0549
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 22 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида алюминия при взаимодействии 0.1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

На рисунке 23 представлено обобщение результатов взаимодействия чистого жидкого никеля с корундовым тиглем при различной массе взаимодействующего оксида при давлении  $10^{-5}$  атм и температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ .

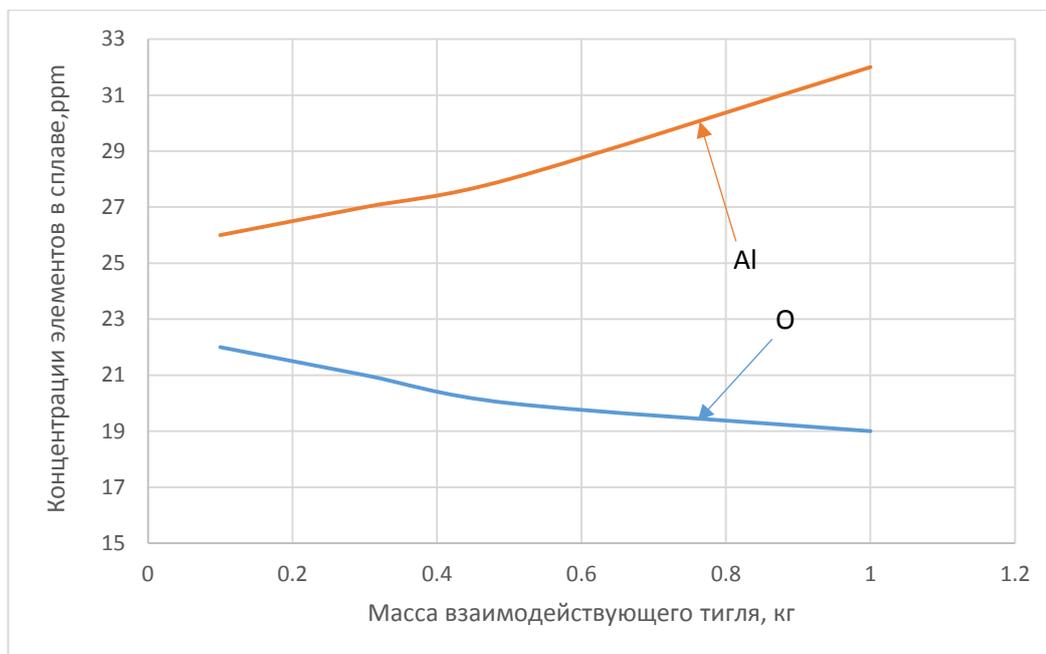


Рисунок 23 – Зависимость содержания алюминия и кислорода в никеле от массы взаимодействующей корундовой футеровки ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм).

Из рисунков 19-23 видно, что при взаимодействии никеля с футеровкой из оксида алюминия при пониженном давлении в ВИП ( $10^{-5}$  атм) равновесное содержание кислорода составляет остается таким же, как и при 1 атм. Это говорит о высокой термодинамической устойчивости корундовой футеровки при понижении давления от 1 атм до рабочего уровня давления в ВИП ( $10^{-5}$  атм) при плавке сплавов на основе никеля.

Таким образом, корундовая футеровка ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) практически нечувствительна к давлению и вполне подходит для использования в вакуумной индукционной печи при плавке чистого никеля. Отметим, что огнеупор несколько загрязняет расплав алюминием и кислородом. После завалки абсолютно чистого никеля содержание алюминия составляет порядка 25-30 ppm, а кислорода 20 ppm. Это влияние тигля из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фоновое загрязнение чистого никеля алюминием и кислородом практически не зависит от остаточного давления ВИП.

Распространённым материалом для футеровок тигля является магнезит ( $\text{MgO}$ ). На рисунках 24-28 представлены результаты расчетов термодинамического равновесия чистого никеля (60 кг) с тиглем из  $\text{MgO}$  при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ , остаточном давлении 1 атм и взаимодействии металла с разным количеством материала тигля (1, 0.5, 0.3, 0.1 кг). Рассмотрим влияние футеровки на состав сплава.

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.0005	1.0000	0.00002	0.0008	MgO	0.9992	1.0000	0.9996	99.9187	MgO	0.00000	0.3151	0.3151	35.5954
Ni	59.9994	1.0000	1.0000	99.9990	NiO	0.0008	1.0000	0.0004	0.0813	Mg	0.00000	0.3151	0.3151	21.4682
O	0.0001	1.0000	0.00001	0.0002	ИТОГО	1.0000				Ni	0.00000	0.1304	0.1304	21.4682
ИТОГО	60.0000									O <sub>2</sub>	0.00000	0.2394	0.2394	21.4682
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 24 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида магния при взаимодействии 1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.0004	1.0000	0.00002	0.0007	MgO	0.4993	1.0000	0.9995	99.9052	MgO	0.00000	0.3151	0.3151	35.5954
Ni	59.9996	1.0000	1.0000	99.9990	NiO	0.0005	1.0000	0.0005	0.0948	Mg	0.00000	0.3151	0.3151	21.4682
O	0.0002	1.0000	0.00001	0.0003	ИТОГО	0.4998				Ni	0.00000	0.1304	0.1304	21.4682
ИТОГО	60.0002									O <sub>2</sub>	0.00000	0.2394	0.2394	21.4682
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 25 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0.5 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.0004	1.0000	0.00002	0.0006	MgO	0.2994	1.0000	0.9994	99.8962	MgO	0.00000	0.3151	0.3151	35.5954
Ni	59.9998	1.0000	1.0000	99.9991	NiO	0.0003	1.0000	0.0006	0.1038	Mg	0.00000	0.3151	0.3151	21.4682
O	0.0002	1.0000	0.00001	0.0003	ИТОГО	0.2997				Ni	0.00000	0.1304	0.1304	21.4682
ИТОГО	60.0003									O <sub>2</sub>	0.00000	0.2394	0.2394	21.4682
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 26 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0.3 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

Исходные данные														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.0003	1.0000	0.00001	0.0006	MgO	0.0994	1.0000	0.9994	99.8872	MgO	0.00000	0.3151	0.3151	35.5954
Ni	59.9999	1.0000	1.0000	99.9991	NiO	0.0001	1.0000	0.0006	0.1128	Mg	0.00000	0.3151	0.3151	21.4682
O	0.0002	1.0000	0.00001	0.0003	ИТОГО	0.0995				Ni	0.00000	0.1304	0.1304	21.4682
ИТОГО	60.0005									O <sub>2</sub>	0.00000	0.2394	0.2394	21.4682
										ИТОГО	0.00000			

Рисунок 27 – Термодинамическое равновесие чистого никеля с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0.1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм)

На рисунке 28 представлено обобщение результатов взаимодействия чистого жидкого никеля с магнезитовым тиглем при различной массе взаимодействующего оксида и давлении 1 атм.

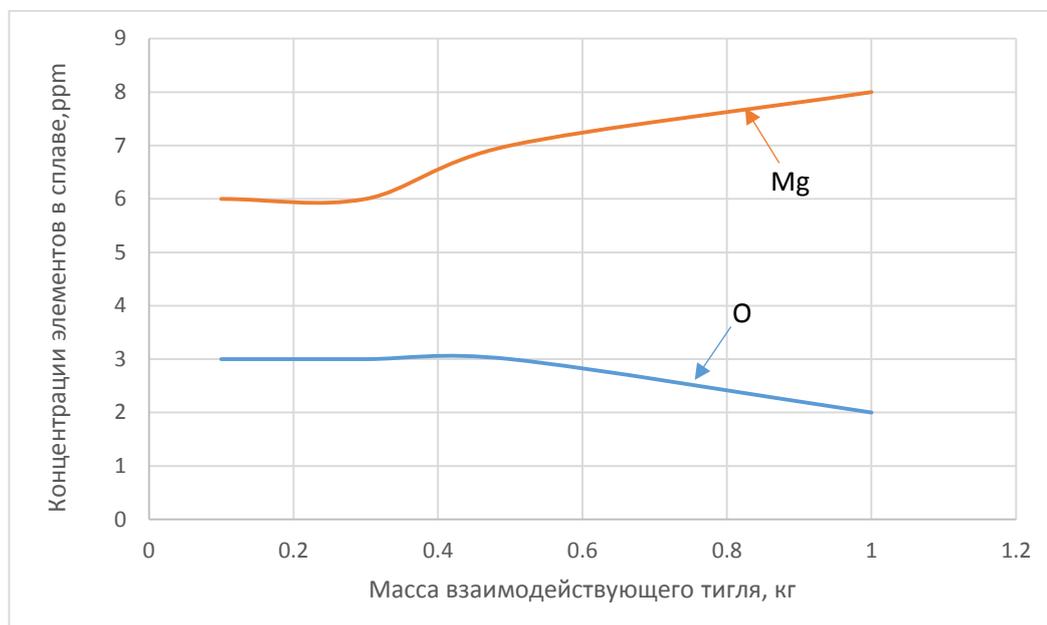


Рисунок 28 – Зависимость содержания магния и кислорода в никеле (60 кг) от массы взаимодействующей магнезитовой футеровки ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1$  атм).

Из рисунков 24-28 видно, что при 1 атм и температуре  $1600^{\circ}\text{C}$  равновесное содержание кислорода с тиглем из оксида магния составляет примерно 3 ppm, что почти на порядок меньше, чем при использовании тигля из корунда. Поэтому для выплавки чистого по включением никеля предпочтительным огнеупорным материалом при давлении 1 атм является оксид магния.

Рассмотрим магнезитовый огнеупор на устойчивость при низком давлении. На рисунках 29-33 представлены результаты расчета термодинамического равновесия чистого никеля с тиглем из оксида магния при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ , остаточном давлении  $10^{-5}$  атм и взаимодействии металла с разным количеством материала тигля.

Температура, C		Давление, атм		Вагнер, %		ТРИП								
1600		0.00001		%		ТРИП								
Исходные данные					Результаты расчета									
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	$f_i$	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	$P_i$	X	%
Mg	0.00000	0.9994	0.00000	0.00001	MgO	0.9224	1.0000	0.9579	92.4684	MgO	0.00008	0.00000	0.0007	0.0711
Ni	59.8720	1.0000	0.9992	99.9769	NiO	0.0751	1.0000	0.0421	7.5316	Mg	0.0467	0.00001	0.6150	40.0642
O	0.0138	0.9988	0.0008	0.0231	ИТОГО	0.9976				Ni	0.0690	0.00000	0.3758	59.1383
ИТОГО	59.8858									O2	0.0008	0.00000	0.0085	0.7265
										ИТОГО	0.1166			

Рисунок 29 – Термодинамическое равновесие чистого никеля (60 кг) с тиглем из оксида магния при взаимодействии 1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	0.00001	Вагнер, %	ТРИП									
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.00000	0.9994	0.00000	0.00001	MgO	0.4440	1.0000	0.9579	92.4684	MgO	0.00006	0.00000	0.0007	0.0711
Ni	59.9218	1.0000	0.9992	99.9769	NiO	0.0362	1.0000	0.0421	7.5316	Mg	0.0337	0.00001	0.6150	40.0641
O	0.0138	0.9988	0.0008	0.0231	ИТОГО	0.4802				Ni	0.0498	0.00000	0.3758	59.1384
ИТОГО	59.9356									O <sub>2</sub>	0.0006	0.00000	0.0085	0.7265
										ИТОГО	0.0841			

Рисунок 30 – Термодинамическое равновесие чистого никеля (60 кг) с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0,5 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	0.00001	Вагнер, %	ТРИП									
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.00000	0.9994	0.00000	0.00001	MgO	0.2527	1.0000	0.9579	92.4684	MgO	0.00005	0.00000	0.0007	0.0711
Ni	59.9418	1.0000	0.9992	99.9769	NiO	0.0206	1.0000	0.0421	7.5316	Mg	0.0285	0.00001	0.6150	40.0641
O	0.0138	0.9988	0.0008	0.0231	ИТОГО	0.2733				Ni	0.0421	0.00000	0.3758	59.1384
ИТОГО	59.9556									O <sub>2</sub>	0.0005	0.00000	0.0085	0.7265
										ИТОГО	0.0711			

Рисунок 31 – Термодинамическое равновесие чистого никеля (60 кг) с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0,3 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

Температура, С	1600	Давление, атм	0.00001	Вагнер, %	ТРИП									
Исходные данные		Результаты расчета												
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f <sub>i</sub>	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P <sub>i</sub>	X	%
Mg	0.00000	0.9994	0.00000	0.00001	MgO	0.0613	1.0000	0.9579	92.4683	MgO	0.00004	0.00000	0.0007	0.0711
Ni	59.9617	1.0000	0.9992	99.9769	NiO	0.0050	1.0000	0.0421	7.5317	Mg	0.0233	0.00001	0.6150	40.0637
O	0.0138	0.9988	0.0008	0.0231	ИТОГО	0.0663				Ni	0.0344	0.00000	0.3758	59.1387
ИТОГО	59.9755									O <sub>2</sub>	0.0004	0.00000	0.0085	0.7265
										ИТОГО	0.0581			

Рисунок 32 – Термодинамическое равновесие чистого никеля (60 кг) с тиглем из оксида магния при взаимодействии 0,1 кг материала тигля ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм)

На рисунке 33 представлено обобщение результатов взаимодействия чистого жидкого никеля (60 кг) с магнезитовым тиглем при различной массе взаимодействующего оксида при давлении  $10^{-5}$  атм.

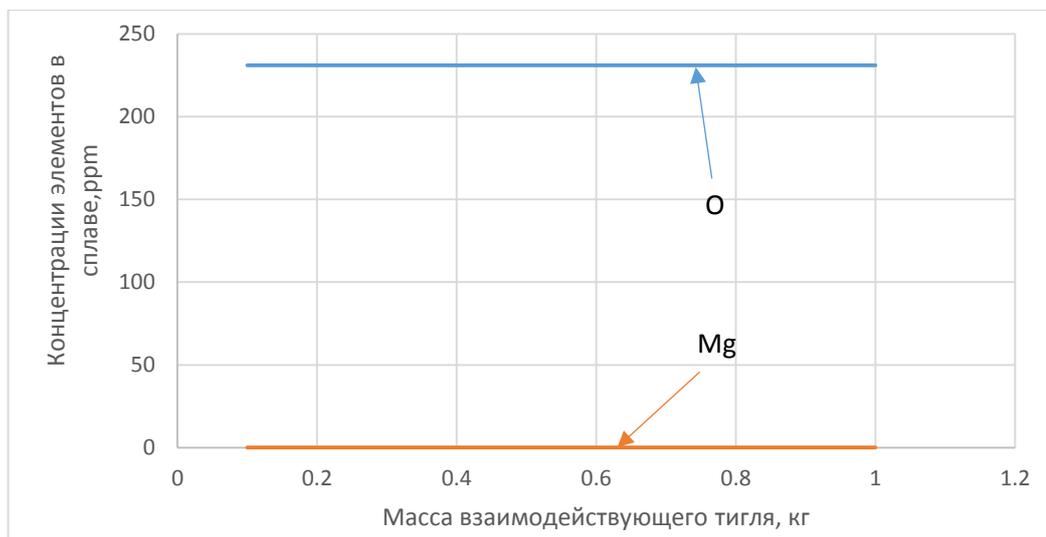


Рисунок 33 – Зависимость содержания магния и кислорода в никеле (60 кг) от массы взаимодействующей магнезитовой футеровки ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $p = 10^{-5}$  атм).

Из рисунков 29-33 видно, что при  $10^{-5}$  атм и температуре  $1600^{\circ}\text{C}$  содержание кислорода, равновесное с тиглем из оксида магния, составляет примерно 231 ppm, что на порядок больше, чем при использовании тигля из оксида алюминия при тех же условиях ( $10^{-5}$  атм и температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ ). Более того, в глубоком вакууме огнеупор из оксида магния инициирует испарение никеля за счет появления в газовой фазе магния, который играет роль несущего газа - разбавителя, что приводит к потере этого ценного металла. Поэтому при долгом рафинировании расплава целесообразно использовать огнеупор из корунда.

С помощью программы Gibbs 3.2 рассчитаем взаимодействие корундовой и магнезитовой футеровки с чистым никелем в зависимости от остаточного давления вакуумной индукционной печи. Для расчета принята масса никеля 100 кг, температура металла -  $1600^{\circ}\text{C}$ , футеровка - химически чистый оксид магния и алюминия. Масса футеровки, вступающей во взаимодействие с расплавом, принята равной 2,16 кг, что составляет 0,0216 кг/кг металла [49]. На рисунках 34,35 представлены результаты расчета взаимодействия корундовой и магнезитовой футеровки с чистым никелем в зависимости от остаточного давления.

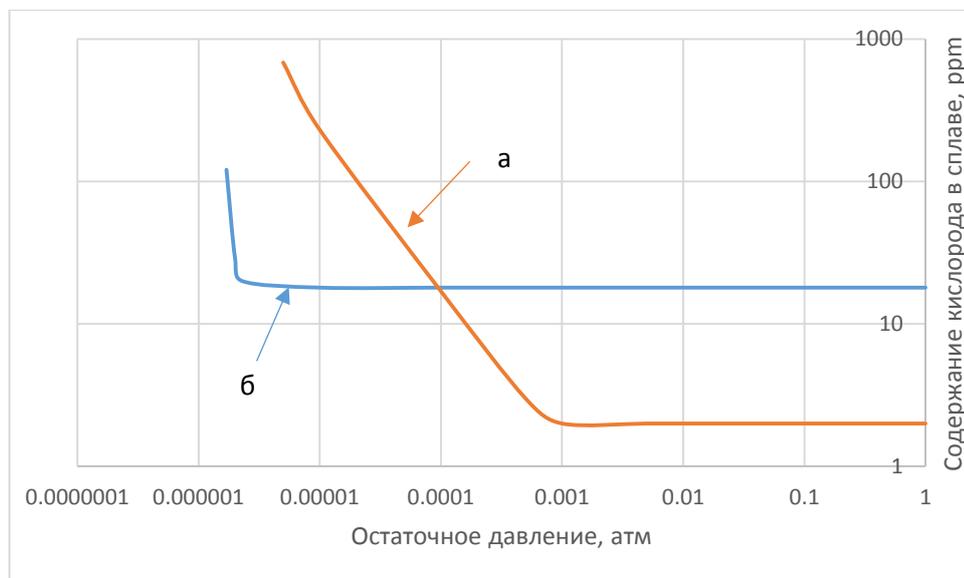


Рисунок 34 – Зависимость растворенного кислорода в никеле от давления, при температуре 1600 °С и взаимодействии 100 кг никеля с 2,16 кг футеровки (а – магнезит, б – корунд)

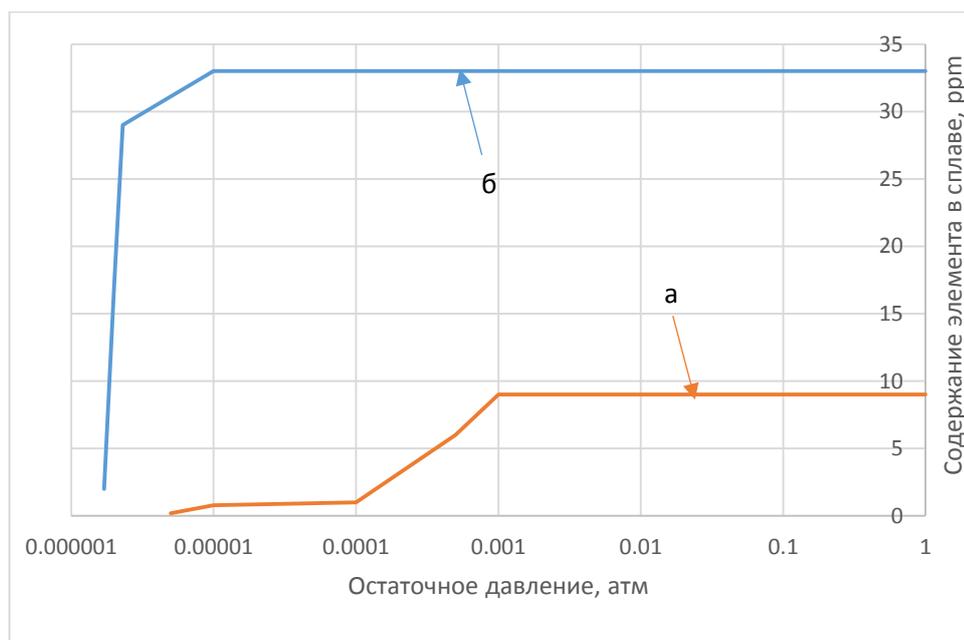


Рисунок 35 – Зависимость растворенного элемента (а - магния, б - алюминий) в никеле от давления при взаимодействии 100 кг никеля с 2,16 кг футеровки, температура 1600 °С (а – магнезит, б – корунд)

Из рисунков 34 и 35 видно, что в результате взаимодействия корундового тигля с никелем при температуре 1600 °С в расплаве содержится 18 ppm кислорода и 33 ppm алюминия, эти концентрации остаются неизменными в диапазоне остаточных давлений от 0,00001 до 1 атм. При понижении давления <0,00001 атм содержание кислорода в сплаве

резко возрастает, а концентрация алюминия в сплаве наоборот уменьшается, из-за образования субоксидов  $Al_2O$ .

При использовании магнезитовой футеровки в сплаве содержится 2 ppm кислорода и 9 ppm магния в диапазоне давлений от 0,001 до 1 атм. При понижении давления менее 0,001 атм содержание кислорода в сплаве растёт до 685 ppm, а магния падает практически до 0.

Таким образом, в диапазоне давлений от 0,001 до 1 атм целесообразно использовать магнезитовую футеровку из-за чистоты металла по содержанию кислорода. Однако, при остаточном давлении менее 0,001 атм магнезитовая футеровка становится источником кислорода для никеля. Поэтому при давлении менее 0,001 атм целесообразно использовать футеровку из корунда.

Для полного понимания ситуации проведены расчеты по взаимодействию футеровки с никелем при разных температурах и давлениях. Результаты расчетов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Зависимость содержания кислорода [O] и примеси ([Mg] или [Al]) в чистом никеле, выплавляемом в магнезитовом и корундовом тиглях от давления и температуры, ppm

Взаимодействие с магнезитовой футеровкой						
Давление, атм	1500 °C		1550 °C		1600 °C	
	[O]	[Mg]	[O]	[Mg]	[O]	[Mg]
1	1	4	1	6	2	9
0.1	1	4	1	6	2	9
0.01	1	4	1	6	2	9
0.001	1	4	1	6	2	9
0.0001	2	2	5	2	17	1
0.00001	17	0.2	61	0.1	231	0.1
0.000001	232	0.01	311	0	438	0
Взаимодействие с корундовой футеровкой						
Давление, атм	1500 °C		1550 °C		1600 °C	
	[O]	[Al]	[O]	[Al]	[O]	[Al]
1	7	17	12	24	18	33
0.1	7	17	12	24	18	33
0.01	7	17	12	24	18	33
0.001	7	17	12	24	18	33
0.0001	7	17	12	24	18	33
0.00001	7	17	12	24	18	33
0.000001	7	17	12	24	109	0.6

Из таблицы 14 видно, что температура принципиально не влияет на ситуацию по выбору футеровки. То есть основным критерием выбора футеровки является давление.

Также видно, что определяющим (критическим) в выборе футеровки является значение давления 0,0001 атм, именно при этом давлении магнезит начинает распадаться на кислород, который переходит в металл, и на магний, который в итоге испаряется. В то же время необходимо отметить, что магнезия остается в расплаве меньше, чем алюминия.

Таким образом, показано, что при плавке никеля в диапазоне остаточного давления от 0,0001 до 1 атм целесообразно использовать футеровку из магнезита. При использовании более высокого вакуума корундовая футеровка дает меньшую концентрацию кислорода. Если составе сплава на основе никеля содержание алюминия должна быть низкое, то целесообразно использовать магнезитовую футеровку, а рафинирование в вакууме проводить в течение ограниченного времени или при давлении выше 0,0001 атм.

### 3.2.2.2 Сравнение взаимодействия корундовой и магнезитовой футеровок с никель-медным сплавом

Сравнение взаимодействия корундового и магнезитового тиглей со сложнелегированным сплавом на основе никеля при различных давлениях и температурах проведем с использованием термодинамического моделирования с помощью программы Gibbs 3.2 [8]. Расчеты проведены применительно к взаимодействию никель-медного сплава с футеровкой. Химический состав сплава представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Химический состав никель-медного сплава, ppm

Ni	Cu	Примеси															
		Co	C	Mg	Al	Si	P	S	Mn	Fe	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi
осн.	38%	620	620	62	6	12	8	21	6	81	21	14	6	14	14	25	10

В таблице 16 и на рисунках 36,37 представлены результаты расчета взаимодействия 0,5 кг футеровки и 40 кг сплава на основе никеля при температуре 1400 °С в диапазоне давлений от 1 до 0,00001 атм. При моделировании условно принято, что исходное содержание кислорода в никель-медном сплаве равно 0.

Таблица 16 – Результаты расчетов взаимодействия никель-медного сплава с корундовой и магнезитовой футеровками при разном остаточном давлении, температура 1400 °С

Давление, атм	Корундовый тигель		Магнезитовый тигель	
	[O], %	$\Delta\text{Al}_2\text{O}_3$	[O], %	$\Delta\text{MgO}$
1	0.0002	0.0128	0.00005	0.0122
0.1	0.0002	0.0128	0.00005	0.0122

Продолжение таблицы 16

Давление, атм	Корундовый тигель		Магнезитовый тигель	
	[O], %	$\Delta\text{Al}_2\text{O}_3$	[O], %	$\Delta\text{MgO}$
0.01	0.0002	0.013	0.00005	0.0123
0.001	0.00002	0.0785	0.0002	0.12
0.0001	0.00002	0.0912	0.0008	0.1544
0.00001	0.0001	0.1211	0.0065	0.1853

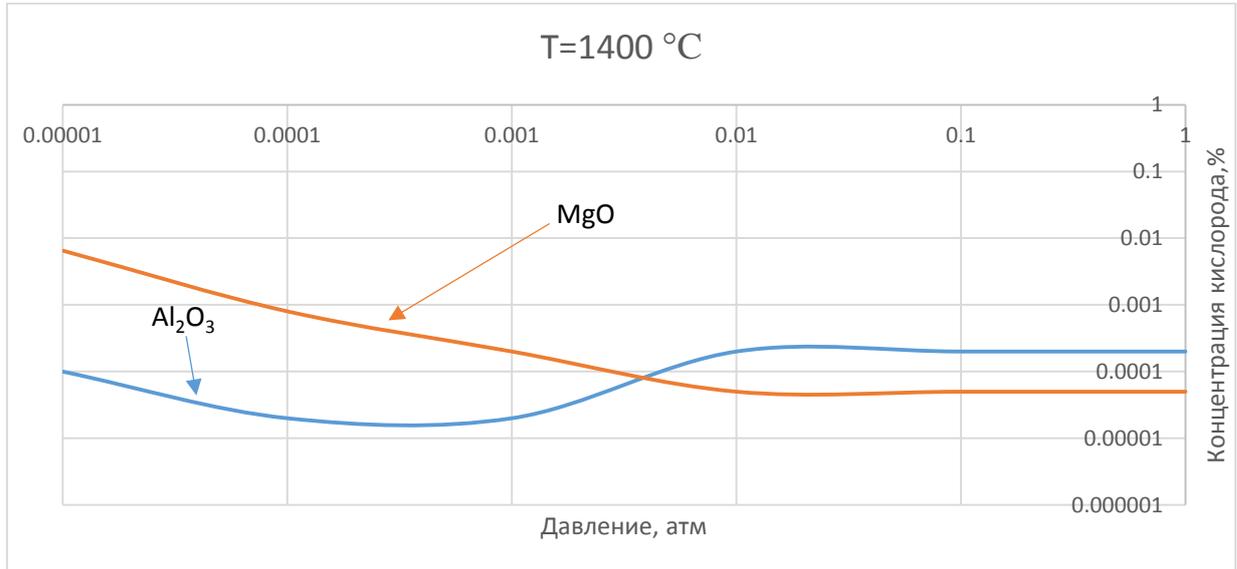


Рисунок 36 – Зависимость концентрации кислорода в металле от остаточного давления при взаимодействии 0.5 кг футеровки и 40 кг сплава, температура 1400 °C

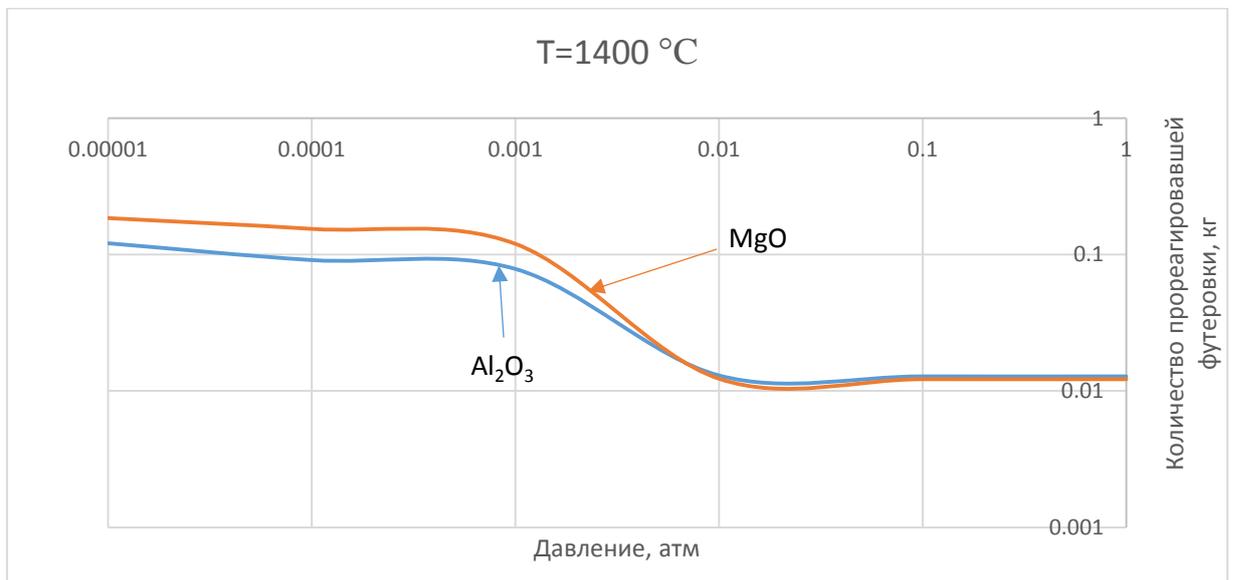
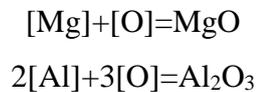


Рисунок 37 – Зависимость расхода прореагировавшей футеровки от остаточного давления при взаимодействии 0.5 кг футеровки и 40 кг сплава, температура 1400 °C

Как видно из таблицы 16 и рисунка 36, в диапазоне давлений примерно от 0,01 до 1 атм футеровка из магнезита дает меньшую концентрация кислорода в расплаве, чем корундовый огнеупор. Однако, при уменьшении остаточного давления ниже 0,01 атм при использовании корундового тигля содержание кислорода в сплаве падает, видимо это происходит

из-за образования субоксидов алюминия  $Al_2O$ . Магнетитовая футеровка при давлении ниже 0,01 атм распадается на кислород, который переходит в сплав, и магний, который переходит в сплав, а затем испаряется. Из рисунка 37 видно, что при остаточном давлении менее 0,01 атм расход футеровки при использовании магнетита больше, чем корунда. Можно сделать вывод, что для никель-медных сплавов в диапазоне давлений от 0,01 до 1 атм целесообразно использовать футеровку из магнетита, а при понижении остаточного давления менее 0,01 атм и длительной обработке сплава целесообразно использовать корундовую футеровку.

Для увеличения стойкости футеровки и повышения чистоты сплава по концентрации кислорода в металл можно добавлять оксидообразующий компонент огнеупора. Данный прием можно объяснить следующими реакциями:



При увеличении в сплаве магния (при использовании магнетита) или алюминия (при использовании корунда) по принципу Ле-Шателье равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции, то есть вправо. Таким образом, при добавке ключевого компонента огнеупора футеровка (продукт реакции) становится термодинамически более устойчивой. Проведем термодинамические расчеты по оценке целесообразности этих добавок. В таблице 17 и на рисунках 38,39 представлены результаты расчета взаимодействия 0,5 кг футеровки и 40 кг никель-медного сплава (38% меди) при температуре 1500 °С в диапазоне давлений от 1 до 0,00001 атм.

Таблица 17 - Результаты расчетов взаимодействия никель-медного сплава (38% меди) с корундовой и магнетитовой футеровками при разном остаточном давлении

Давление, атм	Корундовый тигель		Корундовый тигель с добавкой 0,1% Al		Магнетитовый тигель	
	[O], %	$\Delta Al_2O_3^*$	[O], %	$\Delta Al_2O_3^*$	[O], %	$\Delta MgO^*$
1	0.0006	0.02	0.0001	0.0106	0.0001	0.0217
0.1	0.0006	0.02	0.0001	0.0106	0.0001	0.0218
0.01	0.0004	0.0403	0.0001	0.0111	0.0001	0.0225
0.001	0.00006	0.0845	0.00003	0.0936	0.0011	0.1487
0.0001	0.0002	0.1055	0.00008	0.1362	0.0083	0.1812
0.00001	0.0011	0.1514	0.0005	0.1944	0.0344	0.45

\* - изменение массы футеровки в результате взаимодействия с расплавом.

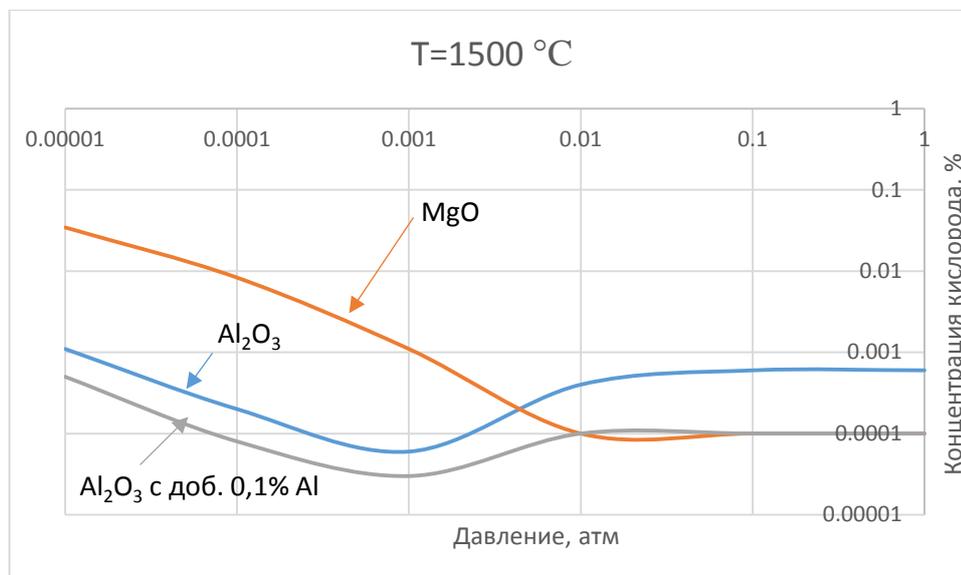


Рисунок 38 – Зависимость концентрации кислорода от остаточного давления при взаимодействии 0.5 кг футеровки с 40 кг сплава (никель-38%меди), температура  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

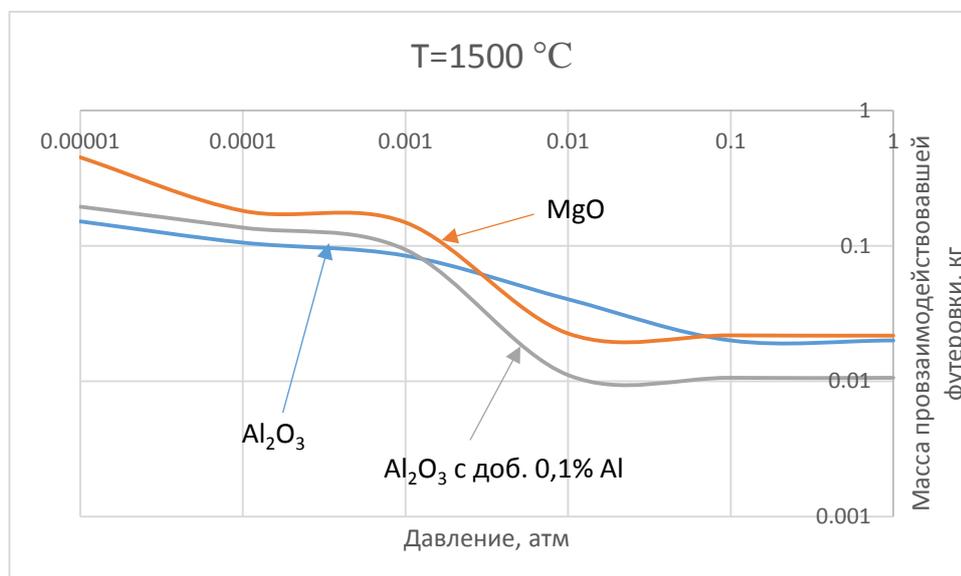


Рисунок 39 – Зависимость расхода футеровки от остаточного давления при взаимодействии 0.5 кг футеровки с 40 кг сплава (никель-38%меди), температура  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из таблицы 17 и рисунка 38 видно, что при добавке алюминия в сплав на 0,1%Al концентрация кислорода, пришедшего из футеровки, уменьшилась в среднем в 4 раза для диапазона давлений от 0,01 до 1 атм по сравнению с расплавом без добавки. Однако отметим, что при понижении давления ниже 0,01 атм концентрация кислорода при добавке алюминия всего в два раза меньше. Также из таблицы 17 и рисунка 39 видно, что стойкость корундовой футеровки с добавкой алюминия повысилась при давлении выше 0,001 атм, а при меньшем давлении стойкость футеровки практически одного уровня. То есть целесообразно вводить некоторое количество ключевого элемента футеровки (магния или алюминия) для снижения взаимодействия сплава с огнеупором. При этом необходимо учитывать

возможность введения данного компонента в расплав. При наличии в химическом составе алюминия целесообразно плавку проводить в корундовых тиглях.

Результаты термодинамических расчетов (ГИББС 3.2) показывают, что огнеупор из оксида алюминия имеет более высокую термодинамическую устойчивость в более широком интервале давлений (от 0,00001 до 0,01 атм), чем оксид магния. В то же время при использовании оксида магния в качестве футеровки при давлении более  $10^{-2}$  атм концентрация кислорода в металле ниже, чем при применении оксида алюминия. Поэтому при длительном рафинировании в глубоком вакууме целесообразно использовать огнеупоры на основе оксида алюминия. При кратковременном рафинировании расплава в глубоком вакууме или при остаточном давлении более  $10^{-2}$  атм лучше использовать огнеупоры на основе магнезита. Также можно сделать вывод, что для увеличения стойкости оксидной футеровки можно вводить в металл некоторое количество ключевого элемента футеровки (магния или алюминия). Данный прием позволит не только увеличить срок службы футеровки, но и понизит количество кислорода в сплаве.

### 3.2.2.3 Устойчивость магнезитовой и корундовой футеровок при раскислении жидкого сплава ЖС6У иттрием

В работе [17] в лабораторных условиях исследовано усвоение иттрия, используемого в качестве раскислителя жаропрочного сплава ЖС6У при плавке в следующих тиглях: корундовый, шпинелидный (80% MgO – 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и из оксида иттрия. Состав сплава ЖС6У приведен в таблице 18.

Таблица 18 – Химический состав сплава ЖС6У, %

Ni	Cr	W	Co	Al	Ti	C	Nb	Mo	B
осн.	5	13	6	5	2,5	0,15	0,7	0,75	0,025

Масса плавки составляла 10-15 г. Продолжительность и температура изотермической выдержки составляли 60 – 300 с и 1525 °С соответственно, интервал давлений от 1,4 Па до 0,1 МПа. Данные исследований представлены на рисунке 40.

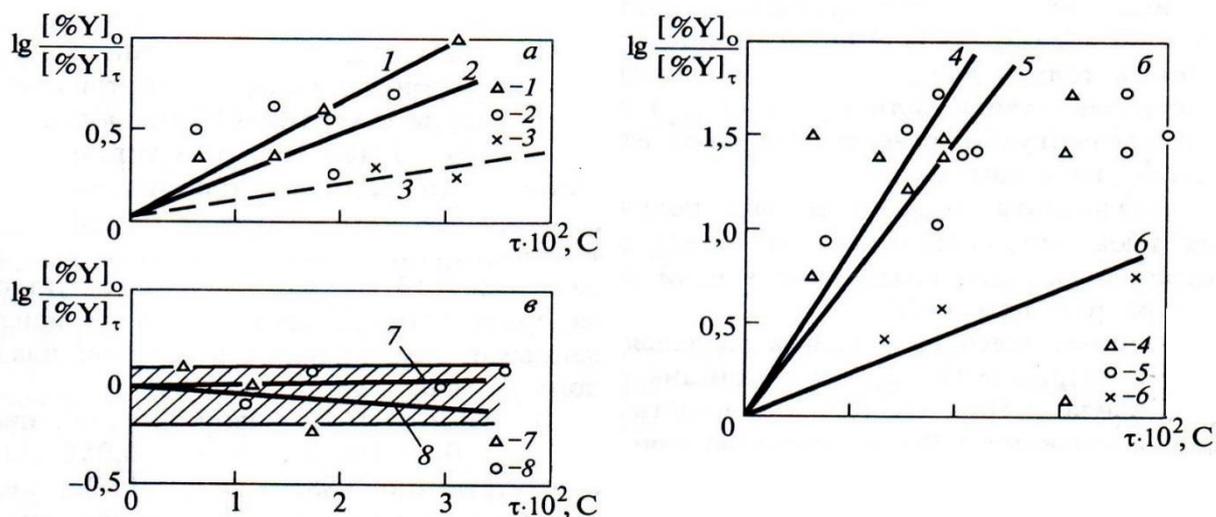


Рисунок 40 - Изменение концентрации иттрия в сплаве ЖС6У в зависимости от продолжительности плавки в различных тиглях (а – корунд; б – шпинель  $MgO - 20\% Al_2O_3$ ; в –  $Y_2O_3$ ) при давлении аргона над расплавом  $p_{Ar}$ , Па: 1 – 1,3; 2 –  $10^5$ ; 3 – 0,65 (масса плавки 100 кг); 4 – 4; 5 –  $26,7 \cdot 10^3$ ; 6 –  $10^5$ ; 7 –  $14 \cdot 10^5$ ; 8 –  $26,7 \cdot 10^3$  [17]

Из рисунка 40 видно, что в процессе выдержки расплава с иттрием в тиглях из корунда и шпинели концентрация иттрия в металле снижается. Отметим, что угар иттрия в тиглях из шпинели ( $MgO - 20\% Al_2O_3$ ) на порядок выше, чем наблюдаемый на тиглях из корунда. Видно, что в тигле из оксида иттрия точность легирования иттрием повышается в разы.

На рисунках 41 и 42 представлено сравнение взаимодействия корундовой и магнетитовой футеровки с иттрием, содержащимся в сплаве ЖС6У, при различном остаточном давлении.

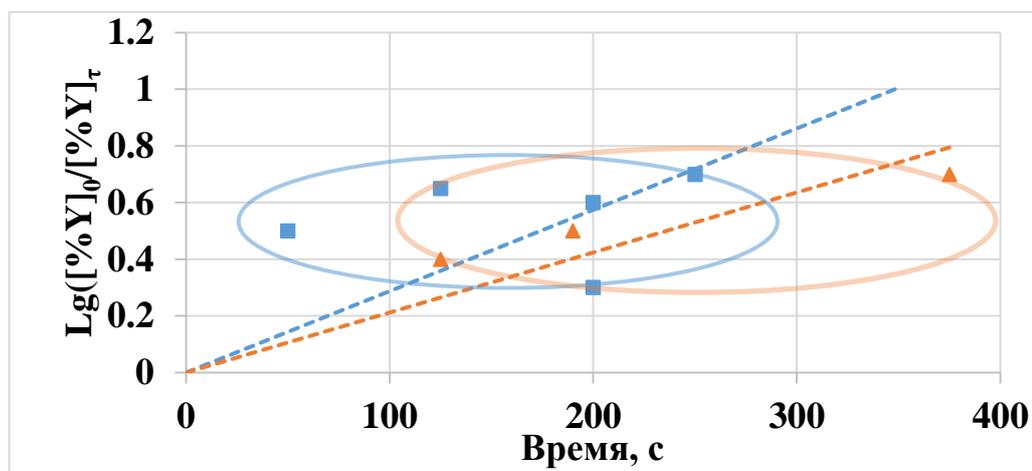


Рисунок 41 - Изменение концентрации иттрия в сплаве ЖС6У в зависимости от продолжительности плавки в различных тиглях (а – корунд (квадраты); б – шпинель  $MgO - 20\% Al_2O_3$  (треугольники)) при давлении аргона над расплавом  $p_{Ar} = 1 \cdot 10^5$  Па и  $1525^\circ C$

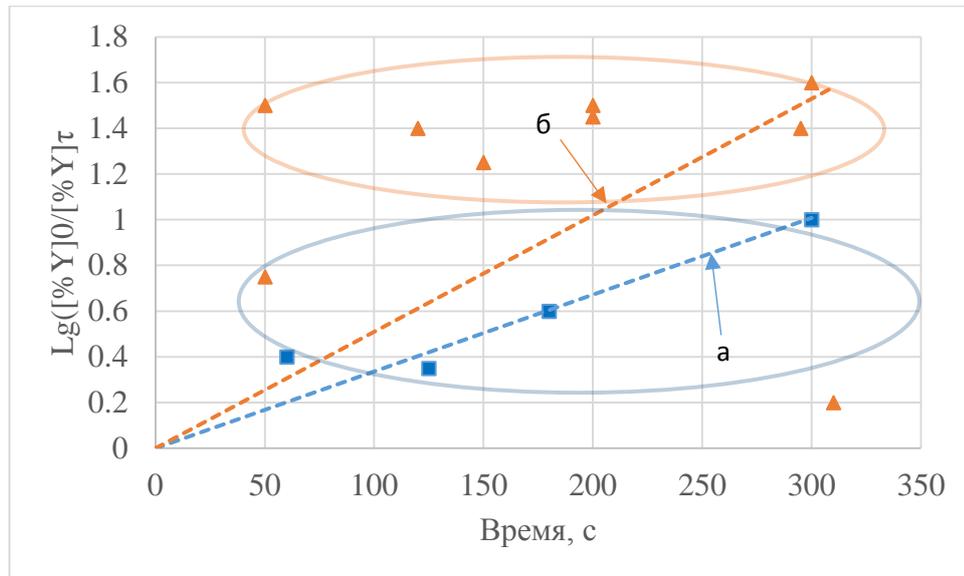


Рисунок 42 - Изменение концентрации иттрия в сплаве ЖС6У в зависимости от продолжительности плавки в различных тиглях (а – корунд (квадраты); б – шпинель MgO – 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(треугольники)) при давлении аргона над расплавом  $p_{Ar} = 1,3$  Па и 1525 °С

Из рисунков 41 и 42 видно, что при высоком остаточном давлении иттрий несколько меньше взаимодействует с магнезитовой футеровкой, а при глубоком вакууме взаимодействие иттрия с корундовой футеровкой явно меньше, чем с магнезитовой. Поэтому при плавке в глубоком вакууме целесообразно использовать футеровку из корунда, а плавку при высоком давлении можно проводить в магнезитовой футеровке.

На рисунке 43 представлено сравнение опытных значений  $lg ([\%Y]_{atm}/[\%Y]_{1,3Pa})$  и равновесных значений, полученных по программе Gibbs 3.2.

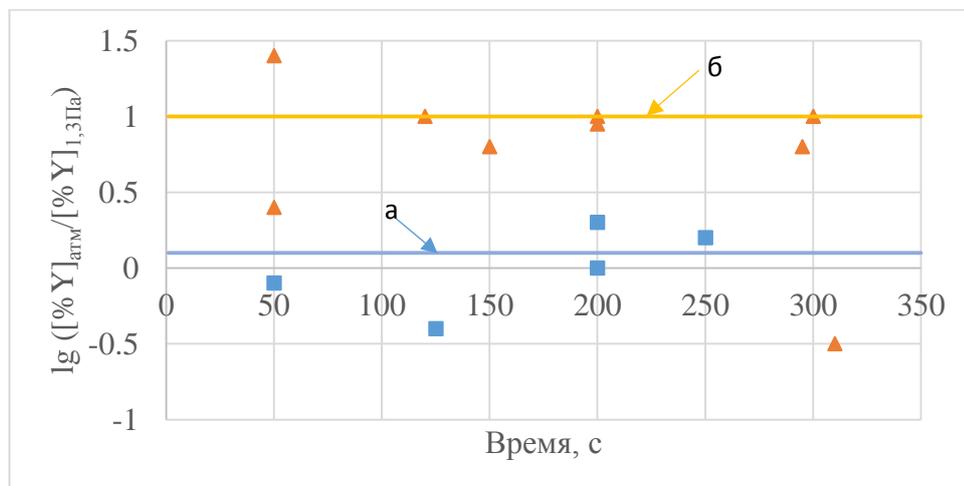


Рисунок 43 – Зависимость  $lg ([\%Y]_{atm}/[\%Y]_{1,3Pa})$  от времени.

Линия–расчетные значения (а–корунд (квадраты); б–шпинель MgO-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (треугольники)). Точки – экспериментальные данные [17].

Из рисунка 43 видно, что равновесные расчеты и экспериментальные значения находятся на одном уровне. Поэтому расчеты на программе Gibbs 3.2 адекватны. Также из рисунка 43 видно, что футеровка из корунда более стойкая, чем магнезитовой при пониженных давлениях, что можно объяснить высоким содержанием алюминия (5% Al) в сплаве ЖС6У.

Можно сделать вывод, что корундовая футеровка в глубоком вакууме более эффективна, чем магнезитовая. Корундовая футеровка меньше взаимодействует с иттрий-содержащим сплавом. Для увеличения стойкости футеровки из корунда целесообразно в шихту добавлять некоторое количество алюминия.

### Выводы по главе 3

Для оценки температуры ликвидус сложнолегированных сплавов на основе никеля выбрана двухпараметрическая модель. С помощью анализа диаграмм состояния двойных систем никеля с легирующими элементами (В, Со, Тi, Nb, Zr, Mn) дополнительно определены соответствующие недостающие параметры модели. Показано, что используя расширенный массив бинарных параметров  $P_{L,i}, Q_{L,i}$  модели можно с достаточной для технологии плавки точностью ( $\pm 19,8$  °С) рассчитывать температуру ликвидус сложнолегированных сплавов на основе никеля.

Установлено, что остаточное давление в камере печи и химический состав тигля влияют на содержание кислорода в металле. Определены благоприятные интервалы остаточного давления в камере вакуумной печи при использовании магнезитовой и корундовой футеровки. При повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа и от 0,01 до 101 кПа для никеля) магнезитовая футеровка дает минимальное содержание кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для железа и от 0,1 до 10 Па для никеля) минимальная концентрация кислорода в металле получается при использовании корундовой футеровки.

Показано, что введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия.

#### 4 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАСКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Введение модификаторов в расплавы сложнолегированных сплавов для раскисления, связывания примесей и неметаллических включений из шихтовых материалов является актуальной, так как эксплуатационные свойства сплавов с их добавкой повышаются в 1.5 – 2 раза. В литературе показано, что положительное влияние наблюдается лишь в том случае, если эти элементы находятся не в связанном (в виде включений), а в свободном состоянии – в виде раствора. При этом их концентрации должны находиться в узком интервале значений, что наглядно иллюстрирует рисунок 44 [51]. Для обеспечения этих требований необходимо иметь высокое и стабильное усвоение модификаторов в процессе плавки.

Разработка рационального метода и методики введения модификаторов в процессе выплавки сложнолегированных сплавов должна основываться на анализе целого ряда технологических параметров плавки: выбор и обоснование материала футеровки тигля, использование инертной атмосферы на разных этапах плавки и оценка интервала рабочих давлений аргона, оценка значений температуры металла для сплавов на основе железа и никеля, химический и фракционный состав легирующих добавок.

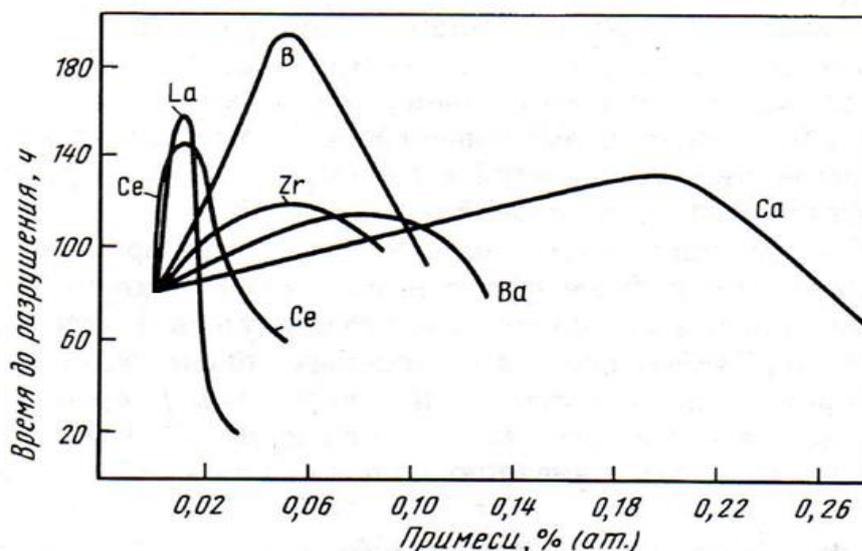


Рисунок 44 – Влияние содержания примесей активных элементов на время до разрушения сплава типа ХН80Т при 700°С и напряжении 360 МПа [51]

Существуют различные представления о влиянии активных элементов (РЗМ и ЩЗМ) на эксплуатационные свойства. Первая точка зрения связывает влияние этих элементов с изменением поверхностного натяжения сплава; это влияет на количество и скорость зарож-

дения центров кристаллизации. Вторая точка зрения связывает влияние активных элементов с образованием соответствующих неметаллических фаз, которые сами могут являться центрами кристаллизации. Однако все авторы признают, что эти оба подхода не могут в полной мере описать весь спектр явлений, связанных с микролегированием и модифицированием сплава.

В данной работе принято, что влияние РЗМ и ЩЗМ вызвано образованием соответствующих неметаллических фаз (оксидов, сульфидов, нитридов). С этой точки зрения рассмотрим стандартное сродство активных элементов к примесям (кислороду, сере, азоту). Под стандартным сродством понимается изменение энергии Гиббса для реакций взаимодействия растворенных примесей и элементов-раскислителей, находящихся в состоянии 1%-й бесконечно разбавленный раствор. Соответствующие графики, иллюстрирующие стандартное сродство показаны на рисунках 45-50, расчеты стандартных энергий образования оксидов, сульфидов и нитридов в виде термодинамической базы данных представлены в приложениях В и Г. Все расчеты опираются на термодинамические данные [6,11,12,13], недостающие сведения взяты из работы [41,42] или рассчитаны в программе HSC версии v6.12.

#### **4.1 Раскисление сплавов на основе никеля**

Для производства сложнoleгированных сплавов на основе никеля на финишной стадии выплавки используют такие модификаторы, как иттрий, лантан, церий, кальций. Определение воздействия таких элементов на вредные примеси расплава при разных температурах позволит узнать наилучший модификатор при той или иной температуре. Для этого рассчитаем изменение энергии Гиббса для реакций взаимодействия растворенных примесей и элементов-раскислителей, находящихся в состоянии 1%-й бесконечно разбавленный раствор.

На рисунке 45 для жидкого никеля представлены зависимости стандартного сродства элементов к кислороду от температуры.

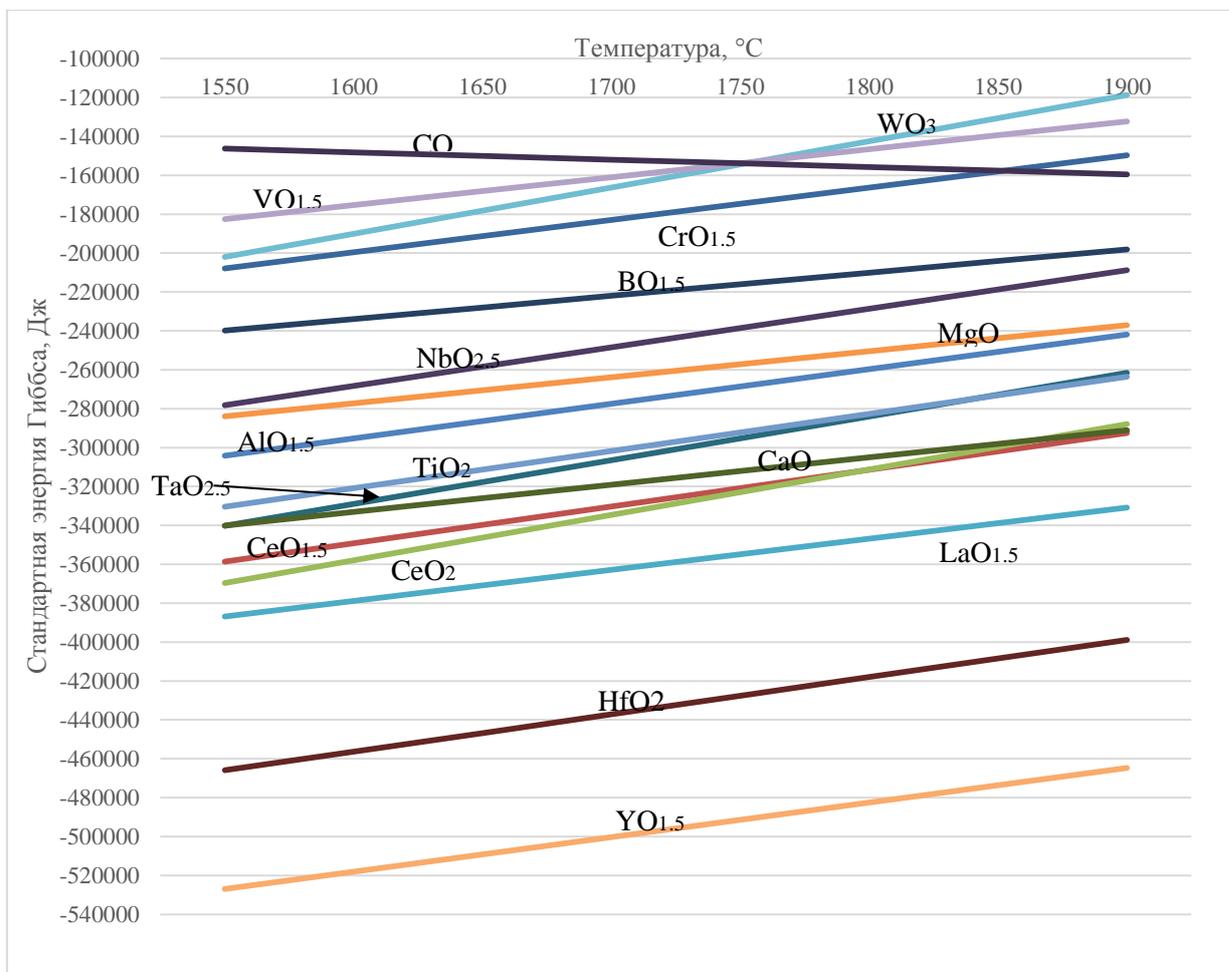


Рисунок 45 - Зависимость стандартного сродства элементов к кислороду от температуры в никеле

Из рисунка 45 видно, что в никеле стандартное сродство к кислороду убывает в следующем порядке: Y, Hf, La, Ce, Ca, Ta, Ti, Al. Поэтому добавки наиболее активных элементов целесообразно подавать в расплав в конце плавки. Это позволит увеличить срок службы футеровки и повысить эксплуатационные свойства сплава.

На рисунке 46 для жидкого никеля представлены зависимости стандартного сродства элементов к сере от температуры.

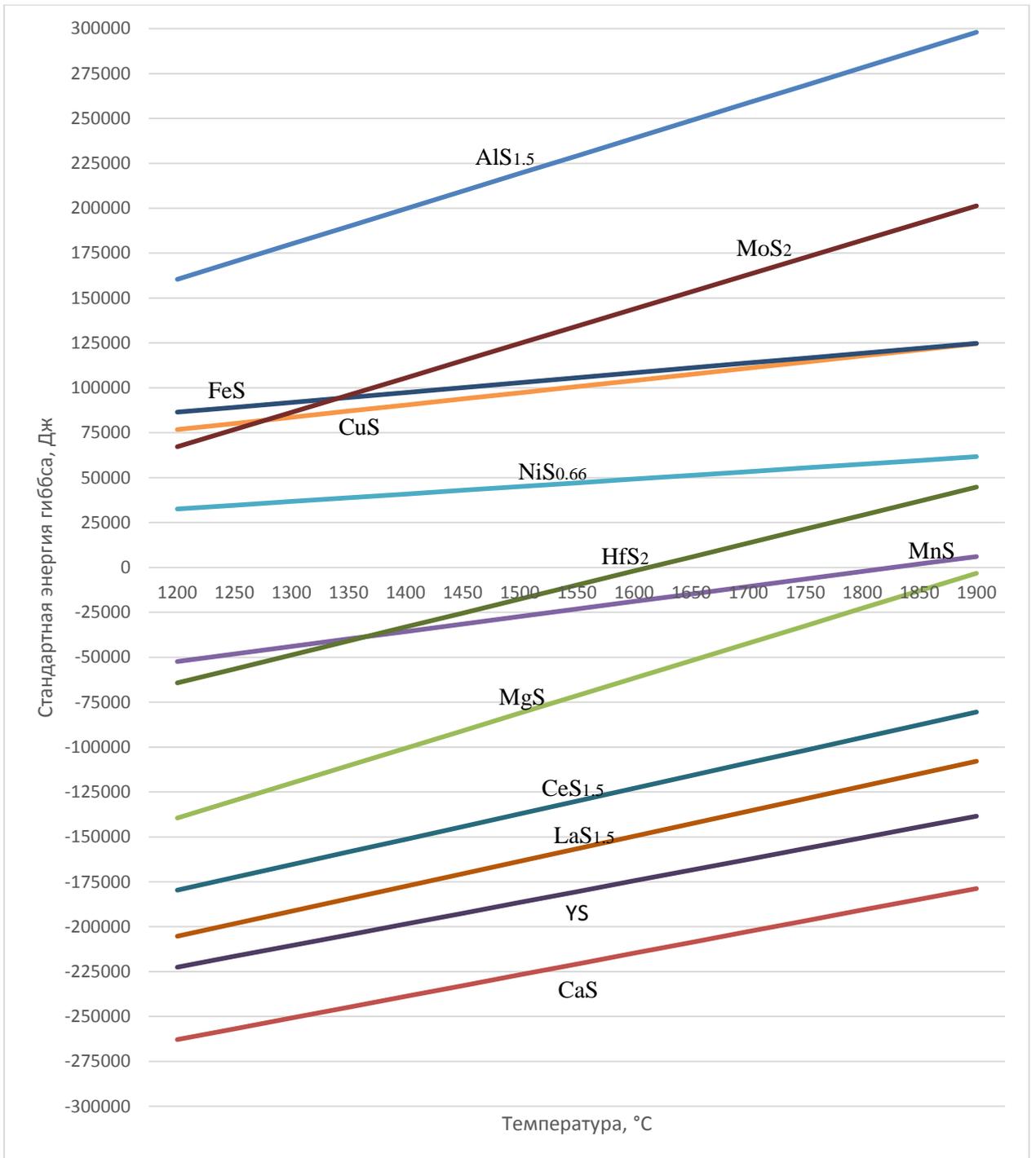


Рисунок 46 - Зависимость стандартного сродства элементов к сере от температуры в никеле

Из рисунка 46 видно, что в никеле наиболее сильное стандартное сродство к сере проявляют элементы Ca, Y, La, Ce, Mg. Видно, что целесообразно перед присадкой РЗМ добавить кальций для снижения концентрации серы в расплаве. Это позволит повысить и стабилизировать коэффициент усвоения редкоземельных металлов. Для РЗМ это весьма актуально, так как интервал оптимальных концентраций для РЗМ значительно уже, чем у кальция.

На рисунке 47 для жидкого никеля представлены зависимости стандартного сродства элементов к азоту от температуры.

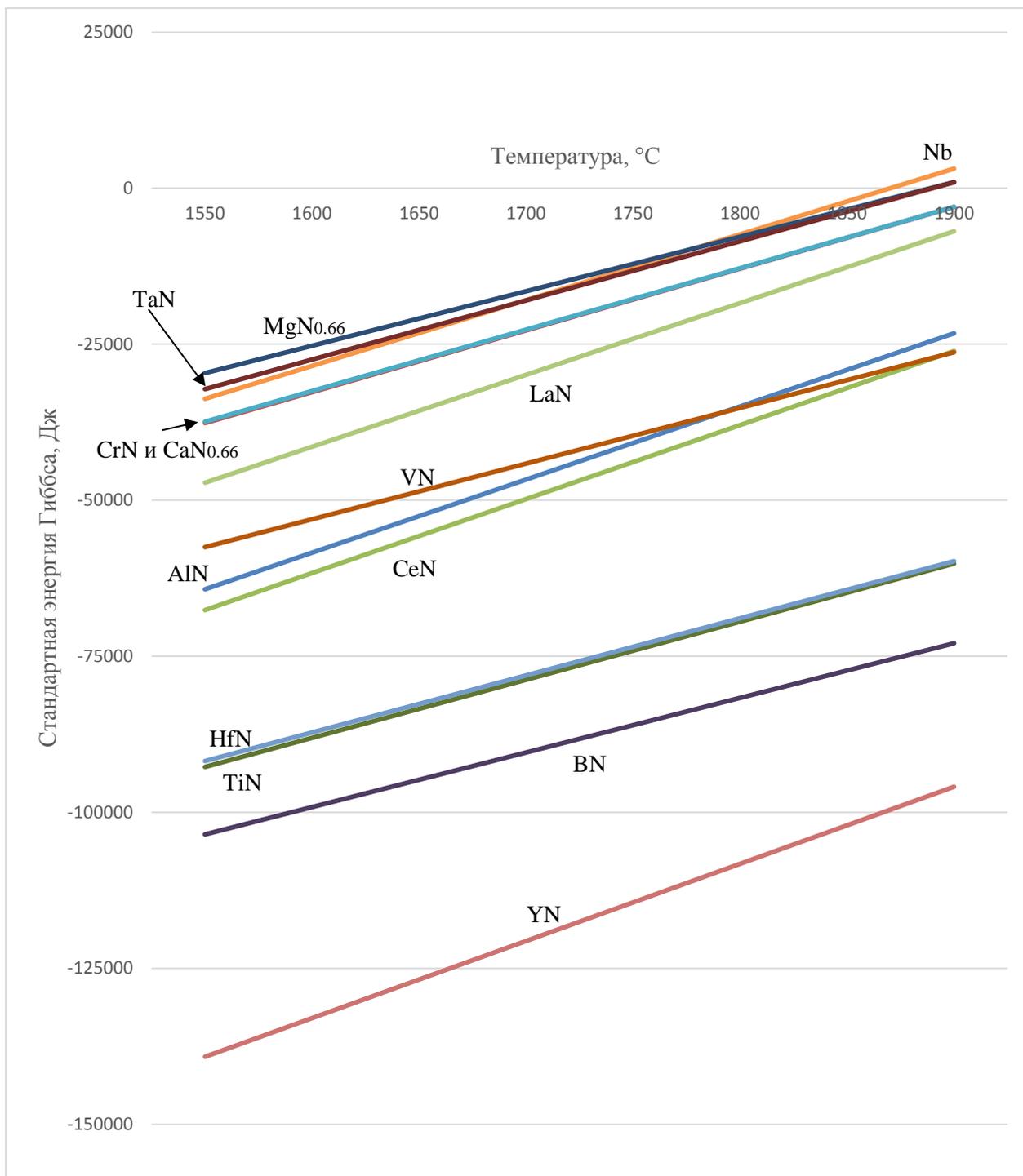


Рисунок 47 - Зависимость стандартного сродства элементов к азоту от температуры в никеле

Из рисунка 47 видно, что в никеле наиболее сильное стандартное сродство к азоту проявляют элементы Y, B, Ti, Hf, Ce, Al, V. Как видно из рисунка 47, для измельчения зерна целесообразно применять в качестве модификатора, в первую очередь, иттрий и бор.

В целом, из рисунков 45-47 видно, что такие элементы как Y, Hf, La, Ce, Ca проявляют высокое сродство к кислороду, сере, азоту в никеле. В связи с этим вводить в расплав их необходимо в малом количестве (~0,05%) и в конце плавки. Это уменьшит взаимодействие с футеровкой, повысит степень усвоения и снизит количество вредных элементов в сплаве (кислород, сера и азот), а также позволит выплавлять высокочистые сплавы с заданным составом.

#### **4.2 Раскисление сплавов на основе железа**

Для производства сложнолегированных сплавов на основе железа обычно используют такие модификаторы, как иттрий, лантан, церий, кальций. Но каждый производитель раскисляет свой продукт по-разному, четкой определенности по присадке того или иного модификатора нет. Поэтому возникает необходимость в определении комплексного воздействия элементов на вредные примеси расплава при разных температурах. Это позволит узнать наилучший модификатор и при какой температуре его лучше вводить. Для этого рассчитаем изменение энергии Гиббса для реакций взаимодействия растворенных примесей и элементов-раскислителей, находящихся в состоянии 1%-й бесконечно разбавленный раствор.

На рисунке 48 представлены зависимости стандартного сродства элементов к кислороду от температуры в железе.

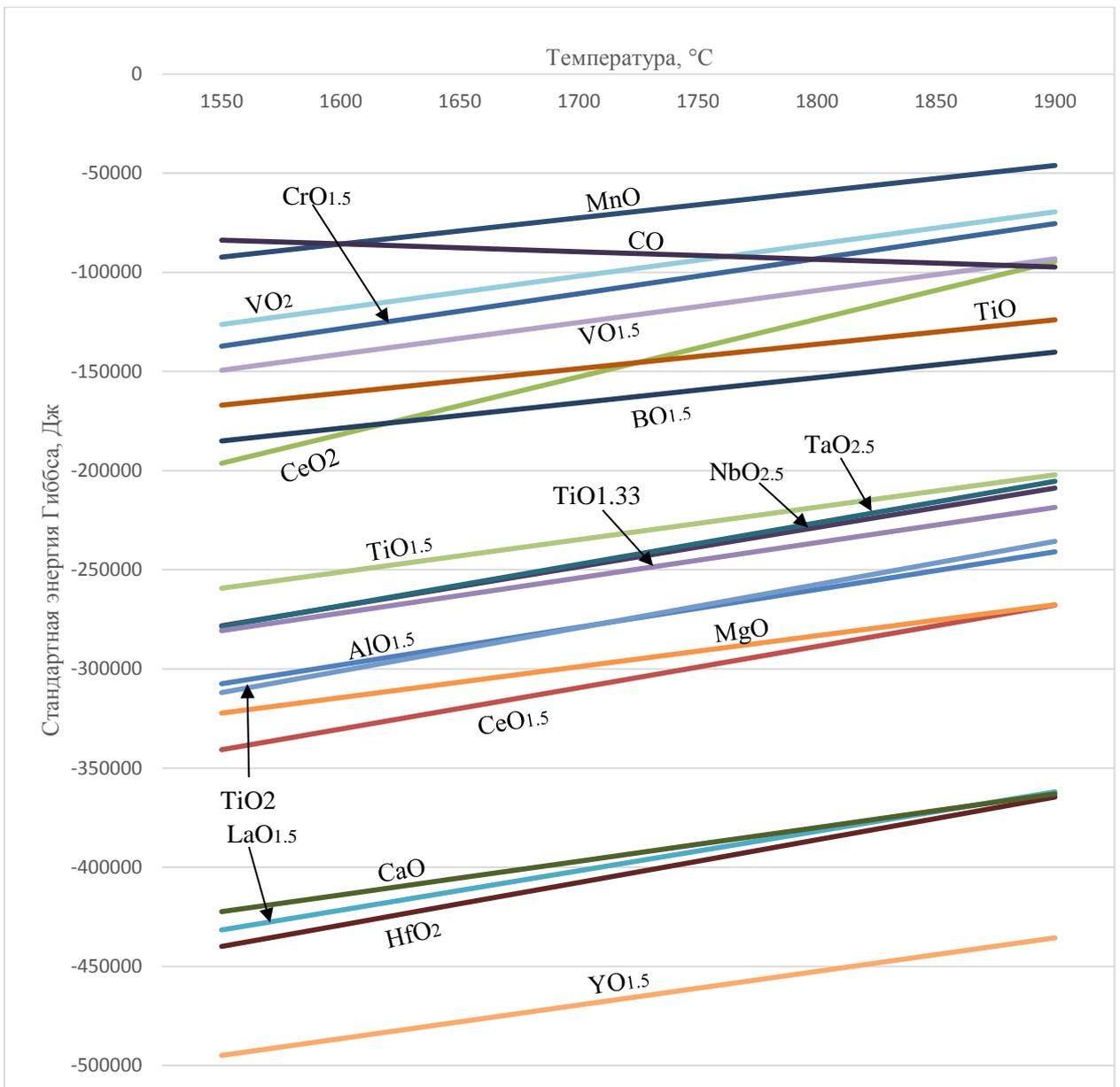


Рисунок 48 - Зависимость стандартного сродства элементов к кислороду от температуры в железе

Из рисунка 48 видно, что в железе стандартное сродство к кислороду элементов убывает в следующей последовательности: Y, Hf, La, Ca, Ce. Эта группа элементов проявляет наибольшее сродство к кислороду. Поэтому добавки этих элементов целесообразно подавать в сплавы на основе железа в конце плавки.

На рисунке 49 представлены зависимости стандартного сродства элементов к сере от температуры в железе.

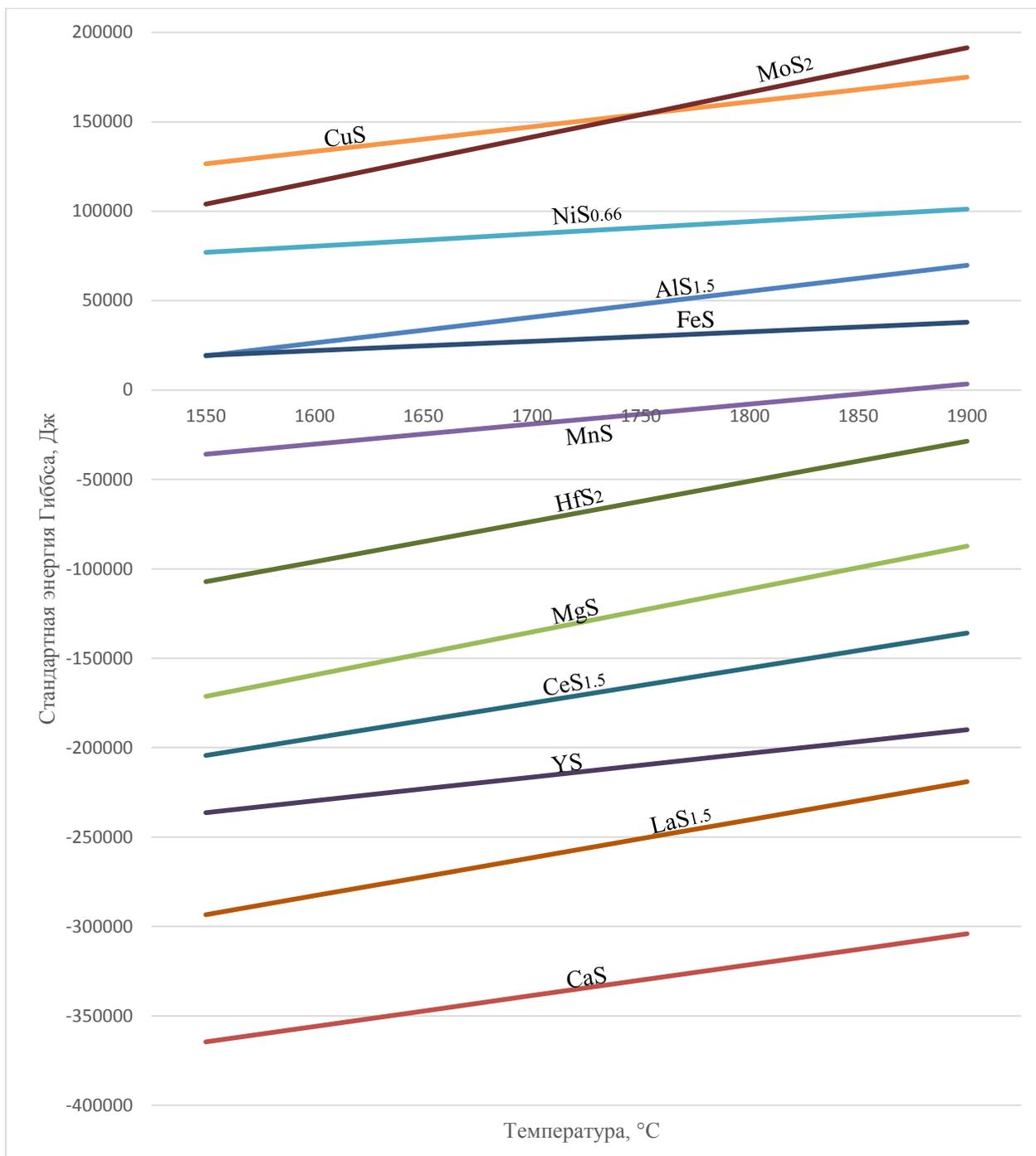


Рисунок 49 - Зависимость стандартного сродства элементов к сере от температуры в железе

Из рисунка 49 видно, что в железе наиболее сильное стандартное сродство к сере проявляют элементы Ca, La, Y, Ce. Ясно, что такие элементы возможно использовать в качестве модификаторов и десульфураторов. Отметим, что для сплавов железа сульфиды иттрия оказываются менее прочными, чем сульфиды лантана. Противоположная картина наблюдалась для никеля.

На рисунке 50 представлены зависимости стандартного сродства элементов к азоту от температуры в железе.

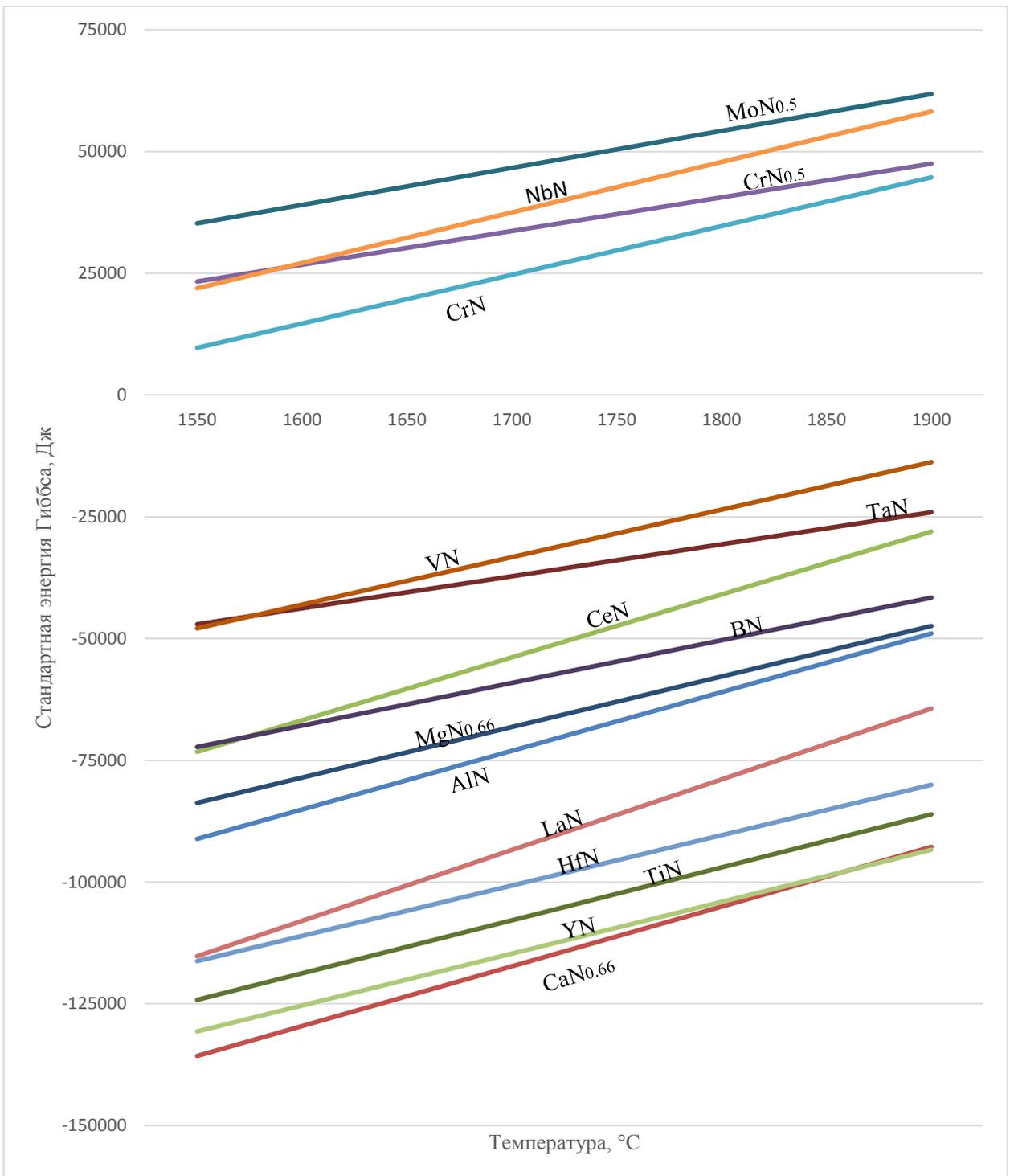


Рисунок 50 - Зависимость стандартного сродства элементов к азоту от температуры в железе

Из рисунка 50 видно, что в железе наиболее сильное стандартное сродство к азоту проявляют элементы Ca, Y, Ti, Hf, La. Поэтому эти добавки целесообразно подавать в расплав также в конце плавки.

Видно, что наиболее сильный и дешевый модификатор в железе - это кальций. Этот элемент часто и давно применяемый раскислитель в железе. В то же время предварительный термодинамический анализ данных по раскислению железа кальцием показывает, что данные по термодинамике кальция плохо воспроизводятся у разных авторов. В связи с этим возникает необходимость в выборе достоверных термодинамических данных по раскислению железа кальцием из имеющихся в литературе.

Реакция раскисления стали кальцием является одной из основных реакций сталеплавильного производства. Ее развитие определяет уровень содержания кислорода в стали, состав образующихся неметаллических включений, их форму, а также влияние на эксплуатационные свойства стали. В связи с этим термодинамические закономерности протекания реакции (15) и отвечающие ей кривые раскисления металла кальцием вызывают большой интерес исследователей.



Данные о термодинамике процесса раскисления железа кальцием весьма противоречивы. Авторы [52] отмечают, что величина константы равновесия  $K$  реакции (15), рассчитанная для температуры 1600°C путем комбинирования реакций образования CaO из чистых компонентов с реакциями растворения кальция и кислорода в жидком железе, находится на среднем уровне  $\sim 10^{-10}$  и колеблется от  $3,3 \cdot 10^{-9}$  [53] до  $6 \cdot 10^{-11}$  [54]. Это на несколько порядков меньше наблюдаемого на опыте произведения растворимости  $L = [\text{Ca}]_{\Sigma} \cdot [\text{O}]_{\Sigma} = 10^{-5} \dots 10^{-6}$  [52,55], где  $[\text{Ca}]_{\Sigma}$  и  $[\text{O}]_{\Sigma}$  - общее содержание кальция и кислорода в металле, определяемое в % (мас.) по результатам анализа проб металла, отобранных в ходе эксперимента.

Такое большое различие в значениях  $K$  и  $L$  многие исследователи объясняют сильным взаимодействием между растворенными в жидком железе кальцием  $[\text{Ca}]$  и кислородом  $[\text{O}]$  [52,55], которое учитывается параметрами взаимодействия  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}}$  и  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}}$ . Значения параметров взаимодействия, константы равновесия, а также основные положения методики экспериментов по определению раскислительной способности кальция в системе Fe-Ca-O, выполненных разными авторами, представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Значения  $\lg K$  и параметров взаимодействия при 1873К для системы Fe-Ca-O, полученные в работах [56-61]

Авторы	$\lg K$	Параметры взаимодействия	Эксперимент
Н. Itoh, М. Hino, Sh. Banya [56]	-7,15±1,04	$e_{O}^{Ca} = -310$ $e_{Ca}^O = -780$	16 экспериментов в интервале 0,3<[Ca]<71,2 ppm. Индукционная печь. Футеровка из CaO. Атмосфера: смесь газов Ar-H <sub>2</sub> (1:1) с расходом 200мл/мин. Предварительное раскисление перед добавлением кальция: выдержка жидкого металла в атмосфере H <sub>2</sub> в течение 4 ч.
Q. Han, X. Zhang, D. Chen, P. Wang [57]	-8,26	$e_{O}^{Ca} = -475$	8 экспериментов в интервале 12<[Ca]<241 ppm. Печь сопротивления Таммана. Футеровка из CaO и CaS. Атмосфера: аргон при высоком давлении; после добавления Ca давление снизили до 1 атм. Состав шихты, ppm: C-20, Si-50, S-80, P-50, Mn-10, Ni-200, O-1800, Fe-ост. Предварительное раскисление произведено парами магния.
T. Kimura, H. Suito [58]	-10,3	[Ca]+2,51[O]< 8ppm $e_{O}^{Ca} = -5000±400$	4 эксперимента в интервале 22<[Ca]<132 ppm. Печь сопротивления с нагревателем из LaCrO <sub>3</sub> . Футеровка - CaO. Проточная атмосфера аргона с расходом 200-1000 мл/мин. Используется электролитическое железо составом, ppm: O – от 500 до 1000, C - 10, Si<10, Al - 3, S - 5, Ca <1, Fe-ост.
	-7,6±0,3	8 ppm< [Ca]+2,51[O]<30 ppm $e_{O}^{Ca} = -600±80$	
	-5,8±0,3	[Ca]+2,51[O]>30ppm $e_{O}^{Ca} = -60±4$	
T. Ototani, Y. Kataura, T. Degawa [59]	-5,665	$e_{O}^{Ca} = -535$ $e_{Ca}^O = -1330$	3 эксперимента в интервале 9,9<[Ca]<27,6 ppm. Индукционная печь. Футеровка - CaO. Атмосфера аргона при 1 атм. Шихта-электролитическое железо (>99% Fe).
Y. Miyashita and K. Nishikawa [60]	-4,6	-	5 экспериментов в интервале 65<[Ca]<141 ppm. Индукционная печь. Тигель из оксида алюминия и оксида магния. Плавка в атмосфере аргона при 200-300 мл /мин. Предварительное раскисление проводили кальцием. Шихта - электролитическое железо (C<30ppm; Mn, Si и Al<500ppm).
Густавсон С., Меллберг П.О. [61]	-5,796	$e_{O}^{Ca} = -61,8$	3 эксперимента в интервале 15<[Ca]<21 ppm. Индукционная печь. Тигель - CaO. Атмосфера аргона 10-12 мин при давлении 4 атм, затем при 1 атм аргона. Шихта-электролитическое железо составом, ppm: C<300, S-10, Mn-900, Si-1500, P-40, N-120, O-70, Fe-ост.

Из таблицы 19 видно, что получаемые при обработке экспериментальных данных значения констант равновесия и параметров взаимодействия сильно отличаются между собой по данным разных авторов. Особенно противоречиво выглядят выводы работы [58], в которой предложено использовать разные значения  $K$ ,  $e_{O}^{Ca}$  и  $e_{Ca}^O$  для различных concentra-

ций кальция в металле. По-нашему мнению, указанные константы, зависящие от концентрации кальция, с позиций классической термодинамики не могут быть признаны термодинамической константой равновесия реакции раскисления расплава железа металлическим кальцием.

Значения параметров взаимодействия  $e_{O}^{Ca}$  и  $e_{Ca}^{O}$  получаются при этом очень большими по модулю – до нескольких тысяч [58] и варьируют в широком интервале значений: -5000... -60, что говорит об их недостаточной точности и, скорее всего, о недостоверности. В связи с этим представляется, что проблема построения адекватной кривой раскисления железа кальцием может состоять не в значении параметров взаимодействия, а в действии других факторах. Для того чтобы выделить эти факторы, условно примем параметры взаимодействия  $e_{O}^{Ca}$  и  $e_{Ca}^{O}$  равными нулю, тогда коэффициенты активности кислорода и кальция ( $f_O$  и  $f_{Ca}$ ) будут равны единице.

Причиной нестабильности  $K$ ,  $e_{O}^{Ca}$  и  $e_{Ca}^{O}$  может быть не только постулируемое авторами [52,55] взаимодействие растворенных кальция и кислорода, но и то обстоятельство, что при обработке экспериментальных данных по модели параметров взаимодействия содержание растворенных в металле кальция [Ca] и кислорода [O] принимается равным суммарным  $[Ca]_{\Sigma}$  и  $[O]_{\Sigma}$ . Однако, общая концентрация кальция  $[Ca]_{\Sigma}$  равна сумме растворенного в жидком железе кальция [Ca] и кальция в составе неметаллических включений  $[Ca]_{нв}$ :

$$[Ca]_{\Sigma} = [Ca] + [Ca]_{нв}. \quad (16)$$

Аналогичное соотношение справедливо и для кислорода:

$$[O]_{\Sigma} = [O] + [O]_{нв}. \quad (17)$$

Складывается впечатление, что эти обстоятельства авторами работ [56-61] признаются, но при обработке данных не учитываются. В связи с этим константу равновесия  $K$  нецелесообразно определять по первичным экспериментальным данным  $[Ca]_{\Sigma}$  и  $[O]_{\Sigma}$ . Это как раз и приводит к тому, что значения константы слишком сильно варьируют и зависят от концентрации суммарного кальция  $[Ca]_{\Sigma}$ .

В работе [62] предлагается усовершенствованный подход к решению задачи адекватного описания процесса раскисления стали. Он основывается на предположении, что в растворе имеются ассоциаты  $O \cdot Ca$  и неассоциированные атомы  $O$ ,  $Ca$ ,  $Fe$ . В соответствии с

этим допущением вводятся энергии Гиббса образования ассоциатов, их активности в растворе и другие упрощающие допущения. При использовании параметров взаимодействия для оценки активности растворенных мономеров кислорода и кальция метод дает хорошее описание имеющихся экспериментальных данных по раскислению жидкого железа кальцием. Однако обилие допущений и параметров теории затрудняют трактовку экспериментальных данных и построение кривой раскисления.

В данной работе предложен более простой и наглядный подход к анализу экспериментальных данных по раскислению железа кальцием. Предполагается, что экспериментально наблюдаемую кривую раскисления ( $[Ca]_{\Sigma} - [O]_{\Sigma}$ ) можно построить, опираясь на идеальную кривую раскисления, описывающую соотношение растворенных  $[Ca]$  и  $[O]$ . Тогда экспериментальная кривая раскисления будет отличаться от идеальной на величины соответственно  $[Ca]_{нв}$  и  $[O]_{нв}$ . При условии, что эти величины стехиометричны оксиду  $CaO$ , имеем:

$$[Ca]_{нв} = \frac{40}{56} [CaO]_{нв}; \quad (18)$$

$$[O]_{нв} = \frac{16}{56} [CaO]_{нв}, \quad (19)$$

где 16, 40 и 56 – атомные массы кислорода, кальция и молекулярная масса  $CaO$  соответственно.

В рамках предлагаемого подхода приняты следующие допущения. Во-первых, идеальное раскисление и соответственно идеальная кривая раскисления отвечают ситуации, при которой в жидком металле не остается взвешенных неметаллических включений. Весь металл находится в равновесии с массивной неметаллической фазой, состав которой, в случае раскисления металла кальцием, отвечает химической формуле  $CaO$ . Во-вторых, предполагается, что отклонение экспериментальных данных от идеальной кривой раскисления вызвано только наличием остаточных, взвешенных в металле включений  $[CaO]_{нв}$  [6]. В-третьих, в связи с тем, что концентрации растворенных кислорода и кальция при раскислении кальцием очень низки, принимается, что коэффициенты активности кислорода и кальция ( $f_O$  и  $f_{Ca}$ ) равны единице.

Из этих допущений вытекает, что константа раскисления железа кальцием может быть получена путем комбинирования реакций [6], т. е. сложения свободных энергий Гиббса  $\Delta G^\circ$  реакций образования  $CaO$  с реакциями перехода кальция и кислорода из состояния «чистый компонент» в состояние «1%-й бесконечно разбавленный раствор в железе».

В данном случае удобно воспользоваться справочником [63], который содержит не только значения свободных энергий соответствующих реакций, но и их погрешности.

$\text{CaO}_{(тв)} = \text{Ca}_{(ж)} + 0,5\text{O}_{2(г)}$	$\Delta G_1^0 = 430000 \pm 10500 \text{ Дж [63];}$
$\text{Ca}_{(ж)} = [\text{Ca}]_{1\%}$	$\Delta G_2^0 = 55200 \pm 6700 \text{ Дж [63];}$
$0,5\text{O}_{2(г)} = [\text{O}]_{1\%}$	$\Delta G_3^0 = -122563 \pm 717 \text{ Дж;}$
$\text{CaO}_{(тв)} = [\text{Ca}]_{1\%} + [\text{O}]_{1\%}$	$\Delta G_{\Sigma}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = 362637 \pm 12476 \text{ Дж}$

Отметим, что для реакции растворения газообразного кислорода в жидком железе погрешность  $\Delta G_3^0$  в справочнике [63] не сообщается. Для оценки этой погрешности, используя программу Statistica, обработали экспериментальные данные по растворимости кислорода [O] в жидком железе в зависимости от парциального давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  в газовой фазе, приведенные в [6] в форме совокупности точек. Оценив погрешность константы равновесия  $K_3 = [\text{O}] / \sqrt{p_{\text{O}_2}}$ , рассчитали погрешность  $\Delta G_3^0$ , которая равна  $\pm 717 \text{ Дж}$ .

Зная энергию Гиббса реакции (15), найдем константу равновесия при 1873 К.

$$\lg K_{\Sigma} = \frac{-\Delta G_{\Sigma}^0}{2,3 \cdot R \cdot 1873} = -10.$$

Рассчитаем среднеквадратичную погрешность  $\Delta G_{\Sigma}^0$ :

$$\Delta_{G_{\Sigma}^0}^2 = \sum_{i=1}^n \Delta_{G_i^0}^2 \quad [42],$$

где  $\Delta_{G_i^0}$  - погрешности энергии Гиббса комбинируемых реакций.

Тогда

$$\Delta_{G_{\Sigma}^0} = \sqrt{10500^2 + 6700^2 + 717^2} = 12476 \text{ Дж}.$$

Погрешность определения константы равновесия методом комбинирования независимых реакций находим по формуле [42]:

$$\Delta \lg K = \frac{\Delta_{G_{\Sigma}^0}}{2,3RT} = \frac{12476,2}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1873} = 0,35.$$

Тогда логарифм константы равновесия реакции (15) полученной методом комбинирования при 1873 К равен:

$$\lg K = -10 \pm 0,35.$$

Из сравнения расчетной величины  $\lg K = -10 \pm 0,35$  с экспериментальными данными таблицы 19 следует, что погрешности констант равновесия реакции (15), приведенные в таблице, существенно выше, чем погрешность расчетного значения константы. Для дальнейшего анализа процесса раскисления железа кальцием и построения идеальной и экспериментально наблюдаемой кривых раскисления будем использовать более точное значение  $\lg K = -10 \pm 0,35$ .

Для построения экспериментальной кривой раскисления, в первом приближении, допустим, что количество включений  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$ , находящихся в металле, остается одним и тем же во всем интервале концентраций кальция и кислорода. Подставим в уравнение (17) выражение для концентрации растворенного кислорода  $[\text{O}] = K/[\text{Ca}]$  и выражение (19) для  $[\text{O}]_{\text{НВ}}$ .

Получим:

$$[\text{O}]_{\Sigma} = \frac{K}{[\text{Ca}]} + \frac{16}{56} [\text{CaO}]_{\text{НВ}}. \quad (20)$$

Из (16), (18) выразим  $[\text{Ca}]$  и подставим в (20). Получим

$$[\text{O}]_{\Sigma} = \frac{K}{[\text{Ca}]_{\Sigma} - \frac{40}{56} [\text{CaO}]_{\text{НВ}}} + \frac{16}{56} [\text{CaO}]_{\text{НВ}}. \quad (21)$$

Уравнение (21) должно описывать экспериментально наблюдаемую кривую раскисления железа кальцием в координатах  $[\text{Ca}]_{\Sigma}$  и  $[\text{O}]_{\Sigma}$ . В рамках сделанных допущений она должна соответствовать экспериментальным данным, характеризующимся тем, что некоторое количество  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$  находится в составе неметаллических включений, взвешенных в расплаве.

Преобразуем уравнение (21):

$$\frac{2}{7} \cdot \frac{5}{7} [\text{CaO}]_{\text{НВ}}^2 - \frac{2}{7} ([\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma}) \cdot [\text{CaO}]_{\text{НВ}} + ([\text{Ca}]_{\Sigma} \cdot [\text{O}]_{\Sigma} - K) = 0. \quad (22)$$

Решив уравнение (22) относительно  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$  получим:

$$[\text{CaO}]_{\text{НВ}1,2} = \frac{\frac{2}{7} ([\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma}) \pm \sqrt{\left[ \frac{2}{7} ([\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma}) \right]^2 - 4 \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{5}{7} ([\text{Ca}]_{\Sigma} [\text{O}]_{\Sigma} - K)}}{2 \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{5}{7}}. \quad (23)$$

Из уравнения (23) видно, что зная из эксперимента  $[\text{Ca}]_{\Sigma}$  и  $[\text{O}]_{\Sigma}$ , при известной величине  $K$ , можно найти концентрацию оставшихся в металле включений  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$ . Содержание растворенных в металле кальция  $[\text{Ca}]$  и кислорода  $[\text{O}]$  в этом случае находится по уравнениям (16) и (17) соответственно. Концентрации  $[\text{Ca}]$ ,  $[\text{O}]$  и взвешенных оксидов в металле  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$  представлены в таблице 20.

Таблица 20 - Расчетные значения концентраций, растворенных кальция и кислорода, значений  $[\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma}$  и взвешенных включений  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$ , по экспериментальным данным

	lgL	Экспериментальные данные, ppm			Расчетные данные, ppm		
		$[\text{Ca}]_{\Sigma}$	$[\text{O}]_{\Sigma}$	$[\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma}$	$[\text{Ca}]$	$[\text{O}]$	$[\text{CaO}]_{\text{НВ}}$
H. Itoh, M.Hino, Sh. Banya [56]	-7,36	0,3	14,5	36,55	0,0007	14,38	0,42
	-7,32	0,4	12,1	30,65	0,00084	11,94	0,56
	-7,66	0,4	5,5	14,15	0,00187	5,34	0,56
	-7,45	0,5	7,1	18,25	0,00145	6,9	0,7
	-6,98	0,7	14,8	37,7	0,00069	14,52	0,98
	-7,14	1,6	4,5	12,85	0,00259	3,86	2,24
	-7,20	1,7	3,7	10,95	0,00331	3,02	2,38
	-6,60	1,9	13,1	34,65	0,00081	12,34	2,66
	-6,43	4,4	8,4	25,4	0,00151	6,64	6,16
	-6,67	5,1	4,2	15,6	0,00463	2,16	7,13
	-6,58	9	2,9	16,25	1,76	0,00567	10,13
	-6,47	18	1,9	22,75	13,25	0,000755	6,65
	-5,91	29,6	4,2	40,1	19,1	0,000524	14,7
	-5,83	38,1	3,9	47,85	28,35	0,000353	13,65
-5,64	53	4,3	63,75	42,25	0,000237	15,05	
-5,54	71	4,1	81,25	60,75	0,000165	14,35	
Q. Han, X. Zhang, D. Chen, P. Wang [57]	-6,18	11,84	5,63	25,9	0,0112	0,893	16,56
	-5,52	30,26	10	55,26	5,27	0,0019	34,99
	-5,39	40,79	10	65,79	15,79	0,000633	35
	-5,23	60,53	9,69	84,75	36,31	0,000275	33,91
	-4,88	151,97	8,75	173,85	130,1	0,0000769	30,62
	-4,79	163,16	10	188,16	138,16	0,0000724	35
	-4,77	200	8,44	221,09	178,91	0,0000559	29,53
	-4,50	241,45	13,13	274,26	208,63	0,0000479	45,94

Продолжение таблицы 20

T. Kimura, H. Suito [58]	-5,55	22	12,7	53,75	0,00256	3,9	30,8
T. Ototani, Y.Kataura, T. Degawa [59]	-5,42	27,63	13,75	62,01	0,00371	2,7	38,68
	-5,42	9,87	38,75	106,74	0,00029	34,8	13,82
	-5,67	11,84	18,13	57,15	0,00075	13,39	16,58
Y. Miyashita and K.Nishikawa [60]	-5,07	65	13	97,5	32,5	0,00031	45,5
	-4,93	98	12	128	68	0,00015	42
	-4,77	122	14	157	87	0,000115	49
	-4,77	132	13	164,5	99,5	0,0001	45,5
	-4,67	141	15	178,5	103,5	0,000097	52,5
С.Густавсон, П.О. Меллберг [61]	-5,72	15,13	12,5	46,38	0,00155	6,45	21,18
	-5,61	16,45	15	53,95	0,00119	8,42	23,02
	-5,31	21,05	23,44	79,65	0,00067	15,02	29,47
Среднее значение [CaO] <sub>нв</sub>							21,33

Из таблицы 20 видно, что количество взвешенных включений, полученное в различных экспериментах, разное, т. е. можно сделать вывод, что содержание взвешенных включений и, соответственно, общая концентрация кислорода и кальция зависят от условий эксперимента. При анализе данных [56-61] выявлена сильная зависимость общих концентраций кислорода и кальция от предварительного раскисления металла. Так, в работе [56] металл предварительно раскисляли водородом в течение 4 ч. В результате получены наиболее низкие концентрации кислорода и кальция (см. таблица 20).

Для описания всего массива данных (см. таблица 20) по раскислению железа кальцием построим кривую раскисления, отвечающую среднему количеству взвешенных в металле включений:  $[CaO]_{нв}=21,33$  ppm (рисунок 51, кривая 5). Наличие включений в металле означает, что идеальная кривая раскисления железа кальцием ( $[CaO]_{нв}=0$  ppm) переместится вдоль линии стехиометрии на  $\Delta[O]_{нв}=6,09$  ppm и на  $\Delta[Ca]_{нв}=15,24$  ppm (формулы 18 и 19 соответственно).

На рисунок 51 для сравнения представлены кривые раскисления, построенные по другим методикам, и показаны экспериментальные данные.

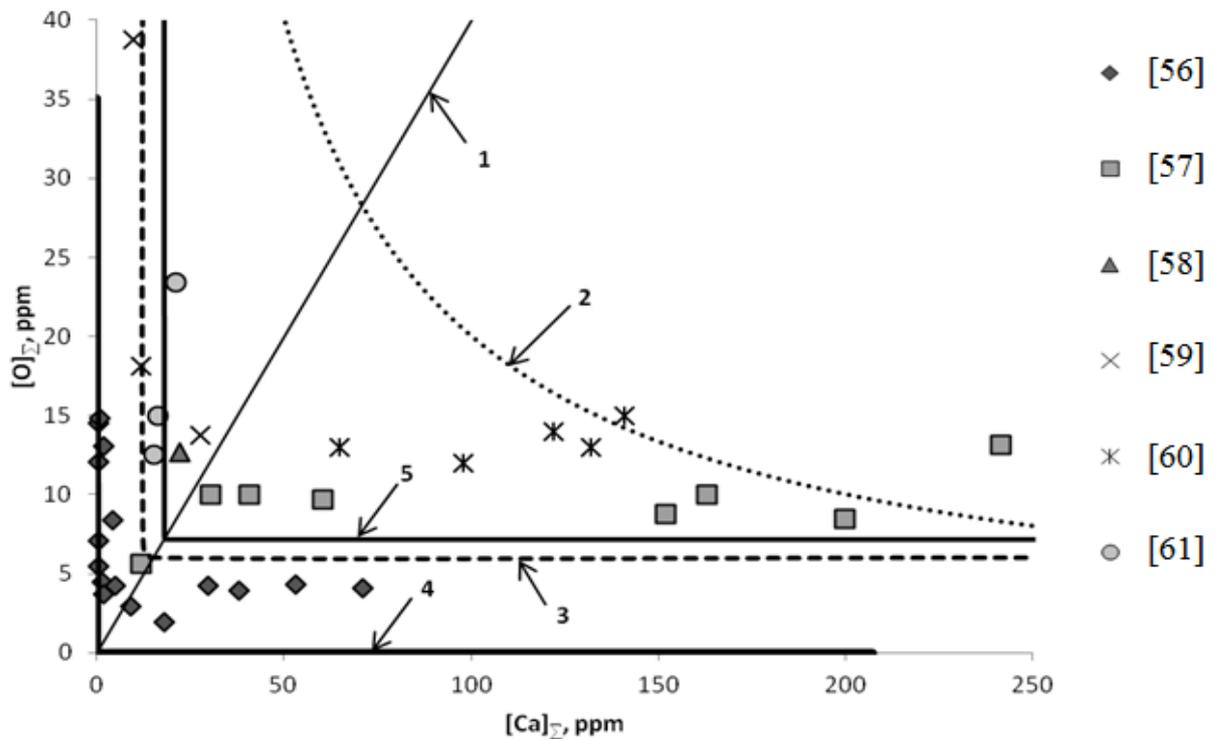


Рисунок 51 - Зависимость содержания кислорода в железе от концентрации кальция при температуре 1600 °С. Точки – экспериментальные данные работ [56-61].

1 – линия стехиометрии CaO; 2,3,4 – расчетные кривые раскисления железа кальцием; кривая 2 – [55]; 3 – [52]; 4 – идеальная кривая ( $\lg K = -10$ ,  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}} = 0$  ppm,  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 0$  и  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = 0$ ); 5 – данная работа ( $\lg K = -10$ ,  $[\text{CaO}]_{\text{НВ}} = 21$  ppm,  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 0$  и  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = 0$ )

Из рисунка 51 видно, что идеальная кривая раскисления 4, кривая 5, полученная в данной работе и кривая 3, построенная в работе [52] внешне похожи. Кривые 3 и 5 достаточно хорошо описывают весь набор экспериментальных данных по раскислению железа кальцием. В то же время следует отметить, что предлагаемая в данной работе методика проста в применении, а методика [52], где используются одновременно параметры взаимодействия, понятия об ассоциатах O·Ca и мономерах [O] и [Ca], значительно сложнее.

Для проверки адекватности методики построения кривой раскисления железа кальцием все авторы приводят график зависимости  $\lg L = \lg([\text{Ca}]_{\Sigma}[\text{O}]_{\Sigma})$  от выражения  $([\text{Ca}]_{\Sigma} + 2,5[\text{O}]_{\Sigma})$ . Для обеспечения адекватности данной зависимости исследователи обычно вводят различные параметры взаимодействия первого и второго порядка. Например, в авторитетном издании [63] авторы пытаются найти истинную константу равновесия реакции (15), анализируя экспериментальные данные разных работ. Они вначале рекомендуют константу равновесия реакции (15)  $K = 10^{-10}$ , рассчитанную с помощью метода комбинирования независимых реакций. Однако, затем предпочитает отставить рекомендуемые результаты

теоретического анализа и описать экспериментальные данные, используя параметры взаимодействия первого и второго порядка:

$$\lg L = -9,08 + 515([\%Ca]_{\Sigma} + 2,5[\%O]_{\Sigma}) - 17500([\%Ca]_{\Sigma} + 2,5[\%O]_{\Sigma})^2. \quad (24)$$

Уравнение (24) вполне адекватно описывает приведенные в работе [63] экспериментальные данные, однако оно теряет адекватность при  $([Ca]_{\Sigma} + 2,5[O]_{\Sigma}) > 150$  (рисунок 52).

Используя методику построения экспериментально наблюдаемой кривой раскисления при среднем количестве взвешенных включений  $[CaO]_{НВ} = 21,33$  ppm, получили кривую *1*, представленную на рисунке 52.

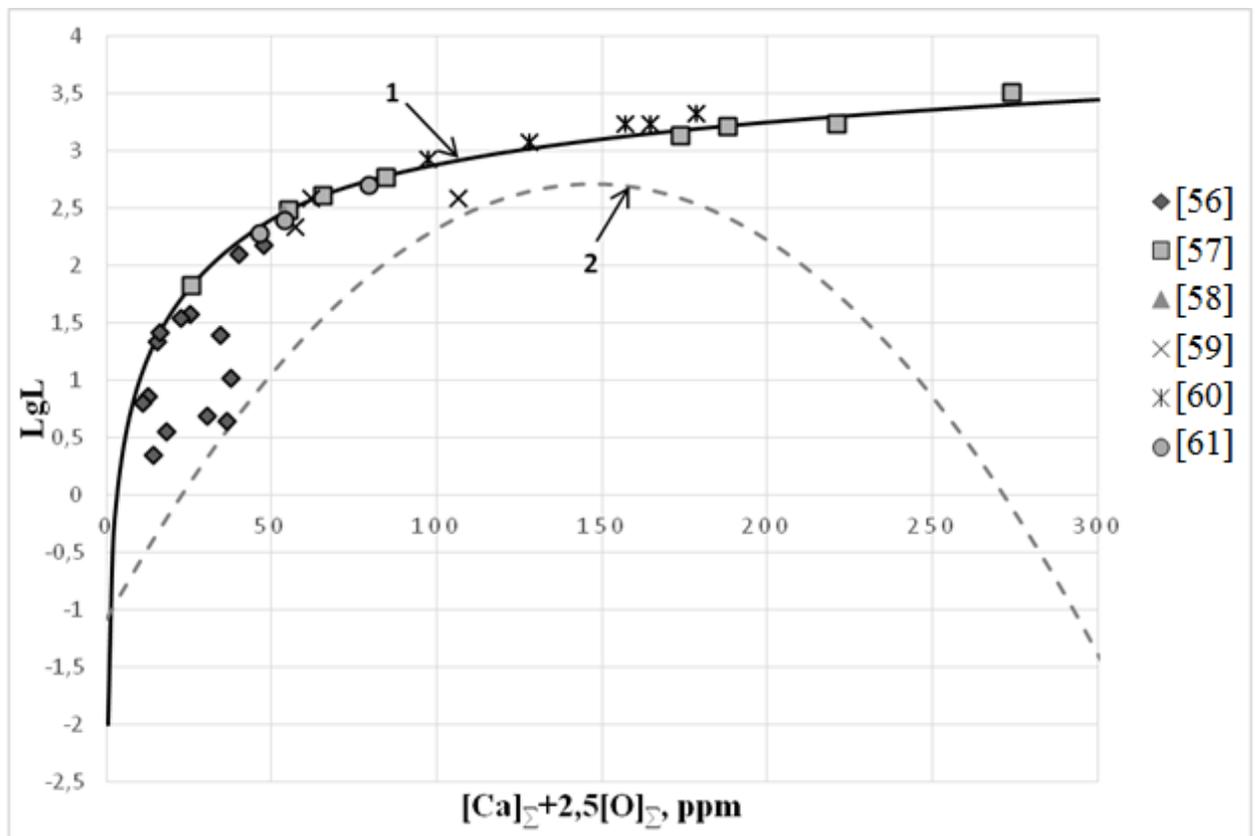


Рисунок 52 - График зависимости  $\lg L$  от выражения  $([Ca]_{\Sigma} + 2,5[O]_{\Sigma})$  при температуре 1600 °C; точки – экспериментальные данные. *1* – кривая, отвечающая методике данной работы; *2* – кривая, построенная по уравнению (24), работа [63]

Из рисунка 52 видно, что кривая *1* удовлетворительно описывает все экспериментальные данные во всем интервале значений  $[Ca]_{\Sigma}$  и  $[O]_{\Sigma}$ .

Таким образом собран и проанализирован массив экспериментальных данных по раскислению железа кальцием в широком интервале концентраций кальция и кислорода. В работе показано, что значения константы равновесия реакции раскисления железа кальцием

и параметров взаимодействия, найденные по результатам экспериментов, различаются на несколько порядков и не могут быть признаны достоверным.

Методом комбинирования независимых реакций для температуры 1873 К определено значение константы равновесия реакции раскисления железа кальцием  $\lg K = -10$  и ее погрешность  $\Delta \lg K = \pm 0,35$ . Указанная погрешность на несколько порядков меньше погрешности константы, определенной методом прямого эксперимента.

С использованием полученной авторами константы реакции раскисления железа кальцием разработана методика построения экспериментально наблюдаемой кривой раскисления. Принято, что из-за малых концентраций кальция и кислорода их поведение в железе отвечает модели бесконечно разбавленных растворов. Построенная по данной методике кривая раскисления, отличается тем, что отвечающие ей общие концентрации кислорода  $[O]_{\Sigma}$  и кальция  $[Ca]_{\Sigma}$  включают кислород и кальций, растворенные в металле и находящиеся в связанном виде в форме включений оксида кальция включений.

Кривая раскисления железа кальцием, построенная по предлагаемой методике, хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные в интервале значений концентраций элементов:  $[O]_{\Sigma} = 0 \dots 40$  ppm и  $[Ca]_{\Sigma} = 0 \dots 250$  ppm

**Выводы по главе 4**

Предложена новая методика описания экспериментально наблюдаемых данных по раскислению железа кальцием. Методика расчета отличается тем, что константа равновесия реакции раскисления железа кальцием получена методом комбинирования, а содержания кислорода и кальция складываются из концентраций растворенных компонентов и связанных в неметаллические включения.

Сформированы расширенные базы термодинамических данных для сплавов на основе железа и никеля с целью использования их в компьютерных программах термодинамического моделирования систем «металл - шлак - газовая фаза».

## 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫПЛАВКИ НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Для проверки разработанных рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки сплавов на основе никеля проведены плавки никель-медного сплава с содержанием меди 27-38%. Основными целями, которые ставились перед экспериментальными плавками, были следующие:

1. Оценить адекватность прогноза разработанной модели по испарению компонентов никель-медного сплава в вакууме при плавке по технологии, близкой к реальной.
2. Исследовать влияние присадок алюминия на взаимодействие корундового тигля с металлом.

### 5.1 Методика проведения экспериментальных плавок

Для выполнения экспериментальных плавок в качестве примерного сплава был выбран наиболее типичный сплав НММц-38-2 [64,65]. Состав этого сплава представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Состав сплава НММц-38-2, %

Ni	Cu	Mn
Основа	38	2

Для оценки степени испарения меди и никеля в этих сплавах, а также проверки адекватности предложенной методики расчета испарения компонентов проведена серия плавок сплавов системы никель-медь в вакуумной печи сопротивления. Шихту загружали в цилиндрический тигель из корунда с площадью поперечного сечения 7 см<sup>2</sup>. Температуру металла определяли с помощью тепловизора Pyrovision M9000 с настройкой по термопаре ВР 5/20. Химический состав тигля определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max. Состав сплава определяли методом АЭС-ИСП и АЭС-ТР с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой HORIBA JOBIN YVON модели ULTIMA 2 и атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда LECO модель GDS850A. Продолжительность рафинирования измеряли с помощью секундомера. Массу измеряли при помощи весов OWA labor и MH-Series Pocket Scale. Ниже приводятся хронометражи плавок.

**Плавка № 1**

10:40. В печь сопротивления загружают никель (Н-0) в количестве 194,7 г и медь (М00к) в количестве 75,6 г.

10:41. Напускают аргон и включают печь.

10:56. Начало плавление меди.  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:01. Визуально наблюдают контактное плавление никеля.  $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:04. Продолжается плавление никеля.  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:08. Полное расплавление никеля.  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:10. Откачка камеры печи. Кипения не наблюдают.  $T=1530\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:11. Наблюдают выделение пузырей газа.

11:16. Проводят операцию подстуживание. Наблюдают повышение интенсивности образования пузырьков газа.

11:20. Металл полностью застыл. Включение печи.

11:21. Начало плавления. Вновь происходит образование пузырей газа.

11:23. Довели температуру до  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

11:24. Напускают аргон – кипа прекращается. Выключение печи

11:25. Сплав застыл.

11:29. Образец вынут из печи.

**Плавка №2**

11:48. В печь сопротивления загружают никель (Н-0) массой 196,4 г и медь (М00к) в количестве 76,7 г. А также оксид никеля в количестве 1,2 г.

11:49. Напускают аргон и включают печь

12:00  $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плавление не наблюдают.

12:04.  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , наблюдают плавление меди.

12:08  $T=1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  медь полностью расплавилась. Начало плавления никеля.

12:10  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$  никель не полностью расплавился ванна спокойная.

12:12  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Явной грязи на поверхности металла не наблюдают. Это следствие полного растворения оксида никеля в сплаве.

12:15. Полное расплавление сплава. Начало вакуумирования.

12:16. Наблюдают кип более интенсивный, чем в 1 опыте.

12:17. Наблюдают кип, но он стал менее интенсивным, чем в 12:16.

12:18. Начало операции подстуживания.

12:19. Кип такой же, как и на плавке 1.

12:21. Начало кристаллизации, кипа нет. Подстуживание на данный образец практически не влияет.

12:24 При повышении температуры наблюдают кип мелкими пузырями

12:25. Напуск аргона. Наблюдают скопление мелких включений на поверхности металла

12:26.  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Начало охлаждения. Печь выключают. Зеркало металла чистое.

12:33. Образец закристаллизовался

12:37 Образец извлекают из печи.

### **Плавка №3**

12:40. В печь сопротивления загружают никель (Н-0) массой 206,4 г и медь (М00к) в количестве 82,8 г. А также  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  массой 1 г.

12:41. Напускают аргон. Включают печь.

12:57. Расплавление меди,  $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

12:59. Визуально наблюдают полное расплавление меди.

13:02. Наблюдают полное расплавление сплава. Кипа нет.  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

13:03. Начало вакуумирования. Появились крупные пузыри на поверхности. Кип интенсивнее, чем в опытах 1 и 2.

13:06. Продолжение кипа мелкими пузырями

13:08. Пузыри реже

13:09. Подстуживание. Выделение пузырей реже.

13:12 Пузыри не наблюдаются, на поверхности видны светящиеся шарики - более яркие, чем металл.

13:14. Сплав кристаллизовался

13:15 Начало расплавления в центре усадочная раковина

13:18. Металл расплавился. Напускают аргон.

13:19. Отключают печь

13:23. Кристаллизация

13:28 Образец извлечен из печи

### **Плавка №4**

13:33. В печь сопротивления загружают никель (Н-0) массой 203 г и медь (М00к) в количестве 80,2 г. А также  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  массой 1 г и оксид никеля (NiO) в количестве 1,2 г.

13:33. Напускают аргон и включают печь

13:49. Визуально наблюдалось расплавление меди  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

13:55. Полное расплавление сплава, на зеркале ванны отчетливо видны шарики  
T=1460 °C

13:58. Начало вакуумирования. Сплав закипел, практически такой же кип, как при выплавке 3 образца.

14:00. Сплав продолжает кипеть с перерывами ~10-15 сек. Выходят крупные пузыри.  
T=1500 °C

14:03. Начинают подмораживать металл.

14:05. Зеркало металла спокойное. Кипа нет самое спокойное охлаждение.

14:07. Начинается кристаллизация сплава. Наблюдают очень редкое образование пузырей.

14:08. Сплав не кипит, пузырей нет. Сплав дольше всех не кристаллизуется.

14:10. Сплав закристаллизовался.

14:10. Начало подогрева и плавления.

14:12. Видны включения на поверхности металла.

14:14 Видны пузырьки с перерывами ~20-25 сек. T=1400 °C

14:15 Напускают аргон. Зеркало металла чистое и спокойное.

14:17 Выключают печь

14:19 Образуются точки на поверхности (наподобие мелкодисперсной пены).

14:22 Сплав кристаллизовался.

### **Плавка №5**

13:10. В печь загружают никель (Н-0) в количестве 154,1 г, медь (М00к) массой 102,6 г и углерод (электродный бой) в количестве 0,125 г. Материал тигля – корунд.

13:12. Откачивают рабочую камеру печи до мин. давления.

13:13. В рабочую камеру печи напускают аргон.

13:16. Откачивают рабочую камеру печи до минимального давления.

13:17. В рабочую камеру печи напускают аргон.

13:18. Включают печь. Мощность 5 кВт.

13:22. Повышают мощность печи до 10 кВт. T=300°C

13:30. Температура сплава 700 °C

13:36. Температура сплава 1100 °C

13:42. Полное расплавления сплава. Температура сплава 1400 °C.

13:45. Наблюдают кипение ванны в атмосфере аргона. T=1480 °C

13:47. Наблюдают интенсивное кипение в атмосфере аргона. T=1480 °C

- 13:49. Интенсивность кипения не меняется.  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 13:54. Интенсивность кипения не меняется.  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 13:56. Включают вакуумные насосы и откачивают рабочую камеру печи до минимального давления.  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 13:57. Наблюдают увеличение интенсивности кипения.
- 13:58. Наблюдают сильный нагрев сплава.  $T=1480\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 14:01. Интенсивность кипа не изменяется.  $T=1480\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:02 Напускают аргон.
- 14:03 Наблюдают прекращение кипа  $T=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:06 Температура сплава  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:07. Через дозатор загружают алюминий (А99) массой 0,126 г. Наблюдают образование шлака.
- 14:08. Перемешивают сплав
- 14:09. Через дозатор загружают титан (йодидный) массой 0,264 г. Образовалась оксидная пленка.
- 14:10 Перемешивают сплав
- 14:11 Температура сплава  $1415\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:13 Температура сплава  $1395\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:14 Печь отключили.
- 14:15 Наблюдают маленький кип. Температура  $1305\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Металл жидкий
- 14:18 Кристаллизация сплава  $T=1240\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:20 Температура  $1210\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 14:30 Сплав извлекли из печи. Сплав хорошо отошел от тигля (это говорит о том, что сплав не взаимодействовал с тиглем)
- 14:33 Взвешивают массу образца  $m=255,877\text{ г}$ .
- На рисунке 53 изображена фотография полученного экспериментального образца сложнoleгированного сплава плавки №5.



Рисунок 53 – Фотография полученного экспериментального образца сложнелегированного сплава плавки №5

### **Плавка №6**

14:32 В корундовый тигель загружают никель (Н-0) в количестве 151,7 г, медь (М00к) массой 101,3 г и углерод (электродный бой) в количестве 0,25 г.

14:34 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

14:35 В рабочую камеру печи напускают аргон.

14:37 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

14:38 В рабочую камеру печи напускают аргон.

14:38 Включили печь. Мощность 5 кВт.

14:41 Повышают мощность печи до 10 кВт.  $T=450^{\circ}\text{C}$

15:00 Визуально сплав расплавился полностью. Кип не наблюдают  $T=1430^{\circ}\text{C}$ .

15:01 Наблюдают мелкий кип  $T=1455^{\circ}\text{C}$

15:03 Интенсивность кипа повысилась  $T=1463^{\circ}\text{C}$

15:05 Начало вакуумирования.  $T=1455^{\circ}\text{C}$

15:06 Интенсивность кипения повысилась в разы  $T=1430^{\circ}\text{C}$

15:11 Температура сплава  $1420^{\circ}\text{C}$

15:16 Кип есть. Начало напуска аргона. При напуске аргона кип прекратился.

15:17 При появлении проточного аргона виден мелкий кип.

15:19 Ввод алюминия (А99) массой 0,229 г.

15:19 Перемешивают сплав

15:20 Подача марганца (Мн998) массой 5.5 г.

15:20 Перемешивают сплав

15:21 Подача титана (ВТ1-0) массой 0,324 г.

15:21 Перемешивают сплав

15:22 Подача кальция массой 0,4 г.

15:22 После присадки кальция виден дым

15:23 Перемешивают сплав. При перемешивании наблюдался мелкий кип

15:25 Поверхность закрыта шлаком. Кипа нет.  $T=1425\text{ }^{\circ}\text{C}$

15:30 Выключают печь

15:32 Начало кристаллизации  $T=1270\text{ }^{\circ}\text{C}$

15:45 Сплав извлекли из печи. Сплав хорошо отошел от тигля (это говорит о том, что сплав не взаимодействовал с тиглем)

15:48 Взвешивают массу образца  $m=258,123\text{ г}$ .

На рисунке 54 изображена фотография полученного экспериментального образца сложнолегированного сплава плавки №6.

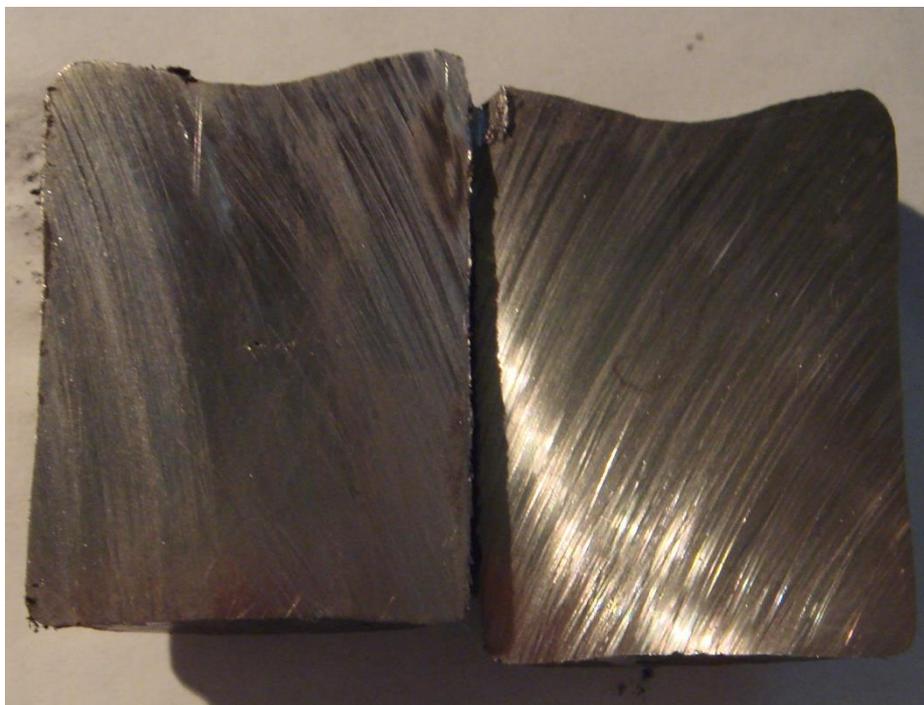


Рисунок 54 – Фотография полученного экспериментального образца сложнолегированного сплава плавки №6

### **Плавка № 7**

15:48 В корундовый тигель загружают никель (Н-0) в количестве 146,2 г, медь (М00к) массой 86,9 г и углерод (электродный бой) в количестве 0,375 г.

15:49 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

15:49 В рабочую камеру печи напускают аргон.

15:50 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

15:51 В рабочую камеру печи напускают аргон.

- 15:51 Включили печь. Мощность 5 кВт.
- 15:54 Повышают мощность печи до 10 кВт.  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:12 Визуальное расплавление меди  $T=1205\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:15 Сплав нагрелся до температуры  $1331\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:18 Зеркало металла чистое. Кипа нет.  $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:20 Начало кипения  $T=1430\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:23 Кип продолжается  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:25 Сплав продолжает кипеть
- 16:26 Начало вакуумирования. Температура резко подросла  $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Интенсивность кипа в разы выросла (наблюдают самый сильный кип из всех плавов).
- 16:30 Продолжение сильного кипа.  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:35 Опустили температуру до  $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:40 Продолжается сильный кип.  $T=1420\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:41 Напускаем аргон. Кип не наблюдался
- 16:42 Температура сплава  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 16:45 Загружают алюминий (А99) в количестве 0,37 г.
- 16:45 Сплав перемешивают
- 16:46 Загружают марганец (Мн998) массой 5.5 г.
- 16:46 Сплав перемешивают
- 16:47 Вводим титан (йодидный) в количестве 0,522 г. Наблюдают пироэффект.
- 16:47 Сплав перемешивают
- 16:48 Аккуратно ввели лигатуру Cu-Mg массой 9,7 г.
- 16:49 Сплав перемешивают.
- 16:50 Образовался шлак
- 16:51 проводят повторное перемешивание
- 16:59 Выключают печи. Поверхность металла спокойная.
- 17:05 Сплав извлекли из печи. Сплав хорошо отошел от тигля (это говорит о том, что сплав не взаимодействовал с тиглем)
- 17:08 Взвешивают массу образца  $m=232,56\text{ г}$
- На рисунке 55 изображена фотография полученного экспериментального образца сложнелегированного сплава плавки №7.

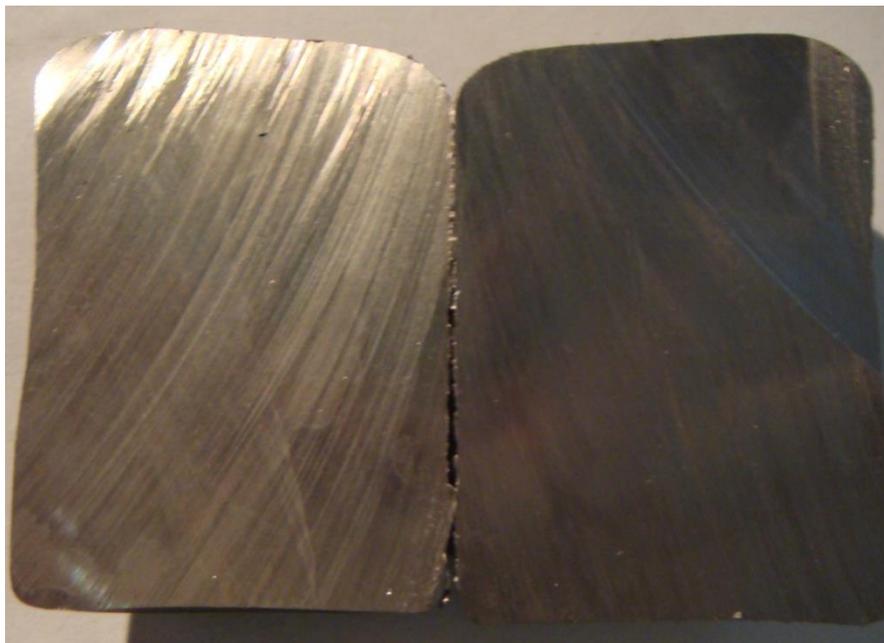


Рисунок 55 – Фотография полученного экспериментального образца сложнолегированного сплава плавки №7

### **Плавка №8**

17:08 В корундовый тигель загружают никель (Н-0) в количестве 150,7 г, медь (М00к) массой 90,7 г и углерод (электродный бой) в количестве 0,250 г.

17:09 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

17:09 В рабочую камеру печи напускают аргон.

17:10 Откачали рабочую камеру печи до минимального давления.

17:10 В рабочую камеру печи напускают аргон.

17:11 Включили печь. Мощность 5 кВт.

17:14 Повышают мощность печи до 10 кВт.  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:22 Визуальное - расплавление меди  $T=1205\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:29 Визуальное - расплавление сплава  $T=1397\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:31 Полное расплавление сплава. Начался кип  $T=1430\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:33 Кип продолжается,  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:34 Начало вакуумирования  $T=1430\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:35 Наблюдают энергичное кипение

17:44 Интенсивность кипения не изменилась.  $T=1440\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:48 Продолжение интенсивного кипа  $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:49 Напуск аргона.  $T=1430\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:50 Зеркало металла спокойное  $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$

17:52 Загружаем марганец (Мн998) массой 5,5 г.

17:52 Сплав перемешивают

17:53 Вводим титан (BT1-0) в количестве 0,4 г.

17:53 Сплав перемешивают

17:54 Подача кальция массой 0,4 г.

17:54 Сплав перемешивают

17:55 Аккуратно ввели лигатуру Cu-Mg массой 10,1 г.

17:56 Сплав перемешивают.

17:59 Выключают печь. На поверхности металла образовалась оксидная пленка.

$T=1424\text{ }^{\circ}\text{C}$

18:04 Сплав довели до температуры солидус  $T=1240\text{ }^{\circ}\text{C}$

18:10 Сплав извлекли из печи. На поверхности тигля видны следы взаимодействия между сплавом и тиглем.

18:14 Взвешивают массу образца  $m=256,052\text{ г}$ .

На рисунке 56 изображена фотография полученного экспериментального образца сложнолегированного сплава плавки №8.

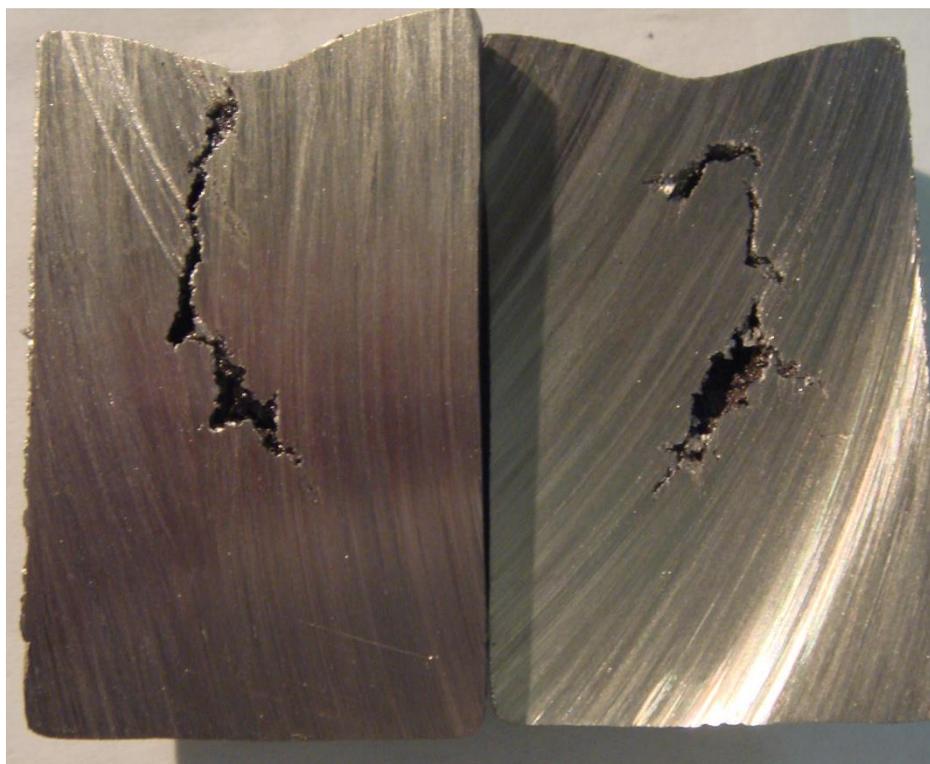


Рисунок 56 – Фотография полученного экспериментального образца сложнолегированного сплава плавки №8

## 5.2 Обработка результатов экспериментальных плавок

### 5.2.1 Анализ испарения компонентов никель-медного сплава

Во время экспериментальных плавок визуально наблюдалось испарение компонентов сплава. При открытии печи было видно, что на стенках тигля и камеры печи осаждалась пыль (конденсат). Из рисунка 57 можно предположить, что конденсат в основном состоит из меди.



Рисунок 57 – Фотография стенок вакуумной печи сопротивления после 4 плавок.

Точный состав образующегося конденсата было достаточно трудно определить из-за его изменения по ходу плавки. В начале, при расплавлении шихты испаряются медь и никель. В конце плавки, перед выпуском, когда добавляют легколетучие компоненты марганец и кальций на предыдущий слой конденсата должен лечь слой марганца и кальция. Слои в ходе формирования конденсата не перемешиваются, состав и количество этих слоев сильно различается. В связи с этим, как обычно при анализе пыли, так и в данном случае наблюдается большая нестабильность в составе конденсата. Однако, соотношение концентраций меди и никеля в конденсате остается высоким. В данном эксперименте оно составляло  $(\text{Cu}/\text{Ni}) = 4 - 4,5$ . Это означает, что поток испаряющейся меди превышал поток никеля. Следовательно, с погрешностью 10-20 % [16] можно принять, что в период расплавления и

рафинирования конденсат формируется, в основном, за счет испарения меди. Цвет конденсата на внутренней поверхности корпуса печи, как показано на рисунке 57, иллюстрирует этот факт.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии был определен химический состав экспериментальных образцов плавок №1, 5-8, представленный в таблице 23.

Таблица 22 – Химический состав образцов экспериментальных плавок сплава на основе системы Ni-Cu, %

Номер образца	Содержание компонента в сплаве								
	Ni	Cu	Mn	Ti	Al	Ca	C	Mg	Σ
1	73,086	26.8	0,03	0,028	0,013	0,043	-	-	100
5	60.45	39.26	0.03	0.114	0.073	0.056	0,017	-	100
6	58.89	38.68	1.94	0.144	0.181	0.093	0,072	-	100
7	58.41	38.43	2.14	0.24	0.19	0.055	0,125	0.41	100
8	59.5	37.69	1.936	0.166	0.074	0.223	0,074	0.335	100

Зная массу каждого полученного образца сплава и его химический состав, можно определить количество испарившейся меди:

$$\Delta m_{Cu} = m_{\text{шихт. Cu}} - m_{\text{слитка}} \cdot [\%Cu]/100,$$

где  $\Delta m_{Cu}$  - потери меди за плавку,

$m_{\text{шихт. Cu}}$  - масса меди в шихте,

$m_{\text{слитка}}$  - масса слитка,

$[\%Cu]/100$  - массовая доля меди в слитке.

Экспериментальные и расчетные результаты количества испарившейся меди представлены в таблице 23. Расчеты выполнены с использованием модели, предложенной в данной работе (глава 2). Коэффициенты Лангмюра для никеля и меди приняты равными единице ( $\alpha_{Cu}=1$ ,  $\alpha_{Ni}=1$ ), а остаточное давление в рабочей камере печи - постоянной величине 1Па.

Таблица 23 – Количество меди, испарившейся в ходе экспериментальных плавок

Плавка	Условия плавки*	Масса меди в шихте, г	Масса слитка, г	Концентрация меди в слитке, %	Потери массы меди, г	Расчетные потери массы меди, г
№1	T=1500 °C τ=8 мин	75,6	266	26,8 (71,3 г)	4,3	4,232

Продолжение таблицы 23

Плавка	Условия плавки*	Масса меди в шихте, г	Масса слитка, г	Концентрация меди в слитке, %	Потери массы меди, г	Расчетные потери массы меди, г
№5	T=1475 °C $\tau=5$ мин	102,6	255,877	39,26 (100,46 г)	2,14	2,42
№6	T=1420 °C $\tau=10$ мин	101,3	258,123	38,68 (99,84 г)	1,46	2,32
№7	T=1420 °C ( $\tau=9$ мин)	95,67	232,56	38,43 (89,37 г)	6,3	4,36
	T=1460 °C ( $\tau=6$ мин)					
№8	T=1430 °C $\tau=15$ мин	99,95	256,052	37,69 (96,5 г)	3,45	3,88

\* - Продолжительность периода вакуумного рафинирования и средняя температура в этот период

На рисунке 10 представлено сравнение экспериментальных и расчетных потерь меди по разработанной модели по данным таблицы 23.

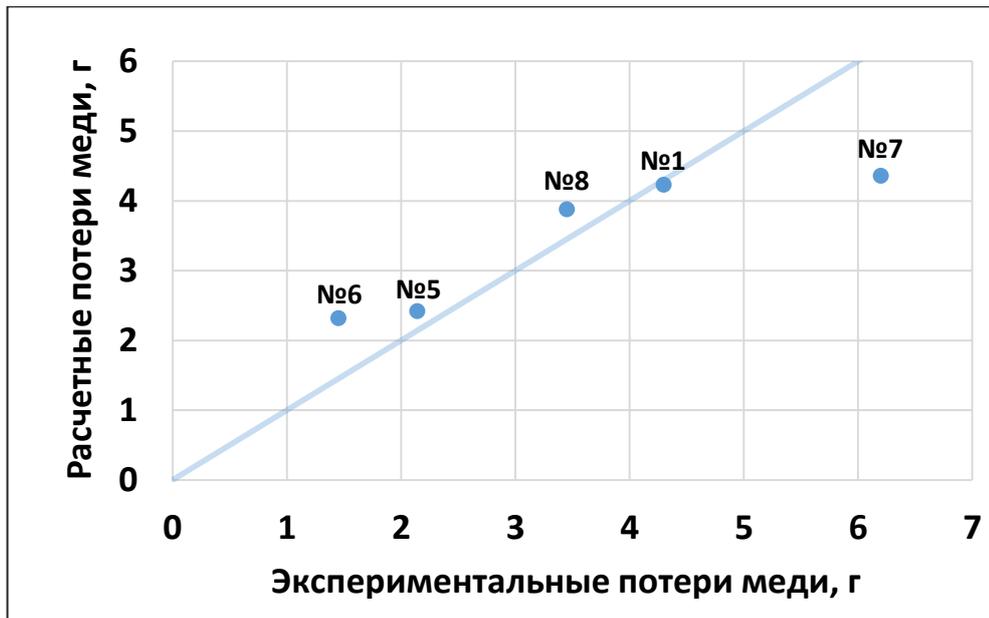


Рисунок 10 – Соотношение экспериментально определенных потерь меди и рассчитанных по модели. Прямая на графике отвечает полному совпадению расчета и эксперимента.

Из рисунка 10 следует, что результаты расчета по модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные по испарению меди из никель-медного расплава.

Таким образом, можно сделать вывод, что в период рафинирования никель-медного сплава в вакууме испаряется, в основном, медь. Предложенная в данной работе модель удовлетворительно описывает потери меди в период вакуумного рафинирования. Также показано, что при бурном кипении металла в вакууме, вызванном присадкой повышенного количества углерода (0,15%) наблюдается образование брызг, которое понижает выход годного (плавка №7). Поэтому при рафинировании сплава в вакууме необходимо подавлять избыточное кипение, ограничивая концентрацию углерода до 0,10%, а также вводя в рабочую камеру печи аргон.

### 5.2.2 Поведение футеровки при плавке никель-медного сплава

При выплавке никель-медного сплава наблюдалось взаимодействие металла с футеровкой. Однако данное взаимодействие на каждой плавке выглядело по-разному. Поэтому для сравнения взаимодействия сплава с футеровкой были оценены конечные концентрации кислорода на анализаторе фирмы “Лесо”, модель ТС-600. Конечные концентрации кислорода представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Режим раскисления и содержание кислорода в никель-медных сплавах, выплавленных в корундовом тигле, ppm

Плавка	№5	№6	№7	№8
Концентрация кислорода	21	8	12	57
Количество вводимого раскислителя, %				
Al	на 0,05	на 0,09	на 0,15	0
Ti	на 0,1	на 0,12	на 0,21	на 0,16
Mg	0	0	на 0,4	на 0,4
Ca	0	на 0,15	0	на 0,16

Из таблицы 24 можно заметить, что плавка №8 отличается повышенным содержанием кислорода. Это, по всей видимости, связано с тем, что на плавке №8 не присаживался алюминий для уменьшения взаимодействия с футеровкой. В связи с этим для подтверждения верности термодинамических расчетов и вывода о целесообразности введения алюминия в расплав для снижения взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижения концентрации кислорода в металле были проанализированы плавки №6 - с добавлением алюминия, и №8 - без добавления алюминия. После проведения этих плавки были сделаны снимки внутренней поверхности тигля в месте его взаимодействия с металлом. На рисунках 58 и 59 приведены эти снимки.



Рисунок 58 – Внутренняя поверхность тигля в месте контакта с металлом на плавке №6, в ходе которой в металл присаживали алюминий на 0,088%, конечная концентрация алюминия - 0,181%.



Рисунок 59 – Внутренняя поверхность тигля в месте взаимодействия металла и футеровки на плавке №8 (без присадки алюминия); концентрация алюминия в металле - 0,074%

Из сопоставления рисунков 58 и 59 видно, что присадка алюминия на 0,088% понижает взаимодействие металла с корундовым тиглем. В связи с тем, что конечная концентрация кислорода на плавке №8 больше, чем на плавке №6, можно предположить, что загрязненность металла неметаллическими включениями на плавке №8 выше, чем на плавке №6. Это может быть связано с разрушением футеровки. Поэтому проведем анализ микроструктуры никель-медного сплава, полученного на плавках №6 и №8, методом рентгено-спектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 с

использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max. На рисунках 60 и 61 представлены микроструктуры никель-медных сплавов плавки №6 и №8 соответственно. В таблицах 25 и 26 представлены химические составы основных спектров.

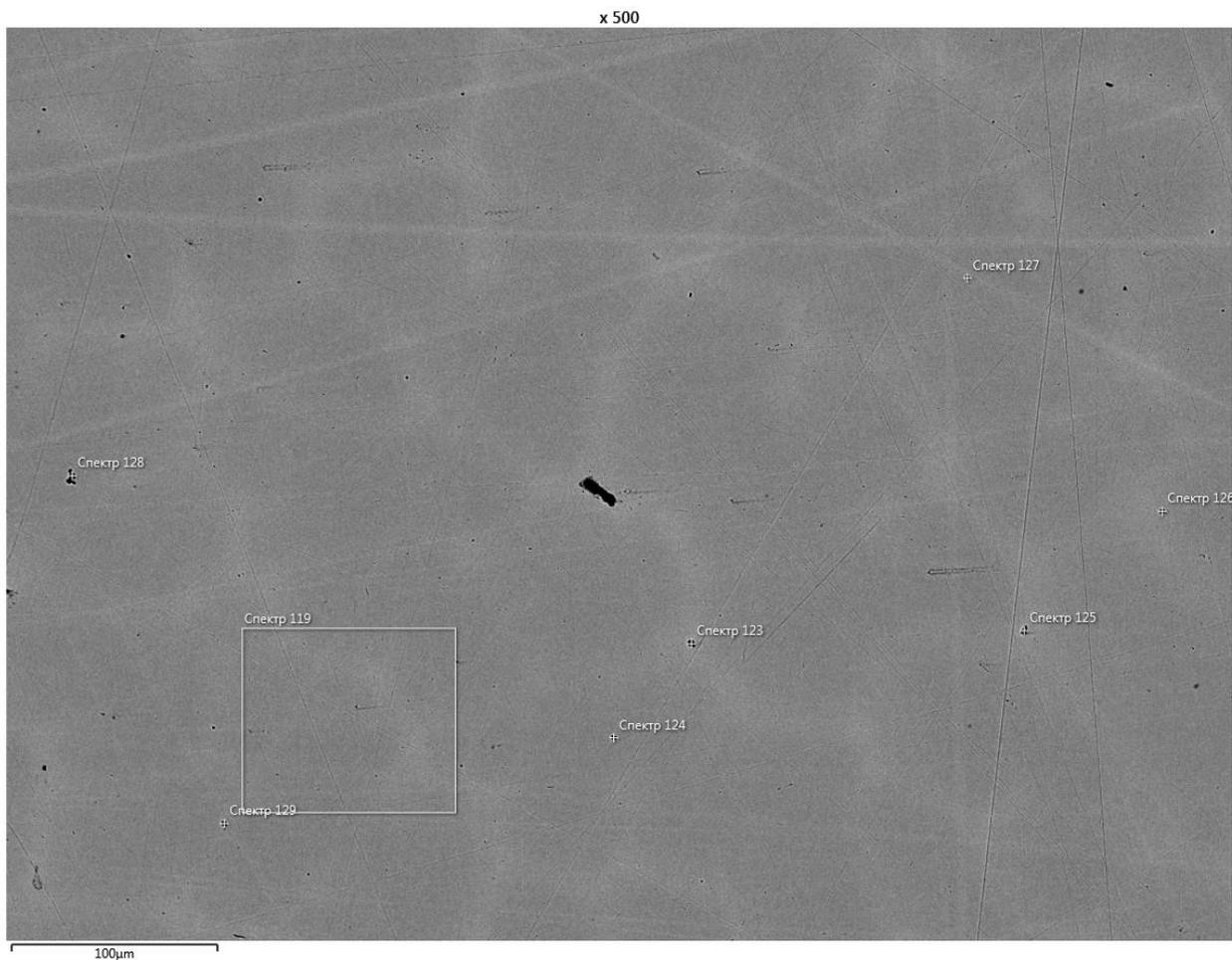


Рисунок 60 – Микроструктура никель-медного сплава плавки №6, проведенной с предварительной присадкой алюминия

Таблица 25 – Химический состав спектров № 123, 126 и 127 рисунка 60, %

Спектр	Ni	Cu	Mn	Ca	O	S
№ 123	17,29	35,33	1,22	26,77	4,01	12,69
№ 126	38,89	43,84	2,09	7,21	7,98	0
№ 127	37,12	18,32	1,37	22,06	0	16,98

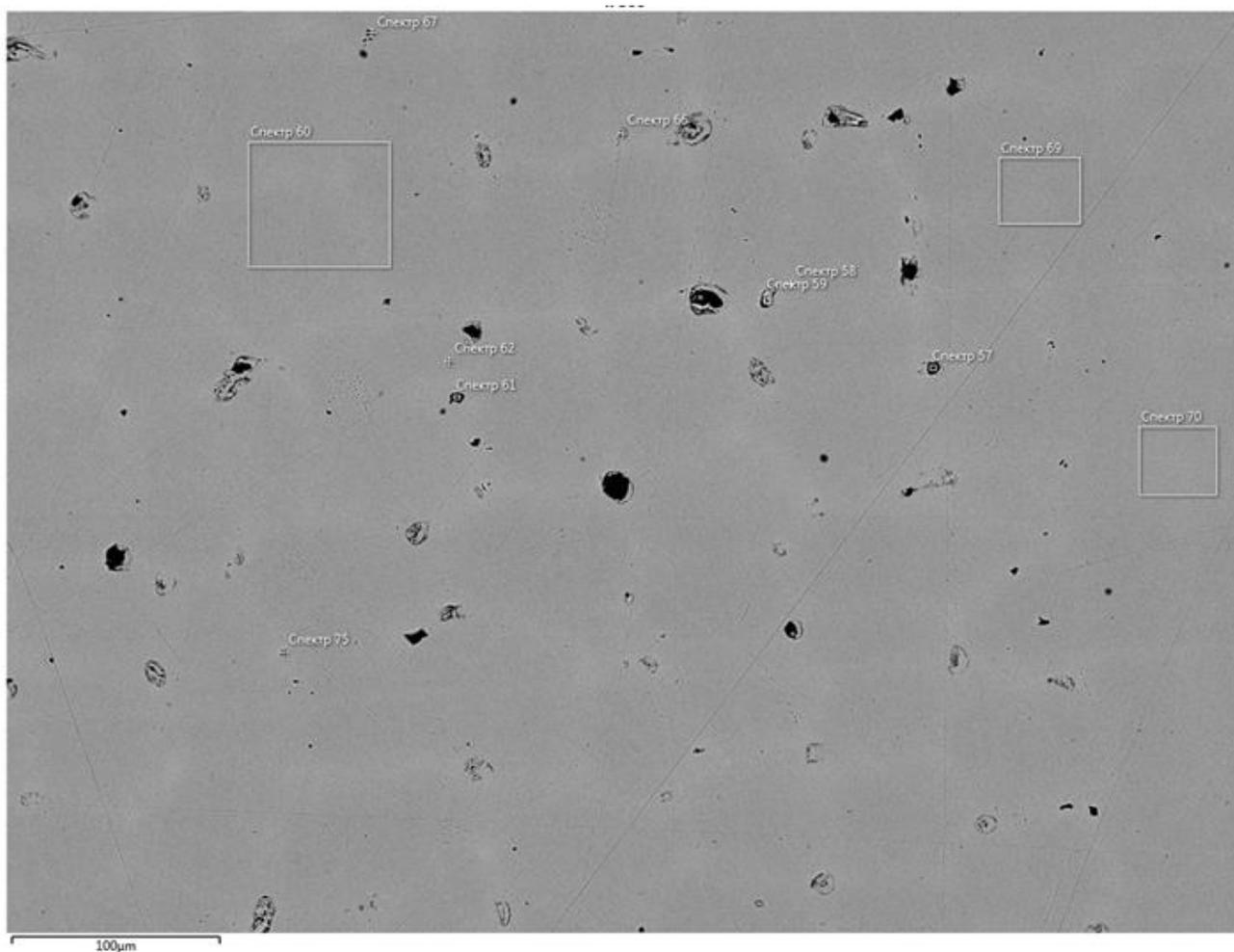


Рисунок 61 – Микроструктура никель-медного сплава плавки №8, проведенной без предварительной присадки алюминия

Таблица 26 – Химический состав спектров № 57, 58 и 67 рисунка 61, %

Спектр	Ni	Cu	Mn	Ca	O	S	Ti
№ 57	4,81	9,8	0,19	46,25	38,95	0	0
№ 58	44,18	38,5	2,21	13,26	0	1,84	0
№ 67	42,62	25,76	1,93	16,82	12,26	0,45	0,16

Из рисунков 60 и 61 видно, что количество неметаллических включений на плавке №8 значительно превышает содержание неметаллических включений на плавке №6. Это происходит из-за сильного взаимодействия металла с корундовой футеровкой, в результате чего высокоактивные элементы (кальций, магний) разрушают строение футеровки, а продукты реакции (оксиды) переходят в металл в виде неметаллических включений, тем самым увеличивают концентрацию кислорода. Ситуация на плавке №6 такова, что добавочный алюминий (0,088%) увеличивает стойкость футеровки за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия, тем

самым взаимодействием высокоактивных элементов (кальций) с футеровкой снижается, что уменьшает количество неметаллических включений в расплаве и концентрацию общего кислорода.

Для выявления полной картины взаимодействия никель-медного сплава с корундовой футеровкой на плавке №8 был проанализирован химический состав тигля в разных областях методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max. На рисунке 62 показана микроструктура тигля в месте взаимодействия с металлом, а на рисунках 63 и 64 представлены спектрограммы основных спектров.

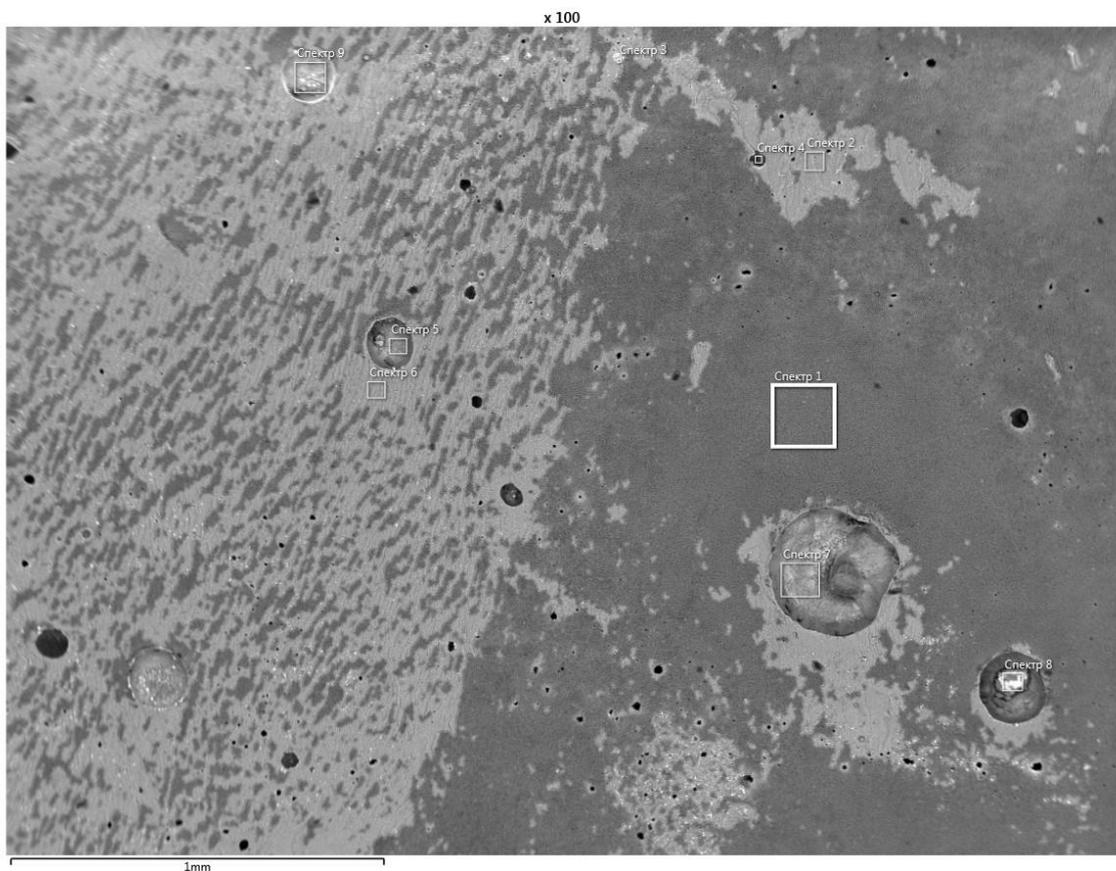


Рисунок 62 – Микроструктура корундового тигля в месте взаимодействия с никель-медным сплавом на плавке №8 (без присадки алюминия)

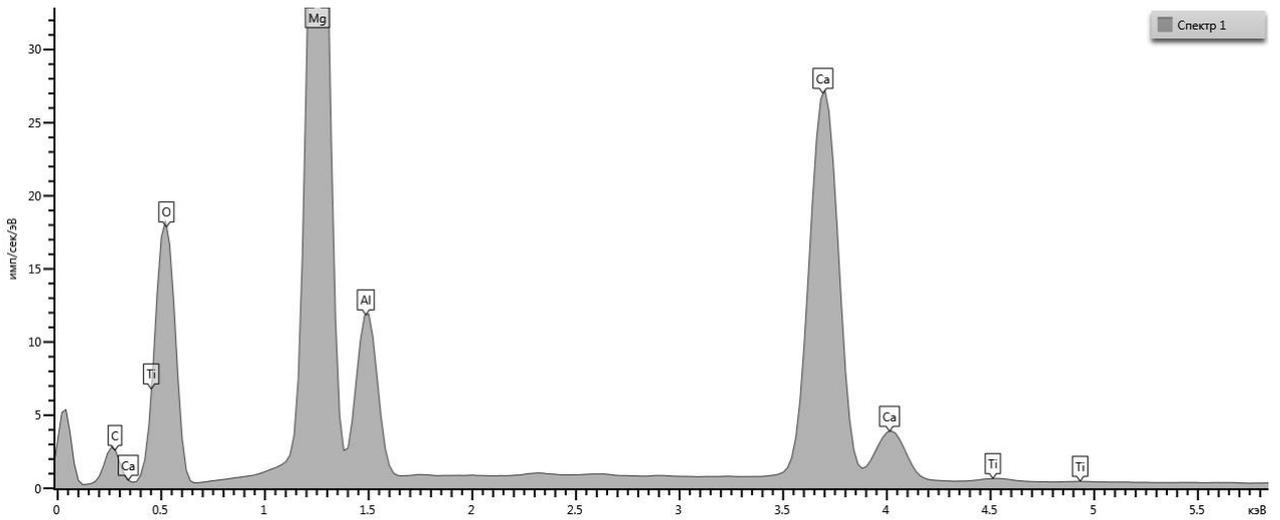


Рисунок 63 – Спектрограмма спектра 1, плавка №8

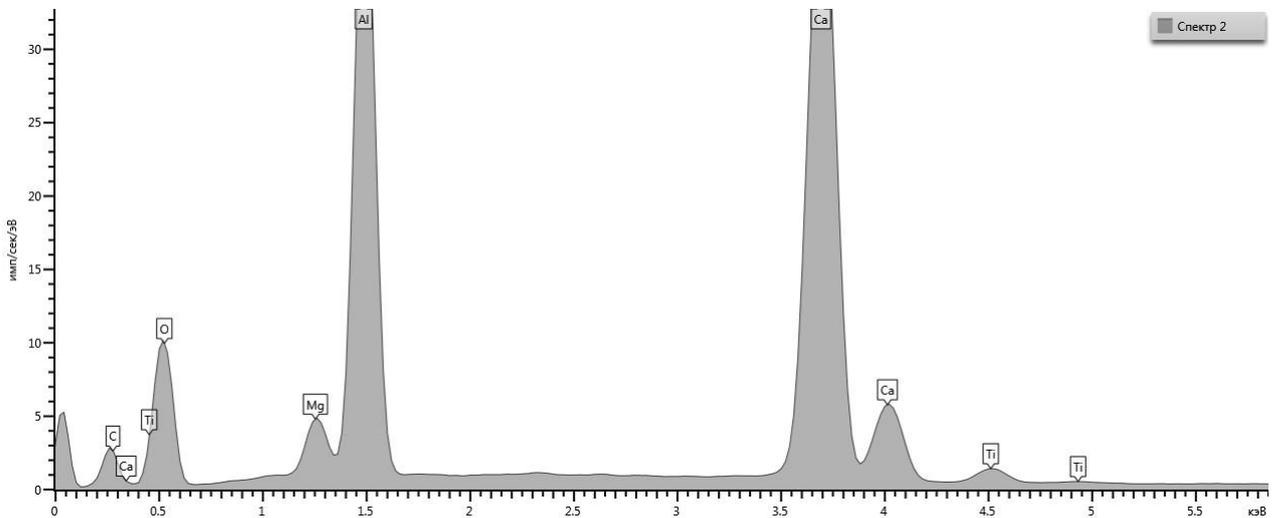


Рисунок 64 – Спектрограмма спектра 2, плавка №8

Из рисунков 62, 63 и 64 можно сделать вывод, что присаженный в начале магний взаимодействует с корундовым тиглем и образует соединение типа алюминатов магния. После добавления более активного кальция в расплав данный элемент взаимодействует уже с образовавшейся корочкой, содержащей оксиды магния на тигле и разрушает ее. Частицы оксидов магния попадают в расплав. Можно предположить, что в начале неметаллические включения состоят из оксидов магния или алюминия. Однако затем в составе неметаллических включений обнаруживаются оксиды, сульфиды и окисульфиды кальция (таблицы 25 и 26).

Таким образом можно предложить следующий механизм данного взаимодействия. После рафинирования никель-медный сплав неизбежно взаимодействует с корундовой футеровкой, в результате чего образуются раствор термодинамически слабых оксидов меди, никеля и алюминия в зоне взаимодействия. После добавления титана – более активного

элемента - в расплав эти оксиды восстанавливаются. Медь и никель переходят в металл, а титан образует оксиды титана. Об этом можно судить по остаткам этих соединений на рисунке 65. На рисунках 66 и 67 представлены спектрограммы спектров 10 и 11.

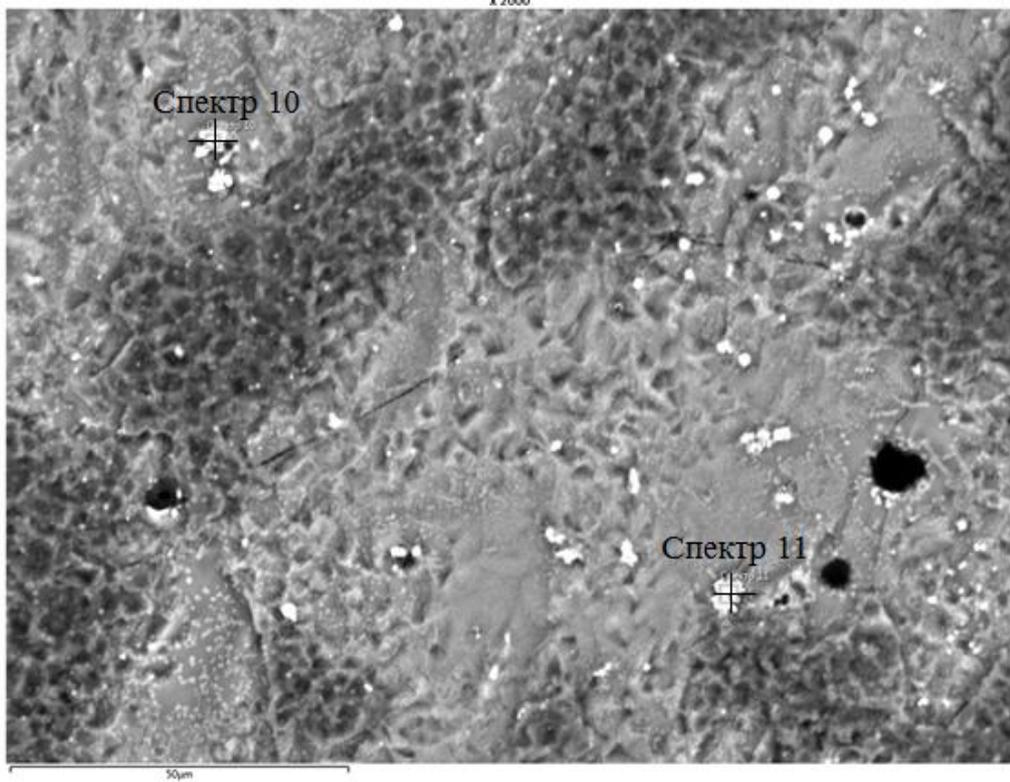


Рисунок 65 – Микроструктура тигля в месте взаимодействия с металлом

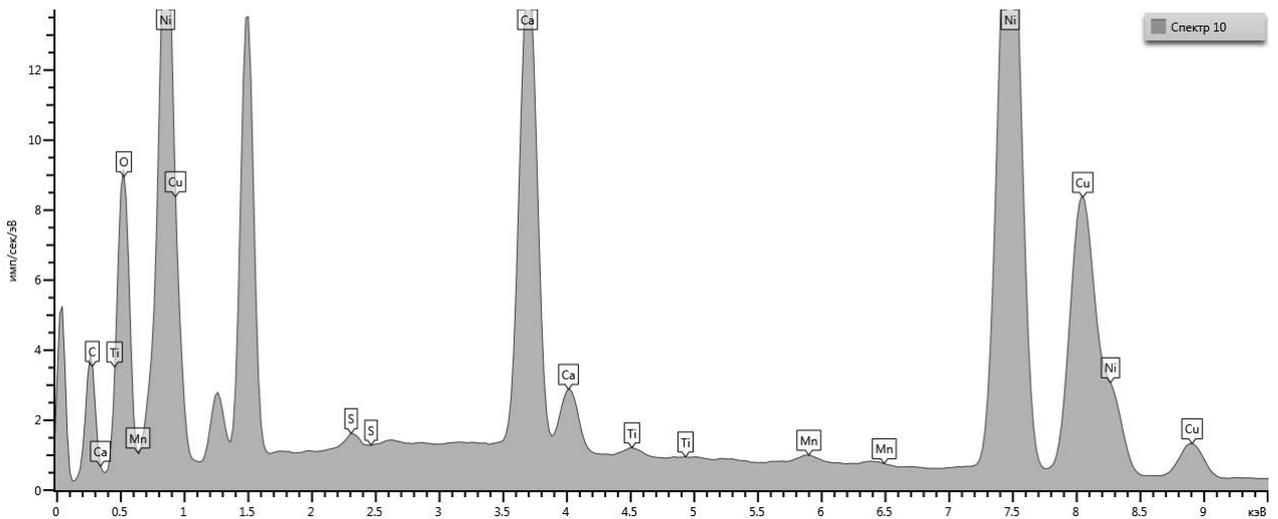


Рисунок 66 – Спектрограмма спектра 10

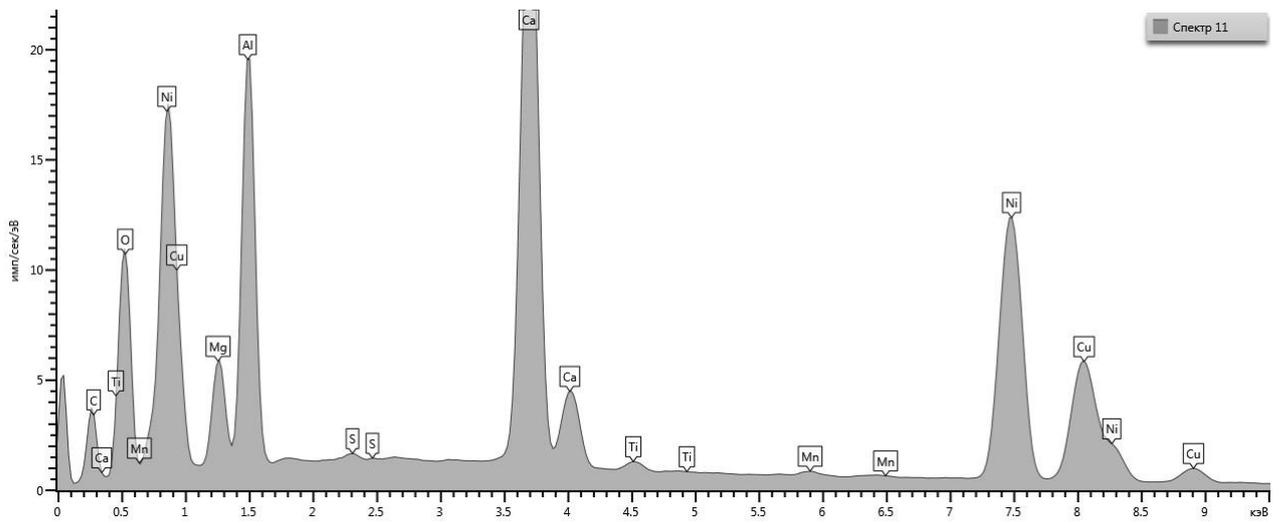


Рисунок 67 – Спектрограмма спектра 11

Последующая присадка в металл магния приводит к взаимодействию этого элемента со всеми оксидами включая корундовую футеровку. Из-за низкой плотности оксида магния ( $3,58 \text{ г/см}^3$ ) и высокой плотности оксидов никеля ( $6,83 \text{ г/см}^3$ ), меди ( $6,1 \text{ г/см}^3$ ) и титана ( $4,1 \text{ г/см}^3$ ), а также и алюминия ( $3,99 \text{ г/см}^3$ ), происходит резкое и взрывоподобное восстановление магнием более слабых оксидов, из-за которого некоторые частички оксидов выбрасываются в металл. После магния в металл присаживается кальций, который имеет более высокое сродство к кислороду и еще более низкую плотность оксида ( $3,37 \text{ г/см}^3$ ). В результате этого происходит повторный вброс оксидов в металл. Поэтому в металле плавки №8 так много включений.

Предварительная присадка алюминия в расплав (после периода рафинирования и раскисления металла углеродом) приводит к уменьшению количества пленок (оксидов меди и никеля) и снижает взаимодействие титана и активных элементов (магния и кальция) с футеровкой. Это позволяет получить сплав с пониженной концентрацией кислорода и неметаллических включений, а также, возможно, повысить срок службы футеровки.

Таким образом, можно сделать вывод, что термодинамический анализ процессов и вывод по главе 3 о целесообразности введения алюминия в расплав для снижения взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижения концентрации кислорода верны. Присадка алюминия в расплав на 0,1% существенно понижает содержание неметаллических включений в металле и концентрацию кислорода.

### 5.2.3 Предложения по совершенствованию технологии выплавки сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля

На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований процессов рафинирования сплавов на основе никеля в вакууме, представленных в главах 2-5, можно сформулировать ряд предложений по совершенствованию технологии выплавки этих сплавов в вакуумной индукционной печи:

Рафинирование в вакууме необходимо вести 10-20 мин при давлении  $0,5 \cdot 10^{-1}$  мм.рт.ст. и умеренной температуре (перегрев не выше  $100^\circ\text{C}$ ), а затем при более низком ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.) в течение 5-10 мин. Данный прием обеспечит снижение содержания кислорода, азота, водорода и легколетучих примесей в сплавах на основе железа и никеля. Прием ступенчатого понижения давления применяется в связи с тем, что в вакууме возможно разбрызгивание металла из-за выделения растворенных газов из жидкой ванны и взаимодействия растворенного кислорода и углерода с образованием газообразного СО. Газовыделение может быть очень интенсивным и привести к потерям металла. Избыточное кипение необходимо подавить, введя в рабочую камеру печи аргон, что обеспечит снижение потребления дорогостоящих компонентов.

Остаточное давление в камере печи и химический состав тигля влияют на содержание кислорода в металле. В связи с этим были определены благоприятные интервалы остаточного давления в камере вакуумной печи при использовании магнезитовой и корундовой футеровки. При повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа и от 0,01 до 101 кПа для никеля) магнезитовая футеровка дает минимальный прирост кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для железа и от 0,1 до 10 Па для никеля) минимальный прирост концентрации кислорода дает корундовая футеровка. Используя выявленные достоинства и недостатки корундовой и магнезитовой футеровки для каждого отдельного сплава можно сформировать оптимальную технологию (время, давление, температура), использование которой обеспечит минимальное взаимодействие с футеровкой и соответственно низкие концентрации кислорода в металле.

Введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия. Поэтому в расплав целесообразно добавлять некоторое количество алюминия.

Легирование, раскисление и модифицирование сплава необходимо проводить при пониженной температуре и повышенном давлении (200-300 мм.рт.ст.). Это обеспечит высокое усвоение вводимых элементов и уменьшит их угар. В качестве модификаторов можно использовать кальций, иттрий, лантан, мишметалл и др. Данные элементы лучше присаживать в лигатурах. Подавать модификаторы стоит в конце плавки за 5-7 минут до разливки. Это понизит взаимодействие данных элементов с футеровкой, что повысит степень усвоения.

## Выводы по главе 5

Проведены экспериментальные плавки никель-медного сплава на вакуумной печи сопротивления. В результате были получены 8 образцов никель-медного сплава. Исследовано влияние присадок алюминия на взаимодействие корундового тигля с металлом. Проведена оценка испарения компонентов никель-медного сплава в вакууме.

Выявлено, что введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия.

В период рафинирования никель-медного сплава испаряется в основном медь. При бурном кипении, вызванном присадкой повышенного количества углерода (0,15%), наблюдается обильное образование брызг, которые понижают выход годного. Поэтому при рафинировании необходимо избыточное кипение подавлять, вводя в рабочую камеру печи аргон или понизить содержание углерода до оптимального уровня (0,1%).

Разработаны предложения по совершенствованию технологии выплавки сложнолегированных сплавов на основе железа и никеля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создана предметно-ориентированная база термодинамических данных (изменение энергии Гиббса образования оксидов, нитридов, сульфидов; параметры взаимодействия Вагнера в никеле и железе; зависимость равновесного давления паров над чистыми компонентами в зависимости от температуры; параметры двухпараметрической модели для определения температуры ликвидус в сплавах на основе никеля), которая необходима для моделирования процессов выплавки сложнoleгированных сплавов. В результате расчетов, выполненных при анализе различных экспериментальных данных, показана адекватность данной базы.

2. Создана адекватная модель процесса испарения многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме. Данная модель позволяет прогнозировать состав и массу сплава при заданных температуре, остаточном давлении, исходной массе сплава, геометрических параметрах тигля. Данная модель позволяет анализировать и совершенствовать параметры технологии рафинирования металла в вакуумной индукционной печи (давление, температура, время рафинирования).

3. Проведены экспериментальные плавки, в результате которых было выявлено, что основным испаряющимся компонентом в никель-медном сплаве является медь. Показано, что экспериментально определенные потери меди в сплаве и рассчитанные по разработанной модели испарения хорошо согласуются между собой.

4. Установлено, что остаточное давление в камере печи и химический состав тигля влияют на содержание кислорода в металле. Определены благоприятные интервалы остаточного давления в камере вакуумной печи при использовании магнезитовой и корундовой футеровки. При повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа и от 0,01 до 101 кПа для никеля) магнезитовая футеровка дает минимальный прирост кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для железа и от 0,1 до 10 Па для никеля) минимальный прирост концентрации кислорода дает корундовая футеровка.

5. Показано, что введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав за счет смещения равновесия реакции взаимодействия металла с футеровкой в сторону образования оксида алюминия.

6. Предложена новая методика описания экспериментально наблюдаемых данных по раскислению железа кальцием. Методика расчета отличается тем, что константа равновесия реакции раскисления железа кальцием получена методом комбинирования, а содержания

кислорода и кальция складываются из концентраций растворенных компонентов и связанных в неметаллические включения.

7. Созданная схема расчета испарения элементов при выплавке сплава на основе никеля в ВИП и результаты расчета максимального испарения компонентов сплава монель (К500) переданы АО «НПО ЦНИИТМАШ» и ЗАО «ИОМЗ» для использования при выполнении проектных работ по конструированию ВИП (Акт АО «НПО ЦНИИТМАШ». Акт на передачу материалов технологических решений по рафинированию сплавов на основе никеля и меди в ВИП - ЗАО «ИОМЗ»).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грацианов Ю.А., Путимцев Б.Н., Молотилов В.В. и др. *Металлургия прецизионных сплавов*. - М.: *Металлургия*, 1975. - 448 с.
2. Шалимов А.Г., Готин В.Н., Тулин Н.А. *Интенсификация процессов специальной электрометаллургии*. - М.: *Металлургия*, 1988. - 334 с.
3. Каблуковский А.Ф., Молчанов О.Е., Каблуковская М.А. *Краткий справочник электросталеваара*. - М.: *Металлургия*, 1994. - 352 с.
4. Химушин Ф.Ф. *Жаропрочные стали и сплавы*. – М: *Металлургия*, 1969 г.- 2-е изд.- 752 с.
5. Линчевский Б.В. *Вакуумная индукционная плавка*. - М.: *Металлургия*, 1975.- 240 с.
6. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. *Теоретические основы электростале-плавильных процессов*. - М.: *Металлургия*, 1987. – 272 с.
7. Гурвич Л.В. *Вест. АН СССР*, 1983.- №3
8. Котельников Г.И., Павлов А.В., Толстолицкий А.А. и др. *Термодинамика и кинетика металлургических процессов: физико-химические расчеты распределения компонентов между металлов, шлаком и газом с использованием компьютерной программы «ГИББС-МИСИС»: учебное пособие*. - М.: Изд. Дом МИСИС, 2011.- 49 с.
9. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И. и др. *Физико-химические расчеты электростале-плавильных процессов*.- М.: *МИСИС*, 2007.- 318 с.
10. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. *Физическая химия металлургических шлаков*. – М.: *Интерконтакт Наука*, 2008.- 352 с.
11. Балковой Ю.В. , Алеев Р.А., Баканов В.К. *Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа : Обзор. информ. / Ин-т «Черметинформация»*. - М.: 1987.- 42 с.
12. Белянчиков Л.Н. *Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть 1,2. Теоретические основы и адекватность модели пересчета*. «*Электрометаллургия*» № 1,2 , 2009
13. *Steelmaking data sourcebook. The Japans ociety for the promotion of science. The 19<sup>th</sup> committee on steelmaking. Switzerland. Gordon and Breach Science Publishers.1988.- 326 pp.*
14. Окорочков Г.Н., Шалимов А.Г., Антипов В.М., Тулин Н.А. *Производство стали и сплавов в вакуумных индукционных печах*. - М.: *Металлургия*, 1972.- 192 с.
15. Olette M – «*Les Memories Scientifiques de lai Revue de Metallurgies*», 1966.- v 57.- №6.- p 467-479

16. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Григорян В.А., Баканов В.К. Термодинамические характеристики вакуумной обработки никель-марганцевых расплавов.- М.: Черная металлургия.- 1985.-№11.- с. 45-49
17. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). -М.: МИСиС, 2001.- 632 с.
18. Еднерал Ф.П. ЭлектрOMETаллургия стали и ферросплавов. - М.: Металлургия, 1977.- 488 с.
19. Гольштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986.- 272 с.
20. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976.- 552 с
21. Голубцов В.А., Лунёв В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. Челябинск: ЗНТУ, 2009.- 356 с
22. Крещановский Н.С., Сидоренко М.Ф. Модифицирование стали. М.: Металлургия, 1970.- 296 с
23. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Лякишев Н.П. и др. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами. М.: Металлургия, 1983.- 272 с.
24. Кньюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч.П. Перевод с нем. М.: Металлургия, 1984.- 414с.
25. Неретин А.А., Казаков С.В., Овчинников Н.А., Штейнберг А.В. Новые реагенты для обработки металлургических расплавов на основе металлического кальция. Т. 3. М.: Конгресс сталеплавильщиков, 1996. – с. 255-256
26. Ицкович Г.М. Введение легирующих и модифицирующих добавок и неметаллические включения в стали. М.: Итоги науки и техники. Том 6. 1987. С.68-168
27. Пикунов М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок. М.: МИСиС, 2005.- 416с.
28. А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов и др. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011.- 615 с.
29. Михайлов А.М., Зубарев К.А., Котельников Г.И., Семин А.Е., Григорович К.В. Модель испарения компонентов никелевых сплавов при плавке в вакуумной индукционной печи. М.: Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2016.- Том 59.- №1.- с. 35-38
30. Смирнов А.Н., Глазков А.Я., Пилюшенко В.Л., Ефимов В.А., Бродский С.С., Пикус М.И. Теория и практика непрерывного литья заготовок. Донецк: ДонГТУ, ООО «Лебедь», 2000.- 371 с.

31. Смирнов А.Н., Сафонов В.М., Дорохова Л.В., Цупрун А.Ю. Металлургические мини-заводы. Донецк: Издательство НОРД-ПРЕСС, 2005.- 450 с.
32. Смирнов А.Н., Неделькович Л., Джурджевич М. и др. Расчет температуры ликвидус стали. // Сталь.- 1996.-№3.-с.15-19
33. И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, К.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксенов, Ю.В. Евсеев. Металловедение. Учебник. В 2-х томах. Т. II. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009.- 528с.
34. М.Е. Дриц, А.М. Дриц, П.Б. Будберг, Н.Т. Кузнецов, В.М. Пановко. Свойства элементов. Кн.1. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2003.- 448 с
35. Кристаллизация из расплавов: Справ. Изд. Пер. С нем./ Бартел И., Буриг Э., Хайн К., Кухарж Л. М.: Металлургия, 1987. 320 с
36. Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов Анализ фазовых равновесий в системах Ni-C-O, Ni-Sa-O и Ni-Al-O в условиях существования жидкого металла. Вестник ЮУрГУ.- № 13.- 2010 с. 4
37. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982.- 392с.
38. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.- 330 с
39. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.-527 с.
40. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов.- М.: Металлургия, 1989.- 392 с
41. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии.-М.: Металлургия, 1993
42. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций.- М.: Металлургия, 1975
43. Зубарев К.А, Котельников Г.И., Бугров М.В., Семин А.Е., Лопатенко А.Д. Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе никеля. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2016618091, 20 июля 2016 г.
44. И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксенов, Ю.В. Евсеев. Металловедение. Учебник. В 2-х томах. Т. I. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009.- 496с.
45. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть I) // Материаловедение.- 1997.-№ 4

46. И.И. Данилова, В.В. Маркин, О.В. Смолякова, В.Е. Рошин, С.И. Ильин, Ю.Н. Гойхенберг. Производство аморфной и нанокристаллической ленты методом литья на одновалковой МНЛЗ. // Вестник ЮУрГУ.- №9.- 2008.- с. 16-20
47. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: Учеб. пособие/СПбГЭТУ (ЛЭТИ).- СПб., 1999.- 40 с.
48. Мельниченко А.С. Статистический анализ в металлургии и материаловедении. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009.-268 с
49. Егоров А.В. Расчет мощности и параметров электропечей черной металлургии. М.: Металлургия, 1990.-280с.
50. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. -712с
51. Специальные стали: Учебник для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 1999. – 408 с.
52. Shakhrazov E. Kh., Zaitsev A. I., Shaposhnikov N. G., Rodionova I. G., and Rybkin N. A. Physicochemical Prediction of the Types of Nonmetallic Inclusions. Complex Deoxidation of Steel with Aluminum and Calcium // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2006. No. 2. P. 99–107
53. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
54. Nadif M., Gatellier C. Influence d'une Addition de Calcium ou de Magnésium sur la Solubilité/de L'oxigène et du Soufre Dans L'acier Liquide// Rev. Met. - CIT. 1986. № 5. P.377-394.
55. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали М.: Металлургия. 1993. 144 с.
56. Itoh H., Hino M., Banya Sh. Deoxidation Equilibrium of Calcium in Liquid Iron //鉄と鋼 . Vol. 83 (1997). №11. P.7-12.
57. Han Q., Zhang X., Chen D., and Wang P. The Calcium–Phosphorus and Simultaneous Calcium–Oxygen and Calcium–Sulfur Equilibria in Liquid Iron // Metallurgical and Materials Transactions B. 1988. Vol.19B. P.617–622.
58. Kimura T. and Suito H. Calcium Deoxidation Equilibrium in Liquid iron // Metallurgical and Materials Transactions B. 1994.Vol. 25B. P.33-40.
59. Ototani T., Kataura Y and Degawa T. Deoxidation of Liquid Iron and Its Alloys by Calcium contained in Lime Crucible // Transactions ISIJ. 1976. Vol. 16. P.275-282.
60. Miyashita Y. and Nishikawa K. The Deoxidation of Liquid Iron with Calcium // Tetsu to Hagane. Received Feb. 25. 1971. P.109-115.
61. Густавсон С., Меллберг П.О. Свободная энергия взаимодействия между некоторыми сильными раскислителями, особенно кальцием, и кислородом в жидком железе. Инжекционная металлургия. М.: Металлургия. 1982. с.229-239.

62. Jung I.H., Deckerov S. A., Pelton A. D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel // Metallurgical and Materials Transactions B. 2004. Vol. 35B. P. 493-507.
63. Suzuki K.I. Steelmaking Data Sourcebook. Switzerland: Gordon & Breach Science Publishers. 1988. P. 79–85.
64. Г.В. Ашихмин, В.П. Полухин. Медь. Латунь. Бронза: Учебное пособие для вузов. М.: ОАО «Институт Цветмет-обработка», 2006. - 584 с.
65. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунов М.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. - 615 с.

## Приложение А

## Параметры взаимодействия первого порядка в железе и никеле.

Таблица А1–Молярные параметры взаимодействия первого порядка  $\varepsilon_i^j$  в жидком железе при 1873К

i \ j → ↓	Al	As	B	Ba	C	Ca	Ce	Co	Cr	Cu	H	La	Mg	Mn	Mo
Al	6.4	6.18	4.58	-8.4	8.2	-5.5	-6.05	-2.25	0.8	-4.37	2.2	-8.12	-1.39	-2.9	2.62
As	6.18	8.92	5.74	-75.1	12.9	-63.3	-115	-1.02	-1.02	-4.48	3.89	-97.1	-38.9	-1.8	0.72
B	4.58	5.74	2.5	-9.1	6.2	-10.1	-15.3	-0.5	0.11	-0.5	2.13	-19.6	-0.7	-0.75	0.5
Ba	-8.4	-75.1	-9.1	-20.4	-17.2	-18.1	-118	-24.3	6.4	-67	-34	-103	-12.3	1.46	14.6
C	8.2	12.9	6.2	-17.2	9.8	-15.8	-61	1.8	-3.6	3.6	5.67	-37	-1.39	-2.4	-4
Ca	-5.5	-63.3	-10.1	-18.1	-15.8	0	-69	-11.1	5.2	-54	-21	-67	-10.3	0.35	10.7
Ce	-6.05	-115	-15.3	-118	-61	-69	2.98	-9.73	2.2	-27	-12	-1.49	-31	0.82	6.44
Co	-2.25	-1.02	-0.5	-24.3	1.8	-11.1	-9.73	0.48	-0.3	-1.67	0.12	-10.4	-5.8	-0.916	-0.66
Cr	0.8	-1.02	0.11	6.4	-3.6	5.2	2.2	-0.3	-0.15	0.14	-0.4	4.7	1.78	0.89	-1.2
Cu	-4.37	-4.48	-0.5	-67	3.6	-54	-27	-1.67	0.14	-5.43	0	-44.9	-16	-1.32	0.7
H	2.2	3.89	2.13	-34	5.67	-21	-12	0.12	-0.4	0	1	-12	-11	-0.32	0.15
La	-8.12	-97.1	-19.6	-103	-37	-67	-1.49	-10.4	4.7	-44.9	-12	-5.95	-42	0.3	9.72
Mg	-1.39	-38.9	-0.7	-12.3	-1.39	-10.3	-31	-5.8	1.78	-16	-11	-42	-9.2	0.04	7.1
Mn	-2.9	-1.8	-0.75	1.46	-2.4	0.35	0.82	-0.916	0.89	-1.32	-0.32	0.3	0.04	-0.7	1.08
Mo	2.62	0.72	0.5	14.6	-4	10.7	6.44	-0.66	-1.2	0.7	0.15	9.72	7.1	1.08	-2.7
N	-2.73	5.22	5	-247	5.05	-165	-510	2.62	10.2	2.22	3.1	-397	-52	-4.5	-5.06
Nb	1.43	-5.73	-1.02	14.3	-16.2	12.4	13.2	-2.51	2.23	-1.85	-1.53	10.7	11.8	2.1	3.45
Ni	-3.14	-1.11	-0.57	-23.7	2.4	-10.75	-14.8	0.43	-0.97	-2.02	0.04	-16.2	-6.2	-1.76	-1.06
O	-583	3.33	-16.3	-45137	-21.4	-10213	-1732	2.11	-7.73	-3.5	-12	-2862	-5930	-4.76	2.26
P	3.26	7.85	1.34	-247	4.72	-27	25	-1.04	-6.36	-8.09	1.85	49.4	-11	-6.21	-6.28
Pb	2.85	-4.5	3.2	-261	14.1	-214	-63	-0.055	4.35	-26.4	-0.7	-230	-106	-5.18	-0.75
S	4.35	0.9	6.59	-16927	6.62	-37	-117	0.59	-2.29	-2.28	1.49	-116	-2965	-5.9	-1.03
Sb	1.84	10.7	5.14	-176	13.1	-154	-216	-2.9	-0.52	-16.2	2.17	-191.5	-101	-2.45	1.21
Si	6.97	8.13	9.71	-16.8	9.8	-10.75	-11.2	-0.9	0.0047	0.039	6.62	-40.1	-0.1	-18.4	0.92
Sn	1.95	2.12	4.28	-73	6.1	-10.5	-96	-5.28	3.28	-6.26	1.47	-131	-4.7	-3.3	2.3
Ta	3.1	-4.24	-0.43	21.1	-17.7	16.5	16.2	-2.78	2.63	-0.63	0.74	14.4	15.1	0.364	3.83
Ti	0.04	-13.4	-2.53	13.6	-32	12.7	7.3	-4.23	3.03	-4.62	-3.61	10.4	9.4	-9.7	4.91
V	1.02	-4.19	-0.78	10.9	-11.4	9.3	4.4	-1.82	1.66	-1.46	-1.5	8.11	6.3	1.13	2.58
W	2.92	2.07	0.87	19.1	-6.2	16.8	6.9	-0.21	-1.9	1.25	1.34	9.51	15.3	3.05	-4.3
Zr	-1.08	-22	-4.11	9.3	-79.5	14.9	13.3	-6.17	4.07	-7.72	-3.94	11.9	12.1	1.6	6.66

Продолжение таблицы А1

i ↓ j→	N	Nb	Ni	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Zr
Al	-2.73	1.43	-3.14	-583	3.26	2.85	4.35	1.84	6.97	1.95	3.1	0.04	1.02	2.92	-1.08
As	5.22	-5.73	-1.11	3.33	7.85	-4.5	0.9	10.7	8.13	2.12	-4.24	-13.4	-4.19	2.07	-22
B	5	-1.02	-0.57	-16.3	1.34	3.2	6.59	5.14	9.71	4.28	-0.43	-2.53	-0.78	0.87	-4.11
Ba	-247	14.3	-23.7	-45137	-247	-261	-16927	-176	-16.8	-73	21.1	13.6	10.9	19.1	9.3
C	5.05	-16.2	2.4	-21.4	4.72	14.1	6.62	13.1	9.8	6.1	-17.7	-32	-11.4	-6.2	-79.5
Ca	-165	12.4	-10.75	-10213	-27	-214	-37	-154	-10.75	-10.5	16.5	12.7	9.3	16.8	14.9
Ce	-510	13.2	-14.8	-1732	25	-63	-117	-216	-11.2	-96	16.2	7.3	4.4	6.9	13.3
Co	2.62	-2.51	0.43	2.11	-1.04	-0.055	0.59	-2.9	-0.9	-5.28	-2.78	-4.23	-1.82	-0.21	-6.17
Cr	10.2	2.23	-0.97	-7.73	-6.36	4.35	-2.29	-0.52	0.0047	3.28	2.63	3.03	1.66	-1.9	4.07
Cu	2.22	-1.85	-2.02	-3.5	-8.09	-26.4	-2.28	-16.2	0.039	-6.26	-0.63	-4.62	-1.46	1.25	-7.72
H	3.1	-1.53	0.04	-12	1.85	-0.7	1.49	2.17	6.62	1.47	0.74	-3.61	-1.5	1.34	-3.94
La	-397	10.7	-16.2	-2862	49.4	-230	-116	-191.5	-40.1	-131	14.4	10.4	8.11	9.51	11.9
Mg	-52	11.8	-6.2	-5930	-11	-106	-2965	-101	-0.1	-4.7	15.1	9.4	6.3	15.3	12.1
Mn	-4.5	2.1	-1.76	-4.76	-6.21	-5.18	-5.9	-2.45	-18.4	-3.3	0.364	-9.7	1.13	3.05	1.6
Mo	-5.06	3.45	-1.06	2.26	-6.28	-0.75	-1.03	1.21	0.92	2.3	3.83	4.91	2.58	-4.3	6.66
N	3.72	-23.5	2.37	4.01	4.51	0.25	1.35	3.24	5.95	2.3	-26.1	-104	-19.6	-3.43	-238
Nb	-23.5	6.24	-3.91	-51.6	-14.9	-3.4	-5.64	-5.32	-1.96	-2.9	7.3	7.83	4.71	2.62	10.2
Ni	2.37	-3.91	0.45	1.39	-0.59	-4.67	-0.06	-3.68	-2.18	-6.65	-4.41	-6.71	-2.81	-0.34	-9.88
O	4.01	-51.6	1.39	-12.5	9.36	-30	-17.1	-13	-14.6	-6.55	-74.5	-118	-76.42	4.16	-788
P	4.51	-14.9	-0.59	9.36	7.3	-1.89	4.12	8.1	14.3	5.23	-4.7	-10.8	-8.41	-19.9	-16
Pb	0.25	-3.4	-4.67	-30	-1.89	-14.47	-1.6	-40.6	6.03	-7.3	0.4	-13.4	-2.6	5.6	-25
S	1.35	-5.64	-0.06	-17.1	4.12	-1.6	-3.3	4.5	7.67	-3.27	-2.39	-14.1	-3.27	5.05	-20.2
Sb	3.24	-5.32	-3.68	-13	8.1	-40.6	4.5	-17	6.2	-17.7	-2.15	-15.8	-3.9	4.4	-27.9
Si	5.95	-1.96	-2.18	-14.6	14.3	6.03	7.67	6.2	13.3	7.18	-0.9	-5	-1.5	-1.6	-8.2
Sn	2.3	-2.9	-6.65	-6.55	5.23	-7.3	-3.27	-17.7	7.18	-1.91	0.4	-8.9	-2.4	3.3	-15.8
Ta	-26.1	7.3	-4.41	-74.5	-4.7	0.4	-2.39	-2.15	-0.9	0.4	1.8	9.2	5.55	2.75	11.9
Ti	-104	7.83	-6.71	-118	-10.8	-13.4	-14.1	-15.8	-5	-8.9	9.2	8.43	6	5.2	11.9
V	-19.6	4.71	-2.81	-76.42	-8.41	-2.6	-3.27	-3.9	-1.5	-2.4	5.55	6	3.3	1.95	7.8
W	-3.43	2.62	-0.34	4.16	-19.9	5.6	5.05	4.4	-1.6	3.3	2.75	5.2	1.95	0.03	7.1
Zr	-238	10.2	-9.88	-788	-16	-25	-20.2	-27.9	-8.2	-15.8	11.9	11.9	7.8	7.1	15.1

Таблица А2– Массовые параметры взаимодействия первого порядка  $e_i^j$  в жидком железе при 1873К

i ↓ j →	Al	As	B	Ba	C	Ca	Ce	Co	Cr	Cu	H	La	Mg	Mn	Mo
Al	0.053	0.021	0.085	-0.012	0.150	-0.035	-0.008	-0.009	0.003	-0.016	0.293	-0.012	-0.020	-0.013	0.008
As	0.051	0.030	0.111	-0.130	0.245	-0.385	-0.196	-0.004	-0.005	-0.017	0.700	-0.167	-0.394	-0.008	0.004
B	0.037	0.020	0.038	-0.013	0.109	-0.063	-0.024	-0.002	0.000	-0.001	0.276	-0.032	-0.013	-0.003	0.003
Ba	-0.080	-0.242	-0.222	-0.033	-0.363	-0.111	-0.202	-0.100	0.030	-0.255	-8.419	-0.177	-0.128	0.006	0.039
C	0.069	0.043	0.121	-0.028	0.182	-0.097	-0.103	0.008	-0.017	0.014	1.128	-0.062	-0.020	-0.011	-0.008
Ca	-0.054	-0.204	-0.245	-0.029	-0.335	-0.002	-0.117	-0.045	0.024	-0.206	-5.290	-0.114	-0.108	0.001	0.029
Ce	-0.059	-0.371	-0.361	-0.206	-1.248	-0.419	0.008	-0.040	0.010	-0.103	-3.124	0.000	-0.315	0.004	0.018
Co	-0.025	-0.002	-0.029	-0.040	0.020	-0.069	-0.014	0.002	-0.002	-0.006	-0.207	-0.016	-0.064	-0.004	0.000
Cr	0.003	-0.002	-0.016	0.014	-0.089	0.030	0.006	-0.001	-0.001	0.001	-0.333	0.011	0.012	0.004	-0.001
Cu	-0.044	-0.013	-0.029	-0.116	0.057	-0.329	-0.044	-0.007	0.000	-0.020	-0.236	-0.076	-0.165	-0.006	0.004
H	0.015	0.014	0.030	-0.057	0.099	-0.129	-0.018	0.001	-0.002	0.001	0.004	-0.018	-0.115	-0.001	0.002
La	-0.078	-0.313	-0.458	-0.179	-0.763	-0.407	0.000	-0.043	0.022	-0.171	-3.124	-0.008	-0.425	0.001	0.026
Mg	-0.017	-0.125	-0.034	-0.019	-0.044	-0.064	-0.051	-0.024	0.008	-0.061	-2.884	-0.071	-0.097	0.000	0.020
Mn	-0.031	-0.005	-0.035	0.005	-0.064	0.000	0.004	-0.004	0.004	-0.005	-0.313	0.003	-0.005	-0.003	0.005
Mo	0.019	0.003	-0.007	0.028	-0.097	0.063	0.014	-0.002	-0.006	0.003	-0.200	0.020	0.065	0.005	-0.005
N	-0.029	0.018	0.094	-0.434	0.086	-1.000	-0.880	0.011	0.047	0.009	0.510	-0.691	-0.525	-0.020	-0.011
Nb	0.008	-0.017	-0.041	0.028	-0.343	0.073	0.025	-0.010	0.010	-0.007	-0.605	0.021	0.112	0.009	0.011
Ni	-0.033	-0.002	-0.031	-0.039	0.033	-0.067	-0.023	0.002	-0.005	-0.007	-0.227	-0.026	-0.068	-0.008	-0.001
O	-5.245	0.012	-0.384	-79.716	-0.448	-61.808	-2.996	0.009	-0.036	-0.013	-3.124	-4.995	-59.181	-0.021	0.008
P	0.025	0.027	0.012	-0.434	0.079	-0.165	0.046	-0.004	-0.030	-0.030	0.209	0.089	-0.115	-0.027	-0.014
Pb	0.021	-0.013	0.054	-0.458	0.269	-1.297	-0.106	0.000	0.020	-0.100	-0.405	-0.399	-1.063	-0.023	0.000
S	0.034	0.004	0.130	-29.893	0.118	-0.226	-0.200	0.003	-0.011	-0.008	0.122	-0.200	-29.593	-0.026	-0.001
Sb	0.012	0.036	0.097	-0.308	0.249	-0.934	-0.371	-0.012	-0.003	-0.061	0.286	-0.332	-1.014	-0.011	0.005
Si	0.058	0.027	0.200	-0.027	0.182	-0.067	-0.017	-0.003	0.000	0.001	1.357	-0.067	-0.007	-0.081	0.004
Sn	0.013	0.008	0.078	-0.126	0.107	-0.065	-0.164	-0.022	0.015	-0.023	0.117	-0.226	-0.053	-0.015	0.008
Ta	0.023	-0.013	-0.028	0.040	-0.373	0.098	0.031	-0.011	0.012	-0.002	-0.058	0.028	0.145	0.002	0.011
Ti	-0.004	-0.042	-0.075	0.027	-0.662	0.075	0.015	-0.017	0.014	-0.017	-1.105	0.021	0.088	-0.043	0.014
V	0.005	-0.012	-0.036	0.022	-0.246	0.055	0.010	-0.007	0.007	-0.005	-0.597	0.017	0.057	0.005	0.008

Продолжение таблицы А2

i ↓ j→	N	Nb	Ni	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Zr
W	0.022	0.008	0.001	0.036	-0.141	0.100	0.015	-0.001	-0.009	0.005	0.086	0.019	0.147	0.013	-0.009
Zr	-0.014	-0.070	-0.110	0.019	-1.621	0.088	0.026	-0.025	0.019	-0.029	-1.185	0.023	0.115	0.007	0.019
Al	-0.060	0.005	-0.013	-8.849	0.022	0.007	0.030	0.006	0.056	0.006	0.007	-0.001	0.004	0.007	-0.001
As	0.077	-0.013	-0.004	0.040	0.058	-0.002	0.004	0.024	0.066	0.007	-0.003	-0.069	-0.020	0.006	-0.057
B	0.074	-0.001	-0.002	-0.258	0.007	0.007	0.047	0.013	0.080	0.011	0.002	-0.014	-0.004	0.004	-0.009
Ba	-4.290	0.039	-0.098	-684.26	-1.938	-0.302	-128.03	-0.348	-0.149	-0.147	0.031	0.068	0.051	0.028	0.026
C	0.074	-0.041	0.010	-0.335	0.033	0.020	0.047	0.028	0.080	0.015	-0.021	-0.163	-0.055	-0.005	-0.210
Ca	-2.870	0.034	-0.044	-154.83	-0.215	-0.247	-0.283	-0.304	-0.097	-0.019	0.025	0.064	0.044	0.025	0.041
Ce	-8.844	0.036	-0.061	-26.267	0.192	-0.071	-0.888	-0.428	-0.101	-0.194	0.025	0.036	0.021	0.012	0.037
Co	0.032	-0.005	0.002	0.021	-0.012	0.003	0.001	-0.003	-0.012	-0.008	-0.001	-0.022	-0.009	0.003	-0.015
Cr	0.164	0.008	-0.004	-0.128	-0.053	0.008	-0.021	0.001	-0.004	0.009	0.007	0.015	0.007	0.001	0.013
Cu	0.025	-0.003	-0.008	-0.064	-0.067	-0.028	-0.020	-0.030	-0.004	-0.010	0.002	-0.024	-0.007	0.005	-0.019
H	0.041	-0.002	0.000	-0.193	0.011	0.002	0.008	0.007	0.053	0.005	0.004	-0.019	-0.008	0.005	-0.009
La	-6.887	0.030	-0.067	-43.397	0.383	-0.266	-0.881	-0.379	-0.351	-0.265	0.022	0.052	0.038	0.016	0.033
Mg	-0.913	0.033	-0.025	-89.906	-0.090	-0.121	-22.430	-0.199	-0.005	-0.007	0.023	0.047	0.030	0.023	0.034
Mn	-0.091	0.007	-0.007	-0.083	-0.052	-0.003	-0.048	-0.003	-0.163	-0.004	0.003	-0.050	0.005	0.007	0.006
Mo	-0.101	0.011	-0.004	0.023	-0.053	0.002	-0.011	0.005	0.004	0.007	0.008	0.024	0.012	-0.003	0.019
N	0.051	-0.060	0.010	0.050	0.032	0.003	0.007	0.009	0.047	0.007	-0.032	-0.528	-0.094	-0.002	-0.631
Nb	-0.420	0.018	-0.016	-0.793	-0.120	-0.001	-0.046	-0.008	-0.021	-0.004	0.013	0.039	0.022	0.006	0.029
Ni	0.028	-0.008	0.002	0.010	-0.008	-0.002	-0.004	-0.005	-0.023	-0.011	-0.003	-0.035	-0.014	0.003	-0.025
O	0.056	-0.133	0.006	-0.200	0.070	-0.032	-0.133	-0.024	-0.130	-0.011	-0.097	-0.598	-0.364	0.009	-2.093
P	0.065	-0.037	-0.002	0.131	0.054	0.001	0.028	0.018	0.119	0.013	-0.003	-0.055	-0.040	-0.023	-0.041
Pb	-0.009	-0.007	-0.019	-0.466	-0.018	-0.014	-0.015	-0.079	0.048	-0.013	0.004	-0.069	-0.013	0.010	-0.065
S	0.010	-0.013	0.000	-0.270	0.029	0.001	-0.028	0.011	0.062	-0.004	0.000	-0.072	-0.016	0.010	-0.052
Sb	0.043	-0.012	-0.015	-0.208	0.060	-0.044	0.031	-0.032	0.049	-0.034	0.000	-0.081	-0.019	0.009	-0.072
Si	0.090	-0.003	-0.009	-0.232	0.108	0.010	0.055	0.015	0.111	0.017	0.002	-0.026	-0.008	0.001	-0.020
Sn	0.027	-0.006	-0.027	-0.110	0.037	-0.005	-0.028	-0.033	0.058	-0.002	0.004	-0.046	-0.012	0.007	-0.040
Ta	-0.465	0.021	-0.018	-1.140	-0.040	0.004	-0.021	-0.002	-0.012	0.003	0.005	0.046	0.026	0.007	0.033
Ti	-1.814	0.022	-0.028	-1.800	-0.088	-0.013	-0.110	-0.029	-0.047	-0.016	0.015	0.042	0.028	0.010	0.033
V	-0.352	0.014	-0.011	-1.169	-0.069	0.000	-0.028	-0.005	-0.017	-0.003	0.010	0.030	0.015	0.006	0.022
W	-0.072	0.009	-0.001	0.052	-0.159	0.010	0.035	0.011	-0.018	0.009	0.007	0.026	0.009	0.003	0.021

Таблица А3 – Молярные параметры взаимодействия первого порядка  $\varepsilon_i^j$  в жидком никеле при 1873К

&	Al	As	B	Ba	Bi	C	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	H	Hf	La	Mg	Mn	Mo
Al	19.6	10.7	8.6	18.58	7.01	4	8.7	8.22	12.13	0.9	5.27	1.22	3.53	11.46	5.66	11.15	11.48	8.26	2.41	7.15
As	10.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0.069	1.49	-0.89	1.53	0	0	-18.65	0	0	1.49	3.29
B	8.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.089	2.07	2.5	1	0	0	1.27	0	0	2.24	2.54
Ba	18.58	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.57	31	-40.16	23.75	0	0	54.08	0	0	4.17	39.16
Bi	7.01	0	0	0	0	0	0	0	0	1.59	7.88	-19.95	6.89	0	0	-36.72	0	0	5.5	9.66
C	4	0	0	0	0	10.72	0	0	0	-0.57	-7.11	3.61	-1.92	0	0	-46.05	0	0	-2.55	-4.81
Ca	8.7	0	0	0	0	0	24.63	0	0	-0.325	17.08	-40.11	11.02	0	0	33.63	0	0	13.14	22.58
Cd	8.22	0	0	0	0	0	0	0	0	0.17	9.34	-0.94	7.28	0	0	-0.68	0	0	-5.31	15.01
Ce	12.13	0	0	0	0	0	0	0	0	5.01	18.11	-9.57	15	0	0	39.72	0	0	17.54	22.38
Co	0.9	0.069	0.089	-0.57	1.59	-0.57	-0.325	0.17	5.01	0.07	0.68	0.364	0.02	-2.82	-0.068	-2.09	5.72	0.02	1.26	0.41
Cr	5.27	1.49	2.07	31	7.88	-7.11	17.08	9.34	18.11	0.68	0.68	3.52	1.4	4.64	0.915	12.24	21.95	9.25	3.94	1.26
Cu	1.22	-0.89	2.5	-40.16	-19.95	3.61	-40.11	-0.94	-9.57	0.364	3.52	-1.47	2.42	-2.9	-1.25	-2.33	-25.8	-7.21	-2.18	4.16
Fe	3.53	1.53	1	23.75	6.89	-1.92	11.02	7.28	15	0.02	1.4	2.42	0.8	4.25	0.4	6.28	16.38	6.54	2.17	1.49
Ge	11.46	0	0	0	0	0	0	0	0	-2.82	4.64	-2.9	4.25	0	0	-7.22	0	0	3.93	6.89
H	5.66	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.068	0.915	-1.25	0.4	0	0	-1.14	0	0	1.64	1.87
Hf	11.15	-18.65	1.27	54.08	-36.72	-46.05	33.63	-0.68	39.72	-2.09	12.24	-2.33	6.28	-7.22	-1.14	20.25	35.36	26.89	9.87	15.62
La	11.48	0	0	0	0	0	0	0	0	5.72	21.95	-25.8	16.38	0	0	35.36	0	0	18.4	18.13
Mg	8.26	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	9.25	-7.21	6.54	0	0	26.89	0	0	8.31	14.57
Mn	2.41	1.49	2.24	4.17	5.5	-2.55	13.14	-5.31	17.54	1.26	3.94	-2.18	2.17	3.93	1.64	9.87	18.4	8.31	1.09	4.28
Mo	7.15	3.29	2.54	39.16	9.66	-4.81	22.58	15.01	22.38	0.41	1.26	4.16	1.49	6.89	1.87	15.62	18.13	14.57	4.28	1.65
N	-2.49	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.96	-10.65	-1.17	-2.87	0	0	-277.7	0	0	-4.19	-7.28
Nb	8.78	-0.256	3.85	41.66	5.95	-14	27.11	9.86	31.83	1.4	7.31	4.46	4.29	3.57	2.33	22.44	30.75	21.99	7.1	10.69
O	-4.03	0	0	0	0	-3.26	-5.25	0	0	0.73	-7.57	-5.23	-0.925	0	0	-261.4	0	0	-6.29	-5.23
P	6.59	0	0	0	0	0	0	0	0	-4.85	0.17	1.99	0.3	0	0	-15.21	0	0	0.86	0.91

Продолжение таблицы А3

&	Al	As	B	Ba	Bi	C	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	H	Hf	La	Mg	Mn	Mo
Pb	5.4	0	0	0	0	0	0	0	0	1.4	6.92	-18.13	5.85	0	0	-24.13	0	0	5.17	10.93
S	6.52	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.266	3.03	1.37	-0.108	0	0	-25.9	0	0	0.34	-0.08
Sb	8.96	0	0	0	0	0	0	0	0	0.79	41.5	-9.88	4.06	0	0	-29.25	0	0	3.38	-6.3
Si	10.94	10.6	6.89	8.3	11.94	8.79	1.51	7.33	5.06	0.207	2.21	1.95	1.51	15.82	4.63	-3.18	-21.99	7.61	2.39	3.46
Sn	11.99	0	0	0	0	0	0	0	0	-5.85	7.05	-7.75	6.98	0	0	-9.4	0	0	5.47	10.29
Ta	10.92	1.7	4.92	48.84	11.41	-18.33	31.58	12.86	35.27	1.62	8.32	6.15	4.78	8.34	3.08	24.93	34.88	25.73	7.89	13.52
Ti	8.69	-6.52	3.64	42.25	-6.17	-23.35	28.63	8.58	27.3	0.98	9.5	3.01	5.57	2.78	1.89	38.62	31.73	20.91	8.58	11.44
Tl	4.55	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	5.96	-16.28	4.8	0	0	-11.39	0	0	4.85	12.19
V	5.79	0.177	3	37.24	6.14	-11.32	22.98	9.33	22.09	0.99	5.79	3.76	3.21	5.1	1.75	18.45	27.12	15.5	4.66	6.79
W	7.53	4.7	2.99	43.67	14.91	-6.88	28.03	11.91	22.92	0.945	3.24	3.99	0.78	7.81	5.23	14.55	26.86	22.72	2.83	3.22
Zn	3.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0.29	2.99	-0.91	1.47	0	0	-0.7	0	0	-1.22	3.94
Zr	7.97	-14.62	2.44	48.22	-21.56	-34.8	31.15	3.91	33.56	-0.57	10.88	0.32	5.92	-2.38	0.32	15.16	33.56	23.92	9.23	13.52
Y	7.14	0	0	0	0	0	0	0	0	-2.59	14.54	-17.8	7.59	0	0	7.7	0	0	4.69	16.42
Re	6.57	3.22	2.34	40.78	19.61	-4.75	28.01	15.54	12.57	-0.19	2.2	0.28	0.62	7.25	0.58	9.44	21.16	21.96	1.49	-0.86
Ru	6.02	2.11	2.58	39.15	15.86	-2.31	18.4	19.24	8.59	2.967	0.38	1.38	0.53	13.76	0.84	8.83	24.17	19.52	1.16	4.56

Продолжение таблицы А3

&	N	Nb	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	Tl	V	W	Zn	Zr	Y	Re	Ru
Al	-2.49	8.78	-4.03	6.59	5.4	6.52	8.96	10.94	11.99	10.92	8.69	4.55	5.79	7.53	3.7	7.97	7.14	6.57	6.02
As	0	-0.256	0	0	0	0	0	10.6	0	1.7	-6.52	0	0.177	4.7	0	-14.62	0	3.22	2.11
B	0	3.85	0	0	0	0	0	6.89	0	4.92	3.64	0	3	2.99	0	2.44	0	2.34	2.58
Ba	0	41.66	0	0	0	0	0	8.3	0	48.84	42.25	0	37.24	43.67	0	48.22	0	40.78	39.15
Bi	0	5.95	0	0	0	0	0	11.94	0	11.41	-6.17	0	6.14	14.91	0	-21.56	0	19.61	15.86
C	0	-14	-3.26	0	0	0	0	8.79	0	-18.33	-23.35	0	-11.32	-6.88	0	-34.8	0	-4.75	-2.31
Ca	0	27.11	-5.25	0	0	0	0	1.51	0	31.58	28.63	0	22.98	28.03	0	31.15	0	28.01	18.4
Cd	0	9.86	0	0	0	0	0	7.33	0	12.86	8.58	0	9.33	11.91	0	3.91	0	15.54	19.24
Ce	0	31.83	0	0	0	0	0	5.06	0	35.27	27.3	0	22.09	22.92	0	33.56	0	12.57	8.59
Co	-0.96	1.4	0.73	-4.85	1.4	-0.266	0.79	0.207	-5.85	1.62	0.98	1.2	0.99	0.945	0.29	-0.57	-2.59	-0.19	2.967
Cr	-10.65	7.31	-7.57	0.17	6.92	3.03	41.5	2.21	7.05	8.32	9.5	5.96	5.79	3.24	2.99	10.88	14.54	2.2	0.38
Cu	-1.17	4.46	-5.23	1.99	-18.13	1.37	-9.88	1.95	-7.75	6.15	3.01	-16.28	3.76	3.99	-0.91	0.32	-17.8	0.28	1.38
Fe	-2.87	4.29	-0.925	0.3	5.85	-0.108	4.06	1.51	6.98	4.78	5.57	4.8	3.21	0.78	1.47	5.92	7.59	0.62	0.53
Ge	0	3.57	0	0	0	0	0	15.82	0	8.34	2.78	0	5.1	7.81	0	-2.38	0	7.25	13.76
H	0	2.33	0	0	0	0	0	4.63	0	3.08	1.89	0	1.75	5.23	0	0.32	0	0.58	0.84
Hf	-277.7	22.44	-261.4	-15.21	-24.13	-25.9	-29.25	-3.18	-9.4	24.93	38.62	-11.39	18.45	14.55	-0.7	15.16	7.7	9.44	8.83
La	0	30.75	0	0	0	0	0	-21.99	0	34.88	31.73	0	27.12	26.86	0	33.56	0	21.16	24.17
Mg	0	21.99	0	0	0	0	0	7.61	0	25.73	20.91	0	15.5	22.72	0	23.92	0	21.96	19.52
Mn	-4.19	7.1	-6.29	0.86	5.17	0.34	3.38	2.39	5.47	7.89	8.58	4.85	4.66	2.83	-1.22	9.23	4.69	1.49	1.16
Mo	-7.28	10.69	-5.23	0.91	10.93	-0.08	-6.3	3.46	10.29	13.52	11.44	12.19	6.79	3.22	3.94	13.52	16.42	-0.86	4.56

Продолжение таблицы АЗ

&	N	Nb	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	Tl	V	W	Zn	Zr	Y	Re	Ru
N	0	-33.06	0	0	0	0	0	2.58	0	-41.42	-100.5	0	-22.04	0.16	0	7.97	7.14	6.57	6.02
Nb	-33.06	12.57	-47.83	-0.82	6.35	-3.05	2.68	3.43	7.68	15.81	17.11	6.77	13.65	8	3.22	-14.62	0	3.22	2.11
O	0	-47.83	-0.67	0	0	0	0	-30.71	0	-11.05	-91.07	0	-73.32	-0.87	0	2.44	0	2.34	2.58
P	0	-0.82	0	0	0	0	0	11.2	0	0.01	-4.62	0	-0.58	2.02	0	48.22	0	40.78	39.15
Pb	0	6.35	0	0	0	0	0	9.8	0	10.58	-2.2	0	6.06	12.5	0	-21.56	0	19.61	15.86
S	0	-3.05	0	0	0	0	0	5.59	0	-2.66	-9.25	0	2.75	1.12	0	-34.8	0	-4.75	-2.31
Sb	0	2.68	0	0	0	0	0	11.23	0	6.28	-6.35	0	2.99	9.52	0	31.15	0	28.01	18.4
Si	2.58	3.43	-30.71	11.2	9.8	5.59	11.23	18.89	13.99	4.97	1.72	11.97	2.8	4.22	4.93	3.91	0	15.54	19.24
Sn	0	7.68	0	0	0	0	0	13.99	0	11.71	3.35	0	7.39	11.36	0	33.56	0	12.57	8.59
Ta	-41.42	15.81	-11.05	0.01	10.58	-2.66	6.28	4.97	11.71	13.99	18.95	9.76	13	8.62	4.98	-0.57	-2.59	-0.19	2.967
Ti	-100.5	17.11	-91.07	-4.62	-2.2	-9.25	-6.35	1.72	3.35	18.95	17.2	3.94	14.23	10.43	2.93	10.88	14.54	2.2	0.38
Tl	0	6.77	0	0	0	0	0	11.97	0	9.76	3.94	0	5.99	10.05	0	0.32	-17.8	0.28	1.38
V	-22.04	13.65	-73.32	-0.58	6.06	2.75	2.99	2.8	7.39	13	14.23	5.99	9.72	6.26	2.82	5.92	7.59	0.62	0.53
W	0.16	8	-0.87	2.02	12.5	1.12	9.52	4.22	11.36	8.62	10.43	10.05	6.26	0.69	4.77	-2.38	0	7.25	13.76
Zn	0	2.33	0	0	0	0	0	4.63	0	3.08	1.89	0	1.75	5.23	0	0.32	0	0.58	0.84
Zr	-277.7	22.44	-261.4	-15.21	-24.13	-25.9	-29.25	-3.18	-9.4	24.93	38.62	-11.39	18.45	14.55	-0.7	15.16	7.7	9.44	8.83
Y	0	30.75	0	0	0	0	0	-21.99	0	34.88	31.73	0	27.12	26.86	0	33.56	0	21.16	24.17
Re	0	21.99	0	0	0	0	0	7.61	0	25.73	20.91	0	15.5	22.72	0	23.92	0	21.96	19.52
Ru	-4.19	7.1	-6.29	0.86	5.17	0.34	3.38	2.39	5.47	7.89	8.58	4.85	4.66	2.83	-1.22	9.23	4.69	1.49	1.16

Таблица А4 – Массовые параметры взаимодействия первого порядка  $e_i^j$  в жидком никеле при 1873К

&	Al	As	B	Ba	Bi	C	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	H	Hf	La	Mg	Mn	Mo
Al	0.180	0.037	0.184	0.037	0.012	0.068	0.053	0.021	0.025	0.004	0.025	0.005	0.016	0.041	1.185	0.019	0.024	0.081	0.011	0.021
As	0.096	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.000	0.007	-0.003	0.007	0.001	-0.249	-0.024	0.003	-0.006	0.007	0.010
B	0.076	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.000	0.010	0.010	0.004	0.001	-0.249	0.005	0.003	-0.006	0.010	0.008
Ba	0.171	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.002	0.152	-0.161	0.108	0.001	-0.249	0.080	0.003	-0.006	0.019	0.106
Bi	0.061	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.007	0.038	-0.080	0.031	0.001	-0.249	-0.050	0.003	-0.006	0.025	0.027
C	0.033	0.001	-0.019	0.002	0.003	0.211	-0.002	0.002	0.003	-0.002	-0.035	0.015	-0.009	0.001	-0.249	-0.063	0.003	-0.006	-0.012	-0.011
Ca	0.077	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	0.155	0.002	0.003	-0.001	0.083	-0.161	0.050	0.001	-0.249	0.051	0.003	-0.006	0.061	0.062
Cd	0.073	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.001	0.045	-0.003	0.033	0.001	-0.249	0.002	0.003	-0.006	-0.025	0.042
Ce	0.110	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.022	0.088	-0.038	0.068	0.001	-0.249	0.060	0.003	-0.006	0.081	0.061
Co	0.003	0.001	-0.017	0.001	0.005	-0.029	-0.004	0.002	0.012	0.000	0.003	0.002	0.000	-0.009	-0.266	0.000	0.013	-0.006	0.006	0.003
Cr	0.045	0.006	0.030	0.060	0.013	-0.168	0.107	0.023	0.036	0.003	0.003	0.014	0.006	0.017	-0.017	0.020	0.043	0.091	0.018	0.005
Cu	0.006	-0.002	0.040	-0.072	-0.021	0.060	-0.257	0.000	-0.015	0.002	0.017	-0.006	0.011	-0.009	-0.565	0.000	-0.045	-0.082	-0.010	0.013
Fe	0.028	0.006	0.004	0.047	0.012	-0.058	0.068	0.019	0.030	0.000	0.006	0.010	0.003	0.016	-0.148	0.012	0.033	0.063	0.010	0.006
Ge	0.103	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.012	0.022	-0.011	0.019	0.001	-0.249	-0.007	0.003	-0.006	0.018	0.020
H	0.048	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.000	0.004	-0.005	0.002	0.001	-0.249	0.001	0.003	-0.006	0.007	0.007
Hf	0.100	-0.063	0.011	0.103	-0.042	-0.996	0.212	0.001	0.075	-0.009	0.060	-0.009	0.028	-0.025	-0.538	0.032	0.067	0.276	0.046	0.043
La	0.103	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.025	0.107	-0.103	0.075	0.001	-0.249	0.053	0.003	-0.006	0.085	0.050
Mg	0.073	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.000	0.045	-0.029	0.030	0.001	-0.249	0.041	0.003	-0.006	0.038	0.040
Mn	0.018	0.006	0.034	0.010	0.010	-0.071	0.082	-0.010	0.034	0.005	0.019	-0.008	0.010	0.015	0.166	0.017	0.036	0.081	0.005	0.013
Mo	0.063	0.012	0.041	0.075	0.015	-0.119	0.142	0.036	0.043	0.002	0.006	0.017	0.007	0.025	0.225	0.025	0.036	0.147	0.020	0.006
N	-0.029	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.004	-0.053	-0.004	-0.013	0.001	-0.249	-0.394	0.003	-0.006	-0.020	-0.018
Nb	0.078	0.000	0.072	0.080	0.010	-0.314	0.171	0.024	0.061	0.006	0.035	0.018	0.019	0.013	0.341	0.035	0.059	0.225	0.033	0.030
O	-0.044	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.085	-0.037	0.002	0.003	0.003	-0.038	-0.021	-0.004	0.001	-0.249	-0.371	0.003	-0.006	-0.030	-0.012
P	0.057	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.021	0.000	0.008	0.001	0.001	-0.249	-0.019	0.003	-0.006	0.004	0.004
Pb	0.046	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.006	0.033	-0.073	0.027	0.001	-0.249	-0.032	0.003	-0.006	0.024	0.031

Продолжение таблицы А4

&	Al	As	B	Ba	Bi	C	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	H	Hf	La	Mg	Mn	Mo
S	0.057	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.001	0.014	0.006	-0.001	0.001	-0.249	-0.034	0.003	-0.006	0.001	0.001
Sb	0.080	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.003	0.203	-0.039	0.018	0.001	-0.249	-0.039	0.003	-0.006	0.015	-0.015
Si	0.098	0.037	0.143	0.018	0.018	0.170	0.008	0.019	0.012	0.001	0.010	0.008	0.007	0.056	0.924	-0.002	-0.038	0.074	0.011	0.011
Sn	0.108	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.025	0.034	-0.031	0.032	0.001	-0.249	-0.011	0.003	-0.006	0.025	0.029
Ta	0.098	0.007	0.097	0.093	0.017	-0.406	0.199	0.031	0.067	0.007	0.040	0.025	0.022	0.030	0.531	0.039	0.067	0.264	0.036	0.038
Ti	0.077	-0.021	0.067	0.081	-0.004	-0.513	0.180	0.022	0.052	0.004	0.046	0.012	0.025	0.011	0.230	0.058	0.061	0.213	0.040	0.032
Tl	0.038	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.005	0.029	-0.065	0.022	0.001	-0.249	-0.013	0.003	-0.006	0.022	0.034
V	0.050	0.002	0.052	0.072	0.011	-0.257	0.144	0.023	0.043	0.004	0.028	0.015	0.014	0.019	0.194	0.029	0.052	0.157	0.021	0.020
W	0.066	0.017	0.051	0.084	0.021	-0.163	0.176	0.029	0.044	0.004	0.015	0.016	0.003	0.028	1.076	0.024	0.052	0.232	0.013	0.010
Zn	0.030	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	0.001	0.014	-0.003	0.006	0.001	-0.249	0.002	0.003	-0.006	-0.006	0.012
Zr	0.070	-0.049	0.038	0.092	-0.023	-0.756	0.196	0.011	0.064	-0.002	0.053	0.002	0.027	-0.008	-0.168	0.025	0.064	0.245	0.043	0.038
Y	0.062	0.001	-0.019	0.002	0.003	-0.017	-0.002	0.002	0.003	-0.011	0.071	-0.071	0.034	0.001	-0.249	0.014	0.003	-0.006	0.021	0.045
Re	0.057	0.012	0.036	0.078	0.027	-0.118	0.176	0.037	0.025	-0.001	0.010	0.001	0.003	0.026	-0.102	0.016	0.041	0.224	0.007	-0.001
Ru	0.052	0.008	0.042	0.075	0.022	-0.066	0.115	0.046	0.018	0.013	0.001	0.006	0.002	0.049	-0.036	0.016	0.047	0.199	0.005	0.014

Продолжение таблицы А4

&	N	Nb	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	Tl	V	W	Zn	Zr	Y	Re	Ru
Al	-0.059	0.026	-0.074	0.050	0.010	0.048	0.021	0.095	0.028	0.018	0.045	0.009	0.028	0.013	0.015	0.024	0.022	0.012	0.017
As	-0.014	0.001	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.092	0.002	0.005	-0.036	0.003	0.000	0.009	0.002	-0.039	0.001	0.007	0.007
B	-0.014	0.012	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.058	0.002	0.010	0.018	0.003	0.014	0.007	0.002	0.008	0.001	0.006	0.008
Ba	-0.014	0.116	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.071	0.002	0.072	0.224	0.003	0.186	0.064	0.002	0.136	0.001	0.059	0.101
Bi	-0.014	0.018	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.104	0.002	0.019	-0.034	0.003	0.030	0.024	0.002	-0.059	0.001	0.030	0.042
C	-0.014	-0.037	-0.064	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.075	0.002	-0.023	-0.125	0.003	-0.057	-0.007	0.002	-0.096	0.001	-0.004	-0.004
Ca	-0.014	0.076	-0.092	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.009	0.002	0.047	0.152	0.003	0.114	0.042	0.002	0.089	0.001	0.041	0.048
Cd	-0.014	0.029	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.062	0.002	0.021	0.045	0.003	0.046	0.019	0.002	0.012	0.001	0.024	0.050
Ce	-0.014	0.089	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.041	0.002	0.053	0.145	0.003	0.110	0.035	0.002	0.095	0.001	0.020	0.024
Co	-0.031	0.005	0.000	-0.044	0.005	-0.006	0.004	-0.003	-0.010	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.001	0.000	-0.006	0.003	0.009
Cr	-0.208	0.022	-0.132	-0.002	0.012	0.021	0.089	0.015	0.017	0.015	0.050	0.011	0.028	0.007	0.012	0.032	0.043	0.006	0.003
Cu	-0.035	0.014	-0.095	0.013	-0.019	0.007	-0.018	0.013	-0.014	0.012	0.015	-0.017	0.018	0.008	-0.003	0.002	-0.050	0.003	0.005
Fe	-0.066	0.013	-0.026	-0.001	0.010	-0.004	0.011	0.009	0.017	0.010	0.029	0.009	0.015	0.004	0.006	0.018	0.023	0.004	0.003
Ge	-0.014	0.011	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.139	0.002	0.015	0.014	0.003	0.025	0.014	0.000	-0.005	0.001	0.013	0.037
H	-0.014	0.008	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.037	0.002	0.007	0.009	0.003	0.008	0.010	0.000	0.002	0.001	0.004	0.004
Hf	-5.075	0.063	-4.182	-0.129	-0.027	-0.210	-0.059	-0.034	-0.018	0.038	0.205	-0.011	0.092	0.023	-0.003	0.044	0.024	0.016	0.024
La	-0.014	0.086	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	-0.205	0.002	0.052	0.168	0.003	0.135	0.040	0.002	0.095	0.001	0.032	0.063
Mg	-0.014	0.062	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.064	0.002	0.039	0.110	0.003	0.077	0.035	0.002	0.068	0.001	0.033	0.051
Mn	-0.090	0.021	-0.112	0.003	0.009	-0.001	0.009	0.017	0.014	0.014	0.045	0.009	0.023	0.007	-0.005	0.027	0.015	0.005	0.005
Mo	-0.147	0.031	-0.095	0.004	0.017	-0.004	-0.011	0.027	0.024	0.022	0.060	0.018	0.033	0.007	0.016	0.039	0.049	0.002	0.013
N	-0.014	-0.089	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.019	0.002	-0.055	-0.537	0.003	-0.111	0.003	0.002	-0.528	0.001	-0.001	-0.011

Продолжение таблицы А4

&	N	Nb	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	Tl	V	W	Zn	Zr	Y	Re	Ru
Nb	-0.616	0.036	-0.775	-0.011	0.011	-0.028	0.008	0.026	0.019	0.025	0.090	0.012	0.068	0.014	0.013	0.057	0.080	0.012	0.017
O	-0.014	-0.130	-0.022	-0.004	0.003	-0.004	0.002	-0.284	0.002	-0.013	-0.486	0.003	-0.368	0.002	0.002	-0.491	0.001	0.022	0.021
P	-0.014	-0.001	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.097	0.002	0.003	-0.026	0.003	-0.004	0.006	0.002	-0.026	0.001	0.005	0.005
Pb	-0.014	0.019	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.084	0.002	0.018	-0.013	0.003	0.030	0.020	0.002	-0.036	0.001	0.015	0.019
S	-0.014	-0.007	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.046	0.002	-0.001	-0.050	0.003	0.013	0.005	0.002	-0.048	0.001	0.003	0.002
Sb	-0.014	0.009	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.097	0.002	0.012	-0.035	0.003	0.014	0.016	0.002	-0.049	0.001	0.018	0.024
Si	0.033	0.011	-0.502	0.088	0.015	0.041	0.026	0.167	0.032	0.010	0.008	0.018	0.013	0.009	0.020	-0.001	0.014	0.004	0.013
Sn	-0.014	0.023	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.122	0.002	0.019	0.017	0.003	0.036	0.019	0.002	-0.007	0.001	0.015	0.023
Ta	-0.769	0.045	-0.188	-0.004	0.016	-0.025	0.015	0.040	0.027	0.023	0.100	0.015	0.064	0.015	0.020	0.063	0.083	0.013	0.021
Ti	-1.845	0.049	-1.465	-0.042	0.000	-0.077	-0.011	0.011	0.009	0.030	0.091	0.008	0.071	0.017	0.012	0.065	0.083	0.015	0.025
Tl	-0.014	0.020	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.104	0.002	0.017	0.020	0.003	0.029	0.017	0.000	-0.012	0.001	0.017	0.061
V	-0.416	0.039	-1.181	-0.009	0.011	0.018	0.009	0.021	0.018	0.021	0.075	0.011	0.048	0.012	0.012	0.047	0.056	0.009	0.013
W	-0.011	0.024	-0.025	0.013	0.019	0.005	0.022	0.034	0.027	0.015	0.055	0.016	0.031	0.004	0.020	0.037	0.051	0.004	0.011
Zn	-0.014	0.010	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.040	0.002	0.010	0.015	0.003	0.013	0.010	0.002	0.003	0.001	0.009	0.015
Zr	-3.466	0.056	-2.821	-0.086	-0.013	-0.144	-0.035	-0.014	-0.004	0.034	0.120	-0.003	0.081	0.020	0.003	0.054	0.053	0.015	0.025
Y	-0.014	0.076	-0.012	-0.004	0.003	-0.004	0.002	0.036	0.002	0.043	0.151	0.003	0.095	0.027	0.002	0.052	0.001	0.019	0.032
Re	-0.067	0.019	0.207	0.008	0.014	-0.003	0.025	0.001	0.022	0.013	0.046	0.016	0.023	0.004	0.018	0.027	0.036	0.003	0.002
Ru	-0.110	0.018	0.108	0.008	0.012	-0.003	0.020	0.037	0.020	0.014	0.048	0.032	0.022	0.008	0.022	0.027	0.036	0.003	0.002

## Приложение Б.

## Температурные зависимости давления насыщенного пара над жидким металлом

Таблица 1Б – Температурная зависимость давления насыщенного пара над жидким металлом, Па

Металл	A	-B	-C	-D·10 <sup>3</sup>	Металл	A	-B	-C	-D·10 <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Al	15.58	16946	1.313	0	Mo	13.19	34387	0.037	0.191
Ba	12.76	8703	0.965	0.016	Na	13.41	5634	1.175	0
Bi	50.14	12210	12.722	-1.669	Ni	13.83	21546	0.47	0.111
Ca	14.57	8920	1.390	0	Pb	13.54	10093	1.08	0
Cd	14.41	5819	1.257	0	Re	14.37	40550	0.46	0.105
Ce	11.03	21278	0.113	0	Sn	7.72	15107	-0.8	0.103
Co	11.44	22348	-0.558	0.432	Ta	12.41	40800	0	0
Cu	16.21	17427	1.474	0	Ti	21.38	25229	2.66	0
Fe	15.39	19710	1.270	0	Tl	13.63	9383	1.01	0
Ge	14.99	18700	1.160	0	V	13.83	21546	0.47	0.111
Hf	13.94	32449	0.504	0.033	W	13.54	10093	1.08	0
La	11.53	21977	0.167	0	Zn	14.37	40550	0.46	0.105
Mg	14.91	7550	1.410	0	Zr	7.72	15107	-0.8	0.103
Mn	11.51	14794	-0.435	0.661	Y	12.41	40800	0	0

## Приложение В

**Расчет стандартной энергии Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора в никеле при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000 К)**

**Оксиды в жидком никеле**

$2\text{Al (ж)} + 0.5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{Al}_2\text{O} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = -195000 - 44T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 306200 + 37.6T$
<hr/>	
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al}_2\text{O} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 182700 - 8.24T$
$\text{Al (ж)} + 0.5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{AlO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = 41000 - 58.10T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 153100 + 18.8T$
<hr/>	
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 265600 - 41.14T$
$\text{Al (ж)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{AlO}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = -108000 + 4T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 143000 - 3.68T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 153100 + 18.8T$
<hr/>	
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlO}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 188100 + 19.12T$
$2\text{Al (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1681000 + 324T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 306200 + 37.6T$
<hr/>	
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1160300 + 356.08T$
$2\text{B (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{B}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1220000 + 204T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2\text{B (ж)} = 2\text{B (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -45104 + 19.22T$
$2[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{B (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 200800 + 21T$
<hr/>	
$2[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{B}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -849804 + 238.7T$
$\text{C (ТВ)} + 0.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = -117956 - 84T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$[\text{C}]_{1\% \text{БРР}} = \text{C (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41000 + 47.9T$
<hr/>	
$[\text{C}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -87456 - 37.94T$
$\text{Ca (г)} + 0.5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CaO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -790000 + 194T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{Ca(ж)} = \text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 150624 - 85.73T$
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 10600 + 33.7T$
<hr/>	
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CaO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -557276 + 140.13T$

$\text{Ca (г)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CaO (г)}$	$\Delta G^\circ_1 = -134000 + 38.4T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{Ca (ж)} = \text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 150624 - 85.73T$
$[\text{Ca}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 10600 + 33.7T$
<hr/>	
$[\text{Ca}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{CaO (г)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 98724 - 15.47T$
$2\text{Ce (ж)} + 1.5\text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1826300 + 337T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 1.5\text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 308860 + 46.36T$
<hr/>	
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{BPP}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1302940 + 377.84T$
$\text{Ce (ж)} + \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CeO}_2 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1029000 + 214T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 143000 - 3.68T$
$[\text{Ce}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 154430 + 23.18T$
<hr/>	
$[\text{Ce}]_{1\% \text{BPP}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{CeO}_2 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -731570 + 233.5T$
$\text{Co (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CoO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -249700 + 80T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$[\text{Co}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Co (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 735 + 38.21T$
<hr/>	
$[\text{Co}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{CoO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -177465 + 116.37T$
$2\text{Cr (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1131000 + 250T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 1.5\text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2\text{Cr (ж)} = 2\text{Cr (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -42000 + 19.56T$
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 27600 + 68.6T$
<hr/>	
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{BPP}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -930900 + 332.34T$
$\text{Cu (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CuO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -113200 + 58.3T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$[\text{Cu}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Cu (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -15700 + 4.1T$
<hr/>	
$[\text{Cu}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{CuO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -57400 + 60.56T$
$2\text{Cu (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Cu}_2\text{O (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -136600 + 48.5T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$2[\text{Cu}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{Cu (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -31400 + 8.2T$
<hr/>	
$2[\text{Cu}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Cu}_2\text{O (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -96500 + 54.86T$
$\text{Fe (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{FeO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -245000 + 53T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$[\text{Fe}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Fe (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 32200 + 29.3T$
<hr/>	
$[\text{Fe}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{FeO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -141300 + 80.46T$

$2\text{Fe (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -747000 + 210T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Fe (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 64400 + 58.6T$
<hr/>	
$2[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -468100 + 263.08T$
$2\text{La (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{La}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1784000 + 278T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{La (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 299740 + 47.54T$
<hr/>	
$2[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{La}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1269760 + 320.02T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -30000 - 24T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 143000 - 3.68T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 17570 + 39.83T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MoO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 89312 + 26.4T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -557000 + 156T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 143000 - 3.68T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 17570 + 39.83T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MoO}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -437688 + 206.4T$
$\text{Mo (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_3 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -370000 + 65T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 17570 + 39.83T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MoO}_3 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -179188 + 113.56T$
$\text{Mg} (\Gamma) + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MgO} (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -729000 + 204T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{Mg (ж)} = \text{Mg} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 38340 + 25.41T$
<hr/>	
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MgO} (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -491548 + 133.94T$
$\text{Mg} (\Gamma) + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MgO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -99000 + 23.9T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{Mg (ж)} = \text{Mg} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 38340 + 25.41T$
<hr/>	
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MgO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 138452 - 46.16T$

Mn (ж) + 0.5 O <sub>2</sub> (г) = MnO (тв)	$\Delta G^{\circ}_1 = -408400 + 90T$
[O] 1%БРР = 0.5 O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
[Mn] 1% БРР = Mn (ж)	$\Delta G^{\circ}_3 = 38.2T$
<hr/>	
[Mn] 1% БРР + [O] 1% БРР = MnO (тв)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -336900 + 126.36T$
2Mn (ж) + 1.5O <sub>2</sub> (г) = Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв)	$\Delta G^{\circ}_1 = -982000 + 269T$
3[O] 1%БРР = 1.5O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 214500 - 5.52T$
2[Mn] 1% БРР = 2Mn (ж)	$\Delta G^{\circ}_3 = 76.4T$
<hr/>	
2[Mn] 1% БРР + 3[O] 1% БРР = Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -767500 + 339.88T$
Hf (тв) + O <sub>2</sub> (г) = HfO <sub>2</sub>	$\Delta G^{\circ}_1 = -1094353 + 166.06T$
2[O] 1%БРР = O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 143000 - 3.68T$
Hf (ж) = Hf (тв)	$\Delta G^{\circ}_3 = -21924 + 8.75T$
[Hf] 1% БРР = Hf (ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 216300 + 17.45T$
<hr/>	
[Hf] 1% БРР + 2[O] 1% БРР = HfO <sub>2</sub>	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -756977 + 188.58T$
Nb (тв) + 0.5 O <sub>2</sub> (г) = NbO (г)	$\Delta G^{\circ}_1 = 196000 - 84T$
[O] 1%БРР = 0.5 O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
Nb (ж) = Nb (тв)	$\Delta G^{\circ}_3 = -26778 + 9.73T$
[Nb] 1% БРР = Nb (ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 134300 + 23.26T$
<hr/>	
[Nb] 1% БРР + [O] 1% БРР = NbO (г)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = 375022 - 52.85T$
2Nb (тв) + 2.5 O <sub>2</sub> (г) = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж)	$\Delta G^{\circ}_1 = -1744000 + 340T$
5[O] 1%БРР = 2.5 O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 357500 - 9.2T$
2Nb (ж) = 2Nb (тв)	$\Delta G^{\circ}_3 = -53556 + 19.46T$
2[Nb] 1% БРР = 2Nb (ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 268600 + 46.52T$
<hr/>	
2[Nb] 1% БРР + 5[O] 1% БРР = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -1171456 + 396.78T$
Ni (ж) + 0.5 O <sub>2</sub> (г) = NiO (тв)	$\Delta G^{\circ}_1 = -249800 + 92T$
[O] 1%БРР = 0.5 O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
<hr/>	
Ni + [O] 1% БРР = NiO (тв)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -178300 + 90.16T$
2Ta (тв) + 2.5 O <sub>2</sub> (г) = Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж)	$\Delta G^{\circ}_1 = -1984000 + 390T$
5[O] 1%БРР = 2.5 O <sub>2</sub> (г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 357500 - 9.2T$
2Ta (ж) = 2Ta (тв)	$\Delta G^{\circ}_3 = -49400 + 15.02T$
2[Ta] 1% БРР = 2Ta (ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 298800 + 53.64T$
<hr/>	
2[Ta] 1% БРР + 5[O] 1% БРР = Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -1377100 + 449.46T$

Ta (ТВ) + O <sub>2</sub> (Г) = TaO <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_1 = -239818 - 12,28T$
2[O] 1%БРР = O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 14300 - 3,68T$
[Ta] 1% БРР = Ta (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 149400 + 26,82T$
<hr/>	
[Ta] 1% БРР + 2[O] 1% БРР = TaO <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -76118 + 10,86T$
Ta (ТВ) + 0,5O <sub>2</sub> (Г) = TaO (Г)	$\Delta G^{\circ}_1 = 152121 - 74,91T$
[O] 1%БРР = 0,5O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 7150 - 1,84T$
[Ta] 1% БРР = Ta (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 149400 + 26,82T$
<hr/>	
[Ta] 1% БРР + 2[O] 1% БРР = TaO <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = 308671 - 49,93T$
Ti (ТВ) + 0.5 O <sub>2</sub> (Г) = TiO	$\Delta G^{\circ}_1 = -527000 + 84T$
[O] 1%БРР = 0.5 O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
Ti (Ж) = Ti (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_3 = -17154 + 8.84T$
[Ti] 1% БРР = Ti (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/>	
[Ti] 1% БРР + [O] 1% БРР = TiO	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -288954 + 100.83T$
Ti (ТВ) + 0.5 O <sub>2</sub> (Г) = TiO (Г)	$\Delta G^{\circ}_1 = 28500 - 77T$
[O] 1%БРР = 0.5 O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
Ti (Ж) = Ti (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_3 = -17154 + 8.84T$
[Ti] 1% БРР = Ti (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/>	
[Ti] 1% БРР + [O] 1% БРР = TiO(Г)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = 266546 - 60.17T$
Ti (ТВ) + O <sub>2</sub> (Г) = TiO <sub>2</sub>	$\Delta G^{\circ}_1 = -936000 + 176T$
2[O] 1%БРР = O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 143000 - 3.68T$
Ti (Ж) = Ti (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_3 = -17154 + 8.84T$
[Ti] 1% БРР = Ti (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/>	
[Ti] 1% БРР + 2[O] 1% БРР = TiO <sub>2</sub>	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -626454 + 190.99T$
Ti (ТВ) + O <sub>2</sub> (Г) = TiO <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_1 = -344000 + 3T$
2[O] 1%БРР = O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 143000 - 3.68T$
Ti (Ж) = Ti (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_3 = -17154 + 8.84T$
[Ti] 1% БРР = Ti (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/>	
[Ti] 1% БРР + 2[O] 1% БРР = TiO <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -34454 + 17.99T$
2Ti (ТВ) + 1.5O <sub>2</sub> (Г) = Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_1 = -1481000 + 246T$
3[O] 1%БРР = 1.5O <sub>2</sub> (Г)	$\Delta G^{\circ}_2 = 214500 - 5.52T$
2Ti (Ж) = 2Ti (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_3 = -34308 + 17.68T$
2[Ti] 1% БРР = 2Ti (Ж)	$\Delta G^{\circ}_4 = 367400 + 19.66T$
<hr/>	
2[Ti] 1% БРР + 3[O] 1% БРР = Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -933408 + 277.82T$

$3\text{Ti (ТВ)} + 2.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Ti}_3\text{O}_5 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -2410000 + 410T$
$5[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 2.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 357500 - 9.2T$
$3\text{Ti (Ж)} = 3\text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -51462 + 26.52T$
$3[\text{Ti}]_{1\% \text{БПП}} = 3\text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 551100 + 29.49T$
<hr/>	
$3[\text{Ti}]_{1\% \text{БПП}} + 5[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{Ti}_3\text{O}_5 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1552862 + 456.81T$
$\text{V (ТВ)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{VO}$	$\Delta G^\circ_1 = -406000 + 73T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_4 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_5 = 103800 + 19.25T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + [\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{VO}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -253758 + 100.97T$
$\text{V (ТВ)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{VO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = 131000 - 80T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 71500 - 1.84T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 103800 + 19.25T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + [\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{VO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 283242 - 52.03T$
$2\text{V (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{V}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1186000 + 233T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 214500 - 5.52T$
$2\text{V (Ж)} = 2\text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = 2\text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 207600 + 38.5T$
<hr/>	
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -810016 + 287.1T$
$2\text{V (ТВ)} + 2\text{O}_2 (\Gamma) = \text{V}_2\text{O}_4 (\text{Ж})$	$\Delta G^\circ_1 = -1263000 + 234T$
$4[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 2\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 286000 - 7.36T$
$2\text{V (Ж)} = 2\text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = 2\text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 207600 + 38.5T$
<hr/>	
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + 4[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V}_2\text{O}_4 (\text{Ж})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -815516 + 286.26T$
$\text{V (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{VO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -251000 - 8.3T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 143000 - 3.68T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 103800 + 19.25T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{VO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -27258 + 17.83T$
$2\text{V (ТВ)} + 2.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{V}_2\text{O}_5$	$\Delta G^\circ_1 = -1441000 + 323T$
$5[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = 2.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 357500 - 9.2T$
$2\text{V (Ж)} = 2\text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} = 2\text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 207600 + 38.5T$
<hr/>	
$2[\text{V}]_{1\% \text{БПП}} + 5[\text{O}]_{1\% \text{БПП}} = \text{V}_2\text{O}_5$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -922016 + 373.42T$

$W (ТВ) + 0.5 O_2 (Г) = WO (Г)$	$\Delta G^{\circ}_1 = 387000 - 93T$
$[O]_{1\%БРР} = 0.5 O_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 71500 - 1.84T$
$W (Ж) = W (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\% БРР} = W (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_4 = 7400 + 46.71T$
<hr/>	
$[W]_{1\% БРР} + [O]_{1\% БРР} = WO (Г)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = 404353 - 31.47T$
$W (ТВ) + O_2 (Г) = WO_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_1 = 20000 - 22T$
$2[O]_{1\%БРР} = O_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 143000 - 3.68T$
$W (Ж) = W (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_3 = -61547 + 16.66T$
$[W]_{1\% БРР} = W (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_4 = 7400 + 46.71T$
<hr/>	
$[W]_{1\% БРР} + 2[O]_{1\% БРР} = WO_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = 108853 + 37.69T$
$W (ТВ) + 1.5O_2 (Г) = WO_3 (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_1 = -731000 + 180T$
$3[O]_{1\%БРР} = 1.5O_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 214500 - 5.52T$
$W (Ж) = W (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\% БРР} = W (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_4 = 7400 + 46.71T$
<hr/>	
$[W]_{1\% БРР} + 3[O]_{1\% БРР} = WO_3 (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -570647 + 237.85T$
$W (ТВ) + 1.5O_2 (Г) = WO_3 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_1 = -323000 + 61T$
$3[O]_{1\%БРР} = 1.5O_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 214500 - 5.52T$
$W (Ж) = W (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\% БРР} = W (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_4 = 7400 + 46.71T$
<hr/>	
$[W]_{1\% БРР} + 3[O]_{1\% БРР} = WO (Г)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -162647 + 118.79T$
$2Y (Ж) + 1.5O_2 (Г) = Y_2O_3 (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_1 = -1920000 + 292T$
$3[O]_{1\%БРР} = 1.5O_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 214500 - 5.52T$
$2[Y]_{1\% БРР} = 2Y (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_3 = 100400 + 69.12T$
<hr/>	
$2[Y]_{1\% БРР} + 3[O]_{1\% БРР} = Y_2O_3 (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -1605100 + 355.6T$

### Сульфиды в жидком никеле

$2Al (Ж) + 1.5S_2 (Г) = Al_2S_3 (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_1 = -752000 + 212T$
$3[S]_{1\%БРР} = 1.5S_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 370500 - 53.16T$
$2[Al]_{1\% БРР} = 2Al (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_3 = 306200 + 37.6T$
<hr/>	
$2[Al]_{1\% БРР} + 3[S]_{1\% БРР} = Al_2S_3 (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -75300 + 196.44T$
$Ca (Г) + 0.5 S_2 (Г) = CaS (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_1 = -691900 + 190T$
$[S]_{1\%БРР} = 0.5 S_2 (Г)$	$\Delta G^{\circ}_2 = 123500 - 17.72T$
$Ca(Ж) = Ca (Г)$	$\Delta G^{\circ}_3 = 150624 - 85.73T$
$[Ca]_{1\% БРР} = Ca (Ж)$	$\Delta G^{\circ}_4 = 10600 + 33.7T$
<hr/>	
$[Ca]_{1\% БРР} + [S]_{1\% БРР} = CaS (ТВ)$	$\Delta G^{\circ}_{\Sigma} = -407176 + 120.25T$

$\text{Cu (ж)} + 0.5 \text{S}_2 (\Gamma) = \text{CuS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -113100 + 82T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cu (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -15700 + 4.1T$
<hr/>	
$[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CuO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -5300 + 68.38T$
$\text{Fe (ж)} + 0.5 \text{S}_2 (\Gamma) = \text{FeS (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -135000 + 43.2T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Fe (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 32200 + 29.3T$
<hr/>	
$[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{FeS (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 20700 + 54.78T$
$\text{Hf (ТВ)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{HfS}_2$	$\Delta G^\circ_1 = -692596 + 164.71T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 247000 - 35.44T$
$\text{Hf (ж)} = \text{Hf (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21924 + 8.75T$
$[\text{Hf}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Hf (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 216300 + 17.45T$
<hr/>	
$[\text{Hf}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{HfS}_2$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -251220 + 155.77T$
$\text{Mg} (\Gamma) + 0.5 \text{S}_2 (\Gamma) = \text{MgS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -535000 + 187T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$\text{Mg (ж)} = \text{Mg} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 38340 + 25.41T$
<hr/>	
$[\text{Mg}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MgS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -245548 + 101.06T$
$\text{Mn (ж)} + 0.5 \text{S}_2 (\Gamma) = \text{MnS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -276000 + 63T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$[\text{Mn}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mn (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 38.2T$
<hr/>	
$[\text{Mn}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MnS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -152500 + 83.48T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{MoS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -386060 + 173T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 247000 - 35.44T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 17570 + 39.83T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{MoS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -162748 + 191.64T$
$3\text{Ni (ж)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{Ni}_3\text{S}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -264300 + 77T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 247000 - 35.44T$
<hr/>	
$3\text{Ni (ж)} + 2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ni}_3\text{S}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -17300 + 41.56T$
$\text{Y (ж)} + 0.5\text{S}_2 (\Gamma) = \text{YS} (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -540257 + 103.2T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$[\text{Y}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Y (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 50200 + 34.56T$
<hr/>	
$[\text{Y}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{YS} (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -366557 + 120.04T$

$2\text{La (ж)} + 1.5\text{S}_2 (\text{г}) = \text{La}_2\text{S}_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -1414842 + 284T$
$3[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{S}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 370500 - 53.16T$
$2[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{La (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 299740 + 47.54T$
<hr/> $2[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{La}_2\text{S}_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -744602 + 278.38T$
$2\text{Ce (ж)} + 1.5\text{S}_2 (\text{г}) = \text{Ce}_2\text{S}_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -1378618 + 290.1T$
$3[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{S}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 370500 - 53.16T$
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 308860 + 46.36T$
<hr/> $2[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ce}_2\text{S}_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -699258 + 283.3T$
$\text{Ta (тв)} + \text{S}_2 (\text{г}) = \text{TaS}_2 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -475196 + 182.782T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{S}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 247000 - 35.44T$
$\text{Ta (ж)} = \text{Ta (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -24700 + 7.51T$
$[\text{Ta}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ta (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 149400 + 26.82T$
<hr/> $[\text{Ta}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TaS}_2 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -103496 + 181.67T$
$\text{Ti (тв)} + 0.5 \text{S}_2 (\text{г}) = \text{TiS}$	$\Delta G^\circ_1 = -325872 + 76.811T$
$[\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{S}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 123500 - 17.72T$
$\text{Ti (ж)} = \text{Ti (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/> $[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TiS}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -35826 + 77.76T$

### Нитриды в жидком никеле

$\text{Al (ж)} + 0.5 \text{N}_2 (\text{г}) = \text{AlN (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -330000 + 117T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 153100 + 18.8T$
<hr/> $[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlN (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -245900 + 117.18T$
$\text{B (тв)} + 0.5 \text{N}_2 (\text{г}) = \text{BN (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -248000 + 86T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{B (ж)} = \text{B (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -22552 + 9.61T$
$[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} = \text{B (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 100400 + 10.5T$
<hr/> $[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{BN (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -239152 + 87.49T$
$3\text{Ca (г)} + \text{N}_2 (\text{г}) = \text{Ca}_3\text{N}_2 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_1 = -918400 + 490T$
$2[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -138000 - 37.24T$
$3\text{Ca(ж)} = 3\text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 451872 - 257.19T$
$3[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} = 3\text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 31800 + 101.1T$
<hr/> $3[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ca}_3\text{N}_2 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -572728 + 296.67T$

$\text{Ce (ж)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{CeN (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -336800 + 114T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$[\text{Ce}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 154430 + 23.18T$
<hr/>	
$[\text{Ce}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{CeN (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -251370 + 118.56T$
$2\text{Cr (тв)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{Cr}_2\text{N (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -115000 + 64T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$2\text{Cr (ж)} = 2\text{Cr (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -42000 + 19.56T$
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 27600 + 68.6T$
<hr/>	
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Cr}_2\text{N (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -198400 + 133.24T$
$\text{Cr (тв)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{CrN (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -113600 + 73T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{Cr (ж)} = \text{Cr (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21000 + 9.63T$
$[\text{Cr}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 13800 + 34.3T$
<hr/>	
$[\text{Cr}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{CrN (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -189800 + 98.31T$
$\text{Hf (тв)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{HfN}$	$\Delta G^\circ_1 = -358958 + 83.6T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{Hf (ж)} = \text{Hf (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21924 + 8.75T$
$[\text{Hf}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Hf (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 216300 + 17.45T$
<hr/>	
$[\text{Hf}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{HfN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -233582 + 91.48T$
$\text{Nb (тв)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{NbN (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -235600 + 91T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{Nb (ж)} = \text{Nb (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -26778 + 9.73T$
$[\text{Nb}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Nb (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 134300 + 23.26T$
<hr/>	
$[\text{Nb}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{NbN (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -197078 + 105.37T$
$3\text{Mg (г)} + \text{N}_2 (\text{г}) = \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -855000 + 504T$
$2[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -138000 - 37.24T$
$3\text{Mg (ж)} = 3\text{Mg (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 382836 - 280.89T$
$3[\text{Mg}]_{1\% \text{ БРР}} = 3\text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 115020 + 76.23T$
<hr/>	
$3[\text{Mg}]_{1\% \text{ БРР}} + 2[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -495144 + 262.1T$
$2\text{Mo (тв)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{Mo}_2\text{N (тв)}$	$\Delta G^\circ_1 = -71550 + 58T$
$[\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$2\text{Mo (ж)} = 2\text{Mo (тв)}$	$\Delta G^\circ_3 = -82516 + 28.5T$
$2[\text{Mo}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 35140 + 79.66T$
<hr/>	
$2[\text{Mo}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mo}_2\text{N (тв)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -187926 + 147.54T$

$\text{Ta (ТВ)} + 0.5 \text{N}_2 (\Gamma) = \text{TaN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -234700 + 79T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{Ta (Ж)} = \text{Ta (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -24700 + 7.51T$
$[\text{Ta}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ta (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 149400 + 26.82T$
<hr/>	
$[\text{Ta}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TaN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -179000 + 94.71T$
$\text{Ti (ТВ)} + 0.5 \text{N}_2 (\Gamma) = \text{TiN}$	$\Delta G^\circ_1 = -334500 + 93T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{Ti (Ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 183700 + 9.83T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TiN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -236954 + 93.05T$
$\text{V (ТВ)} + 0.5 \text{N}_2 (\Gamma) = \text{VN}$	$\Delta G^\circ_1 = -207500 + 78T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 103800 + 19.25T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{VN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -195758 + 89.19T$
$\text{Y (Ж)} + 0.5\text{N}_2 (\Gamma) = \text{YN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -311838 + 107.6T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$[\text{Y}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Y (Ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 50200 + 34.56T$
<hr/>	
$[\text{Y}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{YN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -330638 + 123.54T$
$\text{La (Ж)} + 0.5\text{N}_2 (\Gamma) = \text{LaN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -306551 + 110T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} = \text{La (Ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 149870 + 23.77T$
<hr/>	
$[\text{La}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{LaN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -225681 + 115.15T$
$\text{Ce (Ж)} + 0.5\text{N}_2 (\Gamma) = \text{CeN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -333139 + 100.72T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{N}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = -69000 - 18.62T$
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ce (Ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 154430 + 23.18T$
<hr/>	
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CeN(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -247709 + 105.28T$

## Приложение Г

### Расчет стандартной энергии Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора в железе при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000 К)

#### Оксиды в жидком железе

$\text{Al (ж)} + 0.5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{AlO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = 41000 - 58.10T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 62800 + 23.8T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 220800 - 31.41T$
$\text{Al (ж)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{AlO}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = -108000 + 4T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 62800 + 23.8T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlO}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 188800 + 33.58T$
$2\text{Al (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1681000 + 324T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 125600 + 47.6T$
$2[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1204400 + 380.27T$
$2\text{B (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{B}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1220000 + 204T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2\text{B (ж)} = 2\text{B (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -45104 + 19.22T$
$2[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{B (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 146400 + 24.6T$
$2[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{B}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -767704 + 256.49T$
$\text{C (ТВ)} + 0.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_1 = -117956 - 84T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{C}]_{1\% \text{БРР}} = \text{C (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -23600 + 42.3T$
$[\text{C}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CO} (\text{г})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -23556 - 38.81T$
$\text{Ca (г)} + 0.5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CaO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -790000 + 194T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{Ca(ж)} = \text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 150624 - 85.73T$
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = -163200 + 58.6T$
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CaO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -685576 + 169.76T$

$\text{Ca (г)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CaO (г)}$	$\Delta G^\circ_1 = -134000 + 38.4T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -12576 - 27.13T$
$\text{Ca(ж)} = \text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 150624 - 85.73T$
<hr/>	
$[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CaO (г)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 121048 - 71.57T$
$2\text{Ce (ж)} + 1.5\text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1826300 + 337T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 148000 + 71T$
<hr/>	
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1327300 + 416.67T$
$\text{Ce (ж)} + \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CeO}_2 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1029000 + 214T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 74000 + 35.5T$
<hr/>	
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CeO}_2 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -721000 + 255.28T$
$\text{Co (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CoO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -249700 + 80T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Co}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Co (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -1420 + 38.9T$
<hr/>	
$[\text{Co}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CoO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -134120 + 121.79T$
$2\text{Cr (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -1131000 + 250T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2\text{Cr (ж)} = 2\text{Cr (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -42000 + 19.56T$
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 75.32T$
<hr/>	
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -822000 + 353.25T$
$\text{Cu (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CuO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -113200 + 58.3T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cu (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -47200 + 46.65T$
<hr/>	
$[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CuO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -43400 + 107.84T$
$2\text{Cu (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{Cu}_2\text{O (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -136600 + 48.5T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$2[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Cu (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -94400 + 93.3T$
<hr/>	
$2[\text{Cu}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cu}_2\text{O (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -114000 + 144.69T$
$\text{Fe (ж)} + 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{FeO (ж)}$	$\Delta G^\circ_1 = -245000 + 53T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 \text{ (г)}$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Fe (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 0$
<hr/>	
$[\text{Fe}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{FeO (ж)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -128000 + 55.89T$

$2\text{Fe (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -747000 + 210T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[\text{Fe}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{Fe (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 0$
<hr/>	
$2[\text{Fe}]_{1\% \text{BPP}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -396000 + 218.67T$
$2\text{La (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{La}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1784000 + 278T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[\text{La}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{La (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46817 + 111.14T$
<hr/>	
$2[\text{La}]_{1\% \text{BPP}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{La}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1479817 + 397.81T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -30000 - 24T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 42.8T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{MoO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 162742 + 38.83T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -557000 + 156T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 42.8T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{MoO}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -364258 + 218.83T$
$\text{Mo (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{MoO}_3 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -370000 + 65T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 42.8T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{MoO}_3 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -60258 + 130.72T$
$\text{Mg (Г)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MgO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -729000 + 204T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{Mg (ж)} = \text{Mg (Г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = -80000 + 42.9T$
<hr/>	
$[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{MgO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -564388 + 156.16T$
$\text{Mg (Г)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{MgO (Г)}$	$\Delta G^\circ_1 = -99000 + 23.9T$
$[\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{Mg (ж)} = \text{Mg (Г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mg (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = -80000 + 42.9T$
<hr/>	
$[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{O}]_{1\% \text{BPP}} = \text{MgO (Г)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 65612 - 23.94T$

$\text{Mn (ж)} + 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma) = \text{MnO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -408400 + 90T$
$[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mn (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -5500 + 39.1T$
<hr/>	
$[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{MnO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -296900 + 131.99T$
$2\text{Mn (ж)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -982000 + 269T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{Mn (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -11000 + 78.2T$
<hr/>	
$2[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -642000 + 355.87T$
$\text{Hf (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{HfO}_2$	$\Delta G^\circ_1 = -1094353 + 166.06T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$\text{Hf (ж)} = \text{Hf (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21924 + 8.75T$
$[\text{Hf}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Hf (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 115000 + 31.4T$
<hr/>	
$[\text{Hf}]_{1\% \text{ БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{HfO}_2$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -767277 + 211.99T$
$\text{Ni (ж)} + 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma) = \text{NiO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -249800 + 92T$
$[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$[\text{Ni}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ni (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 10000 + 36.8T$
<hr/>	
$[\text{Ni}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{NiO (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -122800 + 131.69T$
$2\text{Ta (ТВ)} + 2.5 \text{ O}_2 (\Gamma) = \text{Ta}_2\text{O}_5 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_1 = -1984000 + 390T$
$5[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 2.5 \text{ O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 585000 + 14.45T$
$2\text{Ta (ж)} = 2\text{Ta (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -49400 + 15.02T$
$2[\text{Ta}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{Ta (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 242369.7 - 0.89T$
<hr/>	
$2[\text{Ta}]_{1\% \text{ БРР}} + 5[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ta}_2\text{O}_5 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1206030 + 418.57T$
$\text{Ti (ТВ)} + 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma) = \text{TiO}$	$\Delta G^\circ_1 = -527000 + 84T$
$[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{Ti (ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ti (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.3T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{TiO}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -357654 + 123.01T$
$\text{Ti (ТВ)} + 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma) = \text{TiO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = 28500 - 77T$
$[\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{Ti (ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ti (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.28T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{TiO}(\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 197846 - 37.99T$

$\text{Ti (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{TiO}_2$	$\Delta G^\circ_1 = -936000 + 176T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$\text{Ti (Ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.28T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TiO}_2$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -649654 + 217.9T$
$\text{Ti (ТВ)} + \text{O}_2 (\Gamma) = \text{TiO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = -344000 + 3T$
$2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$\text{Ti (Ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.28T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{TiO}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -57654 + 44.9T$
$2\text{Ti (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Ti}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1481000 + 246T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2\text{Ti (Ж)} = 2\text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -34308 + 17.68T$
$2[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 139000 + 54.56T$
<hr/>	
$2[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1025308 + 326.91T$
$3\text{Ti (ТВ)} + 2.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{Ti}_3\text{O}_5 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -2410000 + 410T$
$5[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 2.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 585000 + 14.45T$
$3\text{Ti (Ж)} = 3\text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -51462 + 26.52T$
$3[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} = 3\text{Ti (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 208500 + 81.84T$
<hr/>	
$3[\text{Ti}]_{1\% \text{БРР}} + 5[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ti}_3\text{O}_5 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1667962 + 532.81T$
$\text{V (ТВ)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{VO}$	$\Delta G^\circ_1 = -406000 + 73T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_4 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_5 = 42300 + 29.2T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{VO}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -269758 + 115.65T$
$\text{V (ТВ)} + 0.5 \text{O}_2 (\Gamma) = \text{VO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_1 = 131000 - 80T$
$[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$\text{V (Ж)} = \text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} = \text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 42300 + 29.2T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{VO} (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 267242 - 37.35T$
$2\text{V (ТВ)} + 1.5\text{O}_2 (\Gamma) = \text{V}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1186000 + 233T$
$3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = 1.5\text{O}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2\text{V (Ж)} = 2\text{V (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{V (Ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 84600 + 58.4T$
<hr/>	
$2[\text{V}]_{1\% \text{БРР}} + 3[\text{O}]_{1\% \text{БРР}} = \text{V}_2\text{O}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -796516 + 321.19T$

$2V (TB) + 2O_2 (Г) = V_2O_4 (Ж)$	$\Delta G^\circ_1 = -1263000 + 234T$
$4[O]_{1\%BPP} = 2O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 468000 + 11.56T$
$2V (Ж) = 2V (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[V]_{1\%BPP} = 2V (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 84600 + 58.4T$
<hr/>	
$2[V]_{1\%BPP} + 4[O]_{1\%BPP} = V_2O_4 (Ж)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -756516 + 325.08T$
$V (TB) + O_2 (Г) = VO_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_1 = -251000 - 8.3T$
$2[O]_{1\%BPP} = O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$V (Ж) = V (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[V]_{1\%BPP} = V (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 42300 + 29.2T$
<hr/>	
$[V]_{1\%BPP} + 2[O]_{1\%BPP} = VO_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 2242 + 37.24T$
$2V (TB) + 2.5 O_2 (Г) = V_2O_5$	$\Delta G^\circ_1 = -1441000 + 323T$
$5[O]_{1\%BPP} = 2.5 O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 357500 - 9.2T$
$2V (Ж) = 2V (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -46116 + 21.12T$
$2[V]_{1\%BPP} = 2V (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 207600 + 38.5T$
<hr/>	
$2[V]_{1\%BPP} + 5[O]_{1\%BPP} = V_2O_5$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -922016 + 373.42T$
$W (TB) + 0.5 O_2 (Г) = WO (Г)$	$\Delta G^\circ_1 = 387000 - 93T$
$[O]_{1\%BPP} = 0.5 O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 117000 + 2.89T$
$W (Ж) = W (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\%BPP} = W (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 48.1T$
<hr/>	
$[W]_{1\%BPP} + [O]_{1\%BPP} = WO (Г)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 442453 - 25.35T$
$W (TB) + O_2 (Г) = WO_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_1 = 20000 - 22T$
$2[O]_{1\%BPP} = O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 234000 + 5.78T$
$W (Ж) = W (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -61547 + 16.66T$
$[W]_{1\%BPP} = W (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 48.1T$
<hr/>	
$[W]_{1\%BPP} + 2[O]_{1\%BPP} = WO_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 192453 + 48.54T$
$W (TB) + 1.5O_2 (Г) = WO_3 (Ж)$	$\Delta G^\circ_1 = -731000 + 180T$
$3[O]_{1\%BPP} = 1.5O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$W (Ж) = W (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\%BPP} = W (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 48.1T$
<hr/>	
$[W]_{1\%BPP} + 3[O]_{1\%BPP} = WO_3 (Ж)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -441547 + 253.43T$
$W (TB) + 1.5O_2 (Г) = WO_3 (Г)$	$\Delta G^\circ_1 = -323000 + 61T$
$3[O]_{1\%BPP} = 1.5O_2 (Г)$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$W (Ж) = W (TB)$	$\Delta G^\circ_3 = -61547 + 16.6T$
$[W]_{1\%BPP} = W (Ж)$	$\Delta G^\circ_4 = 48.1T$
<hr/>	
$[W]_{1\%BPP} + 3[O]_{1\%BPP} = WO (Г)$	$\Delta G^\circ_\Sigma = 33547 + 134.37T$

$2Y (\text{ж}) + 1.5O_2 (\text{г}) = Y_2O_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -1920000 + 292T$
$3[O]_{1\% \text{БРР}} = 1.5O_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 351000 + 8.67T$
$2[Y]_{1\% \text{БРР}} = 2Y (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = 53600 + 38.4T$
<hr/>	
$2[Y]_{1\% \text{БРР}} + 3[O]_{1\% \text{БРР}} = Y_2O_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1515400 + 339.07T$

### Сульфиды в жидком железе

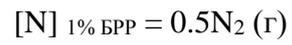
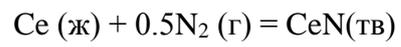
$2Al (\text{ж}) + 1.5S_2 (\text{г}) = Al_2S_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -752000 + 212T$
$3[S]_{1\% \text{БРР}} = 1.5S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 216000 + 29.76T$
$2[Al]_{1\% \text{БРР}} = 2Al (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = 125600 + 47.6T$
<hr/>	
$2[Al]_{1\% \text{БРР}} + 3[S]_{1\% \text{БРР}} = Al_2S_3 (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -410400 + 289.36T$
$Ca (\text{г}) + 0.5 S_2 (\text{г}) = CaS (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -691900 + 190T$
$[S]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$Ca(\text{ж}) = Ca (\text{г})$	$\Delta G^\circ_3 = 150624 - 85.73T$
$[Ca]_{1\% \text{БРР}} = Ca (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = -163200 + 58.6T$
<hr/>	
$[Ca]_{1\% \text{БРР}} + [S]_{1\% \text{БРР}} = CaS (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -632476 + 172.79T$
$Cu (\text{ж}) + 0.5 S_2 (\text{г}) = CuS (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -113100 + 82T$
$[S]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$[Cu]_{1\% \text{БРР}} = Cu (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = -47200 + 46.65T$
<hr/>	
$[Cu]_{1\% \text{БРР}} + [O]_{1\% \text{БРР}} = CuO (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -88300 + 138.57T$
$Fe (\text{ж}) + 0.5 S_2 (\text{г}) = FeS (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_1 = -135000 + 43.2T$
$[S]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$[Fe]_{1\% \text{БРР}} = Fe (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = 0$
<hr/>	
$[Fe]_{1\% \text{БРР}} + [S]_{1\% \text{БРР}} = FeS (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -63000 + 53.12T$
$Hf (\text{тв}) + S_2 (\text{г}) = HfS_2$	$\Delta G^\circ_1 = -692596 + 164.71T$
$2[S]_{1\% \text{БРР}} = S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 144000 + 19.84T$
$Hf (\text{ж}) = Hf (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_3 = -21924 + 8.75T$
$[Hf]_{1\% \text{БРР}} = Hf (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = 115000 + 31.4T$
<hr/>	
$[Hf]_{1\% \text{БРР}} + 2[S]_{1\% \text{БРР}} = HfS_2$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -455520 + 224.7T$
$Mg (\text{г}) + 0.5 S_2 (\text{г}) = MgS (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_1 = -535000 + 187T$
$[S]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 S_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$Mg (\text{ж}) = Mg (\text{г})$	$\Delta G^\circ_3 = 127612 - 93.63T$
$[Mg]_{1\% \text{БРР}} = Mg (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = -80000 + 42.9T$
<hr/>	
$[Mg]_{1\% \text{БРР}} + [S]_{1\% \text{БРР}} = MgS (\text{тв})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -415388 + 292.38T$

$\text{Mn (ж)} + 0.5 \text{ S}_2 (\Gamma) = \text{MnS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -276000 + 63T$
$[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mn (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -5500 + 39.1T$
<hr/>	
$[\text{Mn}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{MnS (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -209500 + 112.02T$
$\text{Mo (ТВ)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{MoS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -386060 + 173T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 144000 + 19.84T$
$\text{Mo (ж)} = \text{Mo (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -41258 + 14.25T$
$[\text{Mo}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Mo (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 42.8T$
<hr/>	
$[\text{Mo}]_{1\% \text{ БРР}} + 2[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{MoS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -283318 + 249.89T$
$3\text{Ni (ж)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{Ni}_3\text{S}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -264300 + 77T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 144000 + 19.84T$
$3[\text{Ni}]_{1\% \text{ БРР}} = 3\text{Ni (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 30000 + 110.4T$
<hr/>	
$3[\text{Ni}]_{1\% \text{ БРР}} + 2[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ni}_3\text{S}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -90300 + 207.24T$
$\text{Y (ж)} + 0.5\text{S}_2 (\Gamma) = \text{YS(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -540257 + 103.2T$
$[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5\text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$[\text{Y}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Y (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 26800 + 19.2T$
<hr/>	
$[\text{Y}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{YS(ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -441457 + 132.32T$
$2\text{La (ж)} + 1.5\text{S}_2 (\Gamma) = \text{La}_2\text{S}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1414842 + 284T$
$3[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = 1.5\text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 216000 + 29.76T$
$2[\text{La}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{La (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = -46817 + 111.2T$
<hr/>	
$2[\text{La}]_{1\% \text{ БРР}} + 3[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{La}_2\text{S}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1245659 + 424.96T$
$2\text{Ce (ж)} + 1.5\text{S}_2 (\Gamma) = \text{Ce}_2\text{S}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -1378618 + 290.1T$
$3[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = 1.5\text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 216000 + 29.76T$
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{ БРР}} = 2\text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 148000 + 71T$
<hr/>	
$2[\text{Ce}]_{1\% \text{ БРР}} + 3[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ce}_2\text{S}_3 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -1014618 + 390.86T$
$\text{Ta (ТВ)} + \text{S}_2 (\Gamma) = \text{TaS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_1 = -475196 + 182.782 T$
$2[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 144000 + 19.84T$
$\text{Ta (ж)} = \text{Ta (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -24700 + 7.51T$
$[\text{Ta}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ta (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 121184.85 - 0.45T$
<hr/>	
$[\text{Ta}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{TaS}_2 (\text{ТВ})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -234711 + 209.68T$
$\text{Ti (ТВ)} + 0.5 \text{ S}_2 (\Gamma) = \text{TiS}$	$\Delta G^\circ_1 = -325872 + 76.811 T$
$[\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = 0.5 \text{ S}_2 (\Gamma)$	$\Delta G^\circ_2 = 72000 + 9.92T$
$\text{Ti (ж)} = \text{Ti (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{Ti (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.28T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{ БРР}} + [\text{S}]_{1\% \text{ БРР}} = \text{TiS}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -201526 + 122.85T$

## Нитриды в жидком железе

$\text{Al (ж)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{AlN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -330000 + 117T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Al (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 62800 + 23.8T$
<hr/>	
$[\text{Al}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{AlN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -277900 + 120.5T$
$\text{B (ТВ)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{BN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -248000 + 86T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{B (ж)} = \text{B (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -22552 + 9.61T$
$[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} = \text{B (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 73200 + 12.3T$
<hr/>	
$[\text{B}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{BN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -208052 + 87.61T$
$3\text{Ca (г)} + \text{N}_2 (\text{г}) = \text{Ca}_3\text{N}_2 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_1 = -918400 + 490T$
$2[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -21400 - 40.6T$
$3\text{Ca(ж)} = 3\text{Ca (г)}$	$\Delta G^\circ_3 = 451872 - 257.19T$
$3[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} = 3\text{Ca (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = -489600 + 175.8T$
<hr/>	
$3[\text{Ca}]_{1\% \text{БРР}} + 2[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ca}_3\text{N}_2 (\text{ж})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -977528 + 368.01T$
$\text{Ce (ж)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{CeN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -336800 + 114T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Ce (ж)}$	$\Delta G^\circ_3 = 74000 + 35.5T$
<hr/>	
$[\text{Ce}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CeN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -273500 + 129.2T$
$2\text{Cr (ТВ)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{Cr}_2\text{N (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -115000 + 64T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$2\text{Cr (ж)} = 2\text{Cr (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -42000 + 19.56T$
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} = 2\text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 75.32T$
<hr/>	
$2[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cr}_2\text{N (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -167700 + 138.28T$
$\text{Cr (ТВ)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{CrN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_1 = -113600 + 73T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{Cr (ж)} = \text{Cr (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21000 + 9.63T$
$[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Cr (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 37.66T$
<hr/>	
$[\text{Cr}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{CrN (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -145300 + 99.99T$
$\text{Hf (ТВ)} + 0.5 \text{ N}_2 (\text{г}) = \text{HfN}$	$\Delta G^\circ_1 = -358958 + 83.6T$
$[\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = 0.5 \text{ N}_2 (\text{г})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{Hf (ж)} = \text{Hf (ТВ)}$	$\Delta G^\circ_3 = -21924 + 8.75T$
$[\text{Hf}]_{1\% \text{БРР}} = \text{Hf (ж)}$	$\Delta G^\circ_4 = 115000 + 31.4T$
<hr/>	
$[\text{Hf}]_{1\% \text{БРР}} + [\text{N}]_{1\% \text{БРР}} = \text{HfN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -276582 + 103.45T$

$3\text{Mg}(\text{r}) + \text{N}_2(\text{r}) = \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_1 = -855000 + 504T$
$2[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -21400 - 40.6T$
$3\text{Mg}(\text{ж}) = 3\text{Mg}(\text{r})$	$\Delta G^\circ_3 = 382836 - 280.89T$
$3[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} = 3\text{Mg}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = -240000 + 128.7T$
<hr/>	
$3[\text{Mg}]_{1\% \text{BPP}} + 2[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -733564 + 311.21T$
$2\text{Mo}(\text{TB}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{Mo}_2\text{N}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_1 = -71550 + 58T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$2\text{Mo}(\text{ж}) = 2\text{Mo}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_3 = -82516 + 28.5T$
$2[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} = 2\text{Mo}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = 85.6T$
<hr/>	
$2[\text{Mo}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Mo}_2\text{N}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -164766 + 151.8T$
$\text{Ta}(\text{TB}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{TaN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_1 = -234700 + 79T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{Ta}(\text{ж}) = \text{Ta}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_3 = -24700 + 7.51T$
$[\text{Ta}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Ta}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = 121184 - 0.5T$
<hr/>	
$[\text{Ta}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{TaN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -148916 + 65.71T$
$\text{Ti}(\text{TB}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{TiN}$	$\Delta G^\circ_1 = -334500 + 93T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{Ti}(\text{ж}) = \text{Ti}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_3 = -17154 + 8.84T$
$[\text{Ti}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Ti}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = 69500 + 27.28T$
<hr/>	
$[\text{Ti}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{TiN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -292854 + 108.82T$
$\text{V}(\text{TB}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{VN}$	$\Delta G^\circ_1 = -207500 + 78T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$\text{V}(\text{ж}) = \text{V}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_3 = -23058 + 10.56T$
$[\text{V}]_{1\% \text{BPP}} = \text{V}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_4 = 42300 + 29.2T$
<hr/>	
$[\text{V}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{VN}$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -198958 + 97.46T$
$\text{Y}(\text{ж}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{YN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_1 = -311838 + 107.6T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$[\text{Y}]_{1\% \text{BPP}} = \text{Y}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = 26800 + 19.2T$
<hr/>	
$[\text{Y}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{YN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -295738 + 106.5T$
$\text{La}(\text{ж}) + 0.5 \text{N}_2(\text{r}) = \text{LaN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_1 = -306551 + 110T$
$[\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = 0.5 \text{N}_2(\text{r})$	$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$
$[\text{La}]_{1\% \text{BPP}} = \text{La}(\text{ж})$	$\Delta G^\circ_3 = -23408.5 + 55.6T$
<hr/>	
$[\text{La}]_{1\% \text{BPP}} + [\text{N}]_{1\% \text{BPP}} = \text{LaN}(\text{TB})$	$\Delta G^\circ_\Sigma = -340620 + 145.4T$



$$\Delta G^\circ_1 = -333139 + 100.72T$$

$$\Delta G^\circ_2 = -10700 - 20.3T$$

$$\Delta G^\circ_3 = 74000 + 35.5T$$

$$\Delta G^\circ_\Sigma = -273500 + 129.2T$$

**Приложение Д****Акт об использовании результатов диссертации в АО «НПО «ЦНИИТМАШ»**

Утверждаю

Зам. генерального директора-

директор ИМиМ

АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

А.Г. Лебедев

» \_\_\_\_\_ 2016 г.

**Акт****о передаче материалов по технологическим решениям  
рафинирования сложнолегированных сплавов в ВИП**

АО «НПО «ЦНИИТМАШ» занимается проектированием вакуумных индукционных печей малой и средней вместимости (от 10 до 5000 кг). Эти печи используются для выплавки сложнолегированных сплавов, в том числе на никель-медной основе. Процесс выплавки таких сплавов сопровождается повышенными потерями основных компонентов расплава, что помимо снижения выхода годного приводит к засорению вакуумной системы. В связи с этим диссертационная работа Зубарева Кирилла Александровича, посвящённая анализу факторов, влияющих на процесс испарения компонентов сложнолегированных сплавов, является актуальной. Созданная в ходе диссертационного исследования схема расчёта, применение которой позволяет прогнозировать потери компонентов сплава в ходе рафинирования в ВИП, будет использована при выполнении проектных работ по конструированию вышеуказанных установок.

Переданные материалы:

- схема расчёта испарения элементов при плавке в ВИП сплава на основе никеля;
- результаты расчёта максимального испарения компонентов сплава монель (К-500) в ВИП.

Зав. Лабораторией  
специальной электрометаллургии  
АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

д.т.н. Левков Л.Я.

## Приложение Е

## Акт об использовании результатов диссертации в НИТУ «МИСиС»

Утверждаю  
 Проректор по учебной работе НИТУ «МИСиС»  
 В.Л. Петров  
 2016 г.



**Акт внедрения  
 результатов НИР**

Настоящий акт составлен в том, что за время обучения в аспирантуре Зубарев Кирилл Александрович под руководством доцента, к.т.н. Котельникова Георгия Ивановича разработал компьютерные программы «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе никеля» и «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе железа». На основе вводимых данных (состав сплава, давление, температура, масса сплава, площадь зеркала металла, время рафинирования) программа позволяет рассчитывать коэффициенты активности компонентов сплава, равновесное давление пара элементов над расплавом, плотность потока компонентов в газовую фазу, изменение массы и химического состава сплава по ходу рафинирования. Способ адаптации модели к плавильным агрегатам заключается в использовании коэффициентов Лангмюра в качестве параметров адаптации.

Компьютерные программы «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе никеля» и «Программа для расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплавов на основе железа» зарегистрированы в Федеральной службе по интеллектуальной собственности по № 2016618091 и 2016617924 соответственно.

Данные программы введены в учебный курс «Математическое моделирование технологических процессов» для студентов направления 22.04.02 «Металлургия» и используются студентами при выполнении курсовых и дипломных работ. Также программы использовались для проведения расчетов при выполнении прикладного научного исследования «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники» по Соглашению с Министерством образования и науки Российской Федерации о предоставлении субсидии № 14.578.21.0023 с уникальным идентификатором соглашения RFMEFI57814X0023.

Заведующий каф. МЗМ \_\_\_\_\_ проф., д.т.н. Дуб А.В.

Начальник учебно-методического управления \_\_\_\_\_ Волков А.А.

## Приложение Ж

### Акт об использовании результатов диссертации в ЗАО «ИОМЗ»



Утверждаю  
Генеральный директор  
ЗАО «ИОМЗ»

С.П.Штейников

« 5 » октября 2016 г.

#### Акт

передачи материалов технологических решений по  
рафинированию сплавов на основе никеля и меди в ВИП

«Ижевский опытно-механический завод» (ЗАО «ИОМЗ») производит изделия из монеля марки К-500. В технологической схеме предприятия предусмотрено применение металла вакуумного индукционного переплава (ВИП). Процесс выплавки сопровождается повышенными потерями летучих компонентов расплава, прежде всего меди. Это может приводить к выходу из строя вакуумного откатного оборудования. В связи с этим диссертационная работа Зубарева Кирилла Александровича, посвящённая анализу факторов, влияющих на процесс испарения компонентов сложнелегированных сплавов, является актуальной. Переданные материалы расчетов и технологических решений позволяют прогнозировать потери компонентов сплава в ходе рафинирования в ВИП. Эти материалы будут использованы при выполнении технического аудита и модернизации оборудования.

#### Переданные материалы:

- схема расчета испарения элементов при плавке в ВИП сплава на основе никеля;
- результаты расчета испарения компонентов монеля марки К-500 в ВИП.

Начальник технологического бюро  
сталеплавильного производства

О.С.Мурадян

Приложение 3

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016618091

Программа для расчета испарения элементов при плавке  
в ВИА сплавов на основе никеля

Правообладатели: *Зубарев Кирилл Александрович (RU), Котельников  
Георгий Иванович (RU), Бугров Максим Вячеславович (RU)*

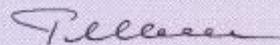
Авторы: *Зубарев Кирилл Александрович (RU), Котельников Георгий  
Иванович (RU), Бугров Максим Вячеславович (RU), Семин  
Александр Евгеньевич (RU), Лопатенко Александр Дмитриевич  
(RU)*

Заявка № 2016615651

Дата поступления 30 мая 2016 г.

Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ 20 июля 2016 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2016617924**

**Программа для расчета испарения элементов при плавке  
в ВИП сплавов на основе железа**

Правообладатели: *Зубарев Кирилл Александрович (RU), Котельников  
Георгий Иванович (RU), Бугров Максим Вячеславович (RU)*

Авторы: *Зубарев Кирилл Александрович (RU), Котельников Георгий  
Иванович (RU), Бугров Максим Вячеславович (RU), Семин  
Александр Евгеньевич (RU), Лопатенко Александр Дмитриевич  
(RU)*

Заявка № **2016615652**

Дата поступления **30 мая 2016 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **18 июля 2016 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев

