

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 черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре «Металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
кафедры Metallургии стали, новых
производственных технологий и защиты
металлов, НИТУ «МИСиС»

Котельников Георгий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Государственного университета управления,
г. Москва

Богданов Сергей Васильевич

кандидат технических наук,
заместитель директора по научно-
технической деятельности института
металлургии и машиностроения АО «НПО
«ЦНИИТМАШ»

Ромашкин Александр Николаевич

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН**

Защита состоится 29 декабря 2016 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» - <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на e-mail: misistp@mail.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.02,
доцент, кандидат технических наук



А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Операции рафинирования и раскисления являются ключевыми операциями при выплавке металла в вакуумной индукционной печи (ВИП). 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 поставленных проблем необходимо наличие адекватного количественного описания процессов испарения примесей, легирующих элементов, основы сплава и раскисления металла в вакууме при учете взаимодействия металла с футеровкой.

Целью 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 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.

Научная новизна:

1. Разработана новая модель и алгоритм расчета испарения компонентов сложнолегированных 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. Определены благоприятные интервалы остаточного давления в камере вакуумной печи при использовании магнетитовой и корундовой футеровки. При повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для чистого железа и от 0,01 до 101 кПа для никеля) магнетитовая 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, которая 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. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 65 наименований. Диссертация изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 26 таблиц, 67 рисунков и восемь приложений.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность исследуемых проблем, представлены цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов работы.

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по тематике исследования. Показано, что операции рафинирования и раскисления являются ключевыми операциями при выплавке сплавов на основе железа и никеля 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. Однако, современные подходы к анализу испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля в глубоком вакууме достаточно сложны и не в полной мере могут описать этот процесс.

Низкое остаточное давление в камере вакуумной индукционной печи в период рафинирования также влияет на термодинамическую стойкость футеровки. Материал огнеупора 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 с использованием термодинамического моделирования взаимодействия металла и футеровки.

Раскисление металла 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.

Для решения вышеуказанных проблем необходимо использовать достаточно полную базу термодинамических данных. Поэтому формирование предметно-ориентированной базы термодинамических данных (энергии Гиббса образования

оксидов, нитридов, сульфидов; предельные коэффициенты активности и параметры взаимодействия элементов в никеле и железе; равновесное давление паров над чистыми компонентами; параметры для определения температуры ликвидус сплавов) является актуальной задачей для моделирования металлургических процессов.

Во **второй главе** представлена методика расчета испарения элементов многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля в вакууме. Модель основана на объединении уравнений потоков Лангмюра с балансом масс. Предложенная методика в виде основных формул и последовательности их использования представлена ниже.

Основные формулы:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_i = \alpha_i \cdot S \cdot (p_i - p_{ост}) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \\ \Delta m_i = W_i \cdot \Delta \tau \\ m_{i,\tau} = m_{i-1,\tau} - \Delta m_{i,\tau} \\ [\% i] = \frac{m_{i,\tau}}{\sum m_\tau} \end{array} \right.$$

Вспомогательные формулы:

$$\begin{array}{l} p_i = p_i^0 \cdot X_i \cdot \gamma_i \\ \gamma_{i,1873} = \gamma_i^\infty \cdot \frac{A_{очн} f_i}{A_{снл}} \\ \lg f_i = \sum e_i^j \cdot [\% j] \\ \ln \gamma_{i,T} = \frac{1873(7000 - T)}{T(7000 - 1873)} \\ \lg p_i^0 = A + \frac{B}{T} + C \lg T + DT \end{array} ,$$

где W_i – поток испаряющегося компонента i , кг/с; α_i – коэффициент Лангмюра компонента i , принимает значения от 0 до 1; S – площадь поверхности испарения, м²; p_i – давление пара компонента i над расплавом, Па; $p_{ост}$ – остаточное давление в камере печи, Па; M_i – молярная масса компонента i , кг/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, $R=8314$ Дж/(К · кмоль); T – температура, К; p_i^0 – давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом; γ_i – коэффициент активности компонента; γ_i^∞ – коэффициент активности элемента i в бесконечно разбавленном растворе при температуре 1873 К; f_i – коэффициент активности; e_i^j – параметры взаимодействия.

Для проведения расчетов по предложенной модели создана база термодинамических величин $p_i^0, \gamma_i^\infty, e_i^j$, которая приведена в приложении диссертации.

Модель позволяет найти W_i , а затем состав и массу сплава к моменту окончания элементарного периода рафинирования $\Delta\tau$. После «первого» периода $\Delta\tau$ приступают к формированию исходных данных, необходимых для расчета потока испаряющихся компонентов $W_i, \tau+\Delta\tau$ в следующем интервале времени $\Delta\tau$ и так далее до заданного момента времени.

Адекватность модели оценена по экспериментальным данным Линчевского Б.В. для стали X18H10 (рисунок 1): Cr-18,3%, Ni-9%, Cu-0,2%, Sn-0,1%, которую рафинировали в ВИП при $p_{\text{ост}}=0,13$ Па и $T=1600$ °С; масса металла-500 г, $S=17,8$ см².

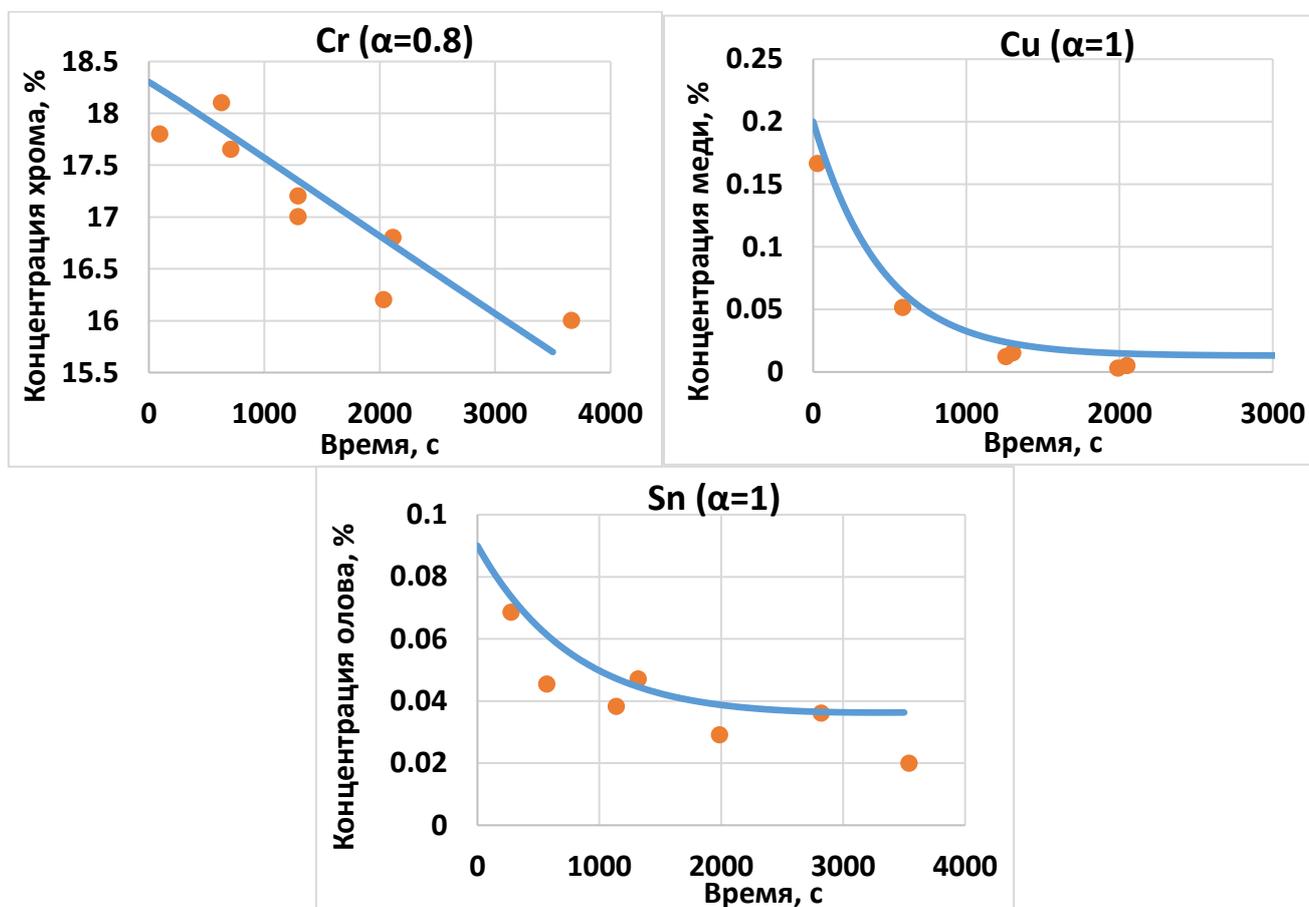


Рисунок 1 – Зависимость концентрации компонентов стали X18H10 от времени рафинирования. Кривые – расчет по модели. Точки – данные Линчевского Б.В.

Из рисунка 1 видно, что модель адекватна. Этот вывод подтвержден с помощью анализа отношения Фишера.

Адекватность модели проверена для сплава Ni-3,73%Mn по экспериментальным данным Балковского Ю.В. (рисунок 2). Эксперименты проведены в вакуумной печи сопротивления; масса металла-50 г ($S=3,46$ см²), $T=1600$ °С и $p_{\text{ост}}=5 \cdot 10^{-3}$ Па.

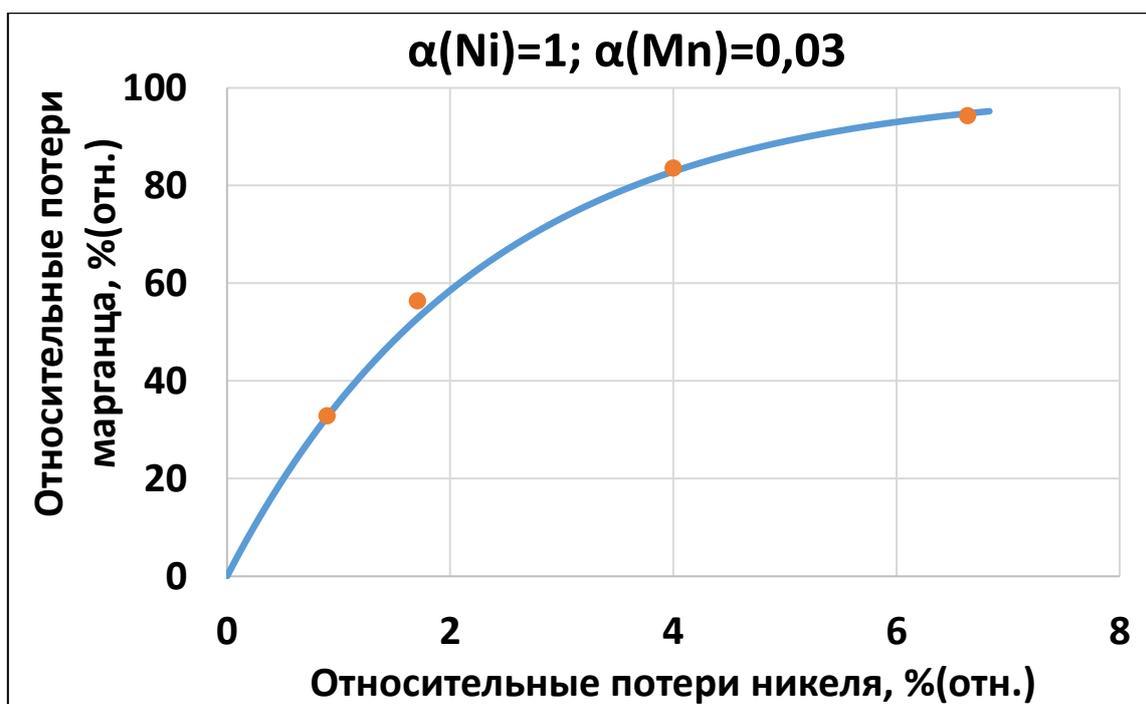


Рисунок 2 – Взаимозависимость относительных потерь марганца и никеля в сплаве Ni-3,73%Mn. Линия – расчет по методике. Точки – данные Балкового Ю.В.

Из рисунка 2 видно, что модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Балковой Ю.В. анализировал данные, используя уравнение Олетте : $\mathcal{G}_j = 1 - (1 - \mathcal{G}_i)^\beta$, где \mathcal{G}_i и \mathcal{G}_j - относительные потери массы основы сплава i и элемента j ; β - коэффициент дистилляции. Им предложено полуэмпирическое уравнение для расчета β как функции исходной концентрации марганца – $[Mn]_0$ и времени выдержки τ : $\beta = 49,4 \cdot 1,05^{[Mn]_0} \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-3} \cdot [Mn]_0^{1,87} \cdot \tau^{-0,266 \ln[Mn]_0 + 1,231})$. Однако, это уравнение достаточно громоздкое и описывает испарение только применительно к данной печи.

При использовании разработанного нового алгоритма экспериментальные данные удается описать с помощью двух параметров: $\alpha_{Ni}=1$ и $\alpha_{Mn}=0,03$. В отличие от β значения α_{Ni} и α_{Mn} в течение времени рафинирования оставались неизменными.

Оценка адекватности предложенной модели при описании процесса рафинирования от свинца и меди проведена для многокомпонентного сплава на основе никеля: 14,8% Cr, 5,5% W, 3% Mo и Cu (0,007%), Pb (0,005%) (рисунок 3). Эксперимент проведен Окорочковым Г.Н. в ВИП при $p_{ост} = 0,66$ Па и $T = 1520$ °C, масса сплава - 22 кг.

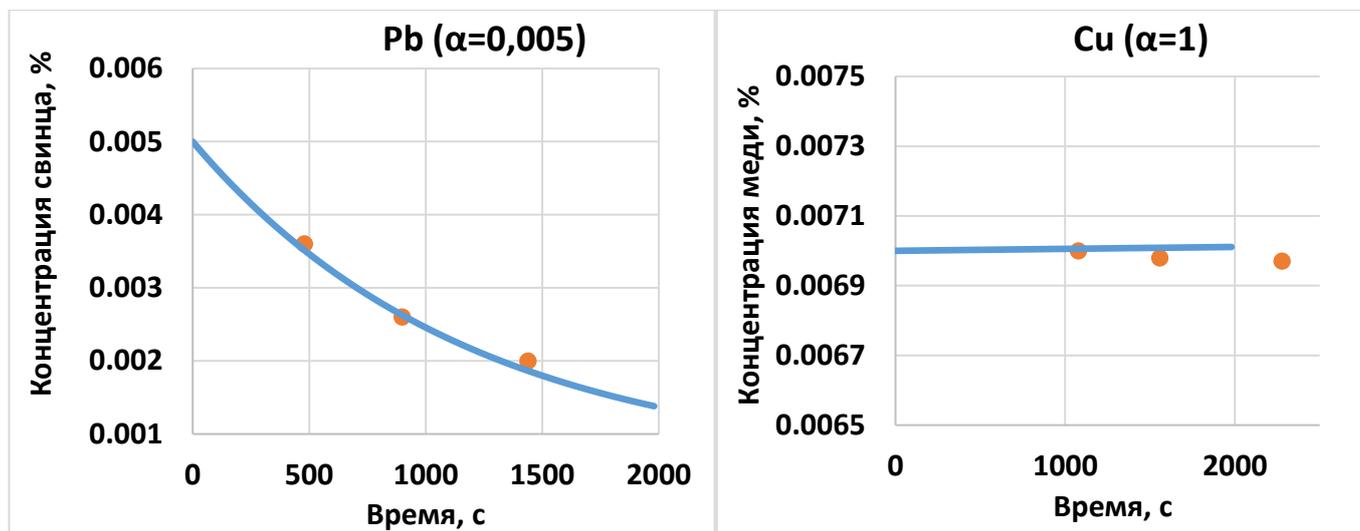


Рисунок 3 - Зависимость концентрации свинца и меди в сплаве на основе никеля от времени выдержки в вакууме. Линии - расчет по разработанной модели. Точки – экспериментальные данные Огорокова Г.Н.

Из рисунка 3 следует, что модель хорошо описывает экспериментальные данные по удалению свинца и меди из многокомпонентного никелевого сплава.

Созданные модели 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.

В третьей главе с помощью программы Gibbs 3.2 и подобранной в настоящей работе базы термодинамических данных (энергии Гиббса образования оксидов, нитридов, сульфидов; параметры взаимодействия в никеле и железе; параметры модели для определения температуры ликвидус) проанализировано взаимодействие футеровки с железом, никелем и сплавами на их основе.

В работе Огорокова Г.Н. исследовали прирост кислорода в нержавеющей стали 03X18N12 от магнезитового тигля в ВИП вместимостью 0,5 тонны. Длительность выдержки металла в вакууме составляла 160 мин при температуре 1570-1580 °С и давлении над металлом 0,005 атм. Содержание кислорода в начале рафинирования - 0,004-0,006 %. Металл раскисляли алюминием на 0,1% Al. На рисунке 4 представлены концентрации кислорода в стали после первой (а) и десятой плавки (б).

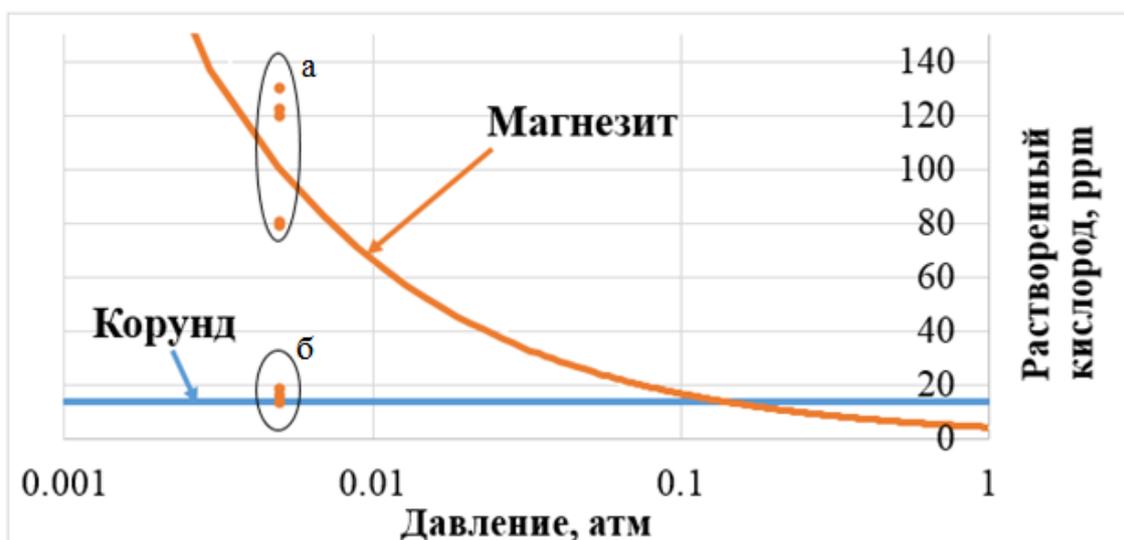


Рисунок 4 – Зависимость содержания кислорода в стали 03X18H12 от давления. Линии – расчет по программе Gibbs 3.2; Точки – данные Окорочкова Г.Н.

Из рисунка 4 видно, что концентрации кислорода на первой плавке и на десятой составляют соответственно 80-140 ppm и менее 20 ppm, то есть понизилась к концу кампании в 4-7 раз. Можно предположить, что это связано с образованием корочки Al_2O_3 на поверхности тигля (MgO). Если провести равновесный расчет, исходя из этого предположения, то экспериментальные данные (точки) совпадают с расчетными кривыми.

Из результатов моделирования можно сделать вывод, что при повышенных давлениях (от 10 до 101 кПа для сплавов на основе железа) магнезитовая футеровка дает минимальное содержание кислорода в расплаве, а при пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для сплавов на основе железа) минимальная концентрация кислорода в металле получается при использовании корундовой футеровки. Расчеты также показывают, что при плавке сплавов на основе никеля при повышенных давлениях (от 0,01 до 101 кПа) магнезитовая футеровка дает минимальный прирост кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10 Па) минимальный прирост концентрации кислорода дает корундовая футеровка.

Также термодинамическими расчетами показано, что введение алюминия в расплав обеспечивает снижение взаимодействия металла с корундовой футеровкой и понижает количество кислорода, поступающего из тигля в расплав. Это вытекает из принципа Ле-Шателье для реакции $(2[Al]+3[O]=Al_2O_3)$ Данное взаимодействие

иллюстрируется на рисунке 5. Кривая для магнезитовой футеровки дана для сравнения.

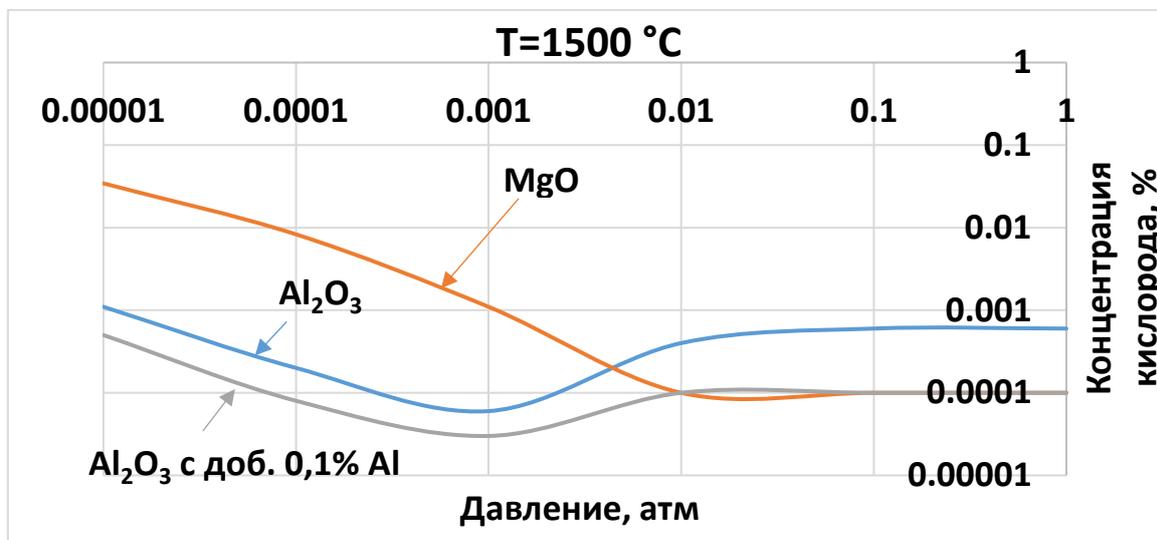


Рисунок 5 – Зависимость концентрации кислорода от остаточного давления при взаимодействии 0.5 кг футеровки с 40 кг сплава (Ni-38%Cu), температура $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

В работе Каблова Е.Н. в лабораторных условиях исследовано поведение иттрия в жаропрочном сплаве ЖС6У при плавке в корундовом и шпинелидном (80% MgO – 20% Al_2O_3) тигле. Масса плавки составляла 10-15 г. Продолжительность и температура изотермической выдержки составляли 60 – 300 с и $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, интервал давлений от 1,4 Па до 0,1 МПа. На рисунке 6 представлено сравнение взаимодействия корундовой и шпинелидной футеровки с иттрием, содержащимся в сплаве ЖС6У, при различном остаточном давлении.

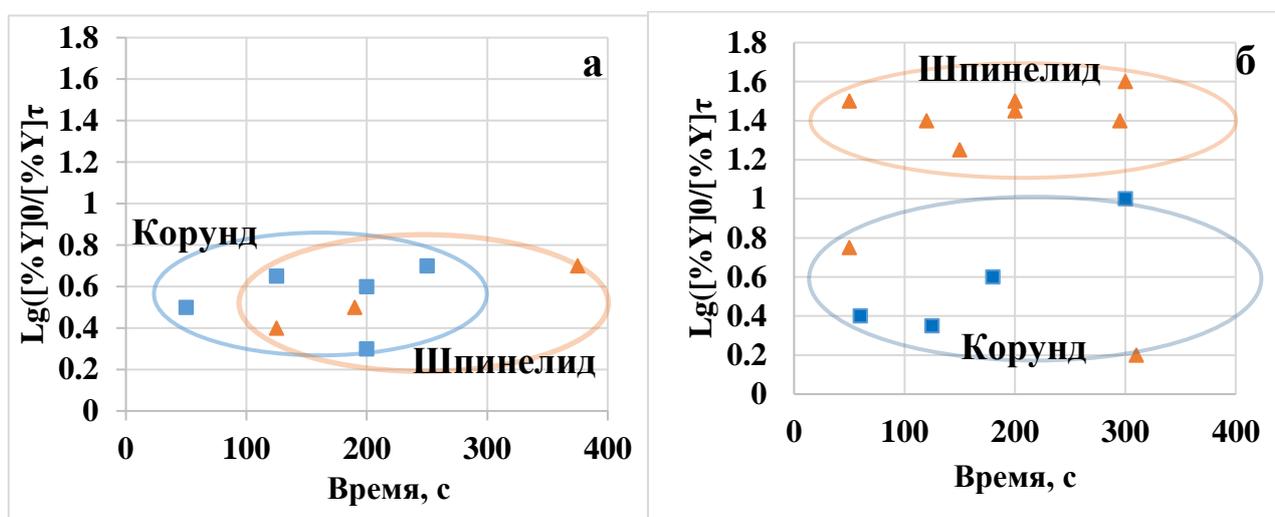


Рисунок 6 - Сравнение взаимодействия корундовой и шпинелидной футеровки с иттрием, содержащимся в сплаве ЖС6У, при давлении Ar: а- 10^5 Па ; б - $1,3\text{ Па}$.

Из рисунка 6 видно, что в глубоком вакууме взаимодействие иттрия с корундовой футеровкой явно меньше, чем со шпинелидной. При атмосферном давлении можно использовать и тот, и другой огнеупор, так как их взаимодействие с иттрием одинаково.

Методом термодинамического моделирования с экспериментальным подтверждением показано, 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 сплавов на основе железа и от 1 до 101 кПа для сплавов на основе никеля) магнезитовая футеровка дает минимальное содержание кислорода в расплаве. При пониженных давлениях (от 0,1 до 10000 Па для сплавов железа и от 0,1 до 10 Па для сплавов никеля) минимальная концентрация кислорода в металле получается при использовании корундовой футеровки. Для каждого конкретного сплава эти интервалы должны быть индивидуальными.

В **четвертой главе** представлен анализ процессов раскисления сплавов. Показано, что наиболее сильный и дешевый модификатор - это кальций. В то же время анализ показывает, что данные по термодинамике раскисления железа кальцием плохо воспроизводятся у разных авторов. В связи с этим возникает необходимость в выборе достоверных термодинамических данных по раскислению железа кальцием из имеющихся в литературе.

Наряду с нестабильностью константы равновесия и параметров взаимодействий существует еще одна загадка данной реакции. Константа равновесия K , найденная для 1600°C путем комбинирования реакций образования CaO из чистых компонентов с реакциями растворения кальция и кислорода в жидком железе составляет по литературным данным от $3,3 \cdot 10^{-9}$ до $6 \cdot 10^{-11}$. Это на несколько порядков меньше наблюдаемого на опыте произведения растворимости $L=[Ca]_{\Sigma}[O]_{\Sigma}=10^{-5}-10^{-6}$. По всем этим причинам авторы получают различные кривые раскисления железа кальцием.

Поэтому в данной работе предложен новый подход к анализу экспериментальных данных по раскислению железа кальцием. 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 $[CaO]_{НВ}$. 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}) близки к единице, а константа реакции K может быть найдена методом комбинирования. Тогда уравнение кривой раскисления железа кальцием примет вид:

$$[O]_{\Sigma} = \frac{K}{[Ca]_{\Sigma} - \frac{40}{56}[CaO]_{НВ}} + \frac{16}{56}[CaO]_{НВ}$$

Зная константу, найденную методом комбинирования, можно найти количество взвешенных включений $[CaO]_{НВ}$ для каждого опыта, используя экспериментальные результаты определения концентраций кальция $[Ca]_{\Sigma}$ и кислорода $[O]_{\Sigma}$:

$$[CaO]_{НВ1,2} = \frac{\frac{2}{7}([Ca]_{\Sigma} + 2,5[O]_{\Sigma}) \pm \sqrt{\left[\frac{2}{7}([Ca]_{\Sigma} + 2,5[O]_{\Sigma})\right]^2 - 4 \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{5}{7}([Ca]_{\Sigma}[O]_{\Sigma} - K)}}{2 \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{5}{7}}$$

На рисунках 8 и 9 представлены кривые раскисления, построенные по другим методикам.

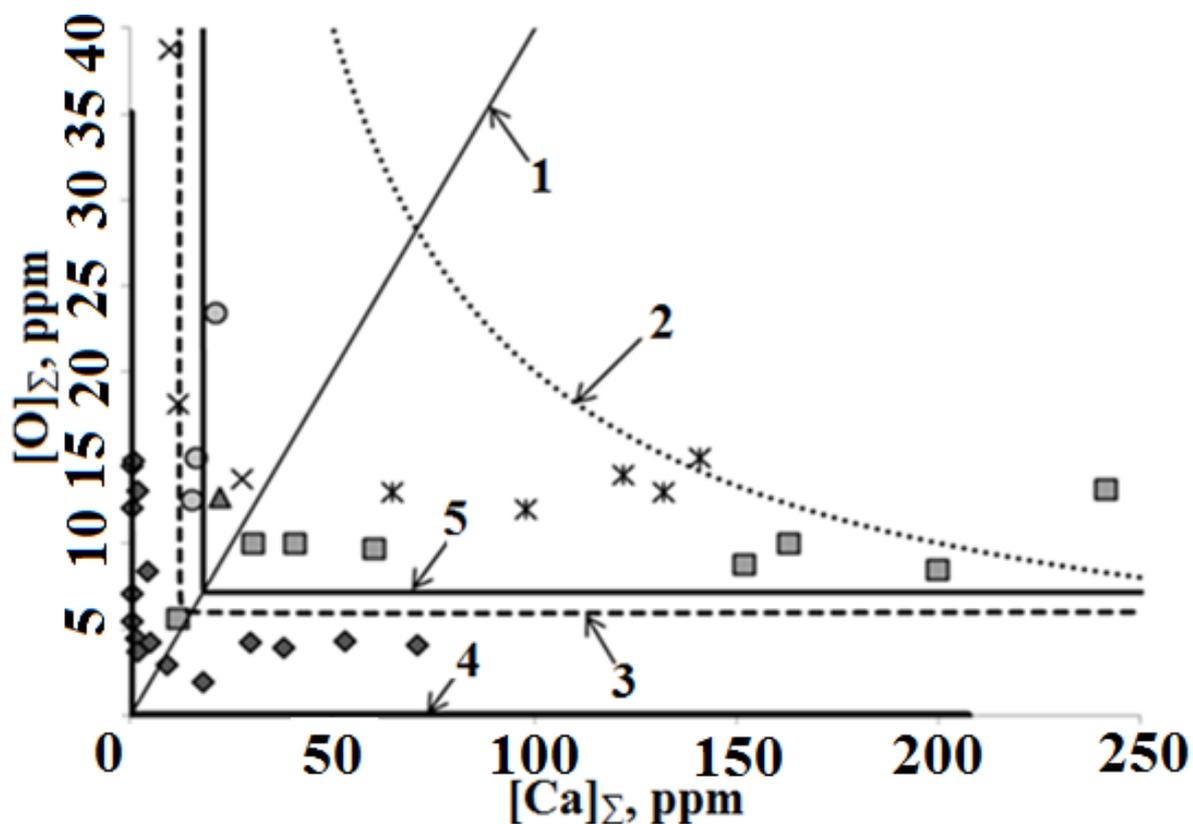


Рисунок 8 - Зависимость содержания кислорода в железе от концентрации кальция при температуре 1600 °С. Точки – экспериментальные данные разных авторов.

1 – линия стехиометрии CaO; 2,3,4 – расчетные кривые раскисления железа кальцием; кривая 2 – кривая Михайлова Г.Г.; 3 – кривая Зайцева А.И.; 4 – идеальная кривая; 5 – кривая данной работы ($[CaO]_{НВ}=21$ ppm)

Из рисунка 8 видно, что кривая раскисления 5, полученная в данной работе, и кривая 3 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 построения кривой 3, где используются одновременно параметры взаимодействия, понятия об ассоциатах O-Ca и мономерах [O] и [Ca], значительно сложнее.

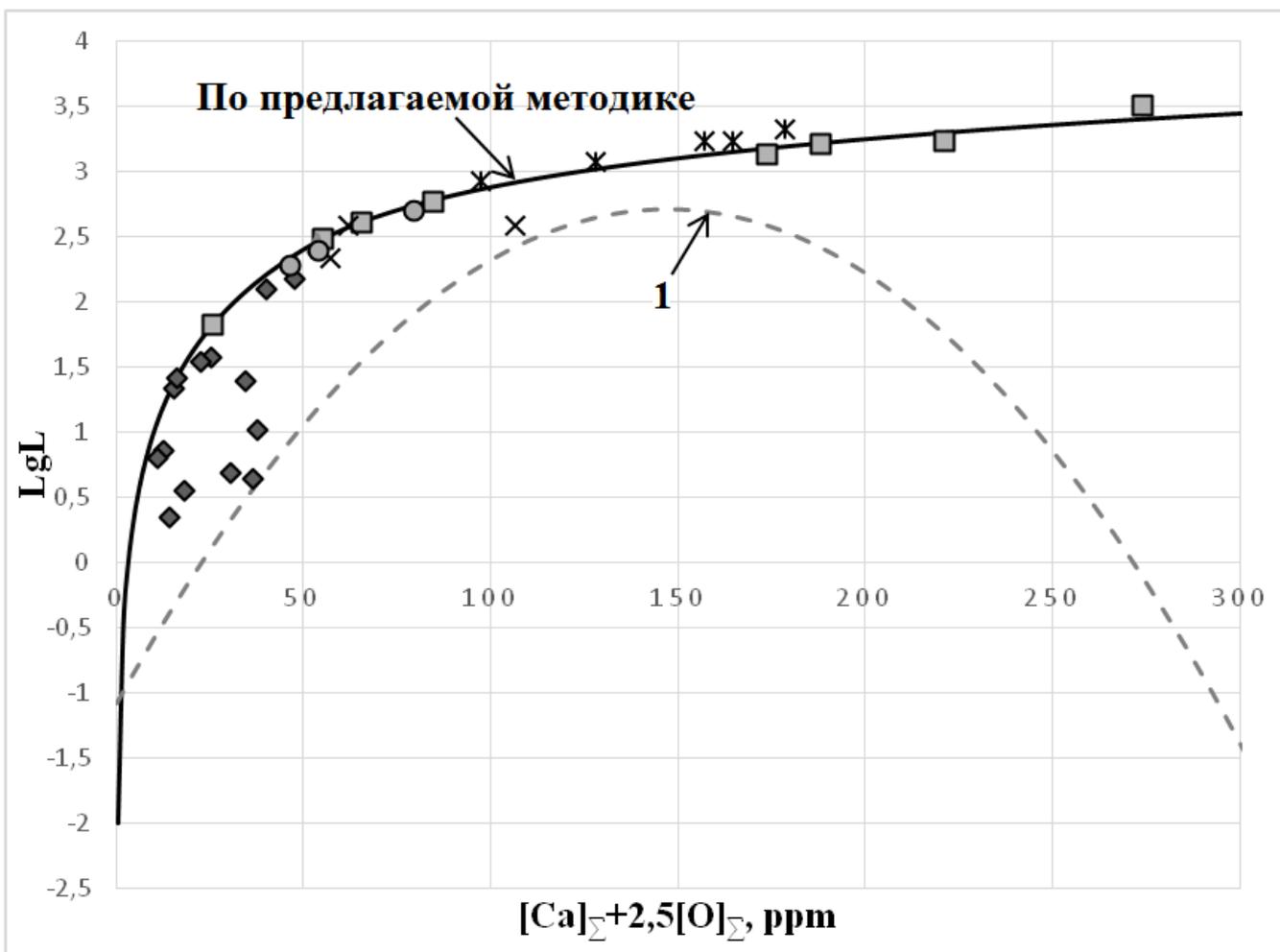


Рисунок 9 – Зависимость содержания кислорода в железе от концентрации кальция при температуре 1600 °С. Точки – экспериментальные данные.

1 – кривая Suzuki К.И. $lgL = -9,08 + 515([\%Ca]_{\Sigma} + 2,5[\%O]_{\Sigma}) - 17500([\%Ca]_{\Sigma} + 2,5[\%O]_{\Sigma})^2$

Из рисунка 9 видно, что кривая, построенная по разработанной методике, не теряет свою адекватность в широком интервале концентраций кальция и кислорода, а кривая Suzuki, построенная с помощью параметров взаимодействия и рекомендуемая известным источником *Steelmaking Data Sourcebook*, на определенном участке теряет свою адекватность.

Таким образом, предложена новая методика построения экспериментально наблюдаемой кривой раскисления железа кальцием. Методика отличается тем, что константа равновесия реакции раскисления получена методом комбинирования, а содержания кислорода и кальция складываются из концентраций растворенных компонентов и связанных в неметаллические включения.

В пятой главе приведено экспериментальное исследование выплавки никель-медных сплавов. Для выполнения экспериментальных плавов в качестве примерного сплава был выбран сплав НММц-38-2.

Для оценки степени испарения меди и никеля и взаимодействия этих сплавов с футеровкой, а также проверки адекватности предложенной методики расчета испарения компонентов проведена серия плавов в вакуумной печи сопротивления. Шихту загружали в цилиндрический тигель из корунда с площадью поперечного сечения 7 см². 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 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.

Во время экспериментальных плавов визуально наблюдалось испарение компонентов сплава. При открытии печи было видно, что на стенках тигля и камеры печи осаждалась пыль (конденсат). Из рисунка 10 можно предположить, что конденсат, в основном, состоит из меди.



Рисунок 10 – Фотография вакуумной печи сопротивления после 4-х плавов.

Точный состав образующегося конденсата было достаточно трудно определить из-за его изменения по ходу плавки. Однако, отношение концентрации меди к содержанию никеля в конденсате высокое - $(Cu/Ni) = 4 - 4,5$. Это означает, что поток испаряющейся меди значительно превышал поток никеля.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии был определен химический состав слитков плавов №1, 5-8, представленный в таблице 1.

Таблица 1 – Состав слитков никель-медного сплава, %

Номер плавки	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	0	0	100
5	60.45	39.26	0.03	0.114	0.073	0.056	0,017	0	100
6	58.89	38.68	1.94	0.144	0.181	0.093	0,072	0	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

Экспериментальные и расчетные результаты определения массы испарившейся меди представлены в таблице 2. Расчеты выполнены с использованием модели, предложенной в данной работе. 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 2 – Масса меди, испарившейся в ходе экспериментальных плавов

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 $\tau=8$ мин	75,6	266	26,8 (71,3 г)	4,3	4,232
№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 11 представлено сравнение экспериментальных и расчетных потерь меди (таблица 2).

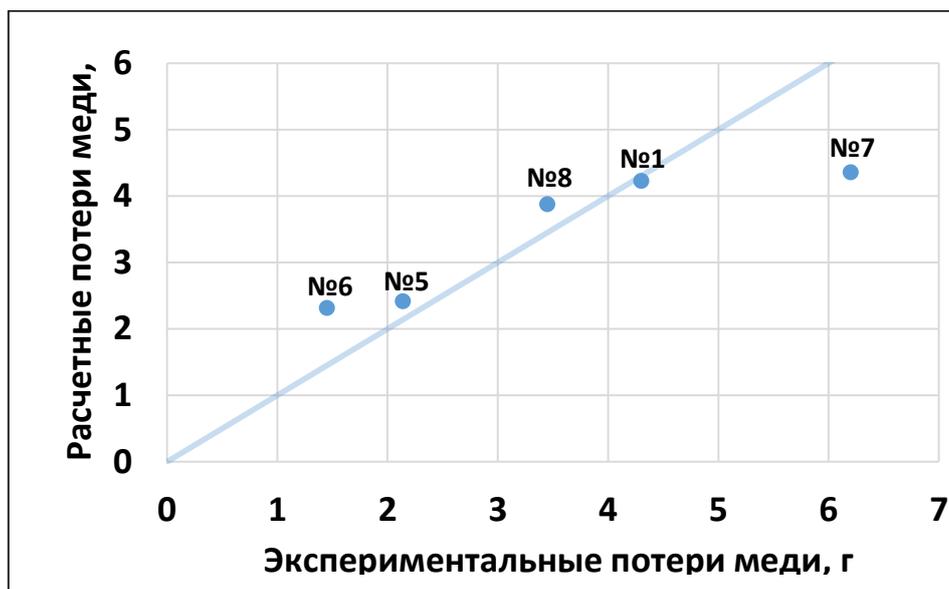


Рисунок 11 – Соотношение экспериментально определенных потерь меди и рассчитанных по модели. Прямая отвечает совпадению расчета и эксперимента.

Из рисунка 11 следует, что результаты расчета по модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные по испарению меди из никель-медного расплава. Предложенная в данной работе модель удовлетворительно описывает потери меди в период вакуумного рафинирования.

При выплавке никель-медного сплава наблюдалось взаимодействие металла с футеровкой. Для оценки взаимодействия расплава с футеровкой были определены конечные концентрации кислорода (таблица 3).

Таблица 3 – Режим раскисления и содержание кислорода в сплавах

Плавка	№5	№6	№7	№8
Концентрация кислорода, ppm	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 3 можно заметить, что плавка №8 отличается повышенным содержанием кислорода. 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 плавок были сделаны снимки внутренней поверхности тигля в месте его взаимодействия с металлом. На рисунке 12 приведены эти снимки.



Рисунок 12 – Внутренняя поверхность тигля в месте контакта с металлом на плавке А-№6(с присадкой алюминия) и Б-№8 (без присадки алюминия).

Из рисунка 12 видно, что присадка алюминия на 0,088% понижает взаимодействие металла с корундовым тиглем. Конечная концентрация кислорода на плавке №6 ниже, чем на плавке №8, и загрязненность металла неметаллическими включениями (оксиды, сульфиды и оксисульфиды кальция) на плавке №6 меньше, чем на плавке №8 (рисунок 13).

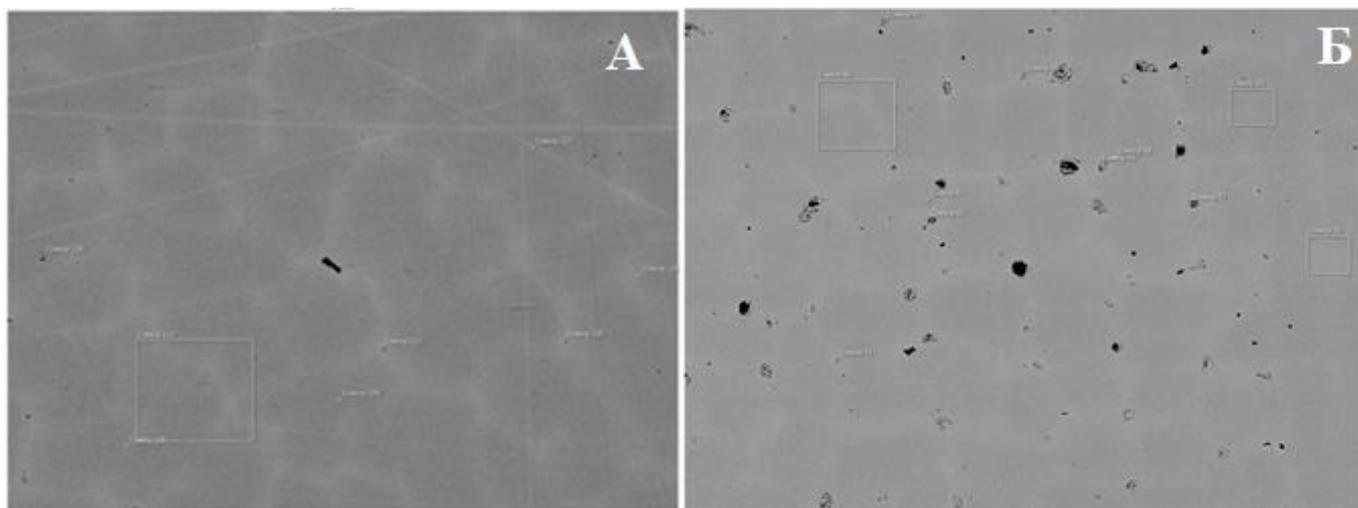


Рисунок 13 – Микроструктура слитка плавов А-№6, Б-№8

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.

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 $100 \text{ }^\circ\text{C}$), а затем при более низком давлении ($0,5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.) в течение 5-10 мин.

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. 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.

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 И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. 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).

2. Создана предметно-ориентированная база термодинамических данных (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 сложнолегированных сплавов. В результате расчетов, выполненных при анализе различных экспериментальных данных, показана адекватность данной базы.

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 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 (K500) 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 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 // 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 // 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 // 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 // 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.