

05.16.02  
С 594

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи  
УДК 669.15'24'25.04.001.1

Кандидат технических наук  
СОКОЛОВ ВЛАДИСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И РАЗРАБОТКА  
МАЛОУХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА  
СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ  
ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТА.

Специальность 05.16.02 - "Металлургия черных металлов"

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Челябинск - 1993

Работа выполнена в Институте проблем литья АН Украины

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки  
РСФСР, лауреат государственной премии СССР С.И.Попель

доктор технических наук, профессор *А.Н.Морозов*

доктор технических наук, профессор А.Г.Пономаренко

Ведущее предприятие - Научно-производственное объединение  
"Милнетон"

Защита состоится "6" 10 1993 г. в 14 час., в ауд. 244  
(конференц-зал университета) на заседании специализированного  
Совета Д 053.13.04 при Челябинском государственном техническом  
университете.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью, просим  
направить по адресу: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,  
ЧГТУ, ученый совет университета, тел.39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "28" 05 1993 г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, доктор физико-математических  
наук, профессор.



Д.М.Мирзаев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. В настоящее время в металлургии стран СНГ при переработке никельсодержащих отходов сложнолегированных сталей и сплавов на никель и ферроникель еще не освоено промышленное селективное извлечение легирующих (хрома, молибдена, вольфрама). Коэффициент извлечения других попутных элементов (кобальта, меди) невысок. Таким образом по существующим технологиям переработки никельсодержащих отходов неизбежны значительные потери ценных легирующих элементов. В частности при переработке отходов литых постоянных магнитов в России ежегодно теряется более 60 т кобальта. При плавке никельсодержащих отходов на ферроникель только на Режском никелевом заводе ежегодно со шлаком в отвал уходит около 50 т молибдена и свыше 500 т хрома.

Для сохранения этих дорогостоящих и дефицитных компонентов в народном хозяйстве перспективными являются два направления. Во-первых совершенствование технологии получения сложнолегированных сталей по пути уменьшения и повторного использования отходов, где это возможно. Во-вторых изучение возможности комплексного извлечения полезных компонентов из отходов. Самым рациональным является получение из отходов рафинированных комплексных лигатур для конкретных групп сталей и сплавов. Наряду со стабилизацией состава металла при использовании таких лигатур в шихте достигается утилизация совместно с никелем и других полезных легирующих добавок (кобальта, меди, хрома, молибдена и т.д.).

Для успешного решения поставленных задач необходимо создание технологий, обеспечивающих получение металла с заданным содержанием примесных компонентов - металлюидов, определяющих свойства конечного сплава. В этой связи становится обязательным оперативное знание термодинамических активностей этих элементов в меняющихся условиях плавки и затвердевания многокомпонентных расплавов на основе железа, никеля, кобальта, образующихся в процессе получения сложнолегированных сплавов и лигатур.

Проведение точных замеров активностей большинства примесных элементов с помощью экспрессанализаторов в промышленных условиях в

настоящее время затруднительно. Поэтому возрастает значение расчетных методов определения активности металлоидов в многокомпонентных расплавах.

Существующие методы расчета коэффициентов активности элементов имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение узкой областью температур и составов. В то же время в литературе имеется обширный материал по исследованию термодинамики поведения элементов в двойных и многокомпонентных расплавах, обобщение которого на основании новых подходов позволило бы значительно повысить точность предсказания активности металлоидов.

Таким образом совместное решение теоретической проблемы - разработки универсального метода оценки активности металлоидов в широкой области температур и концентраций многокомпонентных расплавов на основе железа, никеля и кобальта и практической проблемы - комплексной переработки и использования никельсодержащих отходов - являются крайне актуальными и взаимосвязанными задачами.

Цель работы заключается в разработке теоретических основ термодинамики поведения металлоидов в расплавах на железо-никель-кобальтовой основе и в создании на этой базе новых малоотходных технологий выплавки сложнoleгированных спецсплавов, существенно улучшающих экономические показатели от использования вторичного никель и кобальтсодержащего сырья.

В связи с этим решались следующие задачи.

1. Разработка метода расчета коэффициентов активности металлоидов в сложнoleгированных расплавах на смешанной железо-кобаль-никелевой основе в широком интервале составов и температур, вплоть до температур затвердевания сплавов.
2. Создание банка данных по термодинамике поведения металлоидов в расплавах и оптимизация с его помощью значений констант, используемых при прогнозировании величин активностей примесных элементов в сложнoleгированных расплавах.
3. Разработка и внедрение технологий выплавки магнитнотвердых сплавов типа ЮНДК с использованием отходов предыдущих процессов получения этих сплавов.
4. Разработка и внедрение технологических процессов комплексного извлечения никеля, хрома, молибдена и вольфрама при пере-

работке вторичного сырья на ферроникелевые лигатуры.

Научная новизна.

1. Разработана методика и оптимизированы константы для расчета активности металлоидов в высоколегированных расплавах на железо-никель-кобальтовой основе. Методика базируется на принципе эквивалентных концентраций. Собран большой массив экспериментальных данных, на котором показана ее хорошая применимость в широкой области сплавов и температур.

2. При расчетах растворимости азота и углерода в расплавах влияние этих элементов на свой коэффициент активности сведено к принципу эквивалентных концентраций, что позволило унифицировать расчетные уравнения применительно к любым содержаниям металлоида, растворимость (активность) которого определяется.

3. Предложено принцип расчета по эквивалентным концентрациям распространить на расплавы на основе никеля и меди.

4. Моделирование условий образования неметаллических включений при плавке и затвердевании подтвердило склонность сплава ИНДКТ5 к образованию нитридов титана.

5. Разработан способ удаления нитридов титана при плавке сплава ИНДКТ5АА в вакуумно-индукционной печи (ВИП).

6. Изучен процесс обезуглероживания ферроникелевого расплава в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) с использованием твердых гидрокислых окислителей.

7. Изучен механизм влияния хрома и кремния на склонность ферроникеля к водяной грануляции.

8. Изучен процесс и разработана термодинамическая модель одновременной десульфурации и дефосфорации расплава стали при его обработке флюсовыми смесями типа  $CaF_2$ -Са.

Практическая ценность работы заключается в создании новых способов выплавки сложнолегированных сплавов с использованием вторичного никельсодержащего сырья, позволяющих комплексно утилизировать кобальт, медь, хром, молибден и др. полезные сопутствующие элементы.

Разработана и внедрена в производство технология использования литейного возврата при выплавке магнитотвердого сплава для монокристаллов ИНДКТ5АА в ВИП. На Владимирском заводе постоянных магнитов в настоящее время могут использовать на плавке до 30% литейных отхо-

дов предыдущих плавок, в том числе с повышенным содержанием нитридов титана.

Разработаны и внедрены в производство технологии получения комплексной ферроникелевой лигатуры для постоянных магнитов с использованием вторичного никель-кобальт-медь содержащего сырья и ее использования при выплавке магнитотвердых сплавов типа ЮДК. Внесены соответствующие изменения в ГОСТ 17809-72 "Материалы магнитотвердые литые" (изменение N3) и ТУ 48-3-59-84 "Ферроникель" (изменение N3). Процесс получения ферроникеля новой марки ФН-5к освоен на Побужском и Режском никелевых заводах. Этот ферроникель нашел широкое применение при выплавке магнитотвердых сплавов типа ЮДКТ на Новочеркасском производственном объединении "Магнит", Владимирском заводе постоянных магнитов, Первом московском приборостроительном заводе, Киевском заводе "Транссигнал". Ферроникель ФН-5к успешно опробован в качестве заменителя лигатуры подобного типа производства фирмы "Romet-Stahl" (ФРГ) на комбинате "Ферромагнит" (г.Перник, Болгария) и литейном заводе в Кабанье (г.Будапешт, Венгрия).

Предложенная технология получения из отходов гранулированного хромсодержащего ферроникеля внедрена на Режском никелевом заводе. Такой ферроникель нашел применение на заводах спецэлектromеталлургии.

Общий годовой экономический эффект от указанных разработок составляет 843808 руб. (в ценах 1990 г.), доля автора равна 514924 руб.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Усовершенствования принципа эквивалентных концентраций, позволившие распространить его для расчетов коэффициентов активности металлоидов в сложнолегированных расплавах на основе железа, никеля, кобальта и их смесей в широкой области температур и содержания элементов, где неприменимы традиционные методы расчетов.

2. Результаты математического моделирования физико-химических процессов образования неметаллических включений (НВ) в магнитотвердых сплавах типа ЮДК, обезуглероживания ферроникелевых лигатур и восстановительной дефосфорации сложнолегированных сталей.

3. Способы выплавки магнитотвердых сплавов типа ЮНК с использованием значительного количества вторичных отходов этих сплавов.

4. Механизм влияния хрома и кремния на склонность ферроникеля к грануляции в воде.

5. Способ получения из отходов гранулированного ферроникеля, содержащего хром, молибден и вольфрам.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции по материаловедению и материалам, полученным в условиях газового противодействия (г.Барна, 1988 г.); в Международной молодежной школе по литейному производству (г.Барна, 1987 г.); на первом Международном семинаре по диффузионно-кооперативным явлениям в системах металл-изотопы водорода (г.Донецк, 1992 г.); на Всесоюзных конференциях и совещаниях по современным проблемам создания высококачественных сталей и уменьшения отходов в черной металлургии (г.Москва, 1982 г.), о путях рационального использования и экономии металла в литейном производстве (г.Барнаул, 1982 г.), о прогрессивных технологических процессах в электросталеплавильном производстве (г.Москва, 1982 г.), по постоянным магнитам (г.Владимир, 1982 г., г.Новочеркасск, 1985 г.), по современным проблемам электрометаллургии стали (г.Челябинск, 1984 г.), по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (г.Свердловск, 1986 г., г.Челябинск, 1990 г.), о новых высокопроизводительных технологических процессах, высококачественных сплавах и оборудовании в литейном производстве (г.Каунас, 1986 г.), по совершенствованию процессов разлива и кристаллизации стали (г.Ждэнов, 1987 г.), о проблемах повышения технического уровня производства металлов и сплавов (г.Донецк, 1987 г.), по численным методам механики сплошной среды (г.Абакан, 1989 г.), по базам физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий (г.Курган, 1990 г.), по моделированию физико-химических систем и технологических процессов в металлургии (г.Новокузнецк, 1991 г.), по физико-химическим основам металлургических процессов (г.Москва, 1991 г.); на Республиканских и зональных конференциях и семинарах по неметаллическим включениям и газам в литейных сплавах (г.Запорожье, 1982 г., 1985 г., 1988 г.), по прогрессивным спо-

способам плавки литейных сплавов (г. Киев, 1983 г.), по современным технологиям получения малопористых отливок и слитков из цветных металлов (г. Киев, 1983 г.), по совершенствованию технологических процессов и повышению качества отливок из чугуна и сплавов (г. Андропов, 1984 г.), по современному оборудованию и технологиям плавки, внепечной обработки и заливки чугуна (г. Пенза, 1987 г.), по техническому перевооружению и внедрению новых ресурсосберегающих технологий в электросталеплавильном производстве (г. Днепропетровск, 1989 г.); на отраслевых конференциях по повышению эффективности производства ферроникеля на основе комплексного использования окисленных никелевых руд (п. г. т. Побутское, 1985 г.); о научно-техническом прогрессе в производстве ферросплавов и электростали (г. Челябинск, 1988 г.); по управлению структурообразованием и свойствами и отливках (г. Самара, 1991 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 1 брошюра, 1 препринт, 51 печатная статья, из них 28 в издающих организациях, предусмотренных перечнем ВАК, получено 24 авторских свидетельства.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы, включающем 282 наименования, и 4 приложений; содержит 258 страниц машинописного текста, 47 рисунков, 29 таблиц.

Методика и материалы исследований. При оптимизации параметров уравнений для расчета коэффициентов активности металлоидов в многокомпонентных металлических расплавах был использован метод наилучших равномерных приближений, дающий, как показали расчеты, лучшие результаты в сравнении с обычно используемым методом наименьших квадратов. Оценка применимости различных расчетных уравнений для оценки активности элементов была проведена с использованием методов математической статистики.

При использовании метода математического моделирования физико-химических условий образования неметаллических включений в расплавах были применены значения парциальных энтальпий растворения титана в расплавах различного состава, определенные на высокотемпературном калориметре изоперболического типа.

Анализ неметаллических включений в сплавах проводили металлографическими и электрохимическими методами. Неметаллические фазы подвергали рентгеноструктурному анализу. Газосодержание сплавов определяли на газоанализаторе фирмы "Leos". Анализ металла на содержание легирующих и примесных элементов проводили преимущественно химическими методами.

При проведении лабораторных работ использовали особочистые материалы: железо карбонильное, титан иодидный, никель марки НО, кобальт КО и т.д. На промышленных плавках использовали как стандартные шихтовые материалы - железо марок ОЗПС, О15ЖРЮ, О25ЖРЮ, никель Н1, кобальт К1 и т.д. - так и полученные в данной работе новые материалы, в частности ферроникелевые легатуры с повышенным содержанием кобальта и меди, либо хрома, молибдена и вольфрама.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Современное состояние теоретических основ и уровень технологий производства сложнолегированных сплавов на железо-никель-кобальтовой основе.

Приведен подробный анализ существующих методов расчета активностей элементов применительно к сложнолегированным расплавам на железо-никель-кобальтовой основе, методов моделирования термодинамических условий образования НВ в таких расплавах в условиях их плавки и затвердевания, методов выплавки прецизионных никельсодержащих сплавов, а также переработки вторичного сырья из этих сплавов. Сформулированы цель и задачи исследований.

Теоретические методы оценки коэффициентов активности металлоидов в металлических расплавах можно условно классифицировать как графические, формальные аналитические и модельные. На примере оценки коэффициентов активности серы и азота  $f_s$  и  $f_n$  рассмотрен графический подход, предложенный Шерманом, Чипманом и Лангенбергом. Основным недостатком является то, что он не учитывает перекрестного взаимодействия компонентов. В случае сложнолегированных расплавов это может привести к значительным погрешностям.

Суть аналитического подхода состоит в формальном представлении влияния состава на  $\lg f_i$  в виде аналитических зависимостей. Проанализированы формальные подходы Маргулиса, Даркена, Сриканса и Якоба,

Хаджры, Крупковского, Вагнера. Наибольшее распространение в настоящее время получил метод Вагнера, по которому концентрационная зависимость  $\lg f_i$  разлагается в ряд Тейлора в окрестности точки, соответствующей чистому растворителю, с последующим усечением степенного ряда до членов первого порядка. Проанализированы недостатки метода в теоретическом плане (несоответствие фундаментальному уравнению Гиббса-Дюгема) и для практических расчетов (ограниченность применимости только в области разбавленных растворов). Рассмотрены усовершенствования метода, позволяющие достигнуть его теоретического соответствия основным уравнениям термодинамики (подходы Пелтона и Бале, Хаджры и Фрохберга, Храпко С.А. и Пономаренко А.Г.), а также расширяющие область его применимости (подходы Эллиотта и Липиса, Липиса, Чипмана и Эллиотта, Григоренко Г.М. и Помарина Ю.М. и др.). Однако все эти подходы по различным причинам нерационально использовать при термодинамических расчетах металлоидов в расплавах на смешанной железо-кобальт-никелевой основе, легированных другими элементами. Выдвинуто предположение о перспективности принципа эквивалентных концентраций в данном приложении. Данный подход активно разрабатывается применительно к расплавам на железной основе Э.Шорманом с соавторами с начала 60-х годов.

Из многих модельных подходов для металлических расплавов чаще всего используют приближения регулярных растворов и квазихимической теории, а также модель центрального атома. Использование в моделях значительного числа параметров теории, не замеренных экспериментально и поэтому являющихся по сути подгоночными коэффициентами, делает все подходы частично формальными. Поэтому зачастую модельный подход приводит к аналогичным с аналитическим результатам.

Проведен анализ работ по физико-химическому моделированию условий образования НВ в жидких и затвердевающих расплавах. Особое внимание обращено на расчеты условий образования нитридов и карбонитридов титана. Результаты, полученные для условий плавки сталей Х18Н10Т Стомахиным А.Я. с соавторами, а также Гуревичем Ю.Г. и Фраге Н.Р., нашли экспериментальное подтверждение. При образовании более сложных комплексных включений предпочтительна методика расчета Михайлова Г.Г. с соавторами, базирующаяся на построении

поверхностей растворимости компонентов в многокомпонентных металлических расплавах.

Еще более сложны расчеты образования НВ в твердо-жидкой зоне кристаллизующегося металла. Подробно проанализированы модели, которые используются для математического описания междендритной ликвации элементов, вступающих в реакции при затвердевании металла. Наибольшее распространение в России получили расчеты, основанные на принципе квазиравновесной двухфазной зоны, сформулированном В.Т.Борисовым. Дан обзор работ московских, уральских и петербургских ученых, основанных на данном принципе. В подавляющем большинстве случаев для оценки коэффициентов активности металлоидов используются вагнеровские параметры взаимодействия, что недопустимо в случае расчетов для сложнелегированных сплавов типа ЮДК.

Обзор существующих технологий выплавки магнитотвердых сплавов типа Аляико или ЮДК показал, что несмотря на большое количество исследований, направленных на рафинирование данных сплавов в различных агрегатах, все они на практике не нашли применения. В основном данные сплавы плавят в открытой индукционной печи (ОИП). При этом предъявляют повышенные требования к чистоте исходных шихтовых материалов. Все усовершенствования существующих технологий были направлены на предотвращение дополнительного загрязнения металла в процессе плавки. Плавку сплавов в ВИП применяют как правило только при получении заготовок для дальнейшего выращивания монокристаллов. При этом применяют особочистую шихту. Литейный возврат предыдущих плавов и бракованные мелкозернистые отливки с повышенным содержанием нитридов титана повторно на плавках не используют.

Эмпирический подход, применяемый при подборе материалов для выплавки сплавов типа ЮДК, не позволяет оперативно использовать новые виды шихт. Это связано с неопределенностью в постановке задачи для плавильщиков по допустимому содержанию ряда примесных элементов, образующих в сплаве нежелательные НВ. Фундаментальные исследования в этом направлении тормозятся из-за экспериментальных сложностей в изучении реакций образования этих НВ в сложнелегированных сплавах, а также в неприменимости традиционных подходов при моделировании данных процессов.

Рассмотрены современные технологии переработки кобальт- и никельсодержащих отходов. Дано описание наиболее распространенных видов отходов сложнoleгированных сплавов, подвергаемых пирометаллургической переработке. Традиционные технологии, основанные на селективном извлечении никеля и кобальта из вторичного сырья с полной безвозвратной потерей остальных элементов, материало- и энергоемки, характеризуются значительными потерями кобальта. Зачастую в многостадийных процессах задействованы предприятия, географически удаленные друг от друга. В промышленно развитых странах существуют технологии получения из вторичного сырья рафинированных лигатур на железо-никелевой основе, содержащих другие ценные элементы (кобальт, хром, вольфрам, молибден). Они характеризуются высокими техническими и экономическими показателями. Однако в литературе отсутствуют подробные данные о технологических процессах, по которым их получают.

Показана перспектива разработки новых комплексных лигатур на базе существующих в СНГ производств ферроникеля. Подробно описаны технологии производства ферроникеля марок ФН-1, ФН-2 и ФН-3 на Ржевском никелевом заводе в ДСП с использованием в качестве твердого окислителя гидроокисидных соединений и ферроникеля марки ФН-5 на Побужском никелевом заводе в руднотермической печи и кислородных конвертерах. Их основным недостатком является безвозвратная потеря кобальта, хрома, молибдена и вольфрама, попадающих в расплав из исходной руды либо перерабатываемого вторичного сырья.

#### Оценка температурной зависимости коэффициентов активности металлоидов в многокомпонентных железных расплавах.

Приведен анализ принципа эквивалентных концентраций и продемонстрированы его возможности применительно к расчету активности металлоидов в расплавах на железной основе в широкой области температур и составов.

Данный принцип основан на допущении о существовании базовой кривой, отражающей влияние содержания элементов на коэффициент активности  $i$ -го металлоида. Для каждого элемента  $j$  существует посто-

янный масштабный коэффициент - фактор эквивалентности  $K$ . Зависимость  $\lg f_i$  от массовых долей любого элемента, помноженных на фактор эквивалентности, совпадает с базовой кривой (рис.1). До наших исследований все элементы при расчетах данным методом сводили к одной или двум (в соответствии со знаком влияния элемента на  $\lg f_i$ ) базовым зависимостям.

Во многих случаях принцип эквивалентных концентраций применяли только для расчетов при фиксированной температуре из-за отсутствия экспериментальных данных по влиянию температуры на зависимость  $\lg f_i$  от массовой доли многих элементов.

При таких расчетах влияние содержания  $i$ -го металлоида на  $\lg f_i$  либо не учитывали, как в случае с азотом, либо давали отдельной формулой, в частности при расчетах  $\lg f_{\text{N}}$ . Все указанные недостатки приводили к необоснованному сужению области применения метода. Несмотря на то, что во многих случаях предложенные уравнения давали хорошую сходимость с экспериментальными данными, в ряде случаев погрешность была необоснованно велика. В частности, нами показано, что при расчетах растворимости азота в расплавах жаропрочных сталей, содержащих более 20% (масс.дол.) Ni и Cr, относительная погрешность классического уравнения Шюрмана и Кунце превышает 40%.

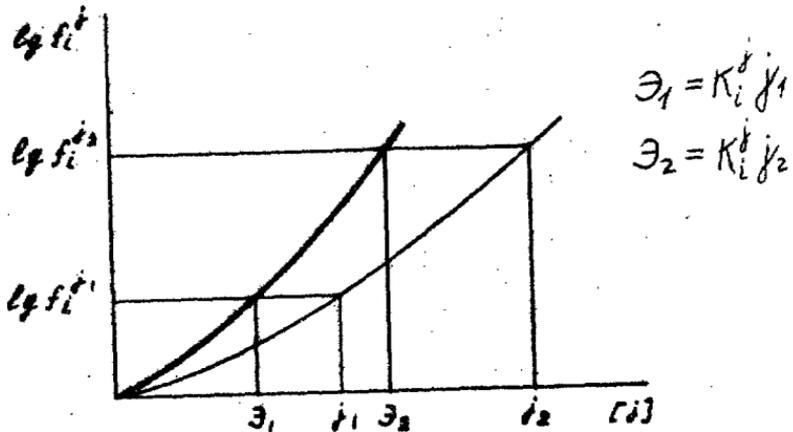


Рис. 1. Графическая иллюстрация принципа эквивалентных концентраций применительно к расчету  $\lg f_i$ .

Когда Ni в сплаве содержится менее 15% (масс.дол.) погрешность значительно понижается, даже при более высоких содержаниях хрома.

Для преодоления указанных недостатков нами были сделаны следующие усовершенствования метода эквивалентных концентраций.

1. Было принято, что единые базовые зависимости  $\lg f_i$  от состава расплава существуют только для компонентов, близких по их месту в периодической системе. Таким образом вместо формального подхода к группированию компонентов учтены их индивидуальные особенности взаимодействия в расплаве.

2. Факторы эквивалентности приняты не зависящими от температуры. Конечно температура влияет, и в ряде случаев весьма значительно, на зависимость  $\lg f_i$  от состава расплава. Однако соотношение между этими зависимостями для каждой группы компонентов, найденными из принципа эквивалентных концентраций, остается постоянным. Данное допущение позволило проводить расчеты температурной зависимости  $\lg f_i$  в любых многокомпонентных расплавах, зная эти зависимости только для базовых элементов. Это очень важно из-за крайней ограниченности экспериментальных данных по влиянию температуры на зависимости  $\lg f_i$  от состава расплава даже в тройных системах.

3. Влияние металлоида  $i$  на свой коэффициент активности сведено к принципу эквивалентных концентраций. Его как правило относят к группе непреходных элементов.

4. Уравнения метода эквивалентных концентраций для расчета  $\lg f_i$  в расплавах на основе железа, никеля и кобальта годятся для всякого сплава на основе любого элемента из этой триады. Если уравнение выведено для элемента, принятого в качестве основы, но которого в сплаве мало или нет вообще, то он принимается за условно-условный растворитель. При этом за стандартное состояние берется насыщенный металлоидом растворитель, принятый за основу. В таком случае при расчетах учитывается влияние основы сплава на  $\lg f_i$  и метод может соответствовать уравнению Гиббса-Дюгема.

В результате было получено уравнение для расчета  $\lg f_i^1$  в многокомпонентном расплаве на основе растворителя 1. Оно базируется на методе эквивалентных концентраций и в случае разбиения компонентов на  $k$ -группы имеет вид:

$$\lg f_i^l = \sum_{k=1}^n \left\{ \left( \frac{A_k}{T} + B_k \right) [\%F]_i^3 + \left( \frac{C_k}{T} + D_k \right) ([\%F]_i^3)^2 \right\} \quad (1)$$

где  $A_k, B_k, C_k, D_k$  - константы.

Эквивалентную концентрацию  $n$ -го базового элемента  $F$  для группы из  $m$  элементов в растворителе  $l$  определяли по факторам эквивалентности:

$$[\%F]_i^3 = \sum_{j=1}^m F_k^j K_i^{j(l)} [\%j].$$

Значения факторов эквивалентности для базового  $n$ -элемента можно найти по соответствующим значениям вагнеровских параметров взаимодействия  $K_i^j = e_i^j / e_i^n$ .

Предложенные усовершенствования были опробованы при расчетах растворимости азота в многокомпонентных железных расплавах. Вначале была предпринята попытка описать отклонение растворимости азота от закона Сиверта в высокохромистых расплавах и при повышенных давлениях азота. Указанное явление было объяснено влиянием азота в расплаве на свой коэффициент активности. Позднее к аналогичному выводу пришли швейцарский профессор Файтингер с соавторами и украинские ученые Григоренко Г.М. и Помарин Ю.М. Учет влияния азота на свой коэффициент активности позволил значительно увеличить точность расчетов в том случае, когда растворимость азота превышает 1% (масс. дол.).

При использовании метода эквивалентных концентраций к расчету растворимости азота в железных расплавах базовыми элементами был выбран хром для переходных металлов, понижающих активность азота, никель для переходных металлов, повышающих эту величину, а углерод - для всех остальных непереходных элементов, в том числе самого азота. Выбор именно этих элементов связан с наличием в литературе надежных экспериментальных данных по влиянию температуры на зависимость  $\lg f_N$  от их массовых долей, а также с их присутствием во многих марках сталей.

Для подтверждения применимости уравнения (1) к расчетам растворимости азота в многокомпонентных расплавах на основе железа был собран банк данных по растворимости азота в многокомпонентных же-

лезных расплавах, насчитывающий 165 точек при температурах 1750-2073 К.:

Для этих расплавов были проведены сравнительные расчеты как по нашему усовершенствованному уравнению (1), так и по наиболее известным уравнениям: Чипмана-Корригана, основанному на использовании вагнеровских параметров взаимодействия, и Шюрмана-Катлитца, базирующемуся на традиционном принципе эквивалентных концентраций. Была установлена неприменимость известных уравнений к сложнелегированным расплавам, для которых среднее значение абсолютных величин относительных погрешностей предсказания ( $|\Delta|_0$ ) превышает 80% в первом случае и 15-25% во втором. Предложенный нами метод дает ошибку, обычно не превышающую систематическую погрешность экспериментов по определению растворимости азота (порядка 10%). Только в случае низко и среднелегированных сталей такая погрешность характерна для всех трех методов.

Аналогичный подход был предложен нами и для расчетов активности углерода в многокомпонентных расплавах на железной основе. В отличие от азота за базовый для непеременных элементов был выбран кремний. Нами была подтверждена гипотеза, выдвинутая Шварцманом Л.А., о возможности использования уравнений для расчета  $\lg f_C^C$  в жидких сталях для насыщенных углеродом расплавов.

Таким образом, сводя влияние углерода на  $f_C$  к базовой зависимости кремния, можно получить универсальное уравнение типа уравнения (1), по которому можно рассчитывать значения  $\lg f_C$  в разбавленных и насыщенных по углероду расплавах.

Для оптимизации значений  $K_C^{j(i)}$  и коэффициентов базовых уравнений из литературы был собран банк данных по растворимости углерода в расплавах Fe-j-ый элемент при различных температурах для 22-х элементов. Метод оценки термодинамической активности углерода по его растворимости в железных расплавах наиболее точен по сравнению с другими существующими. При оптимизации вместо традиционного метода наименьших квадратов был использован математический метод наилучших равномерных приближений.

Так как традиционный вагнеровский подход не позволяет оценивать по одним и тем же параметрам взаимодействия активность углерода в насыщенных и разбавленных по этому элементу расплавах, то альтернативным предложенному можно признать только традиционный эквивалентный метод Шюрмана-Крамера. Для оценки точности методов

по литературным данным был собран банк значений растворимости и активности углерода в многокомпонентных расплавах на железной основе при температурах 1523-1623 К, состоящий из 485 точек. Сравнительные расчеты показали, что при применении уравнения (1)  $|\Delta|_c$  находится на экспериментальном уровне 10% для насыщенных и 7% для разбавленных углеродом расплавов. Применение традиционного подхода ограничено для насыщенных расплавов пределом в 5% массовой доли углерода в сплаве, установленным Шюрманом. Его же использование для оценки  $f_c$  в высоколегированных расплавах повышает величину  $|\Delta|_c$  в два раза.

В случае расчетов  $\lg f_{ii}$  по уравнению (1) можно ограничиться полиномом первого порядка в качестве базовой зависимости. Принимая один базовый элемент ванадий для всех элементов, можно получить уравнение,  $|\Delta|_c$  расчетов по которому для 106 экспериментальных точек по сложнoleгированным сталям составляет 4,6% при температурах 1573-1873 К.

Расчет температурной зависимости коэффициентов активности серы в расплавах на железной основе по вагнеровским параметрам взаимодействия зачастую невозможен из-за отсутствия экспериментальных данных. Использование уравнения (1) позволило значительно расширить круг сплавов, для которых можно проводить также расчеты. Значение  $|\Delta|_c$  при расчетах  $\lg f_s$  в 16-ти расплавах на железной основе составляет 6%.

Полученная нами температурная зависимость влияния фосфора на свой коэффициент активности была взята в качестве базовой при использовании уравнения (1) для расчетов  $\lg f_p$ . Рассматривались только элементы, повышающие активность фосфора. Применимость предложенного метода подтверждена расчетами расплавов Fe-P-C, для которых имеются надежные экспериментальные данные по значениям  $\lg f_p^c$ .

Расчет растворимости ряда металлоидов в расплавах на основе никеля и кобальта.

Показана применимость усовершенствованного метода эквивалентных концентраций к расчету активностей металлоидов в расплавах на основе никеля и кобальта. Чтобы получить уравнение, позволяющее

расчитывать растворимость азота, был собран банк данных по влиянию элементов на  $\lg f_N$ , в виде многочлена второй степени и уравнений для других элементов:

$$\lg f_N = \alpha_1^j [\%j] + \alpha_2^j [\%j]^2$$

Учитывая решающий вклад члена  $\alpha_1^j [\%j]$  в суммарное значение  $\lg f_N$ , величины факторов эквивалентности определяли по соответствующим коэффициентам:  $K = \alpha_1^j / \alpha_1^{Cr}$ . Температурные зависимости величин  $\alpha_1^{Cr}$  и  $\alpha_2^{Cr}$  находили согласно предложению Ю.Н.Сурового в регулярном приближении. Несколько позднее нас аналогичные работы были проделаны для никелевых расплавов и Шюрманом с соавторами. В отличие от нас они, очевидно, проводили операцию оптимизации по традиционному методу наименьших квадратов. Нами показано, что применение метода наилучших равномерных приближений предпочтительнее. В частности, для 16-ти жаропрочных сплавов применение оптимизированных данным методом коэффициентов в расчетах значений растворимости азота при 1873 К позволяют получить среднюю погрешность  $|\Delta|_c = 19,1\%$  тогда как метод наименьших квадратов дает 33,4%. Позднее применимость предложенного нами уравнения для жаропрочных никелевых сплавов подтверждена экспериментальными исследованиями в МИСиСе, проведенными под руководством В.А.Григоряна.

Для расчетов растворимости водорода в расплавах на основе никеля было предложено линейное уравнение типа (1) по влиянию кремния на  $\lg f_H$  с учетом температурного фактора. При его использовании на 142 экспериментальных точках при 1873 К  $|\Delta|_c = 2\%$ . Аналогичное уравнение было получено нами и для медных расплавов. Базовым элементом в этом случае был никель. Подтверждена хорошая сходимость данного уравнения с экспериментальными данными.

По аналогичной методике в результате численного моделирования было получено уравнение для определения  $\lg f_S$  в никелевых расплавах. Сравнительные расчеты показали, что для многокомпонентных сплавов при 1848 К оно дает погрешность  $|\Delta|_c = 17,7\%$ .

В случае малоизученных кобальтовых расплавов в предлагаемом методе эффективно использовать сделанное нами ранее допущение о возможности использования уравнений для расчетов коэффициентов ак-

тивности металлоидов, полученных, например, для железных расплавов на основе другого элемента из триады Fe-Ni-Co. Для этого железо принимается за условный растворитель даже в том крайнем случае, когда его нет в сплаве вообще. Таким же образом можно использовать и уравнения, полученные для никелевого расплава. В этом случае никель принимали условным растворителем. На рис.2 и 3 показана иллюстрация результатов расчетов  $f_N^{Fe}$  и  $f_N^{Ni}$ , в которых принимали за условный растворитель железо и никель соответственно.

Аналогичные результаты получены и при расчетах  $f_N^{Fe}$ ,  $f_N^{Ni}$  и  $f_C^{Fe}$ . Хорошие результаты дал данный прием и применительно к расчету растворимости азота в многокомпонентных жаропрочных сплавах на кобальтовой основе. Было рассмотрено 20 экспериментальных точек при 1675-1872 К. Применяли уравнение типа (1) для расчета  $1g f_N^{Fe}$  и уравнение Шюрмана с соавторами, полученное специально для кобальтовых расплавов. Несмотря на это оно дает большую погрешность ( $|\Delta|_c = 20\%$ ) в сравнении с предложенным нами подходом (12%). Нами показано, что

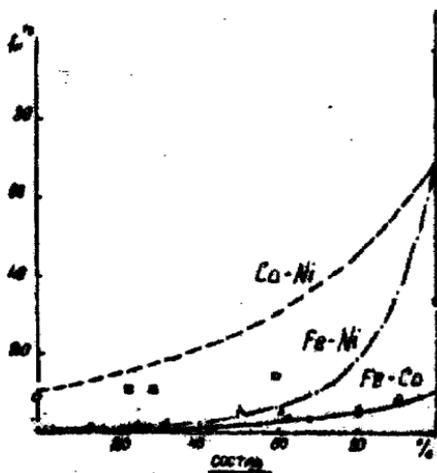


Рис. 2. Влияние состава расплава на  $f_N^{Fe}$  при 1873 К

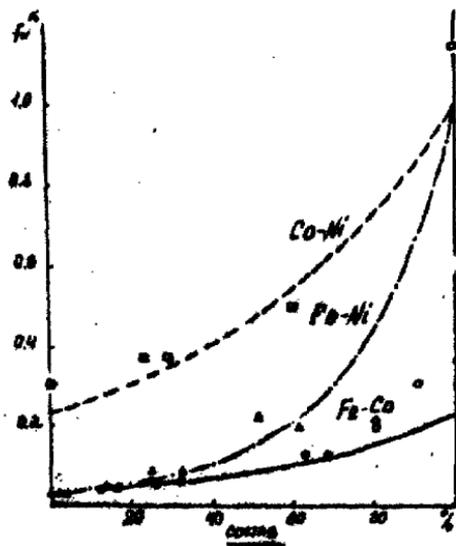


Рис. 3. Влияние состава расплава на  $f_N^{Ni}$  при 1873 К

по уравнению типа (1) для оценки растворимости углерода в расплавах на железной основе можно рассчитывать и его растворимость в кобальтовых расплавах при температурах 1623-1823.

Перспективным может стать принцип эквивалентности концентраций и при расчетах активности элементов, не относящихся к металлоидам. В частности это было продемонстрировано при расчетах активности кальция в расплавах на железной основе.

#### Малоотходные технологии производства сплавов для постоянных магнитов типа ЮНДК

Выполнено моделирование условий образования карбонитридов и сульфидов титана в жидком и затвердевающем магнитотвердом сплаве типа ЮНДК. Коэффициенты активности металлоидов рассчитывали по выведенным ранее уравнениям, основанным на принципе эквивалентных концентраций. Значения коэффициента активности титана в расплавах, которые могут сформироваться в процессе выплавки сплавов ЮНДК, оценивали в квазирегулярном приближении по величинам парциальной мольной энтальпии растворения титана в расплавах  $\Delta H_{T_c}$ .

Опыты по определению  $\Delta H_{T_c}$  проводили на высокотемпературном калориметре изопериболического типа. Установлено значительное уменьшение  $\Delta H_{T_c}$  в случае, когда из состава сплава исключено железо. Термодинамические расчеты показали, что это явление приведет при температурах плавки к существенному увеличению равновесного давления диссоциации нитридов титана. То есть, в расплаве будут созданы условия, благоприятствующие процессам деазотации (рис.4). Этот эффект был в дальнейшем использован при разработке технологии использования литейного возврата при плавке сплава ЮНДКТ5АА в ВИП.

Моделирование процессов образования НВ в затвердевающем сплаве ЮНДК проводили на базе представлений о квазиравновесной двухфазной зоне. Термодинамические расчеты с привлечением принципа эквивалентных концентраций показали, что в данном случае можно не учитывать влияние состава сплава на равновесные коэффициенты распределения элементов между жидкой и твердой фазой.

Результаты моделирования показали на возможность образования

ВИП. При этом основную завалку шихтовали из отходов с добавлением кобальта и никеля, но без железа. По расплавлении этой завалки и дегазации расплава в вакууме в камере печи напускали аргон и в его среде вводили карбонильное железо и другие недостающие элементы. Анализ полученного металла показал, что содержание в нем азота не превышает расчетное допустимое (0,0002%).

Новая технология позволяет использовать повторно в составе шихты до 30% отходов, загрязненных нитридами титана. При этом магнитные свойства сплава остались на уровне тех свойств, которые получают, когда плавки проводят на свежих шихтовых материалах ( $B_r = 1,16$  Тл;  $H_c = 123,4$  кА/м;  $(BH)_{max} = 86,4$  кДж/м). Технология внедрена на Владимирском заводе постоянных магнитов.

Из расчетов допустимого содержания металлоидов в сплавах типа ЮНДК можно также сделать вывод о принципиальной возможности в случае плавки в ОИП, замены традиционных дорогостоящих шихтовых материалов высокой чистоты (вакуумированного железа, электролитического никеля и кобальта) на соответствующие более дешевые элементы из ферроникеля. Помимо азота в магнитотвердых сплавах типа ЮНДК крайне нежелательной примесью является углерод, отрицательно влияющий на магнитные характеристики данных материалов. Поэтому был рассмотрен процесс обезуглероживания ферроникелевого полупродукта в кислородных конвертерах и ДСП с использованием в качестве твердых окислителей гидроксидных соединений из аккумуляторного лома ( $Ni(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ).

В обоих случаях анализы показали, что соотношения между углеродом и кислородом в ферроникеле после рафинирования перед раскислением могут быть ниже равновесного соотношения между этими элементами в жидком железе, установленного для реакции образования оксида углерода Вачером и Гамильтоном. Проведенные нами расчеты, в которых учитывалась возможность образования при окислительном рафинировании наряду с оксидом и диоксида углерода, а также влияние состава расплава на активность углерода (по принципу эквивалентных концентраций), позволили объяснить, в случае конвертерной плавки, это кажущееся противоречие, наблюдаемое и другими исследователями. При обработке расплава гидроксидными соединениями в ДСП очевидно следует учитывать и влияние образующихся паров воды на обезуглеро-

живание ферроникеля.

Таким образом был предложен ферроникель новой марки ФН-5к (15 - 28% Ni; 1,5 - 8,0% Co; 1 - 3% Cu; до 0,03% C; 0,05% Si; 0,08% Cr; 0,30% S; 0,05% P; 0,20% Al), производство которого с использованием вторичного сырья налажено на Побужском и Режском никелевых заводах. В результате удалось утилизировать кобальт из руды и значительно повысить коэффициент его извлечения из сложнoleгированных отходов. Существенно снижены трудовые, материальные и энергетические затраты при переработке отходов постоянных магнитов.

Использование лигатуры ФН-5к в качестве основы шихты при выплавке наиболее распространенного магнитотвердого сплава ЮНДКТ позволяет получить такие же свойства, что и на чистых материалах ( $B_r = 1,18 - 1,29$  Тл;  $H_c = 48,0 - 54,0$  кА/м;  $(BH)_{max} = 36,0 - 46,0$  кДж/м<sup>3</sup>).

Результаты газового анализа большой партии отливок, полученных как с использованием стандартной, так и разработанной шихты, подтвердили теоретические выводы о слабом влиянии в данных условиях исходных материалов на газосодержание магнитов. Так массовая доля наиболее вредного в данном случае азота колеблется в пределах 0,0038 - 0,0062 % независимо от наличия ферроникеля в составе шихты. Это подтвердило возможность использования ферроникелевой лигатуры и при получении магнитов способом направленной внепечной кристаллизации.

Наиболее крупными потребителями ферроникеля ФН-5к являются Новочеркасское ПО "Магнит" и Владимирский завод постоянных магнитов. Этот ферроникель успешно опробован на производстве литых постоянных магнитов еще на ряде предприятий России, а также ближнего и дальнего зарубежья.

#### Получение из вторичного сырья хромосодержащих ферроникелевых лигатур

На сконструированной автором установке проведено изучение процесса рафинирования хромосодержащих сталей флюсовыми смесями типа  $CaF_2 - Ca$ . В лабораторных условиях удалось добиться снижения

массовой доли фосфора с 0,020-0,023% до 0,001-0,004%. С использованием принципа эквивалентных концентраций проведено математическое моделирование физико-химических процессов удаления серы и фосфора из сталей в восстановительных условиях (рис.5). Сделан вывод, что данный процесс целесообразно проводить в небольших агрегатах, в которых могут быть достигнуты состояния близкие к равновесию между металлом и шлаком.

В случае переработки крупных партий хромо-никелевых и стальных отходов целесообразно получить лигатуры в гранулированном виде. Затем при комбинировании составов различных плавок в крупные партии с последующим усреднением партий путем замешивания гранул можно добиться стабилизации их химического состава без превышения допустимых содержаний примесных элементов.

Однако известно, что содержащийся в стали хром препятствует образованию качественных гранул. В лабораторных условиях изучено влияние хрома на склонность ферроникеля к водяной грануляции. В результате рентгеноструктурных исследований поверхности некачест-

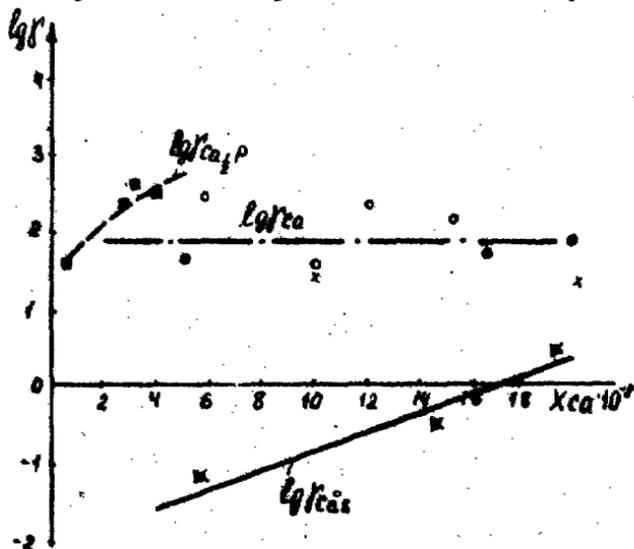


Рис. 5. Влияние содержания кальция, растворенного в  $CaF_2$ , на коэффициент активности компонентов

венных частиц и термодинамических расчетов из ряда предложенных в литературе механизмов подтверждено отрицательное влияние окислов хрома на процесс сфероидизации жидких частиц ферроникеля при грануляции. Для предотвращения окисления хрома предложено в расплав присаживать ферросилиций. Теоретически и экспериментально установлено оптимальное содержание кремния в ферроникелевом расплаве, при котором получают качественные гранулы.

В результате реализации разработки на Ржевском никелевом заводе налажен выпуск из вторичного сырья гранулированного ферроникеля, содержащего (масс.%): 15-30% Ni; 4-20% Cr; 0,5-5,0% Mo либо W, не более 0,6% Co; 0,35% Cu; 0,25% S; 0,06% Z; 0,03% P. По традиционной технологии хром, молибден и вольфрам окисляются и безвозвратно теряются со скачиваемым шлаком. Разработанная при нашем участии математическая программа для ЭВМ позволяет комплектовать партии со стабильным химическим составом. Такой материал целесообразно использовать в механизированных процессах выплавки легированных сталей, в частности, в качестве охладителя на агрегатах аргоноокислородного рафинирования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему.

1. Развита теоретические основы физико-химии поведения элементов в сложнолегированных сплавах системы железо-кобальт-никель, позволившие моделировать технологические процессы их получения. В результате лучшего понимания природы протекающих явлений были предложены и реализованы в металлургии прецизионных сплавов принципиальные усовершенствования, позволившие значительно повысить экономичность технологических цепочек получения высококачественного металла специального назначения.

2. Предложен новый метод расчета коэффициентов активности и растворимости металлоидов в широкой области составов и температуры, базирующийся на принципе эквивалентных концентраций. Подтверждена его высокая эффективность путем сравнительных расчетов для сплавов, по которым имеются экспериментальные данные актив-

ностей азота, углерода, водорода, серы, фосфора в сложнoleгированных расплавах на основе железа, никеля и кобальта. Показана перспективность его применения и к другим системам.

3. На базе собранного банка температурных экспериментальных данных с помощью математического метода наилучших равномерных приближений оптимизированы значения коэффициентов базовых уравнений и факторов эквивалентностей для азота, углерода, серы и фосфора в расплавах на основе железа и никеля. Показано преимущество использованного метода в сравнении с традиционным методом наименьших квадратов. Установлено, что оптимизированные параметры можно использовать применительно к сплавам на кобальтовой основе.

4. Влияние азота и углерода на свой коэффициент активности учтено принципом эквивалентных концентраций. Проведена оптимизация соответствующих факторов эквивалентности. Это позволило точно предсказать поведение азота при массовых долях более 1% и углерода - более 5% по массе в железе, что недостижимо традиционными методами.

5. Выполнено математическое моделирование процессов образования НВ в сплавах типа ЮНДК при температурах плавки и затвердевания. Установлено, что для предотвращения образования нитридов титана в сплаве ЮНДКТ5АА, отрицательно сказывающихся на его склонности к направленному затвердеванию, массовая доля азота в расплаве не должна превышать 0,0002%. Это предопределило требования к экономичной технологии его получения.

6. Разработан и внедрен новый технологический процесс выплавки магнитнотвердого сплава для монокристаллов ЮНДКТ5АА в БИП с использованием литейных отходов, в том числе и загрязненных нитридами титана. Он базируется на исключении железа из начальной металлославки с целью глубокой деазотации расплава.

7. Установлено, что при плавке ферроникеля в кислородных конвертерах и ДСП наблюдается заниженные в сравнении с соотношением Вачера-Гамильтона значения произведения  $[%C] \cdot [%O]$ . Этот эффект объяснен существенным влиянием состава расплава на коэффициент активности углерода и образованием, наряду с оксидом, диоксида углерода, в процессе обезуглероживания.

8. Разработаны и внедрены в производство технологические цик-

лы получения магнитно-твердых сплавов типа ЮДК с использованием вторичного сырья, предварительно подвергнутого переплаву в ферро-никелевую кобальтсодержащую лигатуру ФН-5к. При этом в сравнении с традиционными технологиями повышается коэффициент извлечения кобальта из вторичного сырья, утилизируется железо из отходов и кобальт из руды. Значительно снижаются материальные и энергетические затраты.

9. Изучен процесс рафинирования хромсодержащих сталей флюсовыми смесями системы  $\text{CaF}_2 - \text{Ca}$ . Создана термодинамическая модель, позволяющая описывать процесс одновременной десульфурации и дефосфорации металла в восстановительных условиях.

10. Изучено влияние хрома на процесс водяной грануляции ферро-никелевого расплава. Образующиеся при окислении хрома соединения ухудшают качество получаемых гранул. Данный эффект можно предотвратить путем раскисления металлического расплава ферросилицием.

11. Разработана и внедрена в производство технология получения в ДСП из вторичного сырья ферроникеля, содержащего хром и молибден либо вольфрам. Ранее эти элементы безвозвратно терялись в ходе окислительной плавки ферроникеля рядовых марок. Получение нового материала в форме гранул позволяет его использовать в механизированных процессах, а также стабилизировать состав партий путем их поплавочной комплектации и последующего перемешивания гранул в каждой партии.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях в издающих организациях, предусмотренных перечнем ВАК.

1. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Термодинамика поведения металлоидов в литейных расплавах // София: Институт по металургия и льярска техника, 1988. - 18 с.

2. Соколов В.М. Термодинамика металлоидов и неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали // Киев, 1992. - 52 с. - (Препринт / АН Украины. Ин-т пробл. литья).

3. Соколов В.М., Стомахин А.Я., Беляев И.В., Рудницкий Ю.В. Использование литейного возврата при плавка сплава ЮДКТ5БА // Литейное производство. - 1982. - №7. - с.34-35.

4. Большов Л.А., Соколов В.М. Сравнение методов расчета растворимости в многокомпонентных расплавах железа // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1982.-№9.- с.5-8.

5. Соколов В.М., Большов Л.А., Стомахин А.Я., Тетерин В.Г. О растворимости азота в многокомпонентных расплавах на основе никеля // Изв. АН СССР. Металлы.- 1984. - №5.- с.60-63.

6. Соколов В.М. Термодинамические аспекты выплавки литых сплавов для постоянных магнитов // Совершенствование технологии получения литых материалов.- Сб.научн.тр.: Киев, ИЛ АН УССР, 1986.- с.4-7.

7. Соколов В.М. Термодинамическая оценка условий образования нитридов и сульфидов титана в сплавах ЮНДК // Физико-химические исследования литейных процессов.- Сб.научн.тр.: Киев, ИЛ АН УССР, 1986.- с.29-32.

8. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных расплавах на железной основе // Изв. АН СССР. Металлы.- 1986.- №6.- с.15-20.

9. Соколов В.М., Теслер Г.С. Попов Б.А., Ковальчук Л.А. Температурная зависимость коэффициентов активности углерода в многокомпонентных расплавах на основе железа // Расплавы. - 1987.- т.1.- Вып.1.- с.55-59.

10. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Термодинамика поведения металлородов в литейных расплавах // Втора Международна Младешна школа по лееярство : Анотации по доклады, Варна.- 1987.- с.4.

11. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Теслер Г.С. Расчет повышенных значений растворимости азота в расплавах // Расплавы.-1987.- №1. - Вып.5.- с.3-6.

12. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Осипов В.П., Дорошенко С.С. Выплавка никельсодержащих лигатур для качественных сталей // Черная металлургия: Сбл. ин-та науч.-техн. инф. - 1988.- Вып. 2.- с.22 -23.

13. Соколов В.М. Растворимость азота в железных расплавах при повышенных давлениях // Материалознание и материалы получены в условиях на газове противоналягане: V Национална научна конференция, Варна.- 1988.- с. 34.

14. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Оценка растворимости водоро-

да в сплавах на основе железа при температурах плавки и затвердевания // Проблемы стального слитка: сб. науч. тр.- Киев, ИЛЛ АН УССР.- 1988.- с.137-142.

15. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Об активности фосфора в железных легированных расплавах // Расплавы.- 1988.- Вып.5.- с.94-96.

16. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Оценка активности кальция в железных легированных расплавах // Повышение качества стальных слитков: сб. науч. тр.- Киев, ИЛЛ АН УССР.- 1988.- с.41-42.

17. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Об активности водорода в многокомпонентных металлических расплавах // Расплавы.- 1989.- 3.- №5.- с.98-101.

18. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Попов Б.А., Балковой Ю.В. Об активности азота и серы в металлических расплавах // Изв. АН СССР. Металлы.- 1989.- №4.- с.33-39.

19. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Слепченко В.М., Шифрин Э.Б. Охладители для получения коррозионноустойчивых сталей в АОД-агрегате // Интенсификация литейных технологий: сб. науч. тр.- Киев: ИЛЛ АН УССР.- 1989.- с.26-28.

20. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Обезуглероживание ферроникелевых расплавов твердыми гидроксидами // Плавка и рафинирование литейных сплавов: сб. науч. тр.- Киев: ИЛЛ АН УССР.- 1990.- с.89-92.

21. Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Куринной Е.И. Влияние хрома на гранулируемость ферроникеля // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1991.- №8.- с.17-19.

22. Соколов В.М., Теслер Г.С., Попов Б.А., Ковальчук Л.А. Активность углерода в многокомпонентных расплавах на основе железа и кобальта // Расплавы.- 1991.- №3.- с.3-9.

23. Соколов В.М. Влияние азота на структуру отливок монокристаллического сплава для постоянных магнитов // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1991.- №12.- с.67-69.

24. Соколов В.М., Ростовцев Э.Г., Котов Н.А., Ковальчук Л.А. Стабилизация химического состава партии гранулированного ферроникеля // Сталь.-1991.- №11.- с.36-38.

25. Соколов В.М., Казаков А.А. Моделирование образования карбонитридов титана в жидких и затвердевающих сплавах для постоянных

магнитов типа ЮНДК // Процессы литья.- 1992.- №2.-С.61-67.

26. Соколов В.М. Применение принципов квазиравновесия и эквивалентных концентраций при моделировании процессов в кристаллизующемся металле // Процессы литья.- 1992.- №4.- С.73-76.

27. Соколов В.М., Стомахин А.Я., Ларичкина Р.Я. Малоотходная технология получения отливок для постоянных магнитов // Процессы литья.- 1992.- №3.- С.99-104.

По теме диссертации Соколовым В.М. с соавторами получены авторские свидетельства на изобретения NN :

895109, 901322, 921257, 955696, 1212066, 1289072, 1324298,  
1391096, 1420053, 1425239, 1506913, 1517066, 1560603, 1609172,  
1618775, 1627583, 1629341, 16507480, 1659514, 1678884, 1715875,  
1723171, 1773943.

*Соколов*