

05.16.02  
А477

На правах рукописи

Алексееенко Александр Александрович



**ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ  
ПЛАВКЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Челябинск 2001

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте металлургии  
(г. Челябинск)

Научный руководитель – старший научный сотрудник,  
кандидат технических наук  
Швед Феликс Иосифович.

Официальные оппоненты: профессор,  
доктор технических наук  
Дрозин Александр Дмитриевич;

старший научный сотрудник,  
кандидат технических наук  
Агеев Юрий Андреевич.

Ведущая организация: ЗАО «Уральский завод по обработке  
цветных металлов» (г. Березовский)

Защита диссертации состоится 6 февраля 2002 г. в 14<sup>00</sup> часов, на заседании  
диссертационного совета Д 212.298.01 по присуждению ученых степеней в области  
металлургии черных, цветных и редких металлов Южно-Уральского  
государственного университета по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им.  
В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный печатью, просим выслать по  
адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет.  
Тел.: (3512) 39-91-23.

Автореферат разослан «28» декабре 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
профессор, доктор физико-математических наук



Мирзаев Д.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сложнолегированные жаропрочные сплавы на никелевой основе являются труднодеформируемыми материалами. Повысить технологическую пластичность сплавов позволяет использование магния и редкоземельных элементов (РЗЭ), связывающих серу в металле. Однако уменьшение содержания серы не всегда сопровождается положительным эффектом, при избыточном введении магния и РЗЭ пластичность резко падает. Причина этого – интерметаллидные фазы, образующиеся при кристаллизации из-за низкой растворимости этих элементов в основе сплава.

Экспериментально установлено, что для получения пластичного металла необходимо обеспечить оптимальное соотношение в нем остаточных концентраций серы, магния и РЗЭ. Даже при выплавке сплавов в вакуумных индукционных печах это является сложной технологической задачей. Регулирование содержания магния в металле затруднено его испарением в течение выдержки расплава в тигле и разливки, а РЗЭ – взаимодействием с футеровкой, гарнисажом и шлаком. При снижении концентрации РЗЭ из-за окисления равновесие с серой сдвигается в область более высоких ее концентраций, и создаются условия для перехода серы в металл из уже образовавшихся сульфидов РЗЭ.

На практике наблюдается большой разброс остаточных концентраций магния и РЗЭ в слитках ВИП, из-за чего не всегда удается получить высокие свойства металла.

Причиной нестабильности является непостоянство от плавки к плавке кинетических и термодинамических условий процесса испарения магния и реакций, протекающих в системе металл – футеровка – шлак – газ с участием РЗЭ и магния. Эти условия определяются технологическими факторами плавки: порядком ввода магния и РЗЭ, интенсивностью перемешивания расплава, длительностью технологических операций в течение рафинировочного периода, составом шлака, гарнисажа и т.д. Имеющиеся в литературе материалы недостаточны для оценки влияния указанных факторов на протекающие процессы и совершенствования технологии.

Поэтому остаются актуальными задачи исследования особенностей испарения магния из сплавов на никелевой основе и взаимодействия РЗЭ с тиглем, гарнисажом, шлаком в условиях ВИП.

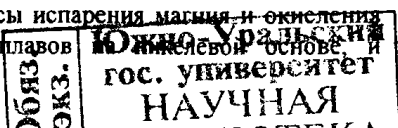
Научная новизна. Установлено влияние на испарение магния из сплавов на никелевой основе алюминия, хрома, молибдена, железа, а также интенсивности перемешивания расплава.

Для системы Ni-Al-La-Mg-O построена диаграмма поверхности растворимости кислорода в металле (ПРКМ). Получено экспериментальное подтверждение диаграммы.

Предложен метод расчета коэффициентов активности кислорода в сплавах, легированных элементами, обладающими высоким сродством к кислороду.

Исследовано взаимодействие РЗЭ с периклазовой футеровкой, гарнисажом и шлаком в условиях ВИП никеля и сплавов на его основе. Определены основные факторы, влияющие на величину остаточных концентраций РЗЭ при ВИП.

Практическая ценность. Выявленные в настоящей работе факторы, оказывающие существенное влияние на процессы испарения магния и окисления РЗЭ при вакуумной индукционной плавке сплавов



предложенные рекомендации по технологии ввода этих компонентов могут быть применены на практике для получения металла требуемого микросостава с высоким уровнем технологической пластичности и механических свойств.

Предложенные формулы для расчета коэффициентов активности кислорода могут быть использованы для вычисления предельной растворимости кислорода не только в разбавленных, но и в концентрированных многокомпонентных растворах элементов, обладающих высоким сродством к кислороду.

Реализация работы в промышленности. Предложенные в настоящей работе рекомендации по совершенствованию технологии ввода магния и РЗЭ при ВИП внедрены в ЭСПЦ-3 ОАО «Мечел».

Алгоритмы для АСУТП ВИП использованы при разработке технического задания на создание АСУТП ВИП для печей ИСВ-25 ЭСПЦ-3 ОАО «Мечел».

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на конференции «Проблемы и перспективы развития спецэлектрометаллургии» (Москва, 1989 г.), I-ом Всесоюзном симпозиуме «Новые жаростойкие и жаропрочные материалы» (г. Москва, 1989 г.), XI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Челябинск, 2001 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы три статьи, тезисы четырех докладов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованной литературы (109 наименований). Работа изложена на 121 стр., включая 29 рисунков, 14 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Влияние хрома, алюминия, молибдена и железа на константу скорости испарения магния

Влияние хрома, алюминия, молибдена и железа на константу скорости испарения магния в среде аргона (при давлении 13,3 кПа) и в вакууме исследовали в вакуумной индукционной печи с 25-кг периклазовым тиглем. После расплавления шихты устанавливали заданную температуру металла, отбирали пробу, напускали аргон (на плавках с аргоном). В опытах на свежей шихте расплав предварительно раскисляли алюминием. Затем вводили магний (в составе Ni-Mo-Mg лигатуры) и выдерживали металл при заданной температуре 30-60 мин. В течение выдержки без нарушения герметичности отбирали 5-7 проб с точной фиксацией времени отбора относительно ввода магния. Температуру расплава контролировали термопарой погружения ПР-6/30. Глубину ванны определяли по пояску на поверхности тигля после слива металла. Для предотвращения поступления магния из футеровки перед опытными плавками в тигле выдерживали расплав Ni-Al(6 мас.%), а в дальнейшем чередовали опыты с алюминием и без него. Поэтому поверхность периклазового тигля, контактирующая с расплавом, была покрыта алюмомагниевого шпинелью – более устойчивым в данной системе соединением.

Составы опытных сплавов были заданы на основе матрицы планирования дробного факторного эксперимента типа  $2^{4-1}$ . Установили, что алюминий уменьшает, а хром, молибден и железо увеличивают константу скорости испарения магния из никелевых сплавов. Значения констант скорости испарения магния из никеля составили  $1,4 \cdot 10^{-4}$  м/с в вакууме и  $0,87 \cdot 10^{-4}$  м/с – в аргоне.

## 2. Определение лимитирующей стадии процесса испарения магния из никеля

Для определения лимитирующей стадии процесса испарения магния из никеля рассчитали значения констант массопереноса магния через диффузионные слои в металле и газе, а также константу реакции испарения.

Константу массопереноса магния в никеле определили, используя модель Махлина:

$$K_M = V/F (8D_{Mg-Ni} v / \pi g h^2)^{1/2}, \quad (1)$$

а константу реакции испарения – модель Лангмюра:

$$K_N = \gamma_{Mg} P_{Mg}^0 (M_{Ni}^2 / 2\pi RT M_{Mg})^{1/2} / \rho_{Ni}. \quad (2)$$

Для условий лабораторной вакуумной индукционной печи получили  $K_M = 2,0 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $K_N = 1,6 \cdot 10^{-1}$  м/с.

Поскольку экспериментально полученная константа испарения фактически является суммарной –  $K_\Sigma$ , зная ее, и, используя расчетные константы массопереноса в металле и испарения, нашли константу массопереноса в газовой фазе –  $K_T$  из выражения:

$$1/K_\Sigma = 1/K_M + 1/K_N + 1/K_T. \quad (3)$$

Для условий опытов она оказалась одного порядка с константой массопереноса в металле:  $K_T = 1,5 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Дополнительно константу массопереноса в газовой фазе определили иным способом:

$$K_T = (D_T / \delta_d) (\gamma_i P_i^0 M / \rho RT), \quad (4)$$

где  $D_T$  – коэффициент диффузии в газовой фазе,

$\delta_d$  – толщина диффузионного слоя,

$\gamma_i$  – коэффициент активности испаряющегося компонента,

$P_i^0$  – давление насыщенного пара чистого компонента,

$M$  – атомная масса основы сплава,

$\rho$  – плотность сплава.

Для определения  $\delta_d$  использовали критериальные уравнения, устанавливающие зависимость между характеристиками объекта и среды с величиной тепло- и массопередачи.

В условиях ВИП над горячей поверхностью зеркала ванны происходит свободная конвекция инертного газа (аргона). Так как циркуляция газа над расплавом обусловлена разностью плотностей нагретых и холодных объемов, определяющим критерием для массопередачи в расчетах служил критерий Нуссельта,  $Nu$ , выраженный через критерии Грасгофа,  $Gr$ , и Прандтля,  $Pr$ :

$$Nu_m = c \cdot k (Gr \cdot Pr)_m^n, \quad (5)$$

где  $c, n$  – коэффициенты, являющиеся функцией аргумента  $(Gr \cdot Pr)$ ,

$k$  – поправочный коэффициент для горизонтальных поверхностей,

$m$  – индекс, показывающий, что в качестве определяющей температуры в используемых критериальных зависимостях принята средняя температура диффузионного пограничного слоя.

Толщина диффузионного пограничного слоя равна:

$$\delta_d = d / Nu_m, \quad (6)$$

где  $d$  – характеристический размер (диаметр зеркала ванны).

Для условий лабораторной вакуумной индукционной печи значения критериев составили:  $Gr_m = 1,9 \cdot 10^4$ ,  $Nu_m = 8,2$  (для газов  $Pr_m \approx 1$ ), толщина диффузионного пограничного слоя  $\delta_d = 0,017$  м. Подставив полученные значения, а также  $D_{Mg-Ar} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с, в формулу (4) нашли константу массопереноса в газовой фазе:  $K_r = 0,61 \cdot 10^{-4}$  м/с. Значение  $K_r$ , полученное расчетным путем, оказалось того же порядка, что и определенное на основе использования экспериментальной константы скорости испарения и расчетных  $K_m$  и  $K_n$ . Из сопоставления значений  $K_m$ ,  $K_n$  и  $K_r$  заключили, что в вакууме процесс испарения магния из никеля тормозится массопереносом в металле, а в атмосфере аргона – массопереносом в металле и газовой фазе одновременно.

### 3. Влияние интенсивности перемешивания на константу скорости испарения магния

Влияние интенсивности перемешивания на константу скорости испарения магния исследовали при выдержке сплава ХН62БМКТЮ в 6-т тигле печи ИСВ-25. При интенсивном перемешивании значение константы скорости испарения было в 2,5 раза больше, чем при слабом:  $8,8 \cdot 10^{-4}$  и  $3,5 \cdot 10^{-4}$  м/с, соответственно. Кроме того, при одинаковом давлении в камере печи ( $P_{Ar} = 13,3$  кПа), константа скорости испарения магния из сплава ХН62БМКТЮ в 6-т тигле оказалась заметно выше, чем при выдержке этого же сплава в 25-кг тигле лабораторной печи ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/с).

Интенсивность перемешивания определяется скоростью потоков металла, циркулирующих в тигле, и их турбулентностью. Расчеты, выполненные для 6-т и 25-кг тиглей, показали, что значения критерия Рейнольдса для потоков металла в 6-т тигле более чем на порядок выше соответствующих значений в 25-кг тигле. Следовательно, потоки металла в 6-т тигле имеют большую турбулентность, что и определяет ускоренный массоперенос магния к границе раздела: металл – газ.

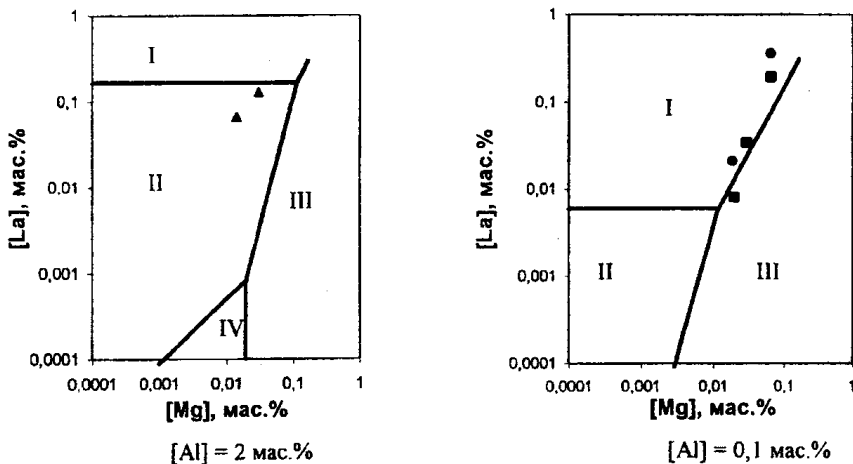
Установленное влияние интенсивности перемешивания на константу скорости испарения магния подтверждает сделанный ранее вывод о лимитировании процесса испарения магния из никеля и его сплавов внутренней диффузией, наряду с внешней диффузией при выдержке в атмосфере инертного газа.

### 4. Взаимодействие РЗЭ с тиглем, шлаком и гарнисажем

Анализ диаграмм состояния и результаты петрографических и микрорентгеноспектральных исследований реакционной зоны футеровки 25-кг и 6-т тиглей, а также гарнисажа и шлака показали, что в системе Ni-La-Mg-Al-O могут присутствовать следующие компоненты: оксиды лантана и магния, шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ , соединения  $La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $La_2O_3 \cdot 11 Al_2O_3$ .

На основании имеющихся термодинамических данных построили диаграммы наиболее устойчивых фаз – поверхности растворимости кислорода в металле (ПРKM) для системы Ni-La-Mg-Al-O (рис.1). Значения коэффициента активности кислорода в сплаве с 2 мас.% алюминия определяли по методике, рассмотренной в разделе 5.

ПРКМ для системы Ni-La-Mg-Al-O, при T=1773 K



- ▲ - Предварительная обработка тигля выдержкой расплава Ni-Al (2 %)
- - Первая плавка в свеженабитом тигле с вводом лантана
- - Вторая плавка с вводом лантана.

I -  $\text{La}_2\text{O}_3$ , II -  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , III -  $\text{MgO}$ , IV -  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Рис. 1

Равновесные концентрации лантана в никеле ( $[\text{Al}]=0,1$  мас.%), определенные экспериментально, при выдержке расплава в 25-кг периклазовом тигле вакуумной индукционной печи, находятся вблизи границы фаз  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  на диаграмме (рис.1), что подтверждает правильность выполненных расчетов и соответствие построенной диаграммы реальным равновесным состояниям в рассматриваемой системе. Лантан в опытах вводили на 0,6 и 0,06 мас.%, содержание магния по ходу выдержки поддерживали на определенном уровне периодическими добавками Ni-Mo-Mg лигатуры, компенсирующими его испарение.

Сравнивая две диаграммы (рис.1), можно видеть, что алюминий расширяет область наибольшей устойчивости  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и уменьшает область стабильности  $\text{MgO}$ , что должно было бы отрицательно сказываться на устойчивости периклазовой футеровки против взаимодействия с лантаном при увеличении доли алюминия в расплаве.

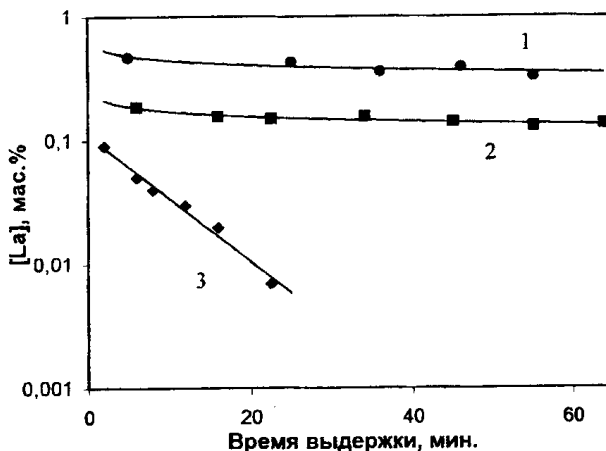
Однако опыты с выдержкой никеля и модельного сплава Ni-Al(2 мас.%) в периклазовом тигле показали, что образующиеся соединения  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  пассивируют футеровку. Поэтому наблюдаемые равновесные концентрации лантана на повторных плавках (по тиглю), при тех же условиях, были заметно выше, чем на первых, а в опытах с выдержкой сплава Ni-Al(2 мас.%) равновесные концентрации лантана были значительно выше расчетных (рис.1).

В целом, при содержании магния и РЗЭ 0,01-0,02 %, характерном для никелевых сплавов, выплавляемых в вакууме, периклазовая футеровка нейтральна по отношению к РЗЭ. Во-первых, область этих концентраций лежит вблизи

границы одинаковой устойчивости оксидов лантана и магния (при низком содержании алюминия). Во-вторых, этому способствует пассивация рабочей поверхности периклазового тигля.

Совершенно по иному происходило окисление лантана при выдержке сплава ХН62БМКТЮ в тигле, покрытом гарнисажем от предыдущих плавок, содержащем оксиды хрома, кремния и железа (рис.2). Концентрация лантана на этой плавке быстро снижалась. Лантан окислялся гарнисажем, который в данных условиях термодинамически менее устойчив, чем периклаз.

**Изменение концентрации лантана в никеле и сплавах на его основе при выдержке в 25-кг периклазовом тигле (в чистом и с гарнисажем);  
T = 1743 – 1753K, P<sub>ат</sub> = 13,3 кПа**



Содержание магния по ходу выдержки поддерживали на определенном уровне периодическими добавками Ni-Mo-Mg лигатуры, компенсирующими его испарение.

1-Ni; ввод La на 0,6 %; выдержка в чистом периклазовом тигле при [Mg] = 0,065 %;  
2-Ni-Al(2 %); ввод La на 0,2 %; выдержка в чистом периклазовом тигле при [Mg]=0,03 %;

3-Сплав ХН62БМКТЮ, ввод La на 0,1 %; выдержка в тигле с гарнисажем от предыдущих плавок; Среднее содержание Mg в течение выдержки 0,016 %.

Рис. 2

Установлено, что шлак и гарнисаж, образующийся в тигле при промышленной выплавке сплавов на никелевой основе, содержит оксидные фазы с хромом, кремнием и железом. Количество этих фаз, наименее устойчивых в данной системе, определяет полноту окисления вводимых в расплав РЗЭ.

Поскольку состав гарнисажа в тигле определяется предыдущими плавками, остаточная концентрация РЗЭ в слитках ВИП при производстве металла в промышленных условиях существенно зависит от качества подготовок шихты, сортамента и технологии выплавки металла на предшествующих плавках. В наибольшей степени гарнисаж загрязняется на паспортных плавках при переплаве



отходов собственного производства: головной и донной обрести, а также литников. Отходы данной категории содержат пригар алюмосиликатных огнеупоров.

Установлено, что остаточные концентрации РЗЭ на плавках, которым предшествовал переплав возвратных отходов, как правило, ниже среднего уровня.

### 5. Определение термодинамически наиболее устойчивых оксидных фаз в условиях ВИП никелевых сплавов

Для определения наиболее устойчивых оксидных фаз в сложнелегированном никелевом сплаве ХН62БМКТЮ и модельном сплаве Ni-Al(2 мас.%) сравнили значения предела растворимости кислорода, рассчитанные по реакции раскисления компонентами сплава, обладающими высоким сродством к кислороду: Al, Mg, La, Ti, Cr.

Для расчета предела растворимости кислорода необходимо определить коэффициент активности кислорода. Использование обычного аппарата параметров взаимодействия по Вагнеру для никелевых сплавов не представляется возможным из-за большого содержания в них элементов с высоким сродством к кислороду. В большинстве опубликованных работ равновесие между растворенным в металле кислородом и раскислителями исследовано в ограниченном диапазоне концентраций последних: при увеличении содержания раскислителей после прохождения минимума равновесная кривая кислорода уходит неопределенно вверх. В никелевых и железоникелевых сплавах содержание элементов, обладающих высоким сродством к кислороду, [%R], значительно более высокое, чем в исследованных зависимостях [%O] = f[%R].

Рассмотрели две известные модели кривых раскисления: в виде кольца, при расслоении оксидной фазы, и в виде кривой с двумя экстремумами – минимумом и максимумом, при высоких концентрациях раскислителей. Эти модели, дополняющие друг друга, можно использовать для расчетов реально существующих (или возможных) состояний равновесия в системе металл – кислород – раскислитель,  $Me-O-R$ . При высоких концентрациях раскислителей модель раскисления с двумя экстремумами прогнозирует появление максимума. Формально он получается, если в расчетах учитываются параметры взаимодействия первого,  $e_O^R$  и второго порядка,  $r_O^R$ :

$$\lg f_O = \sum e_O^R [%R_i] + \sum r_O^R [%R_i]^2 \quad (7)$$

Физический смысл второго экстремума в следующем. Известно, что расплавы некоторых чистых металлов, используемых в качестве раскислителей, например магния и алюминия не растворяют кислород в практически заметных количествах. Следовательно, при увеличении концентрации этих элементов предел растворимости кислорода, также увеличивающийся после прохождения минимума, при некотором критическом содержании элемента-раскислителя должен начать уменьшаться.

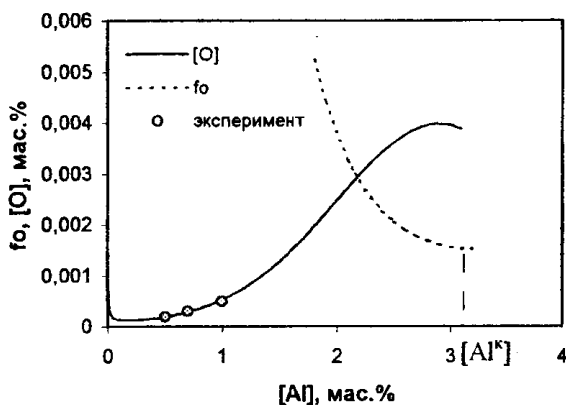
В настоящей работе предложен и использован метод для расчета коэффициентов активности кислорода в сложнелегированных сплавах, на основе модели кривой раскисления с двумя экстремумами.

Максимум на кривой предела растворимости кислорода, определяемой формулой:

$$[O] = \frac{1}{f_O} \left( \frac{K_p}{f_R^n [R]^n} \right)^{\frac{1}{m}},$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции  $R_n O_m = n[R] + m[O]$ , возникает при приближении коэффициента активности кислорода к своему минимальному значению (рис. 3). Концентрацию раскислителя, при которой коэффициент активности кислорода минимален, будем называть в дальнейшем «критической». При критической концентрации атомы кислорода в металлическом расплаве, по-видимому, максимально блокированы атомами раскислителя, поэтому при дальнейшем росте концентрации раскислителя коэффициент активности кислорода не уменьшается.

### Предел растворимости и коэффициент активности кислорода в расплаве Ni-Al (T=1823 К)



Экспериментальные точки из работы [F. Ishii, S. Ban-Ya].

Рис. 3

По параметрам взаимодействия первого и второго порядка (табл. 1), определили критические концентрации Al, Mg, La, Ti, Cr в никеле и соответствующие им минимальные значения коэффициента активности кислорода  $-f_{O(min)}$ . (табл. 2).

Поскольку при раскислении отдельными элементами снижение коэффициента активности кислорода ограничено величиной  $f_{O(min)}$ , приняли, что и при комплексном раскислении значение  $f_O$  также уменьшается лишь до определенного предела. Основанием для такого допущения послужило следующее: коэффициент активности кислорода в расплаве определяется степенью блокирования атомов кислорода атомами элементов-раскислителей. Причем, при критической концентрации раскислителя блокирование максимальное, независимо от того, содержится ли в расплаве 0,197% магния или 3,2% алюминия, либо их комбинация, при которой сумма относительных концентраций раскислителей

равна единице:  $\Sigma[\%R_i]/[\%R_i^k] = 1$ , где  $[\%R_i^k]$  – критическая концентрация  $i$ -го раскислителя.

Таблица 1

**Параметры взаимодействия кислорода в никеле первого  $e_o^R$  и второго  $r_o^R$  порядков\***

Параметры	Al	Mg	La	Ti	Cr
$e_o^R$	(-1,7)	-28	-1	-0,51	(-0,14)
$r_o^R$	0,266	(71)	(0,085)	0,036	$2,415 \cdot 10^{-3}$

\*- В скобках указаны значения, полученные на основе сопоставления нескольких источников, или рассчитанные по известным термодинамическим данным.

Таблица 2

**Концентрации раскислителей, соответствующие минимальному значению коэффициента активности кислорода**

Элементы	Al	Mg	La	Ti	Cr
Критическая концентрация, %	3,2	0,197	5,9	7,1	29
$f_o(min)$	0,0019	0,0017	0,0011	0,0156	0,009

Понятие  $f_o(min)$  использовано лишь для удобства изложения, как некая условная величина, формально получающаяся при использовании параметров взаимодействия первого и второго порядка. В действительности восходящей ветви на кривой  $f_o = f([\%R])$  нет. Коэффициенты активности кислорода в сложнолегированных сплавах (для которых  $\Sigma[\%R_i]/[\%R_i^k] > 1$ ), вычисленные от обратного, по экспериментальным значениям  $[O]$  и известным константам равновесия для соответствующих реакций, оказались близкими к расчетным значениям  $f_o(min)$ .

Учитывая это, а также то, что  $f_o(min)$  зависит от относительного количества тех или иных раскислителей, находящихся в растворе, предложили следующие формулы для расчета  $f_o$  в сплавах, легированных элементами с высоким сродством к кислороду:

при  $\Sigma([\%R_i]/[\%R_i^k]) \leq 1$ :

$$\lg f_o = \Sigma(e_o^{Ri} [\%R_i^n] + r_o^{Ri} [\%R_i^k]^2) N_i, \quad (8)$$

при  $\Sigma([\%R_i]/[\%R_i^k]) > 1$ :

$$\lg f_o = \Sigma(e_o^{Ri} [\%R_i^k] + r_o^{Ri} [\%R_i^k]^2) N_i, \quad (9)$$

где  $[\%R_i^n]$  – приведенная концентрация раскислителей по  $R_i$ ,

$$[\%R_i^n] = [\%R_i] + [\%R_i^k] \Sigma([\%R_j]/[\%R_j^k]),$$

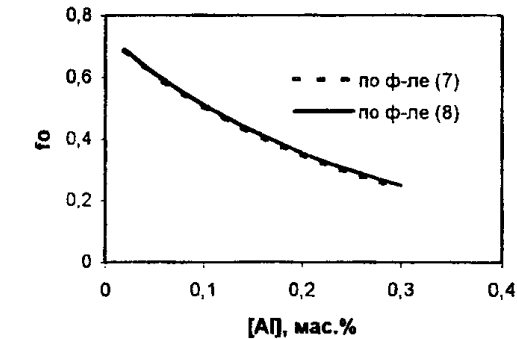
$N_i$  – доля относительной концентрации,  $[\%R_i]/[\%R_i^k]$ ,  $i$ -го раскислителя в сумме относительных концентраций, которая учитывает различие значений  $f_{O(min)}$  для разных раскислителей (табл. 2),

$$N_i = \frac{[\%R_i]/[\%R_i^k]}{[\%R_i]/[\%R_i^k] + \sum [\%R_j]/[\%R_j^k]}$$

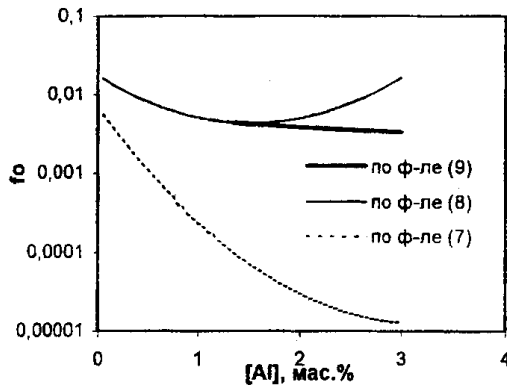
$[\%R_i^k]$ ,  $[\%R_j^k]$  – критические концентрации  $i$ -го и  $j$ -го раскислителей.

Значения коэффициентов активности кислорода в разбавленных растворах, рассчитанные по формуле (8) и обычным методом, по формуле (7), практически совпадают, а в концентрированных растворах могут отличаться на несколько порядков (рис.4).

### Зависимость коэффициента активности кислорода от содержания алюминия в никеле и модельном сплаве на никелевой основе



а



б

а) никель, содержащий: (мас.%) 0,2 Ti, 0,001 Mg, Al при  $T = 1873$  К;  
 б) сплав (мас.%) 10 Cr, 1 Ti, 0,02 La, 0,02 Mg, Al при  $T=1873$  К.

Рис.4

Сопоставление расчетных концентраций кислорода с экспериментальными значениями, полученными в сплавах (состав в мас.%): Ni-Cr(5-20)-Ti(0,4), Ni-Cr(20)-Ce, Ni-Cr(44)-Al(0,1)-Ce, показало адекватность предложенного метода.

В сплаве ХН62БМКТЮ  $\Sigma([\%R_i]/[\%R_i^k]) > 1$ , поэтому коэффициент активности кислорода рассчитывали по формуле (9). В сплаве Ni-Al(2 мас.%)  $\Sigma([\%R_i]/[\%R_i^k]) < 1$ , поэтому использовали формулу (8).

Установили, что при ВИП сплава ХН62БМКТЮ, в зависимости от концентрации магния и лантана, наиболее устойчивыми фазами являются  $MgO \cdot Al_2O_3$  и  $La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ , а наименее устойчивая фаза –  $Cr_2O_3$  (рис. 5).

#### Равновесные концентрации кислорода с оксидными фазами в сплаве ХН62БМКТЮ при $T=1773$ К и $[Mg]=0,015\%$

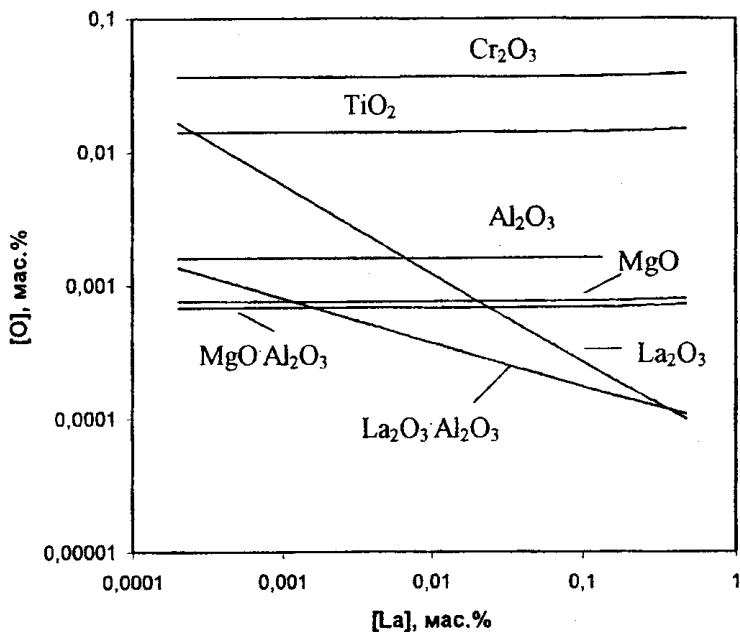


Рис. 5

#### 6. Рекомендации по технологии рафинирования никелевых сплавов магнием и РЗЭ при ВИП

На основании полученных в настоящей работе результатов предложили рекомендации по совершенствованию технологии рафинирования никелевых сплавов магнием и РЗЭ при вакуумной индукционной плавке.

Поскольку РЗЭ в присутствии магния в меньшей степени взаимодействуют с периклазовой футеровкой, целесообразно вводить их в расплав после или одновременно с присадкой магния.

Для уменьшения содержания в гарнисаже неустойчивых, по отношению к РЗЭ, соединений предложен ряд мероприятий:

1. качественная подготовка шихты, особенно возвратных отходов, максимально исключая попадание в шихту пригара алюмосиликатных огнеупоров;
2. надежное отделение шлака от металла при отливке паспортных слитков;
3. введение РЗЭ на паспортных плавках, если после них в этом же тигле выплавляется годный металл.

Так как на остаточную концентрацию магния, а, следовательно, и РЗЭ большое влияние оказывает интенсивность перемешивания ванны и длительность технологических операций в рафинировочный период, очевидно, что необходимо стандартное проведение этого периода от плавки к плавке. Наиболее эффективно эта задача решается при автоматизации управления вакуумной индукционной плавкой.

## 7. АСУТП ВИП

Разработана общая структура и задачи АСУТП ВИП, алгоритмы расчета температуры металла в тигле.

Назначение АСУТП ВИП:

- расчет шихты на плавку и в доводку, по результатам экспресс-анализа;
- проектирование оптимальной модели плавки;
- выдача рекомендаций сталевару по проведению рафинировочного периода плавки, основанных на установленной последовательности и продолжительности технологических операций, квази-непрерывном расчете температуры расплава, отслеживании происходящих реально событий и возникающих отклонений от оптимальной модели плавки;
- контроль основных параметров и документирование плавки.

Для создания модели нагрева металла для печи ИСВ-25 на опытных плавках (сплав ХН62БМКТЮ) установили зависимость скорости изменения температуры расплава в 6-т тигле от активной мощности, подаваемой на индуктор. Уравнение регрессии, отражающее эту зависимость имеет вид:

$$\Delta t = (-1,8 \pm 0,48) + (87,5 \pm 4,1) \cdot 10^{-4} \cdot W, \quad (10)$$

где  $\Delta t$  – скорость изменения температуры, °С/мин.,

$W$  – активная мощность, кВт.

Предусмотрели возможность уточнения коэффициентов регрессии в процессе работы АСУТП.

Для уравнения расчета текущей температуры:

$$\Delta T = (a + b W) \Delta \tau, \quad (11)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры,

$\Delta \tau$  – время нагрева (охлаждения) при мощности  $W$ ,

$a = -1,8$ ,

$b = 87,5 \cdot 10^{-4}$ ,

«истинный» коэффициент пропорциональности активной мощности равен:

$$b^H = b - (T_p - T_\phi) / \sum W_i \Delta\tau_i, \quad (12)$$

где  $b^H$  – истинный коэффициент пропорциональности;

$T_p, T_\phi$  – расчетная и фактическая температура.

Зависимости коэффициента  $b^H$  от мощности  $W$  и массы завалки  $m$  для каждой марки в отдельности определяются на базе накопленной статистической информации (в период наладки и уточнения математической модели). При этом  $W_j$  для  $j$ -й плавки равно

$$W_j = (\sum W_i \Delta\tau_i) / \sum \Delta\tau_i. \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения множественной регрессии с двумя независимыми переменными ( $W$  и  $m$ ):

$$b^H = a^H + b_2 W + b_3 m \quad (14)$$

получили из решения системы уравнений

$$\begin{cases} \sum(x_2^2) b_2 + \sum(x_2 x_3) b_3 = \sum(x_1 x_2) \\ \sum(x_3^2) b_3 + \sum(x_2 x_3) b_2 = \sum(x_1 x_3), \end{cases} \quad (15)$$

а свободный член

$$a^H = b^H_{cp} - b_2 W_{cp} - b_3 m_{cp}. \quad (16)$$

где  $\sum(x_1 x_2) = \sum(b^H_j W_j) - n b^H_{cp} W_{cp}$ ,

$$\sum(x_2^2) = \sum(W_j^2) - n(W_{cp})^2,$$

$$\sum(x_1 x_3) = \sum(b^H_j m_j) - n b^H_{cp} m_{cp},$$

$$\sum(x_2 x_3) = \sum(W_j m_j) - n W_{cp} m_{cp},$$

$$\sum(x_3^2) = \sum(m_j^2) - n(m_{cp})^2,$$

$n$  – количество плавов,

$b^H_j, W_j, m_j$  – значения  $b^H, W, m$  на  $j$ -й плавке,

$b^H_{cp}, W_{cp}, m_{cp}$  – средние значения  $b^H, W, m$ .

Для учета постепенно меняющихся характеристик печи, таких, например, как изменение геометрии ванны в результате накопления гарнисажа по ходу кампании, производится уточнение коэффициента  $b$  в режиме адаптации модели:

$$b_{2ад} = (T_\phi - T_0 - a^H \sum \Delta\tau_i + b_2 \sum W_i \Delta\tau_i - b_3 m \sum \Delta\tau_i) / \sum W_i \Delta\tau_i. \quad (17)$$

Для вычисления поправки к расчетной температуре, учитывающей поглощение тепла в процессе растворения добавок, использовали формулу:

$$\Delta t_1 = (\Sigma C_i m_i \Delta t_i + \Sigma \lambda_i m_i + \Sigma Q_i m_i) / C_1 m_1, \quad (18)$$

где  $C_i, C_1$  – удельная теплоемкость  $i$ -го элемента и расплава,

$m_i, m_1$  – масса  $i$ -го элемента и расплава,

$\Delta t_i$  – разница между начальной температурой добавки и температурой расплава – для элементов с температурой плавления больше температуры расплава; разница между начальной температурой добавки и температурой плавления – для элементов с температурой плавления ниже температуры расплава,

$\Delta t_1$  – разница между начальной температурой расплава и конечной, после растворения добавок,

$\lambda_i$  – удельная теплота плавления  $i$ -го элемента,

$Q_i$  – удельная теплота растворения  $i$ -го элемента.

Полученное значение  $\Delta t_1$  суммируется с расчетной текущей температурой, определяемой по активной мощности.

Разработанные общая структура АСУТП ВИП и алгоритмы расчета температуры для стандартизации процесса выплавки и уменьшения дисперсии остаточных концентраций магния и РЗЭ использованы при составлении технического задания на АСУТП ВИП печи ИСВ-25 ЭСПЦ-3 ОАО «Мечел».

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определены константы скорости испарения магния из никеля при выдержке расплава в 25-кг тигле вакуумной индукционной печи, в вакууме и в атмосфере аргона ( $P_{Ar} = 13,3$  кПа) при температуре  $1773 \pm 15$  К. Значения констант составили  $1,4 \cdot 10^{-4}$  м/с в вакууме и  $0,87 \cdot 10^{-4}$  м/с в аргоне.

2. Рассчитаны константы массопереноса магния в никелевом расплаве, в газовой фазе (в среде аргона, при давлении 13,3 кПа), а также константы реакции испарения, при температуре 1773 К. Значения констант составили: константа массопереноса в металле  $K_M = 2 \cdot 10^{-4}$  м/с, в газовой фазе  $K_T = 1,5 \cdot 10^{-4}$  м/с, испарения  $K_H = 1,6 \cdot 10^{-1}$  м/с.

3. На основании сопоставления констант внутреннего и внешнего массопереноса, а также константы испарения, заключили, что в вакууме процесс испарения магния из никеля тормозится массопереносом в металле, а в атмосфере аргона – массопереносом в металле и газовой фазе одновременно.

4. Экспериментально установлено влияние на константу скорости испарения магния интенсивности перемешивания расплава, которая определяется скоростью движения потоков металла и степенью их турбулентности.

5. Опытным путем установлено, что алюминий уменьшает, а хром, молибден и железо увеличивают константу скорости испарения магния из никелевых сплавов.

6. Построены диаграммы наиболее устойчивых фаз для системы Ni-Al-La-Mg-O и определены области концентраций лантана, магния и алюминия в никеле, в



которых наиболее устойчивыми оксидами являются  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

7. Предложен метод расчета коэффициентов активности кислорода в сплавах легированных элементами, обладающими высоким сродством к кислороду. С помощью этого метода определены значения предела растворимости кислорода и наиболее устойчивые оксидные фазы при выдержке жаропрочного сплава ХН62БМКТЮ в периклазовом тигле.

8. Экспериментально подтверждена возможность предотвращения окисления лантана периклазовой футеровкой в присутствии магния. При содержании магния и лантана в никеле 0,01 – 0,02 %, характерном для никелевых сплавов, лантан практически не взаимодействует с периклазовой футеровкой, так как в этих условиях оксиды лантана и магния одинаково устойчивы.

9. Установлено, что в присутствии алюминия наиболее устойчивым соединением в системе Ni-Al-La-Mg-O (при содержании La и Mg 0,01-0,02 мас.%) является  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алуминат лантана покрывает стенки тигля и препятствует взаимодействию РЗЭ с MgO, несмотря на меньшую устойчивость в данной системе MgO и  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10. Степень окисления РЗЭ при ВИП никелевых сплавов в основном определяется составом гарнисажа и шлака в тигле. Обнаруженные в них оксидные фазы, содержащие хром, кремний и железо, служат основным источником кислорода для окисления РЗЭ.

11. Разработаны рекомендации по технологии обработки никелевых сплавов магнием и редкоземельными элементами в вакуумных индукционных печах.

12. Разработаны алгоритмы расчета температуры металла и общая структура АСУТП ВИП для стандартизации процесса выплавки и уменьшения дисперсии остаточных концентраций магния и РЗЭ в слитках.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Алексеенко А.А., Швед Ф.И., Шварцман Ю.Х., Сосков Д.А. Испарение магния при ВИП// Проблемы и перспективы развития спецэлектрометаллургии. Отраслевой темат. сборник.– М.: ЦНИИЧМ им. Бардина, 1989. Ч. III. С. 40-41.
2. Алексеенко А.А., Швед Ф.И., Сергеев А.Б., Старостин Б.М. Испарение магния из сплава ХН62БМКТЮ в вакуумной индукционной печи ИСВ-25// 1-й Всесоюзный симпозиум «Новые жаропрочные и жаростойкие материалы».– М.: АН СССР, 1989. Ч. I. С. 118-119.
3. Алексеенко А.А., Швед Ф.И., Сергеев А.Б., Першина Р.Ф. Испарение магния при вакуумной индукционной плавке // Сталь. 1989. №12. С. 31-33.

4. Алексеенко А.А., Швед Ф.И. Испарение магния из никелевых сплавов при вакуумной индукционной плавке// Современные проблемы электрометаллургии стали. XI Международная конференция. Тезисы докладов. – Челябинск: ЮУрГУ. 2001. С. 111.
5. Алексеенко А.А., Швед Ф.И. Взаимодействие редкоземельных элементов с материалом тигля, гарнисажем и шлаком при вакуумной индукционной плавке никелевых сплавов// Современные проблемы электрометаллургии стали. XI Международная конференция. Тезисы докладов. – Челябинск: ЮУрГУ. 2001. С. 112.
6. Alexeenko A., Shved F. Magnesium evaporation from Ni-base alloys during vacuum induction melting// Proceedings of the 2001 international symposium on liquid metal processing and casting. – Santa Fe, New Mexico: American vacuum society, 2001. P. 18-30.
7. Alexeenko A., Shved F. The interaction of rare earth additions with refractory lining material and slag during vacuum induction melting of Ni-base alloys// Proceedings of the 2001 international symposium on liquid metal processing and casting. – Santa Fe, New Mexico: American vacuum society, 2001. P. 61-71.