

УДК 669.02/09

## МОДЕЛЬ ИСПАРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ\*

**Михайлов А.М.<sup>1</sup>**, генеральный директор (alex.alloys@gmail.com)

**Зубарев К.А.<sup>2</sup>**, магистрант 2-го курса кафедры «Металлургия стали и ферросплавов» (st-kirill@mail.ru)

**Котельников Г.И.<sup>2</sup>**, к.т.н., доцент кафедры «Металлургия стали  
и ферросплавов» (gikotelnikov@yandex.ru)

**Семин А.Е.<sup>2</sup>**, д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали  
и ферросплавов» (asemin2007@yandex.ru)

**Григорович К.В.<sup>2,3</sup>**, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Металлургия стали  
и ферросплавов», зав. лабораторией (konstantin.grigorovich@gmail.com)

<sup>1</sup> Научно-технический центр «Технологии Специальной Металлургии»  
(119017, Россия, Москва, Малый Толмачевский пер., 8/11)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>3</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

**Аннотация.** Проблема выплавки никелевых сплавов в вакуумной индукционной печи (ВИП) состоит в том, чтобы обеспечить рафинирование металла и сохранить легирующие элементы и никель. Задача работы состояла в создании модели поведения всех компонентов сложнолегированных сплавов при плавке в ВИП в глубоком вакууме. В качестве лимитирующей стадии принят акт перехода компонента в газовую фазу. Величину потока каждого компонента сплава в газовую фазу в этих условиях определяли по уравнению Лангмюра. Модель дает адекватные результаты прогноза по испарению компонентов сложнолегированных сплавов на никелевой основе при их выплавке в вакуумной индукционной печи. Созданный алгоритм позволяет рассчитывать изменение во времени массы и состава сплавов на основе никеля при рафинировании их в вакуумной индукционной печи выбранной вместимости при заданном остаточном давлении и температуре.

**Ключевые слова:** модель, испарение, уравнение Лангмюра, никелевые сплавы, вакуум, индукционная печь, конденсат.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-1-35-38

Плавка в глубоком вакууме способствует рафинированию металла от большинства примесей [1, 2]. В то же время ценные легирующие элементы, а также никель, могут при этом испаряться, что затрудняет обеспечение стабильности химического состава сплава от плавки к плавке. В связи с этим задача данной работы состояла в создании модели поведения всех компонентов сложнолегированных сплавов при рафинировании в вакууме. Это должно помочь в подборе шихтовых материалов, разработке методов эффективного удаления примесей из металла и создании ресурсосберегающей технологии производства.

При низком остаточном давлении в вакуумной камере массоперенос в газовой фазе обычно не определяет процесс испарения. При плавке металла в вакуумной индукционной печи (ВИП) наблюдается интенсивное перемешивание металла. В связи с этим в первом

приближении пренебрежем затруднениями в доставке компонентов на границу раздела металл–газ. Тогда в качестве стадии, определяющей поведение всех компонентов металла, можно принять акт перехода компонента в газовую фазу (испарение компонента).

Плотность потока компонентов в газовую фазу при глубоком вакууме, кг/(м<sup>2</sup>·с), рассчитывается по уравнению Лангмюра [3 – 5]:

$$w_i = \alpha_i (p_i - p_{\text{ост}}) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}}, \quad (1)$$

где  $p_i$  – равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;  $p_{\text{ост}}$  – остаточное давление в вакуумной индукционной печи, Па;  $M_i$  – относительная атомная (или молекулярная в случае удаления H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.) масса компонента  $i$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8314$  Дж/(К·кг–моль);  $T$  – температура сплава, К;  $\alpha_i$  – коэффициент Лангмюра, принимающий значения от 0 до 1.

Величину  $\alpha_i$  (коэффициент экранирования) принимали равной 1. Исключение сделано для двух элемен-

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

тов – Mn ( $\alpha_{\text{Mn}} = 0,05$ ) и Pb ( $\alpha_{\text{Pb}} = 0,1$ ). Значения коэффициентов  $\alpha_i$  подобраны в результате пробного счета по модели и сравнения результатов расчета с экспериментальными данными [6, 7].

Величину  $p_i$  определяем по закону Рауля [8]:

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i, \quad (2)$$

где  $p_i^0$  – давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $i$ ;  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в сплаве;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента.

Коэффициент активности  $\gamma_i$  рассчитывали по формуле [9]

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \frac{A_{\text{осн}} f_i}{A_{\text{спл}}}, \quad (3)$$

где  $\gamma_i^\infty$  – коэффициент активности элементов в бесконечно разбавленном растворе в никеле при температуре 1873 К [5, 10, 11];  $f_i$  – коэффициент активности, описывающий отклонение реального раствора от модели бесконечно разбавленного раствора (БРР) при условии использования массовых долей;  $A_{\text{спл}}$  и  $A_{\text{осн}}$  – масса моля сплава и его основы соответственно [12].

Для расчета  $f_i$  использовали параметры взаимодействия из работ [10, 13]:

$$\lg f_{i, \tau+\Delta\tau} = \sum e_i^j [\% j]_{\tau+\Delta\tau}. \quad (4)$$

Экстраполяцию значений  $\gamma_{i, \tau+\Delta\tau, T}$  с 1873 К на температуру расплава  $T$  проводили по теории квазирегулярных растворов [5]:

$$\ln \gamma_{i, \tau+\Delta\tau, T} = \frac{1873}{T} \frac{7000 - T}{7000 - 1873} \ln \gamma_{i, \tau+\Delta\tau, 1873}. \quad (5)$$

Значение  $p_i^0$  рассчитывали по уравнению [14]

$$\lg p_i^0 = A + \frac{B}{T} + C \lg T + DT, \quad (6)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  – постоянные величины, принятые по справочнику [14].

Недостающие значения  $p_i^0$  рассчитывали самостоятельно по данным о теплоте испарения компонента и температуре кипения [15].

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

Зададим некоторый достаточно малый шаг рафинирования расплава по времени  $\Delta\tau$ . Тогда изменение массы каждого компонента расплава через период  $\Delta\tau$ :

$$\Delta m_{i, \tau} = W_{i, \tau} \Delta\tau. \quad (7)$$

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

$$m_{i, \tau+\Delta\tau} = m_{i, \tau} - \Delta m_{i, \tau}. \quad (8)$$

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

$$m_{\Sigma, \tau+\Delta\tau} = m_{\Sigma, \tau} - \sum \Delta m_{i, \tau}. \quad (9)$$

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

$$[\% i]_{\tau+\Delta\tau} = \frac{m_{i, \tau+\Delta\tau}}{m_{\Sigma, \tau+\Delta\tau}} \cdot 100 \%. \quad (10)$$

Зная изменение массы  $\Delta m_{i, \tau}$  каждого компонента за период  $\Delta\tau$  и предполагая, что все компоненты  $i$  конденсируются на холодном корпусе печи, можно найти массу конденсата  $\Delta m_{\Sigma, \tau}$ , образовавшегося за  $\Delta\tau$ :

$$\Delta m_{\Sigma, \tau} = \sum_i \Delta m_{i, \tau}. \quad (11)$$

Тогда концентрация компонента  $i$  в конденсате, образовавшемся за период времени  $\Delta\tau$ , будет равна:

$$[\% i]_{\text{конд., } \tau+\Delta\tau} = \frac{\Delta m_{i, \tau}}{\Delta m_{\Sigma, \tau}} \cdot 100 \%. \quad (12)$$

Вышеизложенный алгоритм позволяет найти состав и массу сплава и конденсата к моменту окончания элементарного периода рафинирования  $\Delta\tau$ . Эти характеристики могут быть сохранены в базе расчетных данных для последующей распечатки и построения графиков.

После окончания «первого» периода  $\Delta\tau$  можно приступить к формированию исходных данных, необходимых для расчета плотности потока испаряющихся компонентов  $w_{i, \tau+\Delta\tau}$  в следующем и последующих интервалах времени  $\Delta\tau$ .

Сумма молей всех компонентов в 100 граммах расплава:

$$\sum n_{i, \tau+\Delta\tau} = \sum \frac{[\% i]_{\tau+\Delta\tau}}{A_i}, \quad (13)$$

где  $A_i$  – относительная атомная масса  $i$ -го компонента сплава.

Тогда мольная доля компонента  $i$  в момент времени  $\tau + \Delta\tau$  равна:

$$x_{i, \tau+\Delta\tau} = \frac{[\% i]_{\tau+\Delta\tau}}{A_i \sum n_{i, \tau+\Delta\tau}}. \quad (14)$$

Масса конденсата, выделившегося за всю плавку:

$$m_{\text{конд., } \tau_{\text{пл.}}} = \sum_{\tau} \sum_{i=1}^k \Delta m_{i, \tau}. \quad (15)$$

Следовательно, средний состав конденсата можно рассчитать по уравнению

$$[\% i]_{\text{конд., сред.}} = \frac{\sum_{\tau=\tau_{\text{пл}}}^{\tau=\tau_{\text{пл}}} \Delta m_{i,\tau}^{\text{конд.}}}{\sum_{\tau} \sum_{i=1}^k \Delta m_{i,\tau}} \cdot 100 \%. \quad (16)$$

Для проверки адекватности модели использованы экспериментальные данные [7] по испарению марганца и никеля из сплавов Ni–Mn в вакуумной печи Таммана (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что разработанная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Вторая система, на которой была оценена адекватность данной модели, имеет следующий состав: 76 % Ni; 15 % Cr; 6 % W; 3 % Mo [6]. Эксперимент по испарению свинца из него проводили в 15 кг вакуумной индукционной печи при давлении 2,66 Па и температуре 1500 °С. Экспериментальные данные в виде отношения конечного содержания свинца к начальному представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, модель хорошо описывает экспериментальные данные по удалению свинца из сплава.

Других экспериментальных данных по испарению элементов из жаропрочных сплавов, по которым можно было определить адекватность, в литературе не обнаружено. Поэтому в первом приближении можно считать, что модель дает адекватные результаты прогноза по испарению компонентов сложнелегированных сплавов на никелевой основе при их выплавке в вакуумной индукционной печи. Следовательно, используя данную модель, можно оценить поведение всех компонентов этих сплавов при плавке в ВИП.

Таким образом, созданный алгоритм позволяет рассчитывать изменение массы и состава сплавов на основе никеля при рафинировании их в вакуумной индукционной печи выбранной вместимости при заданном остаточном давлении и температуре. Результаты расчетов могут быть использованы для совершенствования действующей технологии и разработки инновационных вариантов проведения плавки.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). – М.: МИСиС, 2001. – 632 с.
2. Белянчиков Л.Н. Оценка возможности испарительного рафинирования никелевых сплавов от вредных цветных примесей // Электротехнология. 2009. № 5. 24 – 32 с.
3. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. – 2-е изд. / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
4. Линчевский Б.В. Вакуумная индукционная плавка. – М.: Металлургия, 1975. – 240 с.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 271с.

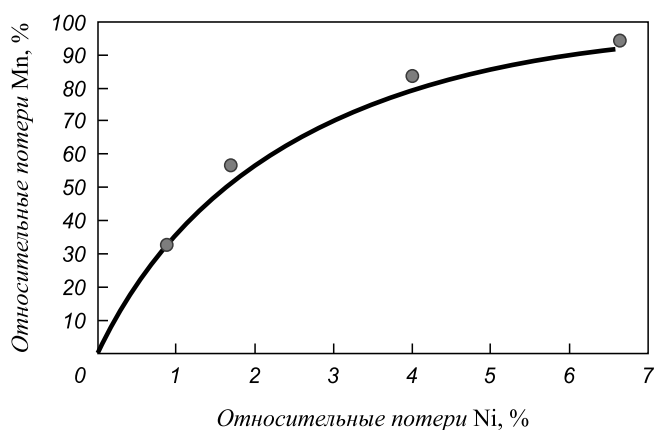


Рис. 1. Зависимость относительных потерь марганца от относительных потерь никеля. Линией представлены расчетные данные, полученные по вышеизложенной методике. Точки – экспериментальные данные [4]

Fig. 1. Dependence of relative losses of manganese from the relative losses of nickel. The line shows the data obtained by calculating with presented method. Points – experimental data [4]

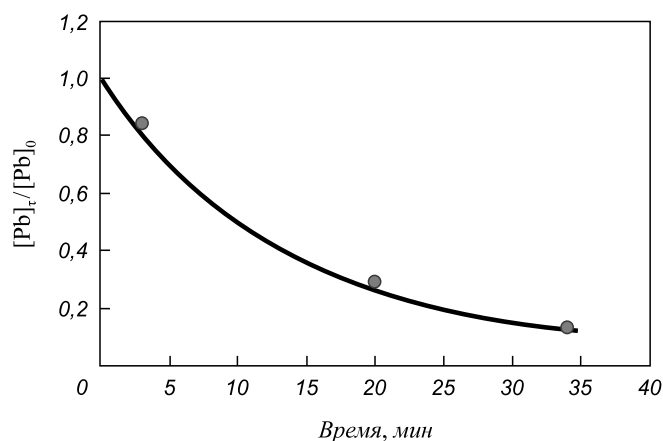


Рис. 2. Зависимость относительных потерь свинца от времени выдержки в ВИП. Линией представлены расчетные данные по вышеизложенной методике. Точки – экспериментальные данные [3]

Fig. 2. Dependence of relative loss of lead on the holding time in the VIF. The line shows the data calculated with presented method. Points – experimental data [3]

6. Производство стали и сплавов в вакуумных индукционных печах / Г.Н. Огороков, А.Г. Шалимов, В.М. Антипов, Н.А. Тулин. – М.: Металлургия, 1972. – 192 с.
7. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Григорян В.А., Баканов В.К. Термодинамические характеристики вакуумной обработки никель-марганцевых расплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1985. № 11. С. 45 – 49.
8. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
9. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
10. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть 2. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // Электротехнология. 2009. № 2. С. 29 – 39.
11. Теория металлургических процессов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

12. Свойства элементов. Т. 2. / М.Е. Дриц, А.М. Дриц, П.Б. Будберг и др. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2003. – 456 с.
13. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Анализ фазовых равновесий в системах Ni – C – O, Ni – Ca – O и Ni – Al – O в условиях существования жидкого металла // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 13. С. 4 – 7.

14. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
15. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.

Поступила 15 октября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 1, pp. 35–38.

## MODEL OF EVAPORATION OF THE COMPONENTS AT THE NICKEL ALLOYS SMELTING IN A VACUUM INDUCTION FURNACE

**A.M. Mikhailov<sup>1</sup>**, General Director

(alex.alloys@gmail.com)

**K.A. Zubarev<sup>2</sup>**, Postraduate of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferroalloys” (st-kirill@mail.ru)

**G.I. Kotelnikov<sup>2</sup>**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferroalloys” (gikotelnikov@yandex.ru)

**A.E. Semin<sup>2</sup>**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferroalloys” (asemin2007@yandex.ru)

**K.V. Grigorovich<sup>2,3</sup>**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences (RAS), Head of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferroalloys”, Head of the Laboratory (konstantin.grigorovich@gmail.com)

<sup>1</sup> Scientific and Technical Centre “Technologies of Special Metallurgy” (8/11, Maliy Tolmachevskii lane, Moscow, Russia, 119017)

<sup>2</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

<sup>3</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii ave., 119049, Moscow)

**Abstract.** The problem of nickel alloys production is to refine the metal and to safe alloying elements and nickel. The aim of this work was to create a model of behavior of all components of complex alloys during melting in the vacuum induction furnace in a deep vacuum. The act of evaporation was taken as a limit stage. The flow of each component of the alloy in gas phase under these conditions was determined with the Langmuir equation. The model is adequate to predict the evaporation of components in complex alloys based on nickel during smelting in a vacuum induction furnace. The algorithm providing the calculation of mass and composition variation in time of nickel-based alloys during refining in a vacuum induction furnace with selected capacity, residual pressure and temperature is presented.

**Keywords:** model, evaporation, Langmuir equation, nickel alloys, vacuum, induction furnace, condensate.

DOI: 10.10703/0368-0797-2016-1-35-38

### REFERENCES

1. Kablov E.N. *Litye lopatki gazoturbinnikh dvigatelei (splavy, tekhnologiya, pokrytiya)* [Cast vanes of gas turbine engines (alloys, technology, coatings)]. Moscow: MISiS, 2001, 632 p. (In Russ.).
2. Belyanchikov L.N. Assessment of the possibility of evaporative refining of nickel alloys from detrimental non-ferrous impurities. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 5, pp. 24–32. (In Russ.).
3. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I. etc. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physical and chemical calculations EAF processes]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).

4. Linchevskii B.V. *Vakuumnaya induktsionnaya plavka* [Vacuum induction melting]. Moscow: Metallurgiya. 1975, 240 p. (In Russ.).
5. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of EAF process]. Moscow: Metallurgiya. 1987, 271p. (In Russ.).
6. Okorokov G.N., Shalimov A.G., Antipov V.M., Tulin N.A. *Proizvodstvo stali i splavov v vakuumnykh induktsionnykh pechakh* [Production of steel and alloys in vacuum induction furnaces]. Moscow: Metallurgiya. 1972, 192 p. (In Russ.).
7. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Grigoryan V.A., Bakanov V.K. Thermodynamic characteristics of the vacuum processing of nickel-manganese melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1985, no. 11, pp. 45–49 (In Russ.).
8. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press. 1967. (Russ. ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 392 p.).
9. Lupis C.H.P. *Chemical thermodynamics of Materials*. New York: North Holland. 1983. 581 p. (Russ. ed.: Lupis C. *Khimicheskaya termodinamika materialov*. Moscow: Metallurgiya, 1989. 503 p.).
10. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the values of interaction parameters of elements on one of the alloy base to another on the basis of the theory of quasi-regular solutions. Part 2: Theoretical basis and adequacy of the model of recalculating. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–39. (In Russ.).
11. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. etc. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 392 p. (In Russ.).
12. Drits M.E., Drits A.M., Budberg P.B., Kuznetsov N.T., Panovko V.M. *Svoystva elementov* [Features of elements], vol. 2. Moscow: Izdatel'skii dom “Ruda i Metally”. 2003, 456 p. (In Russ.).
13. Trofimov E.A., Mikhailov G.G. Analysis of phase equilibria in Ni-CO, Ni-Ca-O and Ni-Al-O systems in the conditions of existence of liquid metal. *Vestnik YuUrGU*. 2010, no. 13, pp. 4–7. (In Russ.).
14. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya. 1993, 304 p. (In Russ.).
15. Ruzinov L.P., Gulyanitskii B.S. *Ravnovesnye prevrashcheniya metallurgicheskikh reaktsii* [Equilibrium conversion of metallurgical reactions]. Moscow: Metallurgiya. 1975, 416 p. (In Russ.).

**Acknowledgements.** The work was performed under the Federal Program “Research and development on priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014–2020”. Project no. 14.578.21.0023 “Development and introduction of resource-saving production technologies for complex steels and alloys with desired properties for parts and assemblies of aerospace engineering”.

Received October 15, 2015