ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Том 59. № 12. С. 864 – 869. © 2016. Титова К.О., Котельников Г.И., Зубарев К.А., Григорович К.В.

УДК 669.02/09

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ФУТЕРОВКИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ СПЛАВОВ В ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ^{*}

Титова К.О., инженер кафедры металлургии стали, новых производственных

технологий и защиты металлов (caroline.titova@gmail.com)

Котельников Г.И., к.т.н., доцент кафедры металлургии стали, новых производственных

технологий и защиты металлов (gikotelnikov@yandex.ru)

Зубарев К.А., инженер кафедры металлургии стали, новых производственных

технологий и защиты металлов (st-kirill@mail.ru)

Григорович К.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных

технологий и защиты металлов (konstantin.grigorovich@gmail.com)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. В сплавах системы Ni–Cu одной из ограничиваемых примесей в ряде случаев является железо, которое может попадать в металл из шихтовых материалов и футеровки. Содержание Fe₂O₃ в огнеупорах достигает 2,5 %, поэтому оценка прироста концентрации железа в сплавах при взаимодействии металла с футеровкой является актуальной задачей. Целью настоящей работы является оценка влияния содержания Fe₂O₃ в материале тигля, а также вместимости тигля на концентрацию железа в готовом металле. На основе термодинамических расчетов и данных экспериментальных плавок установлено, что никель и медь в сплавах системы Ni–Cu могут восстанавливать железо из материала футеровки. При использовании маложелезистой шихты железо из материала тигля практически полностью переходит в расплав. Проведена оценка прироста содержания железа в никель-медном сплаве в зависимости от вместимости вакуумных индукционных печей и содержания Fe₂O₃ в периклазовых тиглях при условии полного перехода железа из футеровки в металл. С увеличением вместимости печи количество железа, восстановленного из материала тигля, уменьшается, и при массе металла более 200 кг прирост концентрации железа зависит, в основном, не от вместимости печи, а от содержания Fe₂O₃ в футеровке. Показано, что для выплавки сплавов системы Ni–Cu с содержание мелеза менее 0,01 % необходимо применять огнеупоры с концентрацией Fe₂O₃ не более 0,5 %. При концентрации железа в сплавах менее 0,05 % рекомендуется выбирать футеровку, в составе которой содержание оксидов железа не превышает 2,5 %.

Ключевые слова: никель-медный сплав, футеровка, восстановление железа, жидкий расплав, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-12-864-869

Сложнолегированные сплавы ответственного назначения системы Ni-Cu выплавляют в вакуумных индукционных печах (ВИП) [1, 2]. В таких сплавах содержание железа в ряде случаев ограничивают [3, 4]. Например, в сплаве HM40A верхний предел по содержанию железа составляет 0,05 % (ТУ 48-21-85-85), а в сплаве, используемом для производства компенсационных проводов (МН0,6), концентрация железа не должна превышать 0,01 % (ГОСТ 492–2006). Железо может попадать в металл не только из шихтовых материалов, но и из футеровки печи. Требования к шихтовым материалам обычно четко оговариваются. В то же время вопрос влияния состава футеровки и вместимости тигля на содержание железа в металле при выплавке сплавов системы Ni–Cu в литературе практически не освещается [1, 5]; даны лишь некоторые рекомендации относительно содержания оксидов железа (< 0,1 %) в составе футеровочных смесей [6]. Однако чистые по содержанию оксида Fe₂O₃ огнеупоры имеют более высокую стоимость (в 1,5 – 2 раза дороже) [7] и довольно дефицитны. В связи с этим представляется актуальной оценка влияния концентрации Fe₂O₃ в футеровке, а также вместимости тигля на содержание железа в сплавах системы Ni–Cu. Такая оценка целесообразна в силу того, что материалы для изготовления тиглей содержат от 0,3 % Fe₂O₃ в сером корунде до 2,5 % Fe₂O₃ в плавленом периклазе [8].

Восстановление оксидов железа при взаимодействии контактного слоя футеровки с жидким металлом в ходе расплавления в принципе может проходить за счет никеля и меди. Отметим, что эти металлы имеют меньшее стандартное сродство к кислороду, нежели железо [9]. При температуре 1550 °C стандартные энергии образования Гиббса соответствующих оксидов из

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

чистых компонентов равны: $\Delta G_{FeO}^{\circ} = -151\ 031\ Дж/моль;$ $\Delta G_{NiO}^{\circ} = -86\ 684\ Дж/моль;$ $\Delta G_{Cu_2O}^{\circ} = -50\ 609\ Дж/моль.$ Это означает, что в соответствии с приведенными значениями ΔG° восстановление железа за счет никеля и меди представляется маловероятным. В то же время активность образующихся продуктов реакции восстановления оксидов железа будет низкой, что может повысить вероятность протекания этого процесса.

Термодинамические расчеты показывают, что при температуре 1500 °С оксид железа Fe_2O_3 на 95 % превращается в оксид FeO. Следовательно, анализ процесса восстановления оксидов железа никелем и медью необходимо вести, используя уравнения реакций:

$$FeO_{(ж)} + Ni_{(ж)} = Fe_{(ж)} + NiO_{(тв)},$$

 $\Delta G_1^{\circ} = -4800 + 39T, Дж/моль;$ (1)

FeO_(ж) + 2Cu_(ж) = Fe_(ж) + Cu₂O_(тв),

$$\Delta G_{2}^{\circ} = 108 \ 400 - 4, 5T, \ Дж/моль.$$
 (2)

Величины ΔG_1° и ΔG_2° получены методом комбинирования стандартных энергий Гиббса реакций образования FeO, NiO и Cu₂O [9]. Температурные зависимости констант равновесия реакций (1) и (2) описываются уравнениями

$$\ln K_1 = \frac{577}{T} - 4,69; \tag{3}$$

$$\ln K_2 = \frac{13\ 038}{T} + 0,54. \tag{4}$$

Дальнейший анализ проводили для базовой температуры плавки 1500 °С. При этой температуре $K_1 = 0,0127$, $K_2 = 0,0011$. Отметим, что величина константы равновесия реакции (2) восстановления железа медью на порядок ниже, нежели значение константы равновесия реакции (1).

Допустим, что в процессе взаимодействия жидкого металла с футеровкой концентрация оксидов железа в слое тигля, следующем за контактным, остается неизменной. Это допущение соответствует условию, что металл реагирует с футеровкой послойно. Допустим также, что мольная доля образующегося оксида NiO равна исходной мольной доле оксида FeO в огнеупорном материале. То же допущение применимо и в отношении оксида меди Cu₂O.

Выражения констант равновесия реакций (1) и (2) имеют следующий вид (через мольные доли оксидов и коэффициенты активности соответствующих элементов):

$$K_{1} = \frac{x_{\rm Fe} \gamma_{\rm Fe} x_{\rm NiO} \gamma_{\rm NiO}}{x_{\rm Ni} \gamma_{\rm Ni} x_{\rm FeO} \gamma_{\rm FeO}};$$
(5)

$$K_2 = \frac{x_{\rm Fe} \gamma_{\rm Fe} x_{\rm Cu_2O} \gamma_{\rm Cu_2O}}{x_{\rm Cu} \gamma_{\rm Cu} x_{\rm FeO} \gamma_{\rm FeO}},\tag{6}$$

где *x* и γ – мольные доли и коэффициенты активности компонентов металлического и оксидного растворов.

Примем, что поведение компонентов металлического и оксидного растворов отвечает модели совершенных растворов, т. е. соответствующие коэффициенты активности γ_{Fe} , γ_{FeO} , γ_{Ni} , γ_{NiO} , γ_{Cu} , γ_{Cu_2O} равны единице. В соответствии со сделанными выше допущениями мольные доли оксидов железа и никеля равны: $x_{\text{FeO}} = x_{\text{NiO}}$. То же равенство будем считать справедливым и для мольных долей оксидов железа и меди: $x_{\rm FeO} = x_{\rm Cu_{2}O}$. Тогда для условий плавки чистого никеля $(x_{Ni} = 1)$ равновесная мольная доля железа в жидком металле составит $x_{\text{Fe}} = K_1 = 0,0127$; в случае плавки жидкой меди ($x_{Cu} = 1$) равновесная мольная доля железа равна константе равновесия реакции (2): $x_{\text{Fe}} = K_2 = 0,0011.$ Пересчет мольных долей x_{Fe} на содержание железа в массовых процентах дает 1,2 и 0,1 % Fe при плавке чистых никеля и меди соответственно. То есть медь является более слабым восстановителем для оксидов железа в сравнении с никелем.

В таблице представлены результаты расчетов равновесной концентрации железа, восстановленного из футеровки, в зависимости от содержания никеля и меди в сплаве.

Для ВИП вместимостью от 4 до 3000 кг удельный расход футеровки, взаимодействующей с металлом, не превышает 9 г/кг. Тогда при содержании в материале тигля 2,5 % Fe₂O₃ и полном переходе железа из футеровки в металл максимальный прирост его содержания в расплаве составит 0,016 %. При использовании чистых по железу шихтовых материалов концентрация железа в шихте не превышает 0,010 %, т. е. общее максимальное содержание железа [Fe]₅ в металлической ванне составит порядка 0,025 – 0,030 %. Сравнение этих значений с равновесной концентрацией железа (см. таблицу) показывает, что во всем интервале концентраций никеля и меди в сплавах системы Ni–Cu содержание [Fe]_{равн} су-

Равновесная концентрация железа в сплавах системы Ni-Cu

Equilibrium concentration	n of iron in	the Ni-	Cu al	loys
---------------------------	--------------	---------	-------	------

Состав сплава, %		Концентрация железа в сплаве, %	
Ni	Cu	в равновесии с [Ni]	в равновесии с [Cu]
0	100	0	0,100
1	99	0,0116	0,098
10	90	0,1156	0,081
20	80	0,2310	0,064
40	60	0,4620	0,036
60	40	0,6940	0,016
80	20	0,9250	0,004
90	10	1,0400	0,001
100	0	1,1560	0

щественно превышает $[Fe]_{\Sigma}$. Это означает, что восстановление оксидов железа из футеровки в этом случае термодинамически возможно.

Выполнены уточненные термодинамические расчеты с использованием компьютерной программы [10], в которой определение активности компонентов металлического раствора проводится по параметрам взаимодействия в никеле [11 – 13]. Наряду с расчетом равновесия при взаимодействии металла и футеровки в программе одновременно учитывается баланс масс компонентов. Компьютерный расчет для сплава Ni–Cu дает практически те же результаты (0,0158 % Fe во всем интервале концентраций никеля), что и оценка концентрации железа в сплаве при условии его полного перехода из материала тигля (0,016 % Fe).

Для проверки изложенных выше представлений о взаимодействии контактного слоя тигля с жидким металлом и переходе железа из футеровки в расплав необходимо оценить возможность восстановления железа из футеровочных материалов с низким (до 0,3 %) содержанием Fe₂O₃. Такими материалами являются высокоглиноземистые огнеупоры, в частности корунд [14].

Равновесное распределение железа между корундовым тиглем и жидким никель-медным расплавом (38 % Cu; 0,00162 % Fe) рассчитывали с помощью компьютерной программы [10]. Моделировали выплавку сплава массой 250 г в корундовом тигле (0,023 % Fe₂O₃) при температуре 1500 °C в интервале давлений $10^2 - 10^5$ Па (0,001 – 1,0 атм). Расход материала тигля, прореагировавшего с жидким металлом, принят равным 14 г/кг (методика оценки изложена ниже: формулы (7) – (14)). Равновесный расчет показывает, что и в этом случае содержание Fe₂O₃ в футеровке в результате взаимодействия с жидким металлом должно снизиться почти до нуля. Концентрация железа в расплаве повышается от 0,00162 до 0,00185 %; это отвечает практически полному восстановлению оксидов железа из футеровки даже при пониженном их содержании в огнеупорном материале.

Результаты расчетов взаимодействия никель-медного расплава с корундовой футеровкой проверены экспериментально. В печи сопротивления Таммана с корундовым тиглем при давлении 1 Па и температуре 1450 – 1500 °С провели четыре плавки никель-медного сплава с 38 % Си; масса металла в среднем равнялась 250 г. Концентрация железа в шихте составляла 0,00162 %. Методом рентгено-флуоресцентного анализа установлено, что в материале тигля содержится 0,023 % Fe₂O₃. Содержание железа в полученных образцах сплава определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [15].

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по содержанию железа в никель-медном сплаве и результаты равновесного расчета взаимодействия жидкого расплава с контактным слоем корундового тигля с 0,023 % Fe₂O₃. Видно, что экспериментальные данные достаточно близки к равновесным. Это означает, что железо может переходить из футеровки в расплав практически полностью. Точку с 0,0030 % Fe в сплаве можно объяснить тем, что на данной плавке наблюдались значительное кипение металла и повышенный расход материала тигля.

Для плавки представляет интерес оценить, как будет изменяться концентрация железа в металле в зависимости от вместимости печи и начального содержания оксидов железа в футеровке при условии их полного восстановления из огнеупорных материалов.

Восстановление оксидов железа происходит из слоя тигля, находящегося в непосредственном контакте с жидким металлом. Из опыта эксплуатации вакуумных индукционных печей известно [6, 16], что замену тигля проводят, когда его износ достигает 25 – 30 % от общей его толщины. Примем, что масса израсходованной футеровки при этом также составляет 25 – 30 % от массы тигля.

Оценим общую массу футеровки:

$$m_{\rm dyr} = V_{\rm dyr} \rho_{\rm dyr}; \tag{7}$$

здесь $V_{\phi y \tau}$ – объем тигля; $\rho_{\phi y \tau}$ – кажущаяся плотность материала тигля (для периклаза $\rho_{\phi y \tau}$ = 3450 кг/м³, для корунда – 3800 кг/м³ [17]).

Условно примем, что тигель имеет форму цилиндра с внутренним диаметром $D_{_{\rm M}}$ и толщиной стенок и дна $\delta_{_{\rm фут}}$. Тогда объем футеровки $V_{_{\rm фут}}$ при высоте металла $h_{_{\rm M}}$ составит

$$V_{\rm dyr} = \pi D_{\rm M} \delta \left(\frac{D_{\rm M}}{4} + h_{\rm M} \right). \tag{8}$$

Значения $D_{\rm M}$, $h_{\rm M}$ и $\delta_{\rm фут}$ рассчитывали согласно рекомендациям работ [18, 19]:



Рис. 1. Конечная концентрация железа в никель-медном сплаве (38 % Cu) при взаимодействии жидкого металла с корундовым тиглем. Прямая линия отвечает равновесному расчету, точки – экспериментальные данные

Fig. 1. Final concentration of iron in the Ni–Cu alloy (38 % Cu) in liquid metal after reacting with the corundum crucible. The straight line corresponds to the equilibrium calculation, the points – to the experimental data

$$D_{\rm M} = \sqrt[3]{\frac{4m}{\pi \rho_{\rm x.M} (1,54 - 0,006m^{0.35})}};$$
 (9)

$$h_{\rm M} = \sqrt[3]{\frac{4m(1,54-0,006m^{0,35})^2}{\pi\rho_{\rm w.M}}};$$
 (10)

$$\delta_{\phi yT} = 0,087 m^{0,175}, \tag{11}$$

где $\rho_{\text{ж.м}} = 7900 \text{ кг/м}^3 - плотность жидкого никель-мед$ ного сплава; <math>m – вместимость печи, т.

Удельный расход футеровки определен на основе следующих допущений. Среднее количество плавок за кампанию до замены тигля составит 30 [6]. Тогда удельный расход футеровки (г/кг металла) будет равен

$$m_{\phi y\tau}^{y\pi} = \frac{m_{\phi y\tau}}{30m}.$$
 (12)

Удельный расход футеровки, взаимодействующей с жидким расплавом, составляет 25 - 30% от общего расхода: $m_{\text{конт.фут}}^{\text{уд}} = (0, 25 - 0, 30) m_{\text{фут}}^{\text{уд}}$.

Удельная масса оксида железа, содержащегося в контактном слое футеровки, определится как

$$m_{\rm Fe_2O_3}^{\rm y_{\rm g}} = \frac{m_{\rm KOHT, \phiyT}^{\rm y_{\rm g}} (\% \, \rm Fe_2O_3)}{100 \, \%}.$$
 (13)

При полном восстановлении оксида Fe_2O_3 из контактного слоя и переходе железа в расплав концентрация его возрастет на

$$\Delta[\% \,\mathrm{Fe}]_{\phi yT} = m_{\mathrm{Fe}_2 \mathrm{O}_3}^{y\pi} \frac{2 \cdot 56}{2 \cdot 56 + 3 \cdot 16} \cdot 0, 1, \qquad (14)$$

где 56 и 16 – атомные массы железа и кислорода.

На рис. 2 представлена зависимость удельного расхода периклазовой футеровки тигля ВИП и отдельно



Рис. 2. Зависимость удельного расхода периклазовой футеровки вакуумной индукционной печи от вместимости ВИП: *I* – общий удельный расход; 2 – расход контактного слоя футеровки

Fig. 2. Specific consumption of the periclase lining in a vacuum induction furnace depending on the VIF capacity:

контактного слоя, взаимодействующего с жидким расплавом, от вместимости печи. Видно, что с повышением вместимости ВИП расход футеровки сначала достаточно резко снижается, а затем, начиная со 100 – 150 кг, меняется незначительно.

На рис. 3 показан прирост концентрации железа в никель-медном сплаве в зависимости от вместимости вакуумной индукционной печи и содержания Fe₂O₃ в периклазовом тигле при условии полного восстановления железа из футеровки. Видно, что относительно высокий прирост содержания железа от периклазовой футеровки наблюдается только при плавке металла в тиглях малой вместимости. При массе металла более 200 кг увеличение концентрации железа зависит, в основном, не от вместимости, а от содержания Fe₂O₃ в материале тигля.

Зависимость суммарного содержания железа в никель-медном сплаве от вместимости печи и концентрации Fe_2O_3 в периклазовом тигле при условии, что железо полностью переходит из футеровки в металл, представлена на рис. 4. Содержание железа в металле складывается из концентрации железа в шихте (принято 0,00162 % Fe для плавки на чистой шихте: никель марки H0 и медь марки M00к) и железа, восстановленного из материала тигля.

Из рис. 4 видно, что в области малых значений вместимости ВИП общее содержание железа в сплаве существенно возрастает за счет восстановления оксида Fe_2O_3 из периклазовой футеровки. В связи с этим при выплавке сплавов системы Ni–Cu с пониженным содержанием железа (менее 0,01 %) целесообразно выбирать материал тигля таким образом, чтобы концентрация оксидов железа в нем не превышала 0,5 % вне



Рис. 3. Прирост содержания железа в никель-медном сплаве в зависимости от вместимости ВИП и содержания Fe_2O_3 в периклазовом тигле при условии полного перехода железа из футеровки в металл; кривые отвечают различному содержанию Fe_2O_3 в материале тигля: 1-5%; 2-2.5%; 3-1.0%; 4-0.5%

Fig. 3. Iron growth in the nickel-copper alloy depending on the VIF capacity and Fe_2O_3 content in a periclase crucible with the full transfer of iron from the lining into the metal; curves correspond to different Fe_2O_3 content in the crucible material:

1-5%; 2-2.5%; 3-1.0%; 4-0.5%

I – total specific consumption; *2* – consumption of reacting refractory layer



Рис. 4. Общее содержание железа в никель-медном сплаве в зависимости от вместимости ВИП и концентрации Fe_2O_3 в периклазовом тигле при условии полного перехода железа из футеровки в металл; кривые отвечают различной концентрации Fe_2O_3 в материале тигля: 1-5%; 2-2,5%; 3-1,0%; 4-0,5%

Fig. 4. The total iron content in the nickel-copper alloy according to the VIF capacity and Fe₂O₃ concentration in the periclase crucible with the full transfer of iron from the lining into the metal; curves correspond to different concentrations of Fe₂O₃ in the crucible material: 1-5%; 2-2.5%; 3-1.0%; 4-0.5%

зависимости от вместимости печи. При производстве никель-медных сплавов с концентрацией железа не более 0,05 % можно использовать футеровку с повышенным содержанием оксида Fe_2O_3 (вплоть до 2,5 % и даже 5 %).

Выводы. Термодинамический анализ процессов плавки никель-медных сплавов показывает, что оксиды железа, содержащиеся в материале тигля, могут восстанавливаться практически полностью при любой концентрации никеля и меди в системе Ni-Cu. Экспериментальные плавки подтверждают этот вывод. Проведена оценка возможного прироста содержания железа в никель-медных сплавах в зависимости от вместимости ВИП и содержания оксида Fe₂O₃ в периклазовых тиглях при условии полного перехода железа из футеровки в металл. Показано, что с увеличением вместимости печи количество железа, восстановленного из материала тигля, снижается, и при массе металла более 200 кг прирост концентрации железа зависит, в основном, не от вместимости печи, а от содержания Fe₂O₂ в футеровке. При выплавке сплавов системы Ni-Cu с пониженным содержанием железа (менее 0,01 %) целесообразно выбирать материал тигля с концентрацией Fe₂O₃ не более 0,5 % вне зависимости от вместимости ВИП. В сплавах с концентрацией железа менее 0,05 % рекомендуется выбирать футеровку, в составе которой содержание оксидов железа не превышает 2,5 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов и др. – М.: ИД МИСиС, 2011. – 615 с.
- Металловедение. Учебник. В 2-х томах. Т. II. / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, К.К. Портной и др. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 528 с.
- Медь. Латунь. Бронза: Учебное пособие для вузов. Сост.: Г.В. Ашихмин, В.П. Полухин. Под общей ред. Ю.Н. Райкова. – М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2006. – 584 с.
- Смирягин А.П., Смирягина А.Н., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.
- 5. Пикунов М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок. – М.: ИД МИСиС, 2005. – 416 с.
- Сасса В.С. Футеровка индукционных электропечей. М.: Металлургия, 1989. – 232 с.
- 7. Строительный интернет-портал. http://www.stroyvitrina.ru.
- 8. Официальный сайт компании «Группа Магнезит». http://www. magnezit.ru.
- Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
- 10. Теория и технология металлургии стали: технологические расчеты на базе равновесного распределения компонентов в системе металл-шлак-газ с использованием компьютерной программы «ГИББС-МИСиС»: Учеб. пособие. / Г.И. Котельников, А.Е. Семин, А.А. Толстолуцкий и др. М.: ИД МИСиС, 2011. 54 с.
- Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия элементов в расплавах на основе никеля //Электрометаллургия. 2006. № 8. С. 29 37.
- 12. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Ч. І. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.
- 13. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Ч. II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
- 14. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: Справочник, пер. с нем./ Й. Алленштейн и др.; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.
- Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учеб. пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 352 с.
- 16. Каблуковский А.Ф., Молчанов О.Е., Каблуковская М.А. Краткий справочник электросталевара: Справ. изд.: – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
- 17. Сайт о вакуумной технике. http://www.pro-vacuum.ru.
- Егоров А.В. Расчет мощности и параметров электропечей черной металлургии. Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
- Электротермическое оборудование: Справочник / Под общей ред. А.П. Альтгаузена. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1980. – 416 с.

Поступила 10 октября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. No. 12, pp. 864-869.

ANALYSIS OF IRON REDUCTION FROM THE LINING AT VACUUM SMELTING OF THE Ni–Cu ALLOYS

K.O. Titova, G.I. Kotel'nikov, K.A. Zubarev, K.V. Grigorovich

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

- Abstract. Iron is one of the impurities limited in the Ni-Cu alloys. It may enter into the metal from charge materials and the lining. The content of Fe₂O₂ in the refractory may reach 2.5 % therefore the estimation of iron concentration growth in the alloys during the interaction of the metal and the lining is the important issue. The aim of this work was to estimate the influence of Fe₂O₂ content in the crucible material and capacity on the concentration of iron in finished metal. Using the thermodynamic calculations and the experimental data it was determined that nickel and copper may reduce iron from the refractory in the Ni-Cu alloys. Thus, iron turns from the crucible material to the melt almost completely if low-iron charge is used for smelting. The assessment of iron content growth in the Ni-Cu alloys was provided depending on the VIF capacity and Fe₂O₂ content in periclase crucibles upon condition of the complete transfer of iron into the metal from the lining. The concentration of reduced iron decreases with the increasing of the furnace capacity, and when the mass of the metal is over 200 kg, the growth of the concentration of iron depends not on the capacity but on Fe₂O₂ content in the refractory. It was shown that the refractory with Fe₂O₂ concentration not exceeding 0.5 % is necessary to use for the Ni-Cu alloys production with less 0.01 % of iron. The crucibles with Fe₂O₂ content not exceeding 2.5 % are recommended for melting of the Ni-Cu alloys with less 0.05 % of iron.
- *Keywords*: nickel-copper alloy, lining, iron reduction, liquid smelt, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-12-864-869

REFERENCES

- Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V. etc. *Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov* [Production of castings of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: ID MISiS, 2011, 615 p. (In Russ.).
- Novikov I.I., Zolotorevskii V.S., Portnoi K.K. etc. *Metallovedenie:* uchebnik v 2-kh tomakh. T. II. [Metal science. Textbook in 2 vols. Vol. II]. Moscow: ID MISiS, 2009, 528 p. (In Russ.).
- Ashikhmin G.V., Polukhin V.P. Med'. Latun'. Bronza: uchebnoe posobie dlya vuzov [Copper. Brass. Bronze. Textbook for universities]. Raikov Yu.N. ed. Moscow: OAO "Institut Tsvetmetobrabotka", 2006, 584 p. (In Russ.).
- Smiryagin A.P., Smiryagina A.N., Belova A.V. *Promyshlennye* tsvetnye metally i splavy [Industrial non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 488 p. (In Russ.).
- Pikunov M.V. Plavka metallov, kristallizatsiya splavov, zatverdevanie otlivok [Metal smelting, alloys crystallization, solidification of castings]. Moscow: MISiS, 2005, 416 p. (In Russ.).
- Sassa V.S. Futerovka induktsionnykh elektropechei [Lining of induction furnaces]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 232 p. (In Russ.)
- 7. *Stroitel'nyi internet-portal* [Building website]. Available at URL: www.stroyvitrina.ru (In Russ.).
- Ofitsial'nyi sait kompanii "Gruppa Magnezit" [Official webwsite of Magnezit Group]. Available at URL: www.magnezit.ru (In Russ.).
- Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie* osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov [Theoretical foundations of EAF processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
- **10.** Kotel'nikov G.I., Semin A.E., Tolstolutskii A.A. etc. *Teoriya i tekhnologiya metallurgii stali: tekhnologicheskie raschety na baze ravnovesnogo raspredeleniya komponentov v sisteme metall-shlak-*

gaz s ispol'zovaniem komp'yuternoi programmy "GIBBS-MISiS": ucheb. posobie [Theory and technology of steel metallurgy: technological calculations based on equilibrium distribution of components in the system "metal-slag-gas" using computer program "GIBBS-MISiS". Manual]. Moscow: ID MISiS, 2011, 54 p. (In Russ.).

- Belyanchikov L.N. Estimation of the interaction parameters in nickel-based melts. *Elektrometallurgiya*. 2006, no. 8, pp. 29–37. (In Russ.).
- 12. Belyanchikov L.N. The universal method of recalculating the values of the interaction parameters from one alloy base to another using the quasi-regular solutions theory. Part I. Theoretical basis and adequacy of the recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
- 13. Belyanchikov L.N. The universal method of recalculating the values of the interaction parameters from one alloy base to another using the quasi-regular solutions theory. Part II. Estimation of the interaction parameters in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
- 14. Allenstein Jochen u. a. Feuerfeste Werkstoffe. Aufbau. Eigenschaften. Prüfung. Routschka G., Wuthnow H. Hrsg. Essen, Auflage Vulkan Verlag. 2007. (Russ.ed.: Allenstein J. Ogneupornye materialy. Struktura, svoistva, ispytaniya: spravochnik. Routschka G., Wuthnow H. eds. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2010, 392 p.).
- Karpov Yu.A., Savostin A.P., Sal'nikov V.D. Analiticheskii kontrol' v metallurgicheskom proizvodstve: ucheb. posobie [Analytical control in metallurgical production: Textbook]. Moscow: IKTs "Akademkniga", 2006, 352 p. (In Russ.).
- Kablukovskii A.F., Molchanov O.E., Kablukovskaya M.A. Kratkii spravochnik elektrostalevara: sprav. izd. [Short reference book for electric steelmaker]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
- 17. Sait o vakuumnoi tekhnike [Website of vacuum technology]. Available at URL: www.pro-vacuum.ru (In Russ.).
- Egorov A.V. Raschet moshchnosti i parametrov elektropechei chernoi metallurgii. ucheb. posobie dlya vuzov [Calculation of electric power and parameters of electric furnaces in steel industry. Textbook]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 280 p. (In Russ.).
- **19.** *Elektrotermicheskoe oborudovanie: spravochnik* [Thermal-electric equipment: Reference book]. Al'tgauzen A.P. ed. Moscow: Energiya, 1980, 416 p. (In Russ.).
- Acknowledgements. The work was performed within the framework of the Federal Target Program "Research and development of priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014 – 2020".
 Project no.14.578.21.0023 "Development and introduction of resourcesaving production technologies of complexly alloyed steels and alloys with desired properties for components and parts of aerospace technics". The unique identifier of the agreement is RFMEFI57814X0023.

Information about the authors:

K.O. Titova, *Engineer* (caroline.titova@gmail.com)

G.I. Kotel'nikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (gikotelnikov@yandex.ru)

K.A. Zubarev, *Engineer* (st-kirill@mail.ru)

K.V. Grigorovich, Coresponding Member of Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Head of the Laboratory (konstantin.grigorovich@gmail.com)