

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Г л а в а 1	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ	
Раскислительная способность углерода в вакууме . . . . .	5
Раскисление металла углеродом в вакуумной индукционной печи . . . . .	18
Восстановление неметаллических включений и взаимодействие металла с огнеупорной футеровкой . . . . .	24
Раскисление металла газообразными реагентами . . . . .	33
Раскисление в вакууме металлическими раскислителями . . . . .	39
Процессы дегазации . . . . .	47
Испарение компонентов при плавке в вакууме . . . . .	91
Испарение из металла при плавке в вакуумной индукционной печи . . . . .	106
Десульфурация в вакууме . . . . .	111
Г л а в а 2	
КОНСТРУКЦИИ ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ	
Классификация печей . . . . .	128
Лабораторные вакуумные индукционные печи . . . . .	129
Литейные вакуумные индукционные печи . . . . .	143
Промышленные вакуумные индукционные печи . . . . .	150
Вакуумные системы индукционных печей . . . . .	163
Электропитание вакуумных индукционных печей . . . . .	166
Футеровка вакуумных индукционных печей . . . . .	172
Г л а в а 3	
ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ	
Технологические операции . . . . .	177
Выплавка сталей и сплавов . . . . .	182
Методы интенсификации вакуумного индукционного процесса . . . . .	192
Экономические показатели вакуумной индукционной плавки . . . . .	209
Г л а в а 4	
СВОЙСТВА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, ВЫПЛАВЛЕННЫХ В ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ	
Конструкционные стали . . . . .	212
Шарикоподшипниковая сталь . . . . .	214
Инструментальные стали . . . . .	215
Жаропрочные сплавы . . . . .	216
Электротехнические стали и сплавы . . . . .	219
Нержавеющие стали . . . . .	220
Список литературы . . . . .	229
Предметный указатель . . . . .	234
	239

Вакуумная индукционная плавка. М. «Металлургия», 1975. 240 с.

Л и н ч е в с к и й Б. В.

Подробно рассмотрены физико-химические основы плавки в вакууме. Дан анализ процессов раскисления металла углеродом, восстановительными газами, металлургическими раскислителями, а также удаления водорода и азота. Обсуждаются вопросы десульфурации металла в вакууме при использовании шлакообразующих смесей, процессы удаления летучих вредных примесей и неметаллических включений.

Описаны методы обработки металла в тигле вакуумной индукционной печи различными газами путем обдувки и продувки сверху, а также продувки через пористую пробку в дне тигля.

Рассматривается устройство вакуумных индукционных печей, методы футеровки, вопросы электропитания, экономики. Конкретно для групп сталей и сплавов освещаются вопросы технологии вакуумной плавки и влияния ее на свойства.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников предприятий металлургической, машиностроительной, авиационной промышленности и может быть использована студентами вузов и работниками научно-исследовательских и проектных организаций.

Ил. 121. Табл. 41. Спикок лит.: 152 назв.

© Издательство «Металлургия», 1975

Л 31005—076 54—75  
040 (01)—75

## ВВЕДЕНИЕ

Среди применяемых в настоящее время вакуумных металлургических процессов вакуумная индукционная плавка занимает заслуженное место.

Вакуумная индукционная плавка (ВИП) имеет ряд достоинств. Металл подвергается в ВИП глубокой дегазации, полному раскислению благодаря длительной выдержке в вакууме и перемешиванию ванны, в результате происходит снижение общего числа неметаллических включений. В процессе плавки из металла удаляются примеси легколетучих (цветных металлов).

В вакуумной индукционной печи могут быть выплавлены сплавы практически любого химического состава из самых различных шихтовых материалов.

Эти установки обладают высокой производительностью и достаточно универсальны, они могут использоваться для получения как слитков, так и фасонного литья, в том числе центробежного. В вакуумных индукционных печах можно получать крупные слитки массой в десятки, а может быть и в сотни тонн в том числе слитки для последующего передела в вакуумных дуговых, электроннолучевых, плазменных и электрошлаковых печах.

Единственным серьезным принципиальным недостатком этих установок является контакт жидкого металла с огнеупорной футеровкой тигля, что может снижать рафинирующий эффект плавки в вакууме, а в отдельных случаях приводить к загрязнению металла.

Первое применение вакуумных индукционных печей для практических целей приписывается В. Роону (Германия), который уже в 1920 г. проводил плавки при давлении 2—5 мм рт. ст.

Однако до второй мировой войны развитие индукционной вакуумной плавки ограничивалось лабораторными опытами из-за отсутствия достаточно мощных насосов. Развитие атомной энергетики и машиностроительной промышленности обусловило создание мощных насосов. Однако заметное развитие вакуумной индукционной плавки наступило лишь с появлением реактивной авиации. Для авиационных турбин и скоростных самолетов потребовались жаропрочные сплавы, новые конструкционные материалы



со значительно более высокими эксплуатационными параметрами. Получить такие сплавы в обычных печах было нельзя, поскольку возможности плавки на воздухе были исчерпаны. Только примененные плавки в вакууме позволило производить необходимые сплавы и стали сложного состава, содержащие такие высоко реакционные элементы, как алюминий, титан, бор и др.

В 1958 г. появляются печи емкостью 1—3 т, в 1961 г. печи емкостью >5 т, в 1964 г. печь на 15—27 т, а в начале 1970 г. печь емкостью 60 т. В настоящее время проектируются печи садкой на 100 т. В 1969 г. работало 15 печей емкостью от 5 до 60 т. Увеличивается не только размер печей, но и их количество.

В настоящее время развитие вакуумной индукционной плавки идет по трем направлениям:

- 1) выплавка слитков, предназначенных для последующего передела методами обработки металлов давлением;
- 2) производство литых деталей с последующей обработкой поверхности или отливка по способу точного литья;
- 3) отливка слитков, предназначенных для последующего передела в печах с медными водоохлаждаемыми кристаллизаторами — электроннолучевых, дуговых, ЭШП.

В вакуумных индукционных печах производятся в настоящее время согни различных марок сталей и сплавов на никелевой, кобальтовой, железной основе, материалы для атомной промышленности, для радиоэлектроники, для машиностроения, авиации, химической промышленности и т. д. Благодаря своей гибкости и универсальности этот метод производства завоевывает новые области применения.

## Г л а в а I

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

#### РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕРОДА В ВАКУУМЕ

Процессы, происходящие в жидком металле при плавке в вакууме, взаимосвязаны и в большинстве случаев протекают одновременно. Так, например, процесс раскисления металла углеродом, при котором происходит выделение пузырей окиси или двуокиси углерода, сопровождается выделением азота и водорода, всплыванием и восстановлением неметаллических включений, испарением примесей легколетучих компонентов и т. д. Однако для более глубокого понимания возможностей вакуумной плавки целесообразно рассмотреть отдельно протекающие в вакууме реакции и процессы.

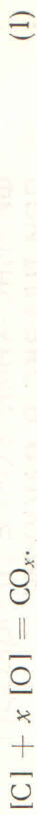
Известно, что важную роль в вакуумных процессах играет реакция взаимодействия углерода с кислородом, либо с растворенным в металле, либо с находящимся в виде окисных неметаллических включений. Правильное использование этой реакции позволяет получать металл с низким содержанием кислорода. Поскольку продуктами раскисления углеродом являются окись и двуокись углерода, почти нерастворимые в металле, то они покидают сферу реакции и выделяются из жидкого металла. Это выгодно отличает раскисление углеродом от использования других раскислителей, продукты взаимодействия которых с кислородом остаются в металле.

Применение вакуума сдвигает равновесие реакции раскисления углеродом в правую сторону и обеспечивает получение очень низких концентраций кислорода. Одновременно с раскислением металла происходит и его обезуглероживание, что важно для производства низкоуглеродистых сталей и сплавов.

При выделении пузырьков преимущественно окиси углерода происходит не только раскисление и обезуглероживание металла, но и создаются благоприятные условия для выделения водорода, азота, всплывания неметаллических включений.



Реакцию раскисления углеродом в общем виде можно записать следующим образом:



С помощью коэффициента  $x$  отмечается то, что в этом процессе образуются как  $CO$ , так и  $CO_2$ . В зависимости от количества образующейся двуокиси углерода  $x$  может быть больше 1. Однако большинство экспериментальных данных свидетельствует о том, что количество образующейся  $CO_2$  невелико и составляет 1—2% от общего количества продуктов раскисления углеродом. Следовательно, можно приять, что  $x = 1$ , т. е. считать, что этот процесс приводит к образованию только  $CO$ .

Согласно правилу фаз, система металл—газ может в равновесии иметь две степени свободы и при данной температуре равновесие определяется давлением  $CO$  в газовой фазе. Константа равновесия реакции равна:

$$K_1 = \frac{p_{CO}}{a_{[C]} a_{[O]}}$$

где  $a_{[C]}$  и  $a_{[O]}$  — активности углерода и кислорода в металле.

Из этого соотношения следует, что раскислительная способность углерода, определяемая как минимальное остаточное содержание кислорода в металле при данной концентрации углерода, зависит от давления  $CO$  в зоне реакции

$$a_{[O]} = \frac{1}{K_1} \frac{p_{CO}}{a_{[C]}} = K' p_{CO}, \quad \text{где } K' = \frac{1}{K_1 a_{[C]}}$$

Если следовать закону действия масс, то раскисление металла углеродом в вакууме должно зависеть только от парциального давления  $CO$  в газовой фазе. Чем ниже давление, тем выше раскислительная способность углерода, тем меньше кислорода должно находиться в равновесии с данной концентрацией углерода. На рис. 1 представлен вид теоретической зависимости раскислительной способности углерода в железе при 1600°С от парциального давления  $CO$ . Эта диаграмма часто используется различными авторами для рассмотрения вопроса о раскислении металла углеродом в вакууме. Из рис. 1 можно заключить, что при давлении 1 мм рт. ст. и при содержании углерода 0,1% в металле должно было бы остаться всего 3·10<sup>-5</sup>% кислорода. Однако такие низкие

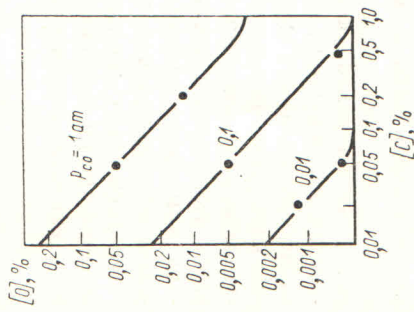


Рис. 1. Зависимость равновесной раскислительной способности углерода от парциального давления окиси углерода

содержания кислорода не достигались ни в вакуумных индукционных печах, ни в одном из других вакуумных металлургических процессах. Более того, содержание кислорода в металле, выплавленном в вакууме, значительно превышает равновесную концентрацию относительно углерода.

На практике оказалось, что ниже определенного давления окиси углерода раскислительная способность углерода перестает зависеть от дальнейшего понижения давления  $CO$  над металлом и становится постоянной. Это подтверждается графиком на рис. 2, где

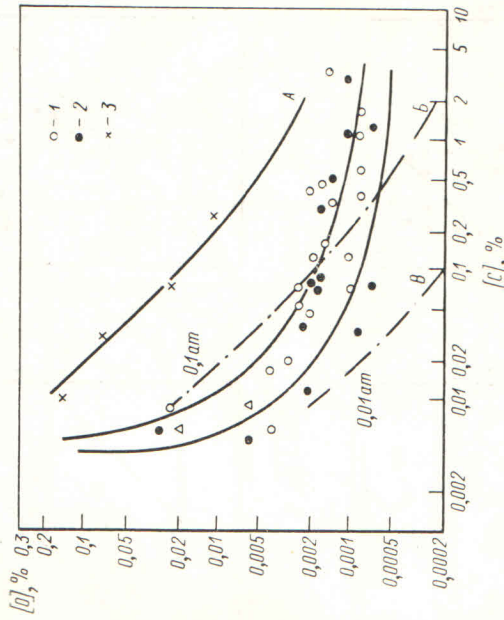


Рис. 2. Раскислительная способность углерода в железе при различных давлениях  $CO$ , мм рт. ст.: 1 — 10<sup>-3</sup>; 2 — 10<sup>-4</sup>; 3 — 10<sup>-5</sup>; A—B— равновесные кривые для давлений соответственно (1,01; 0,01 ат)

показано влияние  $p_{CO}$  на раскислительную способность углерода в железе [1].

Как видно из рис. 2, несмотря на понижение давления над металлом от 10<sup>-3</sup> до 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. раскислительная способность углерода не изменяется. Опытные точки группируются вокруг равновесной кривой, лежащей в области давлений, близких 76 мм рт. ст. Подобные же результаты были получены в работах [2, 3].

В связи с широким развитием выплавки в вакууме железохромистых и железохромоникелевых сталей и сплавов было изучено поведение углерода и кислорода в этих сплавах при плавке в вакууме.

Исследовали раскислительную способность углерода в сплавах железа с 5,15 и 30% Cr, в стали X18N9 и X20N21 [4, 5]. Опыты проводили в печи сопротивления при массе плавки до 400 г и при давлениях окиси углерода над металлом от 1 ат до 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.



Плавки осуществляли в тиглях из трехоксида алюминия с изменением температуры термпарой погружения и отбором проб металла кварцевыми пробниками. Анализ проб на углерод производили потенциометрическим методом с точностью  $\pm 0,001\%$ , а кислород

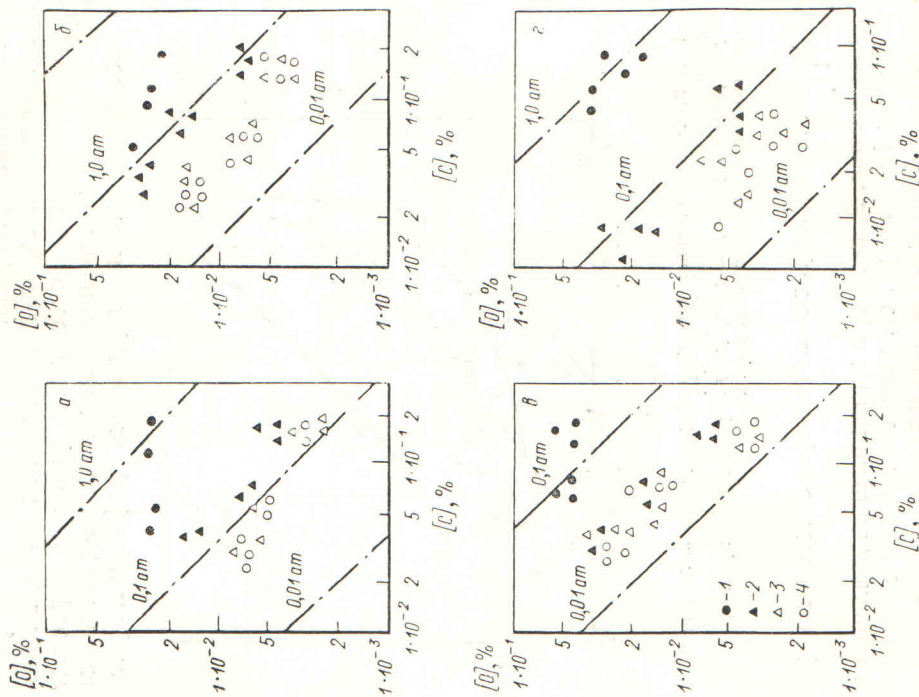


Рис. 3. Раскислительная способность углерода в сплавах железа с хромом: а — 5% Cr; б — 15% Cr; в — 20% Cr; г — 30% Cr; 1 — 0,01 ат; 2 — 0,1 ат; 3 — 0,01 ат; 4 — 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

определяли на эксакалографе EA-1 с точностью до  $\pm 0,0002\%$ . Предварительно в вакуумной индукционной печи выплавляли шихтовую заготовку с необходимым содержанием хрома или никеля и от 0,05 до 0,2% углерода и 0,03 до 0,08% кислорода.

На рис. 3 дана диаграмма раскислительной способности углерода в сплавах с 5, 15, 30, 20% Cr и 21% Ni. Точки, получен-

ные в плавках, проведенных при давлениях 1 и 0,1 ат, располагаются вблизи расчетных равновесных кривых. Все остальные точки, полученные в плавках, проведенных при 0,01 ат и 10<sup>-3</sup> мм рт. ст., находятся в области, расположенной между равновесными кривыми для 0,1 и 0,01 ат.

На рис. 4 показано влияние давления на произведение  $[\%C] \times [\%O]$  в железохромистых сплавах. С повышением

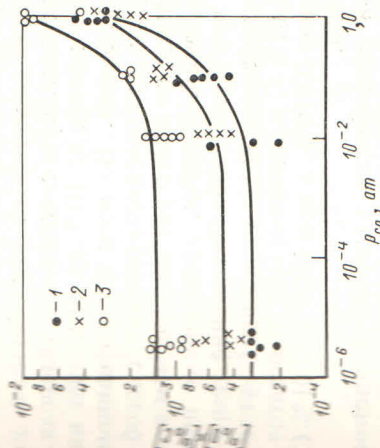


Рис. 4. Зависимость произведения  $[\%C] \times [\%O]$  от давления в железохромистых сплавах: 1 — 5% Cr; 2 — 15% Cr; 3 — 30% Cr

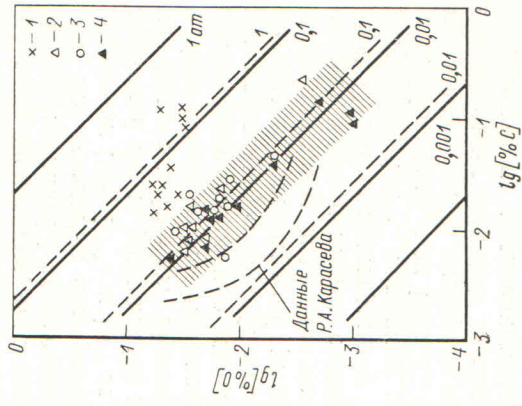


Рис. 5. Раскислительная способность углерода в нержавеющей стали X18H9 при 1600°С при разных давлениях (пунктирная линия — для чистого железа): 1 — 0,1 ат; 2 — 0,01 ат; 3 — 0,001 ат; 4 — 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

содержания хрома произведение  $[\%C] \times [\%O]$  для сопоставимых давлений возрастает. Так, минимальные значения достигнутых концентраций составляют:

$$[\%C] \times [\%O] \dots \dots \dots \begin{matrix} \text{Fe-5\% Cr} & \text{Fe-15\% Cr} & \text{Fe-30\% Cr} \\ 3,16 \cdot 10^{-4} & 5 \cdot 10^{-4} & 1,3 \cdot 10^{-3} \end{matrix}$$

Это объясняется, с одной стороны, тем, что хром повышает растворимость кислорода в сплавах железа, с другой стороны, снижает активность углерода, т.е. с повышением содержания хрома раскислительная способность углерода в железе уменьшается. Результаты экспериментов для сплава X18H9 представлены на рис. 5 для 1600°С. Сплошные линии соответствуют равновесным значениям кислорода относительно углерода для железохромоникелевых сплавов, они рассчитаны по формуле

$$[O]_p = \frac{m_{Co}}{f_{Cr}^2 f_{Ni}^2 f_{Cr}^2 f_{Ni}^2} [\%C]$$



где  $m = \frac{1}{K_1}$ ;  $K_1$  — константа равновесия реакции (1);

$$\lg m = -\frac{2975}{T} - 1,06 \quad [11].$$

Коэффициенты активности взяты из работ [6—10]. И здесь наблюдается та же картина, что и на рис. 3. Опытные точки, соответствующие давлению 0,1 ат, располагаются вблизи от равновесной кривой. Все остальные экспериментальные данные, полученные при давлениях  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  ат, находятся в одной области, расположенной около равновесной прямой, соответствующей давлению над металлом  $10^{-2}$  ат. Понижение давления от атмосферного до 0,01 ат повышает заметно раскислительную способность углерода. Дальнейшее понижение давления вплоть до  $10^{-6}$  ат не влияет на раскислительную способность углерода. Во всем исследованном интервале концентраций углерода его раскислительная способность при таких давлениях остается во много раз меньше, чем это следует из равновесных соотношений. Плавки, проведенные при  $1500^\circ\text{C}$ , также подтверждают это положение. Понижение температуры на  $100^\circ\text{C}$  повышает раскислительную способность углерода. Например, при  $1600^\circ\text{C}$ , 0,01% С и давлении 0,01 ат остаточная концентрация кислорода равна 0,019%, а при  $1500^\circ\text{C}$  0,01% С соответствует 0,0166% кислорода.

Данные по раскислительной способности углерода в чистом никеле представлены на рис. 6. Равновесные термодинамические соотношения между концентрациями углерода и кислорода были вычислены по уравнению:

$$[\% \text{O}] = \frac{1}{K_2} \frac{f_{\text{CO}}^{\text{O}}}{f_{[\text{O}]_{\text{Ni}}} f_{[\text{C}]_{\text{Ni}}}},$$

где  $f_{\text{CO}}^{\text{O}}$  и  $f_{\text{C}}^{\text{O}}$  — коэффициенты активности углерода и кислорода в никеле;

$K_2$  — константа равновесия реакции;



Температурная зависимость константы равновесия и изменения свободной энергии, по данным [12], описываются следующими уравнениями:

$$\lg K_2 = \frac{3230}{T} + 2,26; \quad \Delta G_2^\circ = -14770 - 10,33T.$$

Для расплавов никеля с 0,2% С экспериментальные точки независимо от давления СО группируются в одной области. Это можно объяснить чувствительностью метода анализа содержащий кислорода. Возможно это также объясняется повышением растворимости кислорода при концентрации углерода 0,2%, что отмечали и для чистого железа. По данным [12], минимальная растворимость кис-

лорода в никеле наблюдается при концентрации углерода  $\sim 0,1\%$ . В чистом железе этот минимум соответствует 1,0% С. Это обусловлено различным влиянием углерода на прочность связей кислорода в никеле и в железе.

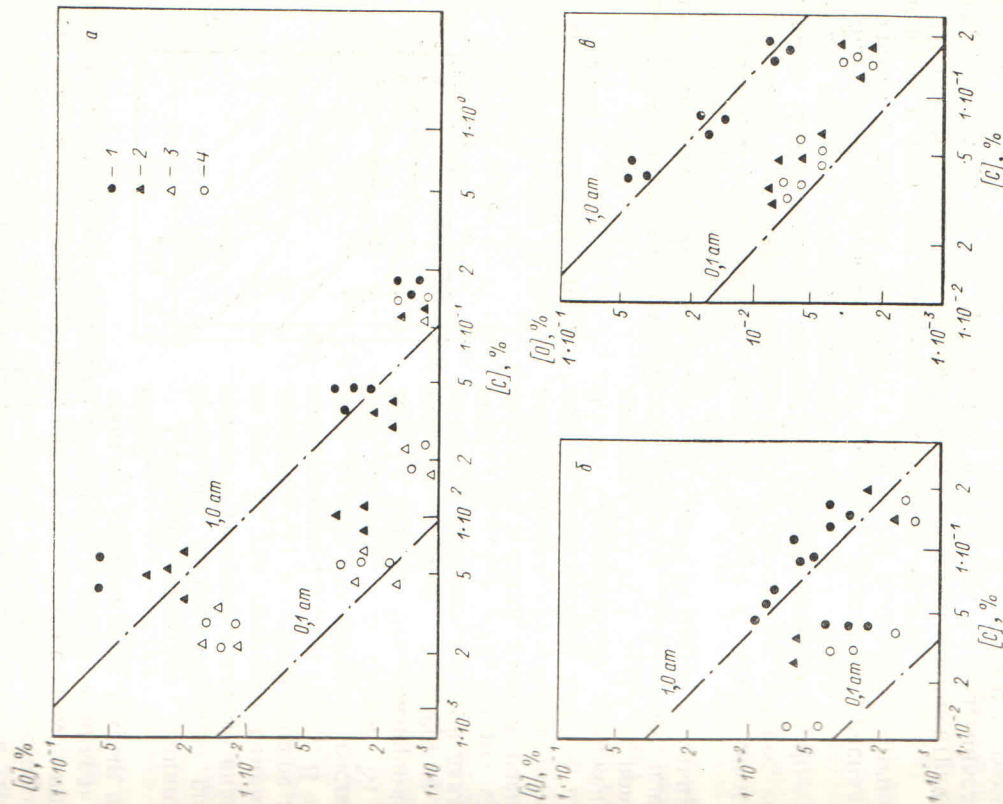


Рис. 6. Раскислительная способность углерода:

$a$  — в жидком никеле;  $b$  — в сплаве Ni — 10% Cr;  $d$  — в сплаве Ni — 20% Cr;  $1$  — 1 ат;  $2$  — 0,1 ат;  $3$  — 0,01 ат;  $4$  —  $10^{-3}$  мм рт. ст.

При введении хрома в никель характер раскислительной способности углерода не изменяется. Опыты показали, что раскисление никеля, содержащего меньшую концентрацию хрома, протекает более глубоко по сравнению с высокохромистым сплавом. Так, например, сплав с 10% Cr и 0,04% С при давлении



$10^{-3}$  мм рт. ст. содержал  $0,0015-0,0025\%$  кислорода. В сплаве с  $20\%$  Cr после плавки при той же температуре и давлении и при том же остаточном содержании углерода концентрация кислорода составляла  $0,006\%$ .

Это можно объяснить снижением активности кислорода и углерода в присутствии хрома. Уменьшение активности кислорода в расплаве за счет более прочных связей кислорода с хромом приводит к увеличению содержания кислорода в расплаве никель — хром по сравнению с чистым никелем.

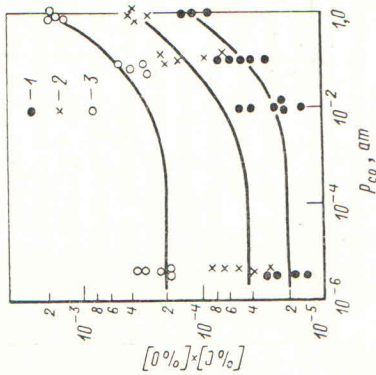


Рис. 7. Влияние давления СО на произведение  $[C] \times [O]$ : 1 — чистый никель; 2 — Ni + 10% Cr; 3 — Ni + 20% Cr

Особенно заметное влияние хрома на раскислительную способность углерода в никеле видно из рис. 7, где показано влияние давления СО в печной камере на произведение  $[C] \times [O]$ . В чистом никеле это значение составляет  $2 \cdot 10^{-5}$ , а в сплаве Ni —  $20\%$  Cr  $2 \cdot 10^{-4}$ . Все экспериментальные данные, полученные в плавках, проведенных при давлениях  $7,7$  и  $10^3$  мм рт. ст., находятся в одной области, расположенной около прямой, рассчитанной по равновесным данным для  $0,1$  ат. Следовательно, понижение давления СО от  $1$  до  $0,1$  ат повышает раскислительную способность углерода, дальнейшее понижение давления до  $10^{-3}$  мм рт. ст. не влияет на раскислительную способность углерода в чистом никеле.

Сравнение раскисления в вакууме и чистого железа показывает, что углерод в чистом никеле раскисляет сильнее, чем в железе. В железе связи с кислородом более прочные, чем в никеле, а связи никеля с углеродом менее прочные, чем железа.

Максимально возможное раскисление никелевого расплава углеродом в вакууме достигается при более высоком остаточном давлении в печи, чем в случае раскисления железа.

На рис. 8 сравниваются зависимости остаточных концентраций кислорода от углерода при плавке в вакууме: железа, никеля, сплавов никеля с хромом, железа с хромом и железа с хромом и никелем. Кривые построены по усредненным данным для давлений  $7,6$  и  $10^{-3}$  мм рт. ст., т. е. по минимальным концентрациям кислорода или по максимальной раскислительной способности углерода.

Сравнение кривых раскисления в пределах  $10^{-2}-10^{-5}$  ат позволяет сделать ряд выводов в отношении влияния состава металла на раскислительную способность углерода. Наиболее сильно раскисление углеродом протекает в чистом никеле. Уже при содержании углерода  $0,01\%$  достигаются концентрации кислорода  $0,0015\%$ ,

в то время, как в чистом железе при той же концентрации углерода лишь  $0,007\%$ .

При повышении концентрации углерода эти различия сглаживаются и уже при концентрации  $0,1\%$  С содержания кислорода в чистом никеле и железе становятся практически одинаковыми и приближаются к  $0,001\%$ .

По мере увеличения содержания хрома как в никеле, так и в железе, раскислительная способность углерода значительно уменьшается. Так, при  $0,02\%$  С в чистом никеле содержание

кислорода равно  $0,0012\%$ , при содержании  $10\%$  Cr  $0,003\%$ , при  $20\%$  Cr  $0,011\%$ .

Кривые 4 и 5 относятся соответственно к сплавам X20H21 и X20H10. Несмотря на относительно высокое содержание хрома в этих сплавах, кривые располагаются значительно ниже кривых, соответствующих сплавам железа с  $15$  и  $30\%$  Cr. Это объясняется содержанием никеля в сплавах. Чем выше количество никеля в сплаве, тем выше в нем раскислительная способность углерода.

Таким образом, термодинамическая равновесная раскислительная способность углерода в условиях вакуумной плавки при давлениях  $0,1-0,01$  ат и менее не соответствует фактическим результатам. Это несоответствие термодинамических и экспериментальных данных может быть объяснено кинетическими особенностями процесса выделения окиси углерода из металла.

За исключением поверхностного слоя металлической ванны, где может происходить непосредственная десорбция молекул СО в атмосферу, во всем объеме металла должны образовываться пузырьки СО, всплывающие к поверхности раздела металл—газ. Раскислительная способность углерода будет определяться давлением СО в пузырях. Давление в газовом пузырьке, возникающем в металле, должно быть значительно выше давления СО в газовой фазе над металлом. В связи с этим использование величины парциального давления СО в газовой фазе для определения раскислительной способности углерода и связанного с этим рафинирования металла от кислорода будет неправильным. За равновесное давление следует принимать давление СО в газовом пузырьке, образу-

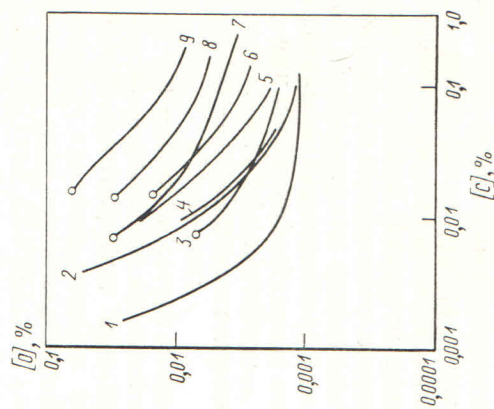


Рис. 8. Зависимость остаточных концентраций кислорода от содержания углерода при плавке в вакууме: 1 — никель; 2 — железо; 3 — Ni — 10% Cr; 4 — Fe — 20% Cr — 21% Ni; 5 — Fe — 20% Cr — 10% Ni; 6 — Fe — 5% Cr; 7 — Ni — 20% Cr; 8 — Fe — 15% Cr; 9 — Fe — 30% Cr



щется в ванне, в которой и происходит выделение окиси углерода из металла, окружающего пузырь.

Для того чтобы в глубине металлической ванны образовался пузырек окиси углерода, должно развиться давление СО, равное сумме атмосферного давления над металлом, ферростатического давления столба жидкого металла над местом образования пузыря и давления, необходимого для преодоления капиллярных сил образования поверхности раздела металл—газ:

$$p_{\text{СО}} = p_{\text{атм}} + \gamma h + \frac{2\sigma}{r},$$

где  $p_{\text{атм}}$  — атмосферное давление;

$\gamma$  — плотность металла;

$h$  — высота столба жидкого металла над образующимся пузырьком;

$\sigma$  — поверхностное натяжение металла;

$r$  — радиус пузыря.

Как показали результаты многочисленных экспериментальных и аналитических наблюдений, наиболее вероятным местом зарождения пузырьков газа, выделяющихся из жидкого металла, является поверхность огнеупорных стенок тигля, неметаллические включения в ванне или кристаллы металла, находящиеся в жидкости при расквашении или затвердевании.

Исследования [13, 14], проведенные с помощью масс-спектрометра, показали, что содержание СО в газе при расквашении или при кристаллизации железа возрастает. В это время ванна металла находится в жидко-твердом состоянии, что облегчает условия образования пузырей СО. Авторы работы [15] установили, что скорость выделения газов из капли металла, находящейся в вакууме во взвешенном состоянии, меньше, чем из такого же объема металла, расплавленного в огнеупорном тигле. Это также подтверждает преимущественное зарождение и рост пузырьков СО на дне или стенках тигля.

Работа адгезии жидкости к твердой поверхности определяется величиной  $\sigma(1 + \cos \theta)$ , где  $\theta$  — краевой угол контакта.

По данным [16], при нахождении капли железа (0,16% С; 0,5% Mn) на гладкой магнетитовой поверхности угол  $\theta$  равен 121—126°, а на шероховатой поверхности он возрастает до 151—157°. Во всяком случае, краевой угол контакта жидкого металла и огнеупорных поверхностей должен быть больше 90°. Тогда  $\cos \theta < 1$  и чем больше угол, тем благоприятнее условия для образования пузырьков линзообразной формы. Появление таких пузырьков облегчается тем, что даже при малом объеме газа их радиус кривизны будет велик и капиллярное давление в этом случае будет меньше давления при образовании сферического пузырька. Поэтому необходимо значительно меньшее количество молекул СО для образования устойчивого пузырька критического размера [17].

При росте пузырька на несмазываемой твердой огнеупорной поверхности он постепенно увеличивается в размере и по достижении некоторого объема происходит его пережим, он отрывается и всплывает. Это объясняется тем, что работа отрыва от поверхности подины больше работы отрыва части пузырька. Ножка пузырька отстает и служит зародышем для формирования следующего пузырька, поэтому образование пузырьков на подине более благоприятно, чем на вертикальных стенках.

Как известно, в объеме металла устойчивым будет пузырек, радиус которого равен или больше критического радиуса зародыша. Этот критический радиус зародыша не может быть слишком малым, так как иначе равновесное значение давления СО будет очень большим. И. А. Андреев и П. Валле для ванны металла, находящейся в атмосферных условиях, рассчитали значения критического радиуса, который изменяется от  $0,5-2,0 \cdot 10^{-3}$  см до  $0,6-1,0$  мм.

Образование зародыша СО происходит вследствие молекулярного выделения окиси углерода и является результатом одновремениго протекания большого числа актов взаимодействия атомов углерода и кислорода, растворенных в металле. Например, для образования зародыша с радиусом  $0,02$  мм необходимо выделение  $3 \cdot 10^{-16}$  грамм-молекул СО, что соответствует протеканию  $1,3 \cdot 10^{14}$  единичных актов взаимодействия углерода с кислородом. Такое явление может произойти вследствие локальных перенасыщений небольших объемов металла углеродом и кислородом.

При малых значениях атмосферного и ферростатического давления радиус пузырька оказывает решающее влияние на значение  $p_{\text{СО}}$ , необходимое для зарождения и существования газового пузыря. Для железа с поверхностным натяжением  $1700$  дин/см при радиусе пузырька  $0,001$  см  $p_{\text{СО}}$  будет равно  $2540$  мм рт. ст., т. е. почти  $4$  ат. С этим трудно согласиться при вычислении расквашивательной способности углерода в вакууме. Более правдоподобной является точка зрения А. М. Самарина, считающего, что предельная расквашивательная способность углерода в вакууме, т. е. максимально достижимая, возникает в момент отрыва пузырька от зародыша, а не в момент образования пузырька. В этом случае размер пузырька может быть достаточно большим. Например, при  $p_{\text{СО}} = 0,1$  ат ( $76$  мм рт. ст.) радиус пузырька равен  $0,034$  см, что значительно больше размеров критических пузырьков, образующихся, например, в порах и трещинах футеровки или на неметаллических включениях.

При подъеме вверх объем пузырька возрастает и расквашивательная способность углерода еще более увеличивается по мере уменьшения парциального давления СО в пузырьке. Как показали расчеты, проведенные в работе [18], особенно заметный рост пузырька происходит в поверхностном слое металла. При подъеме пузырька в жидком металле в него выделяются азот и водород, чему способ-



стает увеличение реакционной поверхности раздела металл—газ и падение давления внутри пузыря.

Произведем расчет возможного предельного давления СО, определяющего раскислительную способность углерода в пузыре, отрывающемся от зародыша на дне тигля. Ванна нержавеющей стали имеет глубину 45 мм, ферростатическое давление на дне такой ванны составляет 23,9 мм рт. ст.

Условием отделения пузыря газа является равенство силы поверхностного натяжения по максимальной окружности пузыря  $\sigma$  и подъемной силы, отрывающей пузырек, т. е.

$$2\pi r\sigma = 4/3\pi r^3 (\gamma_m - \gamma_r),$$

где  $r$  — радиус пузыря;

$\sigma$  — поверхностное натяжение;

$\gamma_m, \gamma_r$  — плотности жидкого металла и газа.

Поверхностное натяжение нержавеющей стали равно 1000 дин/см, плотностью СО ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) можно пренебречь. Тогда радиус пузыря оказывается равным 0,47 см. Давление СО в пузырьке, которое необходимо только для преодоления сил поверхностного натяжения, будет равно  $p_{CO} = 3,2$  мм рт. ст. Общее давление в пузырьке с учетом ферростатического давления равно 27,1 мм рт. ст., атмосферным давлением, равным  $10^{-3}$  мм рт. ст., пренебрегаем. Отсюда следует, что при давлениях газовой фазы над металлом  $< 27$  мм рт. ст. раскислительная способность углерода в нержавеющей стали будет постоянной и на данной глубине определяется значением  $p_{CO} = 0,036$  ат. В наших опытах предельное давление в сравнимых условиях, при котором раскислительная способность углерода оставалась в дальнейшем постоянной, было равно 0,01 атм.

В проведенном расчете мы пренебрегли возможностью десорбции окиси углерода с поверхности металла и диффузионным подводом реагентов к поверхности раздела, предполагая, что решающую роль в удалении кислорода играет процесс выделения пузырьков СО. Результаты опытов [19] указывают, однако, на возможность протекания реакции взаимодействия углерода с кислородом и в поверхностном слое ванны. На это же указывают и наши визуальные наблюдения за состоянием поверхности зеркала металла при плавке его в вакууме. Так, например, при содержании углерода менее 0,05% мы не замечали видимого кипения металла (выделения пузырьков). В то же время данные анализов свидетельствовали об уменьшении концентраций как углерода, так и кислорода. Например, в одной из плавок без замедного кипения содержание углерода уменьшилось от 0,013 до 0,005%, а содержание кислорода от 0,014 до 0,010%. Очевидно, что поверхностное протекание реакции должно уменьшить несколько расчетное значение парциального давления СО, которое будет приближаться к опытному значению (0,01 ат).

В работе [20] было высказано предположение, что при плавке в тигле из трехокси алюминия ограничение раскислительной способности углерода должно происходить благодаря реакции взаимодействия металла с глиноземом и равновесие по кислороду будет определяться реакцией:  $Al_2O_3 = 2 [Al] + 3 [O]$ . Выплавка чистого железа, содержащего  $\sim 1\%$  С при давлении от 600 до 100 мм рт. ст., показала, что с понижением концентрации кислорода до 0,0005% происходило и повышение содержания алюминия за счет от 0,0014 до 0,10%. Это возрастание содержания алюминия зависело от давления только до 10 мм рт. ст. При более низких давлениях концентрация алюминия практически оставалась постоянной. В работе был выполнен приближенный расчет для определения равновесного содержания растворенного кислорода в зависимости от  $p_{CO}$  при  $K_1 = 500$  и  $a_C = 1$ . Сравнение результатов расчета с экспериментально определенными содержаниями кислорода в металле показывает, что реакция взаимодействия углерода с кислородом не идет до конца и равновесие не достигается.

Авторы считают, что во время плавки при низком давлении преобладающее значение имеет реакция диссоциации  $Al_2O_3$  и содержания кислорода в металле определяются содержанием алюминия, поэтому невозможно достижение минимальных концентраций кислорода, как это следует из равновесия реакции взаимодействия углерода с кислородом.

В наших исследованиях даже при более низких содержаниях углерода результаты работы [20] не подтвердились. По данным В. В. Аверина, для чистого никеля равновесная концентрация кислорода в системе Ni—Al—O лежит в пределах 0,001—0,0005%, при содержании алюминия — от 0,01 до 0,05%. В наших опытных плавках содержание алюминия не превышало 0,01—0,03%, поэтому торможение могло бы иметь место только при очень низких концентрациях кислорода, которые не были достигнуты.

Таким образом, результаты опытов и расчетов показывают, что для раскисления жидкого металла в вакууме углеродом достаточными являются давления порядка нескольких миллиметров ртутного столба.

Однако достигаемые предельные значения остаточных концентраций кислорода, в особенности для низкоуглеродистых нержавеющей сталей, будут довольно значительными:

[C], %	0,15	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
[O], %	0,0013	0,0019	0,004	0,01	0,019	0,19

В связи с этим для окончательного раскисления стали необходимо применять металлургические раскислители.

Для предварительного раскисления никеля и сплавов на его основе углерод можно использовать в количестве 0,01—0,02%. С повышением содержания хрома количество углерода должно быть увеличено. Следует учитывать, что снижение содержания кислорода и углерода происходит почти в полном соответствии со



стехиометрическими соотношениями. Поэтому при расчете количества углерода для раскисления необходимо знать содержание кислорода в шихтовых материалах и вводить углерод на 0,01—0,02% больше расчетного, для учета различных его потерь.

#### РАСКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛА УГЛЕРОДОМ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

При рассмотрении вопроса о конечном содержании кислорода в металле, выплавляемом в условиях контакта с огнеупорной футеровкой, необходимо учитывать, кроме раскислительной способности углерода, протекание обменных реакций между металлом и футеровкой тигля.

При выплавке сталей и сплавов в вакуумных индукционных печах происходит процесс взаимодействия растворенного в металле углерода с кислородом, находящимся в растворе или в составе окисных неметаллических включений. Одновременно протекает процесс взаимодействия металла с огнеупорной футеровкой тигля и окислением составляющих металлургического сплава, а также загрязнение его эндогенными частицами вследствие размывания футеровки.

От соотношения скоростей этих процессов и зависит остаточное содержание кислорода в металле.

Ниже представлены данные исследований по изучению кинетических особенностей поведения кислорода и углерода при плавке в вакуумной индукционной печи железо-хромистых и железо-хромоникелевых раскисляемых в тиглях из двуокиси циркония, трехокси алюминия и окиси магния.

СОСТАВ ШИХТЫ

Вид шихты	Содержание, %					
	C	Cr	Ni	Si		
X17	0,26—0,32	18—19	—	0,5—1,0		
1X18H9	0,10	18,55	9,80	0,57		
1X18H9T	0,09	17,4	10,15	0,62		

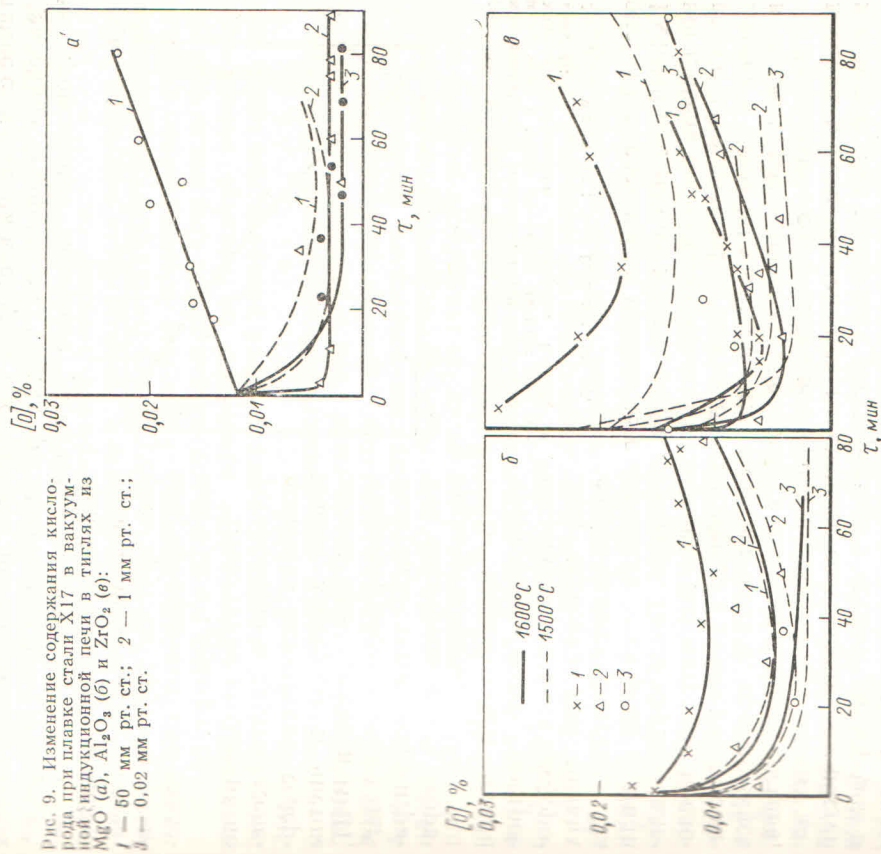
Таблица 1

Вид шихты

Вид шихты	Содержание, %					
	Mn	P	S	O	N	
X17	0,1	—	0,01	0,012—0,021	0,027—0,07	
1X18H9	1,04	0,028	0,013	0,013	0,048	
1X18H9T	1,32	0,029	0,014	0,008	0,022	

В качестве шихты применяли слитки стали типа X17, предварительно выплавленные в открытой индукционной печи, и заводские отходы стали 1X18H9 и 1X18H9T. Состав шихты приведен в табл. 1.

Опытные плавки проводили при давлениях 0,02, 1,0 и 50 мм рт. ст. и температурах 1500 и 1600°С. После раскисления



металла, которое в случае бурного кипения проводили под аргоном, устанавливали необходимую температуру и лавление в печи. Во время выдержки отбирали пробы металла.

На рис. 9 представлено изменение содержания кислорода при плавке стали X17 в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а); MgO (б); ZrO<sub>2</sub> (в).

Кинетические кривые показывают, что в течение первых 20—30 мин выдержки содержание кислорода в металле достигает минимальных значений и в последующем либо остается без изменения, либо возрастает. В тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 20—30 мин вы-



держки достигали содержания кислорода 0,001% при давлении 0,02 мм рт. ст., в тигле из MgO достигали 0,002% кислорода при давлении 1 мм рт. ст., а в тигле из  $ZrO_2$  0,003% кислорода было достигнуто лишь после 40 мин выдержки. Во всех трех исследованных типах тиглей при давлении 50 мм рт. ст. происходило возрастание содержания кислорода. В тигле из двуокиси циркония возрастание содержания кислорода происходило при всех исследованных давлениях. В корундовых тиглях при давлениях 0,02—1,0 мм рт. ст. не происходило заметного увеличения содержания кислорода.

Конечные содержания кислорода незначительно отличались друг от друга в плавках, проведенных при давлении 0,02 и 1,0 мм рт. ст.

Было также неоднократно установлено в других исследованиях повышение содержания кислорода в чистом железе при плавке в ВПП, например после плавки в магнетитовом тигле концентрация кислорода за 7 ч возрастала до 0,025%.

В нержавеющей стали происходит более быстрое насыщение металла кислородом, особенно при низких содержаниях углерода. На

рис. 10 представлено изменение содержания кислорода в стали 1Х18Н9 при плавке в тигле из окиси магния. После первоначального, очень непродолжительного понижения концентрации кислорода с 0,008 до 0,001%, содержание кислорода в дальнейшем повышается и после 80 мин выдержки достигает 0,025%, приближаясь к пределу растворимости кислорода в сплавах данного состава.

Возрастание содержания кислорода в металле при низких давлениях в печи объясняется изменением соотношения скоростей взаимодействия углерода с растворенным в металле кислородом и переходом кислорода из футеровки в металл, а при высоких давлениях порядка 50 мм рт. ст. и окислением составляющих металллической ванны атмосферным кислородом.

Для выяснения характера процессов, протекающих в металле, необходимо рассмотреть соответствующие изменения содержания углерода в тех же плавках. В течение всей плавки происходило непрерывное уменьшение содержания углерода. С повышением температуры удаление углерода ускорялось так же, как и с уменьшением давления. Сравнение содержания углерода и кислорода в одних и тех же плавках показывает, что количество удаляемого углерода превышает значение, необходимое для стехиометриче-

ского понижения концентрации кислорода. Например, в тигле из окиси магния при 1600°С и давлении 1 мм рт. ст. содержание кислорода изменялось с 0,012 до 0,002%, т. е. на 0,10%, а углерода с 0,27 до 0,06%, т. е. на 0,21%. В тигле из  $ZrO_2$  при 1500°С и том же давлении содержание кислорода уменьшилось на 0,016%, а углерода на 0,25%. Это избыточное содержание углерода окислилось за счет футеровки. При плавке в вакууме 50 мм рт. ст. происходит поверхностное обезуглероживание металла. При этом не наблюдали появления на зеркале металла пузырьков СО, хотя концентрация углерода непрерывно понижалась.

Наиболее низкие содержания углерода были получены после плавки в тиглях из MgO, в корундовых тиглях обезуглероживание протекает не столь активно. Последнее обстоятельство связано с тем, что применяли литые корундовые тигли. Они имели гладкую поверхность. Образование пузырьков на гладкой поверхности затруднено по сравнению с шероховатой поверхностью прессованных или набивных тиглей.

Расчеты показали, что скорость обезуглероживания в первый период плавки значительно выше, чем в последующие. Поэтому в первый период плавки происходит удаление кислорода из металла, а в дальнейшем его концентрация возрастает. Например, при плавке в тиглях из MgO или  $Al_2O_3$  скорости обезуглероживания при 1600°С и давлении 1 мм рт. ст. вначале были равны в среднем  $(12-14) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , затем понизились до  $(2-4) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , в тиглях же из  $ZrO_2$  скорость обезуглероживания понизилась с  $20 \cdot 10^{-3}$  до  $(2-5) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

При высоких начальных концентрациях углерода скорости обезуглероживания значительно выше, чем при низких содержаниях углерода в конце плавки. Необходимо отметить, что скорость обезуглероживания характеризуется линейной зависимостью от концентрации углерода в металле. Следовательно, реакция эта должна подчиняться кинетическому уравнению первого порядка и лимитироваться подводом реагентов к месту химического взаимодействия их между собой. Можно предположить, что образование пузырьков СО происходит в каких-то определенных местах поверхности раздела металл—футеровка, характеризующихся минимальной работой образования пузырьков. После отрыва пузырьков остается зародыш, который служит очагом формирования следующего пузырька. Подвод атомов кислорода и углерода к этому месту будет являться лимитирующей ступенью процесса удаления углерода и кислорода.

Если принять, что реакция обезуглероживания подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, то:

$$\frac{dC}{dt} = -KC; \quad \ln \frac{C_0}{C_T} = -KT,$$

где  $C_0$  — начальная концентрация углерода;  $C_T$  — концентрация углерода в момент времени  $t$ .

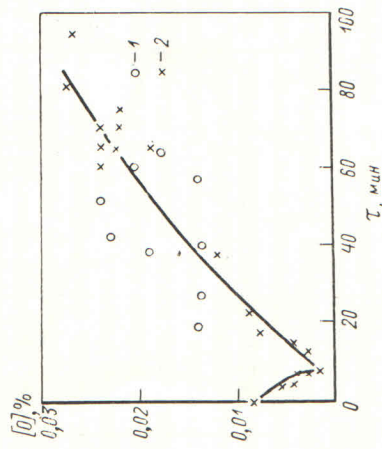


Рис. 10. Изменение содержания кислорода в нержавеющей стали 1Х18Н9 при плавке в вакууме в тигле из окиси магния: при исходном содержании кислорода 0,008% и 1600°С: 1 — 2—5 мм рт. ст.; 2 — 0,02 мм. рт. ст.



Таблица 2  
 КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ  
 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Температура, °C	Давление, мм рт. ст.	Константа скорости, $10^{-4}$ мин $^{-1}$ , при выплавке в разных тиглях		
		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1500	50	2,06	1,58	1,75
	1	—	2,83	—
1600	50	3,33	1,92	2,50
	1,0	5,25	—	—
	0,02	7,05	—	4,08

Представление опытных данных в координатах  $\ln C_0/C_t - \tau$  дает прямую зависимость  $\ln C_0/C_t$  от времени при плавке во всех типах тиглей (рис. 11).

Тангенс угла наклона этих прямых является условной константой скорости процесса обезуглероживания стали X17. Значения констант скоростей приведены в табл. 2.

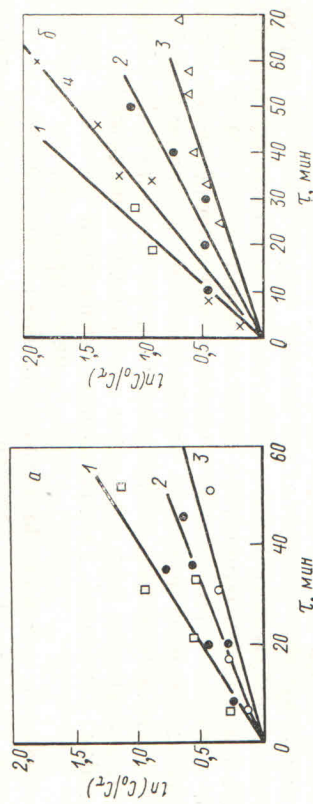


Рис. 11. Зависимость  $\ln C_0/C_t$  от времени при плавке нержавеющей стали X17 в тиглях из MgO (а) и ZrO<sub>2</sub> (б):  
 1 — 0,02 мм рт. ст., 1600°С; 2 — 50 мм рт. ст., 1600°С; 3 — 50 мм рт. ст., 1500°С; 4 — 1 мм рт. ст., 1600°С

Из данных табл. 2 видно, что с повышением температуры металла и понижением давления, скорость обезуглероживания возрастает.

Положительное влияние понижения давления над жидким металлом на ускорение процесса раскисления или обезуглероживания было установлено нами и в случае раскисления никеля углеродом.

Опытные плавки были проведены в печи сопротивления при садке 500 г в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлениях 0,1; 0,01; 0,001 и 10<sup>-5</sup> ат

и температурах 1550 и 1650°С. Исходный никель содержал 0,08% кислорода. Перед началом плавки в тигель загружали графит из расчета на 0,05% С. Металл расплавляли и выдерживали при определенной температуре и давлении. По ходу плавки отбирали пробы.

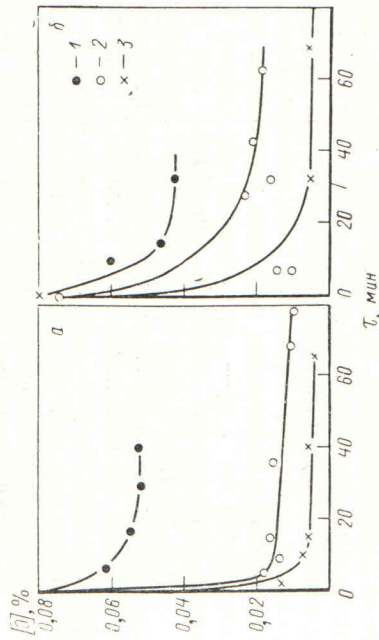


Рис. 12. Раскисление никеля в вакууме углеродом при 1550 (а) и 1650°С (б) и давлении 0,01 мм рт. ст.:  
 1 — 0,01% С; 2 — 0,05% С; 3 — 0,1% С

Результаты опытов представлены на рис. 12. Полученные кинетические кривые были подвергнуты графическому дифференцированию для определения скоростей удаления кислорода из жидкого никеля. Соответствующие результаты приведены в табл. 3.

С понижением давления скорость раскисления возрастает. Это особенно заметно в первые 5 мин после расплавления металла, когда скорости раскисления характеризуются большими значениями. Так, например, при давлении 0,001 ат и температуре 1550°С

Таблица 3  
 СКОРОСТИ РАСКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ВАКУУМЕ УГЛЕРОДОМ

Температура, °C	Давление, ат	Скорость удаления кислорода [O] · 10 <sup>-3</sup> мин $^{-1}$ , при разных выдержках, мин			
		5	10	15	20
1550	0,1	1,35	0,65	0,37	0,20
	0,01	1,9	0,7	0,35	0,25
	0,001	4,1	1,0	0,50	0,30
	10 <sup>-5</sup>	4,5	0,2	0,10	0,10
1650	0,1	3,4	1,1	0,50	0,30
	0,01	5,0	0,6	0,30	0,25
	0,001	5,0	0,3	0,15	0,10



через 5 мин скорость раскисления равна  $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ /мин, а через 15 мин только  $0,5 \cdot 10^{-3}\%$ /мин, т. е. в девять раз меньше. Чем выше скорость раскисления в начале плавки, тем сильнее она уменьшается в последующем периоде. Повышение температуры также способствует ускорению процесса раскисления.

Таким образом, кинетические закономерности процесса раскисления требуют проведения процесса плавки при низких давлениях (значительно более низких, чем того требуют условия эффективной раскисления углеродом для максимального использования его раскислительной способности). Выше было показано, что для полноты раскисления достаточно давление  $\sim 0,01$  ат.

Однако для ускорения процесса раскисления рационально проводить плавку при давлении  $10^{-1}-10^{-2}$  мм рт. ст. Это ускорит достижение возможных пределов раскисления углеродом.

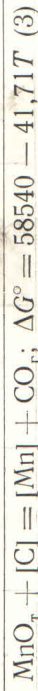
Повышение температуры также благоприятно влияет на ускорение процесса, но здесь следует принимать во внимание повышенную агрессивность жидкого горячего металла относительно огнеупорной футеровки. Поэтому выбор температурного режима должен определяться в зависимости от состава металла и стойкости футеровки.

#### ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛА С ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКОЙ

При выплавке стали или сплавов в жидкой металлической ванне всегда имеются разнообразные неметаллические включения, состав которых определяется природой шихтовых материалов; условиями производства и технологией раскисления. Удаление включений из металла в вакуумной плавке наряду с дегазацией и процессами раскисления является эффективным способом рафинирования стали и сплавов от кислорода для повышения свойств металла.

Включения могут удаляться путем всплывания. Процесс всплывания во многом определяется конкретными условиями: нагревом металла, интенсивностью перемешивания в тигле, барботированием нейтральным газом или пузырьками окиси углерода, природой включений: плотностью, размерами, поверхностными свойствами. Кроме того, удаление включений может происходить в результате восстановления окислов, входящих в их состав, углеродом. В условиях вакуумной плавки возможности именно этого процесса привлекают большое внимание. Рассмотрим некоторые термодинамические закономерности восстановления окислов, наиболее часто входящих в состав включений.

Восстановление MnO углеродом считаем с помощью двух реакций:



$$\Delta G_{1873}^\circ = -19660 \text{ кал.}$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot a_{[\text{Mn}]}}{a_{[\text{C}]}};$$

$$\lg K_{1873} = -\frac{\Delta G_{1873}^\circ}{4,576 \cdot 1873} = \frac{19660}{4,576 \cdot 1873} = 2,29;$$

$$K_{1873} = 1,95 \cdot 10^2.$$

Рассмотрим этот процесс при плавке нержавеющей стали с 18% Cr, 10% Ni, содержащей 0,02 и 0,1% C, 0,5 и 1,0% Mn.

Примем, что  $f_C = 0,47$ ;  $f_{\text{Mn}} = 1,0$ , тогда

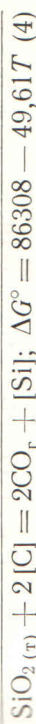
$$K_3 = \frac{p_{\text{CO}} [\% \text{Mn}]}{0,47 [\% \text{C}]}.$$

Отсюда соответствующие равновесные значения  $p_{\text{CO}}$  равны:

[C], %	0,02	0,1	0,02	0,1
[Mn], %	0,5	1,0	0,5	1,0
$p_{\text{CO, ат}}$	3,66	18,35	1,82	9,1

Расчет показывает, что включения закиси марганца должны полностью восстанавливаться углеродом, поскольку развиваемая упругость окиси углерода обеспечивает как преодоление ферростатического давления, так и капиллярных сил при образовании очень мелких пузырьков.

Восстановление включений кремнезема в нержавеющей стали<sup>1</sup> рассчитываем по реакциям:



$$K_4 = \frac{p_{\text{CO}}^2 a_{\text{Si}}}{a_{[\text{C}]}}.$$

$$\lg K_{4(1873)} = 0,77; \quad a_{[\text{C}]}^2 = f_C^2 [\% \text{C}]^2;$$

$$a_{[\text{Si}]} = [\% \text{Si}]; \quad \text{так как } f_{\text{Si}}^{\text{Cr}} = 1; f_{\text{Si}}^{\text{C}} = 1; f_C = 0,47.$$

Результаты расчетов приведены ниже:

[Si], %	0,5	1,0	0,5	1,0
[C], %	0,02	0,02	0,1	0,1
$p_{\text{CO}}$ (равн), мм рт. ст.	34	17,0	170	86

\* Здесь и далее 1873 это 1873°K.

<sup>1</sup> В нержавеющей стали (18% Cr, 10% Ni) с 0,02 и 0,1% C вводили соответственно 0,5 и 1,0% Si.

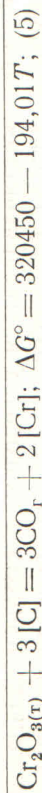


Таким образом, восстановление  $\text{SiO}_2$  в условиях вакуума будет протекать хуже, чем восстановление  $\text{MnO}$ . В глубокой ванне, где ферростатическое давление значительно, восстановление  $\text{SiO}_2$  может и не происходить. Вместе с тем равновесные значения  $p_{\text{CO}}$  будут определяться размерами неметаллических включений, на которых образуются пузырьки  $\text{CO}$ , и глубиной их погружения. При подъеме включений, когда роль ферростатического давления будет снижаться, могут восстанавливаться более мелкие включения.

Если считать, что диаметр включений совпадает с диаметром образующегося пузырька  $\text{CO}$ , а глубина погружения включений в металле равна 0, то возможно восстановление включений следующих размеров:

$[\text{Si}]$ , %	0,5	1,0	0,5	1,0
$[\text{C}]$ , %	0,02	0,02	0,1	0,1
$D$ , мм	1,36	2,70	0,27	0,54

Восстановление окислов хрома рассчитываем по следующим реакциям:



$$\Delta G_{1873}^\circ = -43550 \text{ кал};$$

$$\lg K_5(1873) = \frac{43550}{4,576 \cdot 1873} = 5,08;$$

$$K_5 = \frac{p_{\text{CO}_\text{r}}^3 [\text{Cr}]^2}{a_{[\text{C}]}}.$$

Рассчитаем равновесную упругость  $\text{CO}$  при восстановлении окиси хрома в нержавеющей стали X18H9 с содержанием 0,02% и 0,1% С. Будем считать, что никель не оказывает заметного влияния на активность хрома.

Коэффициент активности углерода в расплавах нержавеющей стали, содержащей 18% Cr и 10% Ni, по данным [11], равен:

$$\lg f_c = e_c^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_c^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}],$$

где  $e_c^{\text{Cr}}$  — параметры взаимодействия

$$e_c^{\text{Cr}} = -0,024;$$

$$e_c^{\text{Ni}} = 0,012;$$

$$\lg f_c = -0,024 \cdot 18 + 0,012 \cdot 9 = -0,324;$$

$$f_c = 0,47;$$

для 0,02% С;  $p_{\text{CO}}(1600) = 9,24 \cdot 10^{-2}$  ат (70 мм рт. ст.); и для 0,1% С;  $p_{\text{CO}}(1600) = 0,347$  ат (264 мм рт. ст.).

Проведенные термодинамические расчеты качественно показывают, что в течение вакуумной плавки существуют условия для восстановления окислов хрома.

В работе [24] исследовали восстановление неметаллических включений углеродом при давлениях газовой фазы 18—23 мм рт. ст. Было показано, что наиболее полно происходит разрушение включений типа  $\text{MnO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (на 65—75%) при содержании в металле 0,1—0,2% С. При содержании углерода 0,02% снижение содержания этих включений происходит лишь на 20—25%; восстановленные включения типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит значительно в меньшей степени. В первую очередь уменьшается число неметаллических включений, что связано, очевидно, с условиями образования пузырьков. На крупных включениях радиус образующегося пузырька больше, а равновесное давление  $\text{CO}$  меньше, поэтому в первую очередь и будут восстанавливаться именно такие включения.

Повышение температуры благоприятно сказывается в первую очередь на восстановлении трудновосстановимых включений и меньше на скорости восстановления легковосстановимых включений.

До настоящего времени нет четкого ответа на вопрос: необходимо ли стремиться при вакуумной плавке к максимальному понижению давления для полного восстановления включений. В работе [24] было показано, что на восстановление включений влияет лишь понижение давления до 20 мм рт. ст., дальнейшее снижение давления практически не сказывается на восстановлении кремнезема. В ряде других исследований было установлено, что плавка в печи при более низком давлении обеспечивает получение металла с низким содержанием неметаллических включений. Например, в работе [25] при выплавке стали 18ХНВА установлена следующая зависимость содержания включений от давления:

Давление, мм рт. ст.	760	0,5—1,0	0,1	0,001
Содержание включений, %	0,038—0,055	0,0030—0,0036	0,0027—0,0028	0,0017—0,0020

Процессы восстановления и всплывания включений протекают параллельно, поэтому трудно оценить степень влияния понижения давления на оба эти процесса.

При работе вакуумных индукционных печей на жидкой заливке существенную роль играет и степень предварительного раскисления металла перед заливкой его в тигель вакуумной печи.

Из практики внепечной вакуумной обработки жидкой стали известно, что наиболее эффективно очищается от кислорода сталь, которая не была раскислена перед вакуумной обработкой сильными раскислителями: алюминием, церием и им подобными или большим количеством кремния.

Г. Н. Ойкс и И. И. Аншелес при исследовании вакуумной обработки шарикоподшипниковой стали предложили в дуговой открытой печи раскислять металл только ограниченным количеством



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛА С ОГНЕУПОРНЫМИ ОКИСЛАМИ В ВАКУУМЕ

Тип стали	Содержание углерода, %	Огнеупорный окисел	Равновесное давление СО, мм. рт. ст.	Примечание
X18H10	0,02	MgO	0,95	$P_{Mg} = P_{CO}$ ; $f_C = 0,47$ ; $[\% Al] = 0,01$ ; $a_{[Al]} = [\% Al]$
	0,02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,27	
	0,02	ZrO <sub>2</sub>	0,65 [25]	
	0,1	MgO	1,54	
	0,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	
ШХ15	1,0	MgO	12,3	$a_{[C]} = f_C [\% C]$ $lg f_C = 0,2 [\% C]$ $f_C = 1,585$ ; $a_{[C]} = 1,58$ при 1,0% C; 0,2% Si, 0,01% Al; $a_{[Si]} = 0,2$
	1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550,0	
	1,0	CaO	1,04	
	1,0	SiO <sub>2</sub>	5,2 · 10 <sup>3</sup>	
Конструкционная	0,2	MgO	4,36	$f_C = 1$ ; $[\% Al] = 0,01$ ; $a_{[C]} = 0,2$ ; $[\% Si] = 0,2$
	0,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,2	
	0,2	CaO	0,37	
	0,2	SiO <sub>2</sub>	657,0	

Восстановление облегчается тем, что восстанавливаемые из окислов алюминий и кремний растворяются в жидком металле. Если дополнительное легирование металла алюминием и кремнием нежелательно, то необходимо совершенно исключить из состава огнеупорных масс кремнезем и глинозем.

Большое значение имеет для взаимодействия металла с футеровкой чистота окиси магния. По данным [30], в обычном тигле из окиси магния концентрация кремния возросла с 0,004 до 0,028% за 90 мин плавки железа с 0,15% С, а в тигле из высококачистой MgO с 0,004 до 0,008%.

При плавке стали ШХ15 в глиноземистом тигле с 17% SiO<sub>2</sub> и шихтовом тигле с 21% SiO<sub>2</sub> содержание кремния в металле возросло с 0,35 до 0,50% за 80 мин.

Показательно, что в результате взаимодействия металла с тиглем содержание железа и кремния в стенках тигля изменяется (рис. 13). В участках, контактирующих с металлом, содержание SiO<sub>2</sub> значительно меньше, чем в наружных слоях (1,63—2,03 по сравнению с 2,63—2,79%). Вместе с тем в тигле, изготовленном из высококачистой окиси магния, содержание кремнезема на внутренней части футеровки 0,11—0,13, а на внешней 0,22, но содержание

кремния и совсем не давать алюминия, что обеспечивало более эффективное раскисление металла в вакууме углеродом.

При плавке в вакуумной индукционной печи происходит непрерывное взаимодействие компонентов жидкого металла с огнеупорными окислами футеровки тигля. В результате взаимодействия происходит разрушение футеровки и загрязнение металла кислородом, экзогенными неметаллическими включениями, элементами, входящими в состав окислов. В течение выдержки жидкого металла в тигле под вакуумом содержание углерода в расплавленном металле может уменьшаться именно благодаря восстановлению окислов, при этом углерод перестает раскислять металл, а скорость поступления кислорода в металл может превышать скорость удаления кислорода.

В общем виде реакцию взаимодействия огнеупорного окисла с углеродом или с основным составляющим сплава можно представить уравнениями:



где R — компонент, растворенный в металле.

По реакции (6) может происходить восстановление окислов с образованием газообразных продуктов: CO, Mg, Ca или растворимых в металле Si, Al. Последние, взаимодействуя с растворенным кислородом, образуют окисные неметаллические включения.

По реакции (7) будет происходить образование окисла основного компонента металла. Равновесие реакций (6) и (7) в вакууме будет смещаться в правую сторону вследствие образования газообразных или растворимых продуктов реакции. В результате этих процессов содержание кислорода в жидком металле должно возрастет.

Используя термодинамические данные, можно рассчитать взаимодействие углерода, растворенного в металле, с огнеупорными окислами MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, из которых состоит футеровка вакуумных индукционных печей.

Были произведены расчеты для плавки нержавеющей стали типа X18H8 с содержанием 0,02 и 0,1% С, конструкционной стали с 0,2% С и шарикоподшипниковой стали с 1,0% С. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Значения равновесного давления СО, приведенные в табл. 6, показывают, что во время выплавки в вакууме нержавеющей стали даже с 0,02% С может происходить восстановление из футеровки MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> углеродом.

По мере повышения содержания углерода условия восстановления огнеупорных окислов становятся более благоприятными.

При плавке высокоуглеродистых сталей или сплавов типа ШХ15, инструментальных и т. п. может происходить значительное восстановление окислов из футеровки особенно при наличии в их составе SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



железа значительно больше 5,6—13,0% — внутри; 0,13% — снаружи.

Кроме углерода, с материалом футеровки могут взаимодействовать и другие компоненты жидкого металла. На следующих примерах попробуем оценить степень восстановления огнеупорных оксидов легирующими компонентами расплавов. Наиболее широко вылавляют в вакууме стали и сплавы, содержащие хром. Рассмотрим взаимодействие в вакууме стали и сплавы, содержащие растворенного хрома с глиноземом и окисью магния.

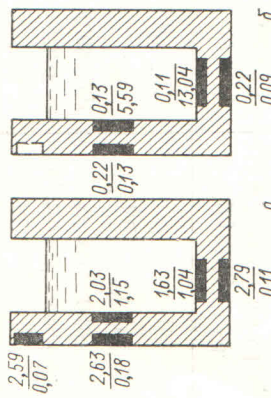
Взаимодействие хрома с  $Al_2O_3$  можно описать следующим уравнением:



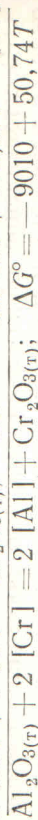
Константа равновесия этой реакции равна

$$K_8 = \frac{a_{[Al]}^2}{a_{[Cr]}^2}.$$

Рис. 13. Изменение содержания кремнезема и железа в стенках тигля (в числителе — содержание кремнезема, в знаменателе — содержание железа): а — из обычной окиси магния; б — из высокоочищенной окиси магния



Для ее расчета произведем сложение известных изобарных термодинамических потенциалов реакций:



$$\Delta G_{1873}^\circ = +85\,990 \text{ кал.}$$

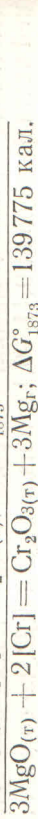
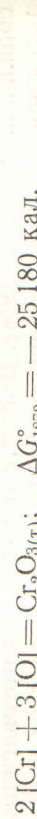
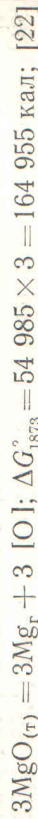
$$\lg K_8 (1873) = -\frac{\Delta G_{1873}^\circ}{4,576 \cdot 1873} = -\frac{-85990}{4,576 \cdot 1873} = -10,03 = \bar{11},97.$$

При 1600° С  $K_8 = 9,35 \cdot 10^{-11}$ .

При плавке нержавеющей стали с 18% Cr взаимодействие с глиноземом должно привести к появлению в металле 0,000174% Al. Взаимодействие с магнезитовой футеровкой протекает по реакции



Термодинамические расчеты для этой реакции:



Константа равновесия будет равна

$$K_9 (1873) = \frac{p_{Mg}^3}{[\%Cr]^2} = 5 \cdot 10^{-17}.$$

При содержании в металле 18% Cr  $p_{Mg}(\text{равн}) = 0,02$  мм рт. ст. Полученное значение упругости пара магния свидетельствует о том, что при выплавке хромистых сталей и сплавов в вакуумной индукционной печи металл должен загрязняться включениями оксидов хрома, а содержание кислорода в нем будет возрастать. Проведем подобный расчет и для алюминия, растворенного в железе, при плавке в тигле из MgO:



$$\lg K_{10} (1873) = -\frac{53\,685}{4,576 \cdot 1873} = -6,26 = \bar{7},74;$$

$$K_{1873} = 5,5 \cdot 10^{-7};$$

$$p_{Mg} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ ат} = 1,34 \text{ мм рт. ст.}$$

Считаем, что при содержании 0,1% Al;  $f_{Al} = 1$ ;  $a_{Al} = 0,1$ .

Из этого расчета видно, что восстановление окиси магния алюмином может иметь место уже при содержании в металле ~0,1% Al, поэтому длительная выдержка в индукционной вакуумной печи сплавов, содержащих алюминий, нежелательна. Легирование металла алюминием следует производить в конце плавки.

Представляет интерес и взаимодействие железа с окисью магния:



$$\lg K_{11} = -6,26 \quad K_{1873} = 5,5 \cdot 10^{-7}.$$

Если принять, что  $f_O \approx 1$ , то

$$a_{[O]} = [\%O]; \quad [\%O]_{Fe(1873)} = \frac{K_{11}}{p_{Mg}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-7}}{p_{Mg}}.$$

Расчетные данные представлены на рис. 14.

Таким образом, по законам термодинамики при плавке в вакууме  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. содержание кислорода в железе должно быть значительным вследствие восстановления окиси магния из футеровки. Из рис. 15 видно, что при давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. после 7-ч выдержки концентрация кислорода достигла 0,025%, возможно, что при более длительной выдержке содержание кислорода может стать еще более высоким.

Следует отметить, что скорость перехода кислорода из футеровки в металл, очевидно, незначительна. В связи с этим при вы-



держке в течение 1—2 ч поступление кислорода в ванну в результате только химического взаимодействия металла с футеровкой не может явиться существенным источником загрязнения металла. При содержании в металле хрома, кремния, алюминия окис магния восстанавливается интенсивнее и загрязнение металла кислородом из футеровки будет ускоряться.

Процесс насыщения металла кислородом в тигле из окиси магния состоит из следующих стадий:

1. Диссоциация MgO и растворение кислорода и магния в металле.
2. Диффузия магния и кислорода от поверхности контакта металла с тиглем в объем металла.

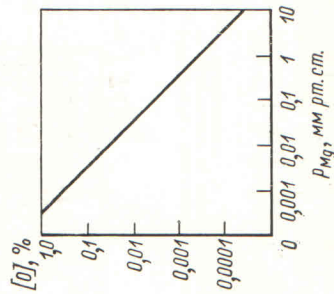


Рис. 14. Зависимость равновесной концентрации кислорода в жидком железе при плавке в вакууме в тигле из окиси магния от давления пара магния

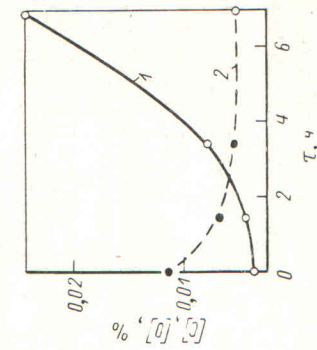


Рис. 15. Повышение содержания кислорода в чистом железе при плавке в вакуумной индукционной печи в тигле из MgO: 1 — кислород; 2 — углерод

3. Подвод магния из объема металла к поверхности раздела металл—газовая фаза, т. е. к поверхности испарения.

4. Адсорбция магния в поверхностном слое раздела металл—газ:  $[Mg] \rightarrow Mg_{адс}$ .

5. Испарение магния в атмосферу:  $Mg_{адс} \rightarrow Mg_{г}$ . В работе [27] указывалось, что в хорошо перемешиваемой ванне первая и вторая стадии не являются лимитирующими. Процесс в целом лимитирует пятая стадия, т. е. испарение магния. Эта же точка зрения высказана в работе [28], в которой исследовали выплавку хромоникелевого сплава.

Расчеты, выполненные по уравнению Лэнгмюра, т. е. с учетом испарения магния, показывают, что скорость поступления кислорода в ванну при плавке стали, содержащей 0,2% углерода и 0,01% кислорода, при 1600°С и давлении около 0,01 мм рт. ст. составляет 0,0004%/мин.

Скорость перехода кислорода в расплав из футеровки

$$\frac{d[O]}{dt} = k \frac{F}{V} ([O]_p - [O]_{исх}),$$

$F$  — поверхность контакта металла с футеровкой;

$V$  — объем металла;

$[O]_p$ ,  $[O]_{исх}$  — равновесная и исходная концентрация кислорода.

Поскольку  $[O]_p \gg [O]_{исх}$ , то  $d[O]/dt = kF/V [O]_p$ . При постоянной  $[O]_p$  имеем

$$[O]_t = [O]_0 + K' \frac{F}{V} \tau.$$

Для сплава Ni — 15% Cr экспериментально получено  $K' = 0,65 \cdot 10^{-4}$  см/мин.

Можно определить концентрацию кислорода в металле в момент времени  $\tau$  [29]:

$$[O]_t = [O]_0 + 0,19 \cdot 10^{-4} \tau.$$

### РАСКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛА ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Использование углерода для раскисления в вакууме нежелательно при выплавке низкоуглеродистого и безуглеродистого металла. Присадки углерода могут привести к неучитываемому повышению его содержания. Введение присадок иногда вызывает трудно регулируемый процесс бурного кипения ванны, сопровождающийся выплесками из тигля и т. п.

Применение газообразных раскислителей в отдельных случаях имеет преимущество перед раскислением металла углеродом. Введение в ванну водорода и других газов не загрязняет металл и позволяет удобно регулировать процесс раскисления изменением скорости подачи газа или обработкой ванны газом.

В качестве газообразных раскислителей могут быть использованы водород, природный газ, пропан и другие углеводородсодержащие газы.

Согласно законам термодинамики применение водорода для раскисления металла в вакууме не имеет преимуществ по сравнению с использованием его в открытой плавке. На реакцию раскисления  $H_2(g) + [O] = H_2O(g)$  понижение давления не влияет и не вызывает смещения равновесия. Однако с помощью водорода удается получить значительное понижение содержания кислорода в металле. Особенно полезно применение водорода в вакуумных печах, в отличие от того, что после обдувки или продувки металла водородом, понижение давления обеспечивает полное удаление водорода из металла. При плавке на воздухе применение водорода для раскисления неизбежно связано с повышением концентрации водорода в металле. Однако по сравнению с раскислением углеродом такой метод раскисления требует большего времени для достижения тех же минимальных концентраций кислорода.

Водород в вакуумной индукционной плавке применяют для обдувки поверхности металла или продувки его. В первом случае



раскисление идет только с поверхности ванн и скорость этого процесса должна определяться скоростью подвода кислорода в металле к поверхности ванны. Скорость переноса кислорода в металле незначительна; поэтому процесс идет медленно.

В случае продувки металла раскисление должно происходить значительно быстрее. Как видно из рис. 16, с увеличением парциального давления водорода и с уменьшением температуры ванны скорость раскисления возрастает.

В работе [31] было установлено, что после наполнения корпуса печи водородом содержание кислорода особенно резко понижается в течение первых 5 мин плавки.

Применение водорода в качестве предварительного раскислителя позволило за 15—20 мин понизить содержание кислорода в сплавах на основе железа и никеля до 0,001—0,005%.

Использование водорода обеспечивало низкое содержание газов и неметаллических включений в чистом железе, никеле, кобальте и прецизионных сплавах. Так, в нержавеющей стали 18-8 получали 0,0055% кислорода, а в жидком никеле 0,0006%.

При использовании водорода в качестве раскислителя необходимо принимать строгие меры по технике безопасности. Нарушение герметичности и попадание воздуха в печь может привести к образованию гремучей смеси и взрыву. Для избежания этого можно рекомендовать работать на повышенном давлении с дожиганием водорода на выходе из печи или работать при низком парциальном давлении водорода в корпусе печи, подавая в печь смесь водорода с аргоном или только водород при давлении 1—5 мм рт. ст. [33]. По другим данным, давление водорода для безопасной работы не должно превышать 40 мм рт. ст. При таком давлении в камере 500-кг печи, если и возникла течь или в печь внезапно прорывался атмосферный воздух, происходил лишь слабый взрыв, не причинявший вреда [34].

Представляет большой интерес применение углеводородсодержащих газов для раскисления в вакууме. При вдувании такого газа в металл или при обдувке поверхности ванны происходит разложение углеводородов на углерод и водород, которые активно раскисляют металл, не оставляя следов раскисления. Вместе с тем этот способ обладает преимуществами по сравнению с применением чистого водорода меньшей взрывоопасностью и возможностью угле-

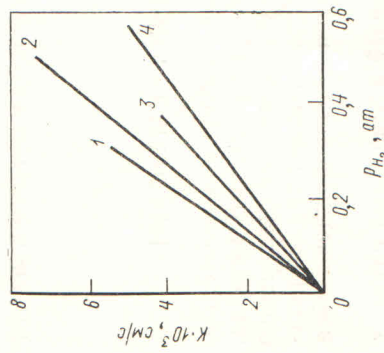


Рис. 16. Зависимость скорости раскисления водородом от парциального давления водорода и от температуры, °С: 1 — 1550; 2 — 1600; 3 — 1650; 4 — 1750

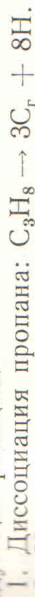
водного раскисления, которое, как мы отметили, протекает с большей скоростью, чем раскисление водородом.

В работе [35] сделан теоретический расчет раскисления железа в вакууме метаном. Показано, что железо можно раскислить до 0,0001% кислорода.

В. Мур [36] раскислял электролитическое железо в вакуумной индукционной печи путем обдувки поверхности ванны метаном. Было получено чистое железо с содержанием углерода и кислорода 0,001—0,002%. При этом не было замечено кипения металла, что указывает на поверхностный характер протекания процесса раскисления.

Нами было исследовано раскисление железо-хромоникелевых расплавов в вакууме пропаном ( $C_3H_8$ ). Жидкий пропан в баллонах содержал 80,95% пропана, 9,6% бутана, 8,5% этана, 0,95% метана + азота.

При подводе газа к жидкому металлу происходит разложение пропана на графит и атомарный водород. При этом могут протекать следующие реакции:



Опытные плавки проводили в вакуумных индукционных печах емкостью 20 и 50 кг с основной футеровкой, изготовленной из смеси плавящей окиси магния и трехокси алюминия.

Шихту для плавки в вакуумной индукционной печи емкостью 20 кг предварительно выплавляли в открытой индукционной печи. Содержание углерода в ней составляло  $<0,03\%$ . В 50-кг печи плавки проводили на свежей шихте: железе прямого восстановления с содержанием углерода 0,005—0,008%; электролитическом хrome и никеле.

Газ подводили к поверхности металла с помощью трубки из нержавеющей стали, на конце которой был укреплен пористый огнеупорный наконечник. Металл обрабатывали либо обдувкой поверхности через одноканальную фурму, либо продувкой через пористый наконечник, погружаемый в металл на 50 мм.

Расход газа поддерживали при обдувке до 25 л/мин, а при продувке 3—10 л/мин. Увеличение расхода газа приводило к чрезмерному бурлению металла и к его всплескам из тигля.

Шихту расплавляли при давлении 1—10 мм рт. ст. После раскисления отбирали пробу металла и начинали обдувку или продувку с параллельным отбором проб. При этом отключали печь от боковых насосов и работали только на форвакуумных, поддерживая давление в печи 0,5—1,0 мм рт. ст. Давление над зеркалом ванны было выше, чем давление в корпусе печи.



Специальные измерения давления непосредственно над зеркалом металла при помощи зонда показали, что во время обдувки со скоростью 2—25 л/мин давление над металлом составляло 0,5—8,0 мм рт. ст.

#### Обдувка жидкого металла пропаном

Обдувке подвергали сплав железа с 20% Cr при температурах 1500° и 1600° C, расходе газа от 2 до 25 л/мин и расстоянии фурмы от зеркала ванны 10—150 мм. На рис. 17 показано влияние скорости подачи газа на степень раскисления металла. Степень раскисления представляли как соотношение изменения концентрации кислорода (%) и его исходного содержания. Как видно из рис. 17, увеличение скорости подачи газа с 5 до 25 л/мин увеличивает степень раскисления с 32 до 90%. При обдувке расплава со скоростью 25 л/мин и расстоянии фурмы от поверхности металла 10 мм уже через 10 мин обдувки содержание кислорода понизилось с 0,022 до 0,006%. Все кривые, приведенные на рис. 17, имеют максимум. Появление максимума объясняется тем, что параллельно с раскислением идет процесс взаимодействия с футеровкой и насыщение

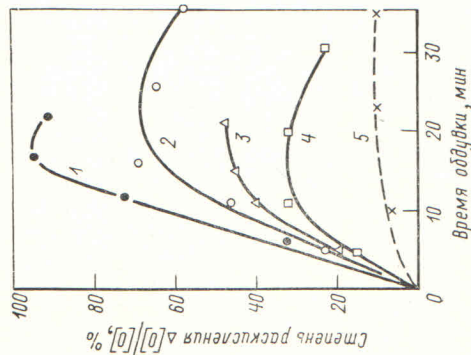


Рис. 17. Влияние скорости обдувки ванны пропаном на степень раскисления сплава Fe—20% Cr при расходе пропана (температура 1600° C, расстояние от зеркала металла 10 мм): 1 — 25 л/мин; 2 — 10 л/мин; 3 — 7 л/мин; 4 — 5 л/мин; 5 — выдержка в вакууме

металла кислородом. В точке максимума имеет место равенство скоростей раскисления и насыщения кислородом. В дальнейшем переход кислорода в металл превалирует над его удалением оттуда. Поэтому для каждого типа печей должно быть установлено оптимальное время обдувки металла газом с целью достижения необходимой степени раскисления. На печи емкостью 20 кг максимальное раскисление достигалось через 15—25 мин. На рис. 18 показано, как влияет на раскисление при обдувке расстояние от конца фурмы до зеркала металла. Удаление фурмы от зеркала ванны уменьшает раскисление металла. Так, если к 30 мин обдувки при расстоянии 80 мм содержание кислорода составило 0,02%, то при подеме фурмы на высоту 150 мм содержание кислорода при тех же параметрах обдувки в этот момент времени равнялось 0,033%. Если в первом случае достигали степени раскисления 53%, то во втором — лишь 17,5%.

При удалении конца фурмы от зеркала ванны большая часть газа не достигает ее поверхности и откачивается насосами. При низком положении фурмы молекулы газа ударяются о поверхность

ванны и протекают процессы разложения углеводородов и раскисления металла.

Влияние температуры металла на степень его раскисления при обдувке пропаном представлено на рис. 19. Результаты опытов показывают, что понижение температуры на 100° C повышает степень раскисления, что объясняется увеличением раскислительной способности углерода, отмеченной ранее. Следует указать, что повышение температуры обработки металла газом приводит к более сильному разрушению футеровки. Поэтому для достижения низких содержаний кислорода при обдувке металла газом целесообразно проводить этот процесс при более низкой температуре.

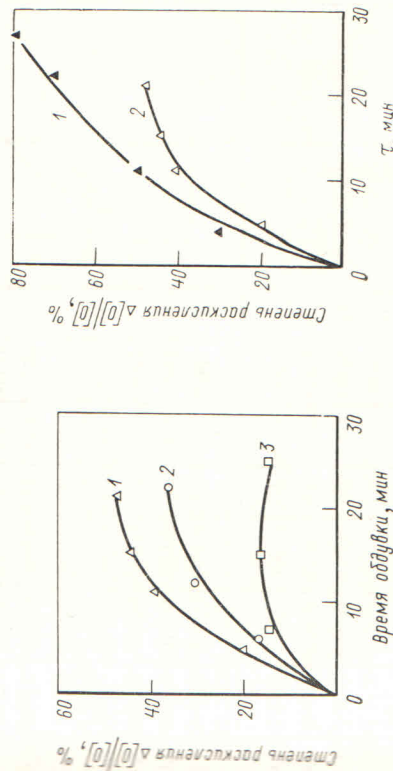


Рис. 18. Влияние положения фурмы при обдувке на степень раскисления сплава Fe—20% Cr при скорости обдувки 7 л/мин и температуре 1600° C: 1 — 10 мм; 2 — 80 мм; 3 — 150 мм

Рис. 19. Влияние температуры на степень раскисления сплава Fe—20% Cr при обдувке пропаном: 1 — 1500° C; 2 — 1600° C

При обдувке металла пропаном происходит науглероживание ванны. Чем выше температура, тем заметнее это происходит. И хотя в работе [36] было показано, что критической температурой, с которой начинается науглероживание железа при продувке, является 1600° C, нами было обнаружено, что уже при 1500° C и скорости подачи газа 7 л/мин к 22 мин обдувки содержание углерода в расплаве повысилось с 0,01 до 0,04%, в то время как при 1600° C к тому же моменту времени содержание углерода возросло до 0,08%. Активное науглероживание связано с наличием хрома в металле, который сильно понижает активность углерода.

На изменение содержания углерода влияет скорость подачи газа и расположение фурмы. Чем больше скорость подачи газа и чем ближе фурма расположена к металлу, тем сильнее идет науглероживание (табл. 5).

В зависимости от содержания углерода в сплаве, который подвергается обработке углеводородсодержащим газом, необходимо подбирать такой режим обработки, при котором содержание углерода изменялось бы в необходимых пределах.



Таблица 5  
РАСКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ОБДУВКЕ И ПРОДУВКЕ ЕГО ПРОПАНОМ

Номер плавки	Сплав	Вид обработки	Скорость подачи газа, л/мин	Температура металла, °С	Расстояние фурмы от поверхности металла, мм	Время обработки, мин	Начальное содержание, %		Минимальное содержание, %	
							О	С	О	С
1	Fe—Cr	Обдувка	5	1600	10	11	0,013	0,025	0,009	0,04
2			7	1600	10	15	0,016	0,015	0,009	0,04
3			7	1600	150	15	0,040	0,020	0,033	0,015
4			7	1500	10	27	0,010	0,010	0,002	0,05
5			10	1600	80	32	0,021	0,020	0,008	0,28
6			7	1600	80	31	0,035	0,030	0,020	0,12
7			10	1600	10	16	0,026	0,010	0,008	0,07
8			25	1600	10	12	0,022	0,015	0,006	0,20
9	Fe—Cr—Ni	Продувка	2	1600	—	18	0,008	0,005	0,007	0,005
10			2	1600	—	49	0,029	0,005	0,008	0,005
11			10	1600	—	55	0,015	0,015	0,002	0,069
12			10	1570	—	44	0,018	0,012	0,001	0,044

Обдувку пропаном, метаном или другим углеводородсодержащим газом можно применять и как метод науглероживания металла. Его преимущество перед науглероживанием с помощью графита, чугуна или углеродистого феррохрома состоит в том, что газом в металл не вносятся никаких посторонних элементов, и можно точно регулировать содержание углерода в металле.

Обдувка пропаном может быть использована и для обработки жидкого металла при выплавке пленообразующих сплавов. Для устранения пленки с поверхности жидкой ванны жаропрочных сплавов приходится повышать температуру металла, что в вакуумной индукционной печи обязательно ведет к повышению взаимодействия металла с футеровкой.

В случае использования природного газа или пропана плена может быть удалена при относительно низкой температуре металла без перегрева ванны.

#### Продувка металла пропаном сверху

Продувку металла пропаном производили в печи емкостью 50 кг. На рис. 20 представлено влияние скорости подачи газа на степень раскисления металла при продувке сплава железа с 18% Cr и 12%

М. Увеличение скорости подачи газа благоприятно сказывается на раскисление металла. Так, например, при продувке металла со скоростью 10 л/мин в течение 45 мин содержание кислорода снижалось с 0,018 до 0,001%. При продувке со скоростью подачи газа 3 л/мин было получено содержание кислорода 0,008%. Науглероживание при продувке значительно меньше, чем при обдувке. Так, при обработке нержавеющей стали пропаном при 1550—1580°С в течение 44 мин содержание углерода возросло с 0,012 до 0,044%. При скорости подачи газа 3 л/мин и

меньше науглероживание полностью отсутствует. Это позволило получить в стали 000X18Ni12, выплавленной в продувочной, содержание углерода 0,003%.

Отсутствие науглероживания металла при продувке по сравнению с обдувкой объясняется следующим образом. При обдувке струя пропана ударяется о поверхность жидкого металла, пропан разлагается и графит растворяется в металле. При продувке разложение пропана происходит частично уже в теле пористой плавки, погруженной в металл и нагретой до температуры  $\geq 900^\circ\text{C}$ , где часть углерода осаживается в ее порах. Анализ показал, что после проведения опытных плавок материал фурмы содержал

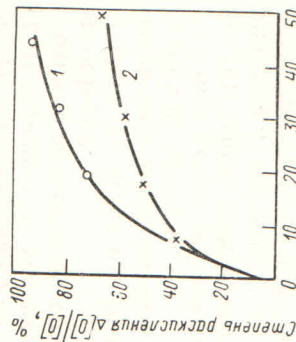


Рис. 20. Влияние скорости продувки пропаном сплава Fe—18% Cr—12% Ni через фурму сверху на степень раскисления: 1 — 10 л/мин; 2 — 3 л/мин

Необходимо учитывать так же и то, что при продувке мелкораспыленным газом поверхность взаимодействия жидкого металла с раскисляющими агентами значительно больше, чем в случае обдувки. В связи с этим меньшая часть углерода растворяется в металле и науглероживает его, большая часть углерода взаимодействует с кислородом и удаляется в виде CO. Сравнение эффективности обдувки и продувки по раскислению металла показывает, что при одинаковой скорости подачи газа продувка обеспечивает значительно более высокие степени удаления кислорода, чем обдувка. Так, при обдувке со скоростью 5 л/мин максимальная степень раскисления составляла 32%, при 10 л/мин 68%, а при продувке соответственно 67 и 93%.

#### РАСКИСЛЕНИЕ В ВАКУУМЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСКИСЛИТЕЛЯМИ

С помощью одного углерода не удается полностью раскислить сталь в особенности, если выплавляется низкоуглеродистый металл. Для глубокого раскисления стали необходимо применение металлических раскислителей.



Принципиально действие металлческих раскислителей, не образующих газообразных продуктов, в условиях вакуумной плавки не должно отличаться от поведения их в открытой плавке. Однако при наличии углерода в металле снижается эффективность воздействия слабых раскислителей на растворенный кислород, а отсутствие окислительной атмосферы и шлака должно усилить воздействие сильных раскислителей. При раскислении в вакууме количество присаживаемых металлческих раскислителей может быть сокращено по сравнению с количеством раскислителей, употребляемых в условиях обычной открытой плавки, так как вводимые элементы не окисляются ни шлаком, ни окислительной атмосферой.

Образующиеся в результате реакции раскисления неметаллические окисные продукты, твердые или жидкие, всплывают и удаляются из металла.

Уменьшение внешнего давления не должно влиять на раскислительную способность марганца, кремния, алюминия, цинка и др., поскольку продукты раскисления этими элементами нелетучи. Исключение составляют лишь летучие субокислы металлов.

В работах [38, 39] было исследовано раскисление железоуглеродистых и железохромистых сплавов (табл. 6) марганцем, кремнием, алюминием, мишметаллом (50% Ce), сплавом АМС (20% Al, 60% Mn; 20% Si) и алюминием совместно с мишметаллом.

Плавки проводили в 10-кг вакуумной индукционной печи в тигле из плавленной окиси магния. Раскислитель присаживали в металл после расплавления и успокоения ванны, давление понижали до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст.; устанавливали температуру металла в пределах 1550–1580°С для железоуглеродистых сплавов и 1590–1620°С для железохромистых сплавов, затем выдерживали металл под вакуумом и производили отбор проб.

Таблица 6

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Содержание, %					
	C	Cr	Si	Mn	P	S
Железо:						
I	0,028	—	0,095	0,23	0,009	0,004
II	0,32	—	0,08	0,22	0,009	0,003
III	1,04	—	0,23	0,34	0,009	0,009
Сплав железа с хромом	0,055	9,91	0,21	0,10	0,020	0,018
	0,055	19,89	0,27	0,10	0,020	0,021
1X18H9T	0,11	18,26	0,62	0,77	0,014	0,013

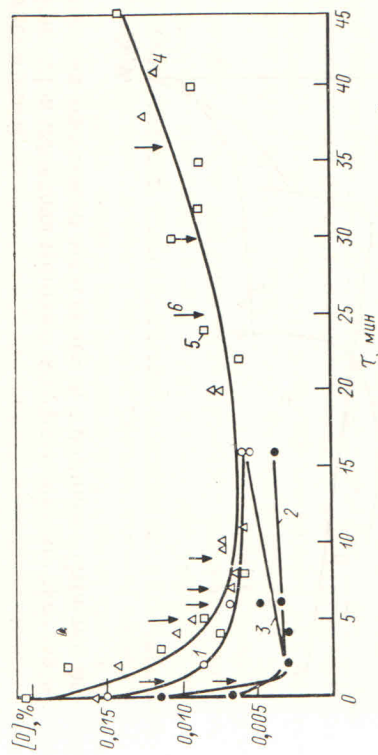


Рис. 21. Раскисление в вакууме марганцем железо-углеродистых и железохромистых расплавов: 1 — Fe — 0,03% C; 2 — Fe — 0,32% C; 3 — Fe — 1,04% C; 4 — Fe — 1,04% C; 5 — Fe — 20% Cr; 6 — присадка марганца

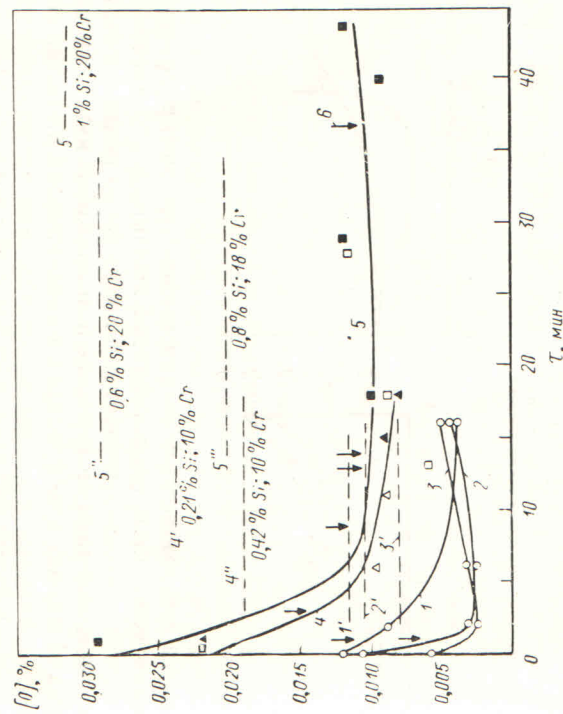


Рис. 22. Раскисление в вакууме железо-углеродистых и железо-хромистых расплавов кремнием (пунктирные линии — равновесные концентрации кислорода): 1 — Fe — 0,03% C; 2 — Fe — 0,32% C; 3 — Fe — 1,04% C; 4 — Fe — 1,04% C; 5 — Fe — 20% Cr; 6 — присадка кремния



По результатам опытных плавов были построены кинетические кривые удаления кислорода из расплавов при введении различных раскислителей.

Рис. 21 и 22 иллюстрируют ход раскисления железа и железохромистых расплавов марганцем и кремнием. Стрелками показан

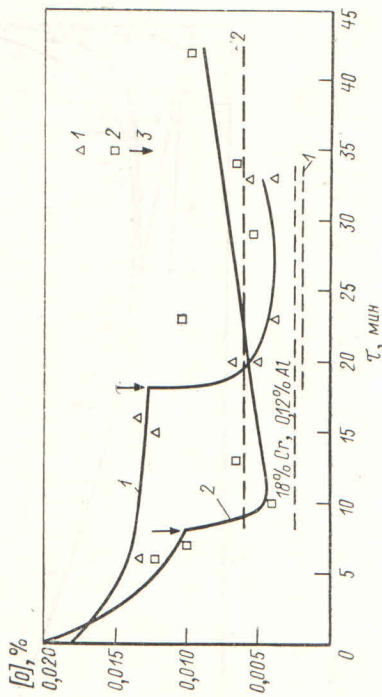


Рис. 23. Раскисление железо-хромистых расплавов в вакууме алюминием (пунктирные линии — равновесные концентрации кислорода): 1 — Fe — 10% Cr; 2 — Fe — 20% Cr; 3 — присадка алюминия

момент введения раскислителя в металл. Как видно из рис. 21, 22, момент присадки марганца или кремния не изменяет монотонного характера кривой содержания кислорода.

Присадка более сильных раскислителей, таких как алюминий (рис. 23), АМС (рис. 24), церий или церий совместно с алюминием

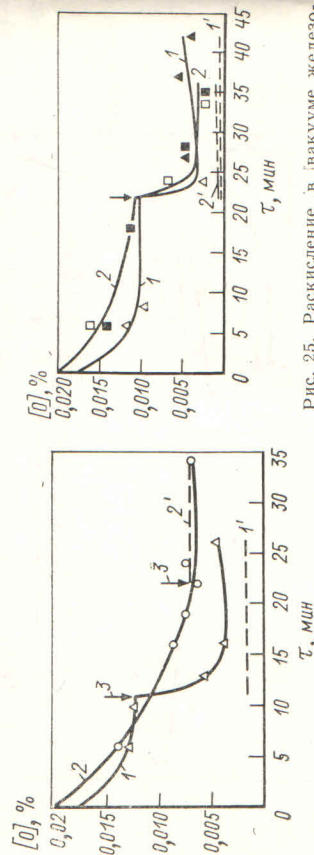


Рис. 24. Раскисление в вакууме железо-хромистых расплавов сплавом АМС: 1 — Fe — 10% Cr; 2 — Fe — 20% Cr; 3 — присадка АМС; 1', 2' — равновесные концентрации кислорода

(рис. 25), отражается на характере кинетических кривых. После присадки раскислителя содержание кислорода резко уменьшается. В этом случае введение раскислителя оказывает заметное влияние на поведение кислорода в расплаве. Сравнение кривых рафиниро-

вания от кислорода железа и сплавов железо—хром показывает, что в железе содержание кислорода всегда ниже, чем в сплавах железо—хром. Наиболее низкие содержания кислорода получены для железа с 0,32—1,04% С. Более высокое содержание кислорода в сплавах железа с хромом объясняется снижением активности углерода и кислорода благодаря присутствию хрома.

Для оценки возможностей различных раскислителей в вакууме методом Вагнера—Чипмана были рассчитаны равновесные содержания кислорода в растворах данной концентрации относительно содержания элементов раскислителей, аналитически определенных в пробах металла.

В табл. 7 представлены рассчитанные равновесные значения кислорода для различных сплавов. На рис. 21—25 эти значения нанесены пунктирными линиями. Кроме того, нанесены некоторые результаты непосредственного определения растворимости кислорода в подобных расплавах, по данным В. В. Аверина.

Рассмотрим результаты применения различных раскислителей. **Марганец.** При раскислении марганцем содержание кислорода в металле понижается в течение первых десяти минут, достигает минимального значения и затем начинает возрастать. Присадки марганца в разных количествах (от 0,35—0,37 до 0,78—1,09%) не влияют на изменение концентрации кислорода. Не удалось также установить разницы в изменении содержания кислорода на плавках стали с 10 до 20% Cr.

По данным работы [40], равновесное содержание кислорода в расплавах хромоникелевой стали типа 18—8 при концентрации 0,3% Mn составляло 0,04%, при 1,0% Mn 0,035%. Расчеты показывают высокие значения растворимости кислорода, превышающие концентрацию кислорода, полученные в данном исследовании. Этого следует, что остаточная концентрация кислорода в металле зависит от содержания не марганца, а углерода, даже если оно и составляло 0,04—0,06%. Повышение же содержания кислорода по ходу плавки объясняется активным взаимодействием металла с серфом и снижением защитной роли углерода по мере его выгора-

ния. **Кремний.** Рассматривая рис. 22, можно отметить, что опытные значения лежат значительно ниже равновесных, а ход кривой раскисления не изменяется в момент присадки кремния. Это справедливо для железа и для железо-хромистых расплавов. И в этом случае раскислительная способность углерода выше раскислительной способности кремния, поэтому введение кремния в металл под вакуумом не отражается на содержании кислорода.

**Алюминий и сплав АМС.** При раскислении металла алюминием (см. рис. 23) после его присадки происходит заметное понижение содержания кислорода. Сравнение равновесных значений с опытными показывает хорошее совпадение, хотя опытные данные раскисления несколько выше равновесных в расплавах железа с 10 и 20% Cr. Введение алюминия обеспечивает заметное раскисление



Условный номер плавки	Раскислитель	Содержание, %		Коэффициенты активности						Литературный источник
		Cr	R	$f_{Mn}^O$	$f_{Si}^O$	$f_{Cr}^O$	$f_{Al}^O$	$f_{Mn}^O = f_{Mn}^O f_{Cr}^O$	$K_R$	
1	Mn	10	0,31	0,97	—	—	—	—	0,089	[41]
2		20	1,02	0,95	0,48	—	—	—	0,089	
3	Mn	20	1,02	0,93	—	—	—	—	0,087	[41]
2		20	1,02	0,95	0,48	—	—	—	0,089	
4	Si	10	0,21	0,77	0,75	—	—	—	0,314	[42]
5		20	0,56	0,655	0,48	—	—	—	0,314	
6	Al	10	0,077	—	0,75	0,227	0,170	4,8·10 <sup>-13</sup>	0,0026	[43]
7		20	0,14	—	0,48	0,068	0,032	4,8·10 <sup>-13</sup>	0,0089	
8	AMC	10	0,05 Al; 0,50 Mn; 0,35 Si; 0,11 Al; 0,45 Mn; 0,49 Si	0,96	0,705	0,75	0,383	4,8·10 <sup>-13</sup>	0,0041	—
9		20	0,96	0,685	0,48	0,121	0,038	4,8·10 <sup>-13</sup>	0,0090	
10	Ce+Al	10	0,10; 0,097	—	0,75	0,155	0,018	10 <sup>-12</sup>	0,00017	[44]
11		20	0,14; 0,09	—	0,48	0,148	0,0105	10 <sup>-12</sup>	0,00025	

Примечание. R — раскислитель.

металла. Алюминий, а не углерод, является причиной снижения концентрации кислорода. Такой же точки зрения придерживаются и авторы работы [24], установившие слабое восстановление включений Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> углеродом в вакууме в особенности при низких содержаниях углерода.

На рис. 24 показаны результаты опытов с использованием сплава AMC. Раскислитель вводили в металл из расчета получения в стали 0,08 и 0,15% Al. Особенно заметный эффект получен при раскислении сплава с 10% Cr. Сравнение с результатами раскисления металла только алюминием показывает почти одинаковое снижение содержания кислорода после введения раскислителя. Это свидетельствует о том, что при использовании сплава AMC основное воздействие на кислород оказывает алюминий, равновесные теоретические данные также согласуются с результатами опытов.

**Церий.** На рис. 25 представлены результаты по совместному раскислению металла церием и алюминием. В пробах установлены содержания церия 0,15%, алюминия от 0,03 до 0,11%. После присадки раскислителей содержание кислорода резко снижается с 0,01 до 0,002—0,004%. Считая, что содержание кислорода в расплаве определяется концентрацией элемента с большим средством по отношению к церию. Как равновесные содержания кислорода по отношению к церию. Как видно из рис. 25, равновесные концентрации кислорода значительно ниже опытных значений. Использование церия совместно с алюминием должно явиться эффективным способом рафинирования металла от кислорода.

Сопоставление минимальных концентраций кислорода при различных вариантах раскисления представлено на рис. 26. Видно, что содержание кислорода при всех вариантах раскисления всегда несколько выше в сплавах с 20% Cr. Наилучшие результаты получены при раскислении сплавов одновременно алюминием и церием, при этом остаточная концентрация кислорода составляет 0,0025%.

На основании полученных данных можно заключить, насколько важно при выплавке сталей и сплавов, содержащих хром, полностью использовать раскислительную способность углерода. Следует, однако, иметь в виду, что в хромистых расплавах активность углерода понижена вследствие взаимодействия углерода с хромом, и раскисляющее действие углерода не может быть использовано с такой же полнотой, как в сплавах железо—

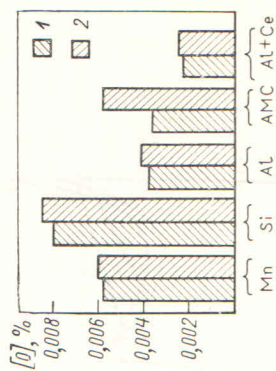


Рис. 26. Минимальные концентрации кислорода, достигнутые при различных вариантах раскисления железо-хромистых расплавов в вакууме:

1 — сплав с 10% Cr; 2 — сплав с 20% Cr



углерод. Данные, характеризующие изменение содержания кислорода в железе, содержащем только углерод, значительно ниже, чем для сплавов железо — хром. Ранее было показано, что раскислительная способность углерода в хромистых нержавеющей сталей при одних и тех же парциальных давлениях СО ниже, чем в чистом железе. Это подтверждается также и практическими результатами при выплавке железа и сплавов железа с хромом в вакуумной индукционной печи.

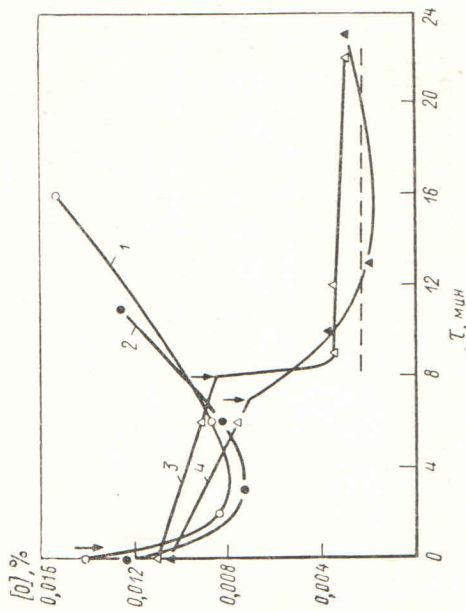


Рис. 27. Раскисление стали 1Х18Н9Т алюминием и церием совместно с церием при плавке в вакууме и на воздухе (пунктирная линия — равновесная концентрация кислорода): 1 — открытая плавка, 0,07% Al; 2 — открытая плавка, 0,12% Al; 0,06% Се; 3 — вакуумная плавка 0,20% Al; 4 — вакуумная плавка 0,19% Al, 0,16% Се

Простая выдержка хромистого расплава в вакууме приводит к снижению содержания кислорода с 0,02—0,025% до 0,007—0,01% при содержании углерода 0,02—0,05%. Для получения более низких концентраций кислорода необходимо прибегать к сильным раскислителям (алюминий, церий), поскольку равновесные концентрации кислорода в сплавах железо—хром для этих элементов лежат ниже содержания кислорода, определяемых раскислительной способностью углерода. Особенно эффективно действуют металлические раскислители в железе, где используя алюминий совместно с церием, можно получить содержание кислорода < 0,001%.

Полученные результаты были использованы для раскисления нержавеющей стали 1Х18Н9Т во время выплавки ее в вакуумной и открытой индукционных печах. Результаты представлены на рис. 27. Металл раскисляли алюминием на 0,2% и алюминием совместно с церием на 0,2% каждого элемента. Церий присаживали в виде мишметалла. Из рис. 27 видно, что в случае плавки

на воздухе через 1—2 мин после присадки раскислителей происходит снижение концентрации кислорода с 0,012—0,014% до 0,007—0,008%, но в дальнейшем содержание кислорода вследствие окисления расплава неуклонно возрастает и уже через 8—10 мин достигает почти исходного содержания.

При плавке в вакууме простая выдержка металла в печи благодаря раскислению углеродом, привела к понижению содержания кислорода с 0,011% до 0,008—0,009%. После введения в расплав раскислителей содержание кислорода понизилось до 0,002—0,004% и в дальнейшем оставалось почти неизменным на уровне, близком к равновесным значениям.

Применение в вакууме сильных металлических раскислителей является эффективным способом рафинирования металла от кислорода и соответственно от окисных неметаллических включений. Так, при раскислении сплавов, содержащих 20% Сг, содержание неметаллических включений, определенных электролизом при использовании церия совместно с алюминием, составило 0,004—0,0065%.

### ПРОЦЕССЫ ДЕГАЗАЦИИ

Одной из задач вакуумной индукционной плавки является достижение низких содержаний газов в стали и сплавах. По существу только в вакууме можно обеспечить содержание водорода 0,0001—0,0002%, кислорода 0,0002—0,001%, азота 0,005—0,10%.

Столь низкие содержания газов и соответственно неметаллических включений способствуют созданию сталей и сплавов с высокими механическими, электротехническими, антикоррозионными и другими свойствами, с плотной кристаллической структурой.

Удаление кислорода в вакуумной плавке может происходить из жидкого металла в результате всплывания окисных неметаллических включений, удаления пузырьков СО при взаимодействии кислорода с углеродом, растворенным в металле, или испарения летучих субокислов некоторых компонентов.

Субокислы, это наименее окислы элемента, обладающие высокой упругостью пара. Испарением этих окислов в некоторых случаях возможно объяснить несоответствие между количеством окисленного углерода.

Непосредственное выделение кислорода из жидкого железа в атмосферу возможно, если парциальное давление кислорода в газовой фазе будет равно или меньше  $4,5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., а общее давление  $2,25 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., считая, что растворимость кислорода в железе при  $1600^\circ\text{C}$  равна 0,23%. Осуществление плавки при давлении <  $2,25 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. возможно, но при таком низком давлении должно сильно испаряться железо. Поэтому очищение безуглеродистого железа от кислорода путем испарения маловероятно, так как при низких давлениях в пер-



вую очередь должно происходить испарение железа. Правда, теоретически нельзя отрицать возможность испарения низших окислов железа. А. М. Самарин предполагает вероятность образования окисла типа  $Fe_xO$ . При  $x > 1$  упругость пара  $Fe_xO$  над железом, насыщенным кислородом, должна быть равна  $0,1 - 0,5$  мм рт. ст. в интервале  $1550 - 1700^\circ C$ .

При помощи масс-спектрометра в системе  $Al_{1-x} - Al_2O_3$  было установлено наличие в паровой фазе ионов  $Al^+$ ,  $AlO^+$ ,  $Al_2O^+$ ,  $Al_2O_2^+$ . Наиболее заметным был пик, соответствующий массе  $Al_2O^+$ . В системе  $Si - SiO_2$  находили соединения  $SiO$ . Упругость пара монооксида кремния, находящейся в железе, может быть вычислена по уравнению

$$\lg p_{SiO} = -\frac{22180}{T} + 11,2.$$

При выплавке трансформаторной стали, содержащей 4% Si при  $1600^\circ C$ , упругость пара  $SiO$  равна 1,03 мм рт. ст., т. е. выше давления в печи, поэтому можно допустить, что часть кислорода из этой стали будет удаляться в виде  $SiO$ .

Несколько иначе обстоит дело с удалением кислорода из жидкого никеля. Растворимость кислорода в никеле при  $1500^\circ C$  равна 0,38%, что соответствует парциальному давлению кислорода или упругости диссоциации закиси никеля  $6,3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. или давлению воздуха 0,31 мм рт. ст. Поэтому, если давление атмосферы над жидким никелем будет  $< 0,3$  мм рт. ст., то никель можно рафинировать от кислорода простой выдержкой под вакуумом. Но это справедливо лишь для никеля.

В целом же под процессом дегазации мы понимаем удаление из жидкого металла растворенных в нем водорода и азота.

#### *Механизм удаления азота и водорода при плавке в вакууме*

Удаление азота и водорода из жидкого металла может происходить в результате следующих процессов:

- 1) всплывания нитридных и гидридных неметаллических включений, если существуют условия образования таких фаз в жидком металле;
- 2) выделения пузырьков азота и водорода, зарождающихся в ванне жидкого металла, в случае высокого содержания газов в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления для образования зародышевых пузырьков на поверхности футеровки или на неметаллических включениях;
- 3) десорбции или на открытой поверхности ванны, к которой атомы газа подаются диффузионным или конвективным путем.

Последний процесс имеет значение также и при удалении газов в виде пузырей, когда должен происходить массоперенос

растворенных в жидком металле азота и водорода к месту образования и роста пузырьков или к всплывающим пузырькам.

Причиной удаления газов из металла в вакууме является подчинение растворов азота и водорода в жидком металле закону Генри или его частному случаю — закону Сивертса.

По закону Сивертса (закону квадратного корня)

$$[\%H] = K_H \sqrt{p_{N_2}}; [\%N] = K_N \sqrt{p_{N_2}},$$

где  $K_H$  — растворимость водорода;

$K_N$  — растворимость азота в данном сплаве при данной температуре и при парциальном давлении  $p_{N_2}$  и  $p_{N_2}$ , равном 1 ат.

При  $1600^\circ C$  растворимость водорода в жидком железе составляет 0,0027%, а азота — 0,043%. Температурные зависимости констант растворимости выражаются уравнениями:

$$\lg K_H = -\frac{1670}{T} - 1,68 [45];$$

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1,246 [46].$$

Отметим, что при невысоких содержаниях в железе C, Si, Mn, Ni, Cr растворимость и активность водорода почти не изменяется по сравнению с чистым железом. В то же время наличие Cr, V, Ti, Nb значительно понижает коэффициент активности азота в расплаве и тем самым прочнее связывает азот в металле. Вместе с тем присутствие углерода и кремния повышает активность азота и способствует его удалению. В ряде работ было установлено отклонение растворов азота в легированных расплавах от закона Сивертса. Хотя растворы азота и водорода в жидком железе следуют термодинамическим закономерностям, однако поведение этих газов при плавке металла в вакууме различно.

Если содержание водорода в сталях и сплавах, выплавляемых в вакуумных печах, почти полностью соответствует равновесным значениям, определяемым парциальными давлениями водорода над жидкой ванной, то содержание азота в металле редко удовлетворяет этой зависимости. Достижение содержания водорода в металле, выплавленном в вакууме, порядка в  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  не является необычным. Получение металла с концентрацией азота порядка тысячных долей процента, а в легированных сталях и сплавах сотых долей является в то же время трудной задачей. Удалению водорода способствует то, что он обладает значительно более высокой подвижностью в жидких металлах, чем азот. Коэффициенты диффузии водорода на порядок больше коэффициентов диффузии азота. Если  $D_H = 1,2 \div 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  в жидком железе, то для азота  $D_N = 1 \div 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ . Удалению азота мешает также и присутствие таких компонентов, как Cr, Nb, V, Ti,



которые более прочно закрепляют атомы азота в металле, мешают процессу выделения газов.

Несомненно, что в процессах выделения газов в вакууме кинетические факторы играют большую роль, а относительно азота можно на основании практического опыта сказать, что кинетика превалирует над термодинамикой. Такие процессы, как образование пузырьков газа, их рост, всплывание, выделение газа в пузырьки при их подъеме, всплывание включений, подвод газа к поверхности газовой выделенной протекают во времени. В зависимости от природы расплава и условий плавки время достижения равновесных состояний может оказаться очень большим или практически недостижимым.

Рассмотрим процесс удаления азота при выплавке нержавеющей стали типа Х17 с 17—18% Cr в вакуумной индукционной печи емкостью 800 кг. Тигель печи имеет глубину 0,75 м, давление в камере печи во время плавки 0,01 мм рт. ст. Предполагаем, что удаление азота происходит путем выделения пузырей. Тогда используем уравнение

$$p_{N_2} = p_{\text{атм}} + \gamma h + \frac{2\sigma}{r},$$

по которому рассчитаем давление азота, необходимое для образования пузырька. Атмосферным давлением 0,01 мм рт. ст. можно пренебречь. Принимаем, что образование пузырька происходит на дне тигля:

$$\gamma h = 360 \text{ мм рт. ст. при } \sigma = 1000 \text{ дин/см}$$

$$p_{N_2} = 360 + \frac{1,53}{r}.$$

Если принять радиус образующегося пузырька 0,05 см, то  $p_{N_2} = 390$  мм рт. ст.  $\approx 0,51$  ат.

Такому давлению соответствует концентрация азота

$$[\% N] = \frac{0,043}{0,155} \sqrt{0,51} = 0,198,$$

где 0,155 — коэффициент активности азота в сплаве с 17% Cr

$$\lg f_{Cr}^{Cr} = -4,5 [\% Cr] [26].$$

Таким образом, для пузырькового удаления азота концентрация его в металле должна быть высокой (0,198%). Условия удаления азота из металла облегчатся при кипении стали в вакууме или при продувке ее инертным газом. Пузырьки окиси углерода или аргона представляют собой готовую газовую фазу, в которую выделяется азот. Проходящий сквозь металл поток пузырей перемещает слои жидкого металла и способствует ускорению массового переноса азота к границе газовой выделенной.

При продувке металла аргоном через пористые пробки, установленные в подине ковша, содержание азота изменилось с 0,01 до 0,002—0,003% [47, 48].

Очевидно, что для выработки технологии плавки в вакууме, обеспечивающей максимальное удаление азота, недостаточно знания только термодинамических величин. Необходимы сведения о механизме газовой выделенной, которые можно получить при исследовании кинетических особенностей процессов.

Процесс удаления газа из металла можно представить в виде ряда последовательно протекающих стадий.

1. Перенос растворенных атомов газа в жидком металле посредством конвективной диффузии к поверхности раздела металл—газ (безразлично к зеркалу ванны или к пузырькам газа, возникающим в объеме металла; пузырьки могут быть азотными, водородными, из окиси углерода, аргона).

2. Диффузионный перенос (молекулярная диффузия) атомов газа через тонкий пограничный диффузионный слой, в котором отсутствует гидродинамическое перемешивание и в котором концентрация газа линейно изменяется от концентрации в объеме металла  $C$  до концентрации в поверхностном слое  $C_{\text{п}}$ .

3. Адсорбция атомов газа в поверхностном адсорбционном слое.

4. Химическая реакция молизации адсорбированных атомов азота или водорода:



5. Десорбция образовавшихся молекул в газовую фазу.

6. Отвод молекул газа в газовой фазе от поверхности раздела. Эта ступень может осуществляться также и путем образования и всплывания пузырьков газа.

Для того чтобы определить время, необходимое для осуществления требуемой степени дегазации выплаваемого металла, надо знать значение константы скорости, характеризующей протекающие реакции газовой выделенной, а также степень влияния технологических факторов (нагрева металла, перемешивания ванны, геометрических параметров ванны) на скорость дегазации.

Из законов химической кинетики известно, что скорость сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Задача состоит в правильном определении медленной или лимитирующей стадии. Тогда скорость всего процесса может быть рассмотрена по кинетическому уравнению, относящемуся именно к данной стадии.

В условиях вакуумной плавки, когда газовая атмосфера непрерывно откачивается вакуумными насосами, скорость действия которых намного превышает скорость газовой выделенной из металла, можно предположить, что шестая стадия не будет ограничивать процесс дегазации.



Благодаря наличию конвективных потоков в металле подвод вещества к поверхности раздела осуществляется с достаточной большой скоростью, поэтому принято считать, что и первая стадия не будет лимитировать весь процесс дегазации.

Скорость десорбции газа с поверхности металла можно оценить при помощи уравнения Лэнгмюра:

$$\omega_0 = 5,833 \cdot 10^{-2} p_0 \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где  $\omega_0$  — скорость испарения, г/(см<sup>2</sup>·с);

$p_0$  — упругость пара испаряющегося элемента, мм рт. ст.;

$M$  — молекулярная масса;

$T$  — температура, К.

Если над поверхностью металла находится атмосфера с парциальным давлением газа  $p_1$ , то это учитывается следующим образом:

$$\omega = 5,833 \cdot 10^{-2} \left( \frac{C^2}{K^2} - p_1 \right) \sqrt{\frac{M}{T}}; \quad C = K \sqrt{p_0},$$

где  $C$  — концентрация газа в металле;

$K$  — константа растворимости газа.

Нами проведен расчет скорости десорбции водорода и азота из расплава Fe—Cr—Ni при 1600°С и давлении водорода или азота в камере печи 1 мм рт. ст., который дал величины:

$$\omega_N = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)};$$

$$\omega_H = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}.$$

Опытные значения скорости, полученные на плавках в печи сопротивления, оказались равными  $\omega_N = 3,5 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·с),  $\omega_H = 2,8 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·с), т. е. значительно меньше скорости десорбции, полученной расчетным путем [49].

На этом основании можно предположить, что и пятая стадия процесса не будет лимитирующей.

Итак, остается рассмотреть роль остальных стадий: диффузии, адсорбции и химической реакции.

Известно, что диффузионные процессы относятся к реакциям, подчиняющимся уравнениям первого порядка. К этому же порядку относятся и реакция адсорбции газа в поверхностном слое.

Реакция молибдизации определяется кинетическим уравнением второго порядка. Установление порядка лимитирующей ступени позволяет, по крайней мере, ответить на вопрос, что контролирует процесс дегазации: химическая реакция или диффузионно-адсорбционная стадия.

Вопрос о механизме и лимитирующем звене процессов удаления азота и водорода остается до сих пор дискуссионным. А. Симкович считает, что лимитирующей стадией удаления азота является адсорбционный процесс. Большинство авторов, в том

числе Р. Пелки и Дж. Эллиотт, считают, что лимитирующей стадией является диффузия азота в жидком металле и адсорбция. В. С. Левин, П. В. Умрихин и К. Т. Курочкин [50] придерживались мнения, что удаление водорода из металла в зависимости от его содержания может происходить в трех режимах: кинетическом, смешанном, диффузионном.

В. И. Явойский и А. Н. Морозов, однако, предполагают, что для удаления водорода из жидкого металла под вакуумом лимитирующим является процесс диффузии и только от него зависит процесс удаления водорода из металла.

Если в работе [51] указывается, что скорость поглощения или выделения азота по существу не зависит от температуры, то данные работ [52, 53] свидетельствуют о том, что скорость удаления азота сильно растет с повышением температуры. А. Н. Морозов и М. М. Карнаухов [54] также отмечали большой температурный коэффициент процесса удаления азота. Они объясняли это повышенной подвижностью атомов азота вследствие электромагнитного перемешивания металла при подводе более высокой мощности к индуктору.

В работе [53] отмечено, что повышение температуры с 1600 до 1700°С сопровождается возрастанием коэффициента массопереноса азота  $\beta = D/\delta$  до  $17,3 \cdot 10^3$  см/с, где  $D$  — коэффициент диффузии;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя. Этот коэффициент характеризует скорость переноса азота из объема металла к поверхности раздела фаз. Увеличение скорости процесса дегазации при повышении температуры в условиях плавки в вакуумной индукционной печи связано как с возрастанием коэффициентов диффузии азота и водорода, так и с более интенсивным перемешиванием металла.

Большое значение для процессов дегазации имеет удельная поверхность, т. е. отношение удельная поверхность, тем больше металла  $F/V$ . Чем больше удельная поверхность, тем больше должна быть скорость дегазации. Рассматривая этот фактор, необходимо в отдельных случаях учитывать и роль дегазации через стенки огнеупорного сосуда, которой часто пренебрегают. Так, К. Бротцманн [55] считает, что уже при высоте столба жидкого металла 10 мм большая часть газов выделяется через стенки тигля. Для доказательства этого положения по ходу плавки в вакуумной индукционной печи снижали температуру металла до тех пор, пока на поверхности жидкого металла не образовывалась твердая корочка. При этом не отмечали уменьшения выделения газов из металла, что, по мнению автора и свидетельствует о выделении газов через стенки тигля.

На наш взгляд, удаление газа через стенки тигля имеет второстепенное значение по сравнению с удалением его с открытой поверхности ванны.

При рассмотрении поверхности дегазации необходимо учитывать появление на поверхности любых загрязнений, например



шлака, а также возникновение пузырькового кипения вследствие либо протекания процесса раскисления углеродом, либо продувки газом. Загрязнения или шлак значительно уменьшают поверхность раздела, поток пузырей во много раз ее увеличивает. К сожалению, рассчитать поверхность раздела металл—газ при кипении ванны является трудной задачей.

На скорость поглощения или выделения азота влияют такие элементы, как Al, Nb, Ni, Si, S, O, Ti.

Сильное влияние оказывает кремний и алюминий даже при небольших содержаниях. Объяснение этого явления заключается в раскислении металла кремнием и алюминием и устранением тормозящего влияния кислорода, о котором необходимо сказать особо.

Кислород, а также сера значительно сильнее других компонентов металлургических расплавов влияют на скорость удаления азота из металла. Уже при содержании кислорода 0,01% скорость деазотации металла в вакууме резко понижается. Так же действует и сера. Однако влияние серы слабее влияния кислорода. По-разному пытаются объяснить заградительное влияние кислорода на удаление азота. Ранее считали, что на поверхности ванны, содержащей много кислорода, образуется тонкий окисный слой, препятствующий газовой выделению или газопоглощению. Другая гипотеза предполагает образование молекулы окиси азота, которая представляет собой более высокую энергетическую форму, чем азот и кислород, и таким образом создает барьер для удаления азота [56].

В настоящее время своим наибольшим приближением к действительности завоевывает признание гипотеза адсорбционного торможения кислородом или серой удаления азота. По этой гипотезе, выдвинутой Дж. Эллиоттом и Р. Пелки, развитой А. Н. Морозовым, атомы кислорода занимают адсорбционные центры на поверхности жидкого расплава и препятствуют адсорбции атомов азота, подходящих из глубины металла к поверхности раздела. В результате возникает адсорбционный барьер на поверхности раздела фаз, который значительно снижает скорость удаления азота. Такое же влияние оказывает и сера. Подтверждает эту гипотезу тот факт, что кислород, сера и азот являются поверхностно активными элементами.

Для выяснения кинетических характеристик процесса выделения азота, водорода и кислорода (последнего из жидкого никеля) при плавке в вакууме было проведено исследование дегазации жидкого металла в вакуумной печи сопротивления [49, 57]. Плавка в печи сопротивления в отличие от плавки в вакуумной индукционной печи не накладывает электромагнитных возмущений на ванну металла и позволяет получить данные, свободные от влияния перемешивания.

Плавки проводили в печи сопротивления с вольфрамовыми или графитовыми нагревателями с отбором проб и измерением

температуры термопарой погружения. Схема опытной установки приведена на рис. 28.

Сверху печь была закрыта водоохлаждаемой крышкой, имевшей вакуумный шлюз, уплотнение типа Вильсон, шток с пробницей для отбора проб жидкого металла, и смотровое окно. При измерении температуры вместо штока с пробницей устанавливали

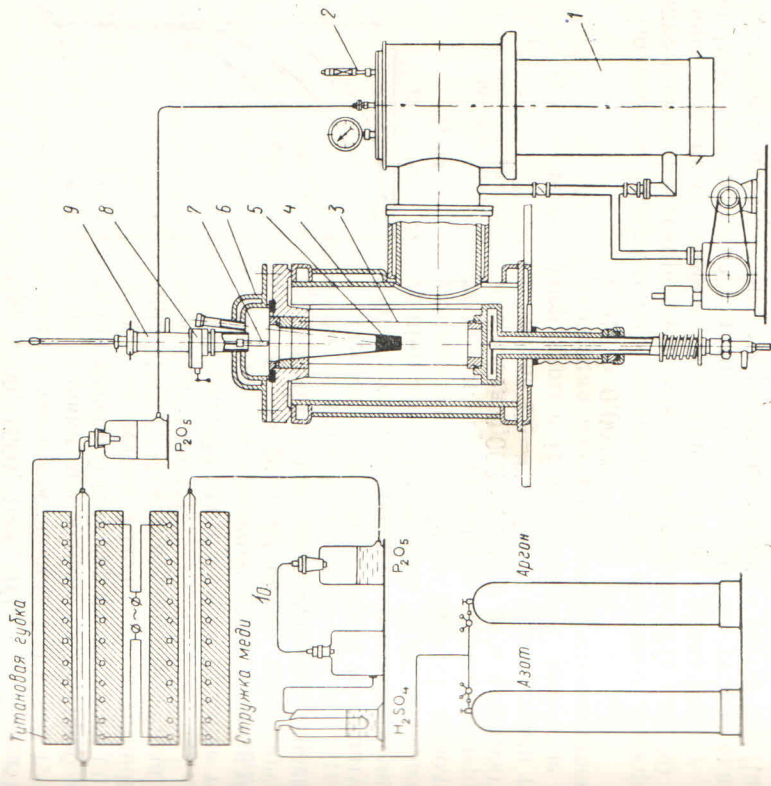


Рис. 28. Схема вакуумной печи для исследования процессов дегазации и испарения: 1 — диффузионный насос; 2 — вакуумметр; 3 — нагреватель; 4 — корпус печи; 5 — тигель с металлом; 6 — крышка; 7 — пробница; 8 — вакуумный затвор; 9 — вакуумный шлюз; 10 — система очистки газов

термопару погружения типа ВР 5/20 в трубку из нержавеющей стали. Подвижной шток снизу оканчивался резьбой, на которую навинчивали втулку для крепления кварцевой пробницы. Пробница представляла собой кварцевый развальцованный стаканчик с отверстием на расстоянии 20—40 мм от западного конца.

Температуру металла поддерживали постоянной в течение плавки с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$  при точности измерения  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Плавки проводили в корундовых литых тиглях диаметром 30—40 мм и высотой 120 мм.



Сплав	Температура, °С	Содержание азота (%) при разных давлениях, мм рт. ст.		
		100	0,1	0,0001
Fe-Cr	1600	0,072/0,073	0,0023/0,006	7,2 · 10 <sup>-5</sup> /0,005
Fe-Cr-Ni	1600	— / —	— / —	1,3 · 10 <sup>-4</sup> /0,004
Fe-Cr-Ni	1600	0,067/0,078	0,0021/0,005	6,7 · 10 <sup>-5</sup> /0,004
X20H80	1550	— / —	— / —	3,1 · 10 <sup>-5</sup> /0,001

Примечание. В числителе — расчетные значения, в знаменателе — фактические.

нейшее понижение давления до 0,0001 мм рт. ст. уже не отражается на процессе деазотации. Так, для сплава железо—хром после 10-мин выдержки было получено для 0,1 мм рт. ст. содержание азота 0,006%, а при 0,0001 мм рт. ст. 0,005%.

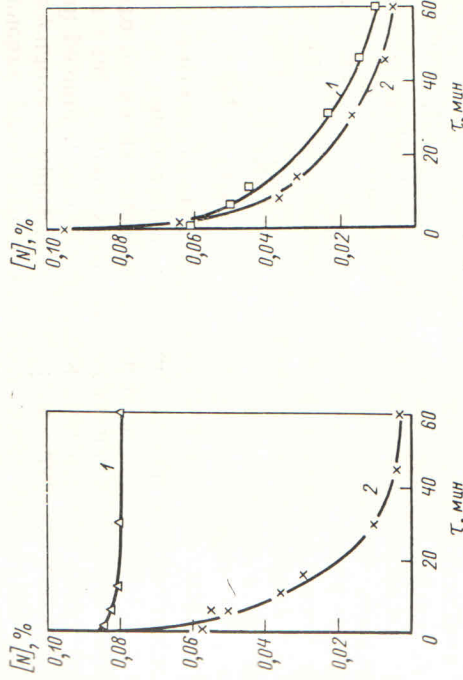


Рис. 30. Влияние давления на процесс удаления азота из сплавов Fe—18% Cr—9% Ni:  
1 — 100 мм рт. ст.; 2 — 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.

Рис. 31. Влияние удельной поверхности расплава (F/V) на процесс удаления азота из сплава Fe—20% Cr:  
1 — 0,12 1/см; 2 — 0,44 1/см

Были рассчитаны равновесные концентрации азота для исследованных температур и давлений [58—60]. Принимали, что растворимость азота при 1600°С в железе при парциальном давлении азота 1 ат равна 0,043%, в сплаве X20H80 при 1550°С 0,079% [60]. Расчеты произведены в предположении, что расплавы подчиняются закону Сивертса. В табл. 9 приведены рассчитанные и фактические значения.

Удаление азота из металла

Опыты по кинетике удаления азота проводили на шихте, состав которой приведен в табл. 8.

Шихту предварительно выплавляли в открытой индукционной печи и насыщали азотом с помощью азотированного хрома. Опытные плавки проводили при давлении азота 100; 1; 0,0001 мм рт. ст. при 1500, 1550, 1600, 1650°С. Масса металла в тигле составляла 150 и 450 г. По ходу плавки проводили отбор проб металла массой 5 г. Содержание азота определяли по методу Кьельдаля на установке типа ИМЕТ. Чувствительность метода составляла ±0,001%.

На рис. 29 представлено влияние температуры на удаление азота из расплава Fe—Cr. Из рис. 29 видно, что температура заметно ускоряет процесс удаления азота из металла.

Особенно сильно влияние температуры проявляется в области низких концентраций азота в расплаве. Так, повышение температуры с 1550 до 1650°С позволяет получить через 60 мин выдержки содержание азота 0,002 вместо 0,02% при 1550°С, в сплаве Fe—Cr—Ni при повышении температуры с 1500 до 1600°С конечные содержания азота составили соответственно 0,015 и 0,004%.

Понижение парциального давления азота в печной атмосфере также влияет на ускорение процесса деазотации. На рис. 30 показано влияние давления на удаление азота из сплава Fe—Cr—Ni при 1600°С. Снижение давления от 100 до 0,1 мм рт. ст. оказывает значительное влияние на удаление азота из расплава. Даль-

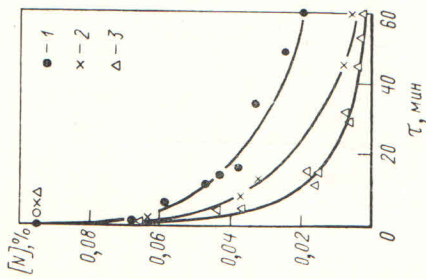


Рис. 29. Влияние температуры на процесс удаления азота из сплава железа с 20% Cr:  
1 — 1550°С; 2 — 1600°С;  
3 — 1650°С

Т а б л и ц а 8

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШИХТЫ

Сплав	Содержание, %							
	C	Fe	Ni	Cr	Ti	N	O	
Fe-Cr	0,04	Основа	—	19,6	—	0,140	0,016	
Fe-Cr	0,01	»	—	18,9	—	0,096	0,030	
Fe-Cr-Ti	0,04	»	—	19,5	0,95	0,126	0,009	
Fe-Cr-Ni	0,01	»	9,0	20,3	—	0,085	0,004	
Ni-Cr	0,04	—	Основа	19,5	—	0,050	0,004	



Сравнение опытных данных с равновесными показывает, что при давлениях 0,1 и 0,001 мм рт. ст. опытные значения значительно выше равновесных для всех сплавов; при 100 мм рт. ст. наблюдается хорошее соответствие опытных и равновесных значений.

Проведенные опыты показали несоответствие между собой опытных и теоретических данных по удалению азота из расплава. При низких давлениях процесс газовой выделения за время выдержки металла в вакууме не успевает привести содержания азота к минимальным, равновесным. При высоких давлениях, хотя скорость газовой выделения и меньше, но равновесные концентрации высокие и быстро достигаются.

На рис. 31 показано влияние удельной поверхности на дегазацию. Изменение удельной поверхности производили путем увеличения навесок с 150 до 450 г, что изменяло отношение  $F/V$  с учетом отбираемых проб с 0,44 до 0,12 1/см.

Как и следовало ожидать, увеличение удельной поверхности приводит к более эффективному снижению содержания азота. Отметим, что визуально не отмечалось кипения металла, и выделение азота происходило путем десорбции с открытой поверхности.

Сравнение результатов удаления азота из сплава Fe—Cr и того же сплава с присадкой 1% Ti не показало сколько-нибудь заметной разницы. Это объясняется тем, что при таких содержаниях титана не происходит образования в металле нитридной фазы, что видно из следующего расчета.

Реакцию образования нитрида титана можно представить в виде суммы следующих процессов:



Для реакции (12)

$$\Delta G_{12}^\circ = -79\,900 + 22,1T;$$

$$\Delta G_{13}^\circ = -1/2RT \ln p_{\text{N}_2} = -2,28T \lg p_{\text{N}_2}.$$

$\Delta G_{14}^\circ$  вычисляем на основании следующих данных:

температура плавления титана 1940 К,  $\Delta H_{14}^\circ = -3,7$  ккал/моль. Из условия

$$\Delta G_{14}^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0$$

получим:

$$\Delta G_{14}^\circ = -3700 - 19\,400 \Delta S^\circ = 0, \text{ откуда } \Delta S^\circ = -1,91,$$

$$\Delta G_{14}^\circ = -3700 + 1,91 T.$$

Если принять, что энтропия смещения не зависит от температуры, то по теории регулярных растворов

$$\Delta G_{15}^\circ = -(\Delta H_{\text{Ti}}^\circ + RT \ln N_{\text{Ti}}) - (RT \ln \gamma_{\text{Ti}} + RT \ln N_{\text{Ti}}),$$

где  $N_{\text{Ti}}$  — молярная доля титана в растворе;

$\gamma_{\text{Ti}}$  — коэффициент активности титана в разбавленном (по титану) расплаве Fe — 18% Cr — 1% Ti при 1600° С,  $\gamma_{\text{Ti}}$  равен 0,021 [61].

$$\Delta G_{15}^\circ = 14\,300 + 8,8 T - 4,58 T \lg [\% \text{Ti}];$$

$$\Delta G_{16}^\circ = \Delta G_{12}^\circ + \Delta G_{13}^\circ + \Delta G_{14}^\circ + \Delta G_{15}^\circ = -69\,500 + 32,81T -$$

$$-2,288T \lg p_{\text{N}_2} - 4,58T \lg [\% \text{Ti}] \text{ кал/моль.}$$

Подставляя % Ti и температуру для условий нашего исследования, находим значение  $p_{\text{N}_2}$ , при котором нитридная, металлическая и газовая фазы находятся в равновесии.

При 1600° С и 1% Ti  $p_{\text{N}_2} = 0,0135$  ат = 12,5 мм рт. ст. Следовательно, в опытных плавлениях, проведенных при 0,1 и 10<sup>-4</sup> мм рт. ст., образование нитридов титана термодинамически невозможно. Имеющиеся в сплаве Fe—Cr—Ti нитриды титана должны при расплавлении металла раствориться, а дегазация будет осуществляться из раствора.

При рассмотрении механизма процесса удаления азота и решения вопроса, какая стадия сложного процесса является лимитирующей, экспериментальные данные были подвергнуты обработке, принятой в кинетических исследованиях.

Для получения зависимости скорости процесса от концентрации азота кинетические кривые удаления азота были графически продифференцированы. На рис. 32 представлена такая зависимость для сплава Fe—Cr при 1550, 1600, 1650° С и давлении 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Как видно из рис. 32, левые ветви кривых при низких концентрациях азота имеют прямолинейный характер. Скорость линейно зависит от содержания азота. Прямолинейный характер зависимости скорости от концентрации наблюдается после 10-мин выдержки жидкого металла под вакуумом, начиная с концентрации азота в расплаве 0,02—0,05%. Аналогичные зависимости были получены и для других исследованных сплавов.

Обработка результатов в координатах скорость — квадрат концентрации выявила также линейную зависимость скорости от

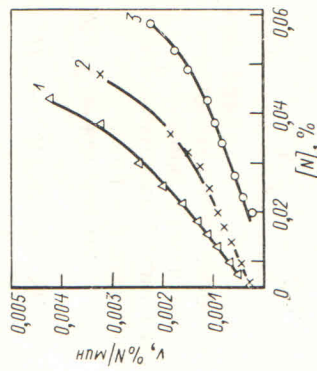


Рис. 32. Зависимость скорости удаления азота из сплава Fe — 20% Cr от концентрации азота в расплаве: 1 — 1650° С; 2 — 1600° С; 3 — 1550° С



Таблица 10  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ АЗОТА  
В ВАКУУМЕ В ПЕЧИ СОПРОТИВЛЕНИЯ И ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

Тип печи	Сплав	Давление, мм рт. ст.	Температура, °C	Удельная по- верхность $F/V$ , $см^{-1}$	Константа ско- рости удаления азота $K$ , $с^{-1}$	Коэффициент $D/\delta$ , $см/с$
	Fe—20% Cr	$10^{-4}$	1550	0,44	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$
	C < 0,01%	$10^{-4}$	1600	0,44	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
	C < 0,01%	$10^{-4}$	1650	0,44	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$
	C < 0,01%	$10^{-4}$	1600	0,12	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$
Сопро- тивле- ния	Fe—20% C=0,04%	$10^{-4}$	1600	0,44	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
	Fe—18Cr— —9Ni	$10^{-4}$	1500	0,44	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
	Fe—18Cr— —9Ni	$10^{-4}$	1600	0,44	$10 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$
	X20H80	$10^{-4}$	1550	0,44	$22 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Индук- цион- ная	Fe—20% Cr	$1-5 \cdot 10^{-3}$	1500	0,190	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
		$1-5 \cdot 10^{-3}$	1500	0,095	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
		$1-5 \cdot 10^{-3}$	1500	0,063	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
		$1-5 \cdot 10^{-3}$	1600	0,095	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
		$1-5 \cdot 10^{-3}$	1600	0,063	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

В вакуумной индукционной печи емкостью 20 кг для выявле-  
ния влияния электромагнитного перемешивания были проведены  
опытные плавки сплава Fe—20% Cr с 0,03% C и начальным  
содержанием азота 0,05—0,07%. Плавки проводили при давле-  
нии  $1,5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 1500 и 1600° C. На рис. 34 представ-  
лены экспериментальные данные в координатах:  $\ln \frac{N_0}{N} - \tau$ . По  
углу наклона прямых определили константу скорости удаления  
азота при различных значениях удельной поверхности и tempera-  
турах 1500 и 1600° C. Увеличение удельной поверхности в ва-  
куумной индукционной печи в три раза приводит к увеличению  
константы скорости удаления азота также в среднем в три раза.  
Повышение температуры ванны индукционной печи незначительно  
влияет на значение константы скорости.

В табл. 11 сравниваются кинетические параметры, полученные  
в процессе выделения азота из различных металлов при плавке  
раславлен в вакууме.

Сплав	Тип печи (емкость)	Темпера- тура, °C	Давление азота, мм рт. ст.	$F/V$ , $см^{-1}$	[O], %	Констан- та ско- рости, $10^{-3} \cdot с^{-1}$	Коэффи- циент массо- переноса $D/\delta$ , $10^{-3} \cdot см/с$	Полуще- ние (П) и выде- ление азота (В)	Интер- турный источник
Железо	ВИП (10 кг)	1600	5	0,125	0,004	1,87	14,8	В	[54]
»	ВИП (10 кг)	1700	50—500	0,125	0,002—0,03	2,18	17,3	П	[54]
Железо	5X22H4T9	1600	1	0,125	—	1,08	8,5	В	[54]
»	ВИП (10 кг)	1600	50—500	0,125	—	—	19,0	П	[62]
»	ИП (5 кг)	1600	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	0,125	0,002—0,02	—	4,0	П	[63]
»	ИП (5 кг)	1600	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	—	0,19—0,25	—	0,3	П	[63]
»	ИП (5 кг)	1600	—	—	—	—	18,0	П	[64]
»	ИП (5 кг)	1600	760	—	0,009	6,0	1,8	В	[65]
»	ИП (5 кг)	1600	760	—	0,08	0,9	0,27	П	[65]
Fe—18% Cr—11% Ni	ИП (13 кг)	1550	$1-3 \cdot 10^{-2}$	0,077	0,002	0,57	7,4	В	[66]
Fe—18% Cr—11% Ni	ИП (13 кг)	1570	$1-3 \cdot 10^{-2}$	0,077	0,02	0,19	2,45	В	[66]
Fe—18% Cr—11% Ni	ИП (13 кг)	1570	$1-3 \cdot 10^{-2}$	0,077	0,04	0,10	1,3	В	[66]
Fe—18% Cr—11% Ni	ВИП (540 кг)	1570	$1-3 \cdot 10^{-2}$	0,018	0,004	—	—	В	[66]

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ДОКИПЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА  
ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ



Сплав	Тип печи (емкость)	Температура, °С	Давление азота, мм рт. ст.	F/V, см <sup>4</sup>	[O], %	Константа роста, та же, что в [10] <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	Коэффициент переноса азота (В) D/δ, 10 <sup>-3</sup> ·см/с	Портленце-цемент (II) и выделение азота (В)	Литературный источник
Железо	ИП	1600	400—740	—	—	—	—	—	[68]
	ИП	1600	400—740	—	—	—	—	—	[68]
Никель	ИП	1600	400—740	—	—	—	—	—	[68]
	ИП	1600	400—740	—	—	—	—	—	[68]
X20H80	Fe—20% Cr	1600	1·10 <sup>-3</sup>	0,063	0,02	0,02	3,0	В	—
	Fe—20% Cr	1600	1·10 <sup>-3</sup>	0,095	0,02	0,32	3,3	В	—
X20H80	То же	1550	1·10 <sup>-4</sup>	0,44	0,004	2,2	5,0	В	—
	Печь сопро-тивления	1600	1·10 <sup>-4</sup>	0,44	0,03	0,63	1,43	В	—
Ni—6,5% W 14,5% Cr—3% Mo	ВИП (30 кг)	1510	5·10 <sup>-3</sup>	—	0,012	—	2,75	В	[67]
	ВИП (30 кг)	1510	5·10 <sup>-3</sup>	—	0,002	—	17,65	В	[67]

Видно, что значение коэффициентов массопереноса для плавок, проведенных в печи сопротивления, значительно ниже значений, полученных в печах с индукционным нагревом. Так, в работе [64] коэффициент  $D/\delta$  равен  $18 \cdot 10^{-3}$  см/с, в работе [62]  $19,0 \cdot 10^{-3}$  см/с, а в работе [54]  $14,8 \cdot 10^{-3}$  см/с. В других исследованиях, например в работе [63], он равен  $4 \cdot 10^{-3}$  см/с [66], а в исследовании [65]  $1,8 \cdot 10^{-3}$  см/с, в работе [68] для чистого железа получены значения  $D/\delta = 9,55 \cdot 10^{-3}$  см/с. Если считать, что для всех исследованных коэффициентов диффузии азота будет постоянным, то меньшее значение коэффициента массопереноса, полученное в условиях печи сопротивления, объясняется увеличением толщины диффузионного слоя  $\delta$  при отсутствии конвективных потоков металла. Коэффициенты массопереноса в легированных сталях, близких по составу к исследованной нами, значительно меньше, чем в чистом железе. Так, для стали типа 6X22H4Г9 получен коэффициент массопереноса, равный  $8,5 \times 10^{-3}$  см/с [54] против  $14,8 \cdot 10^{-3}$  см/с для чистого железа. В работе [66] для хромоникелевой стали X18H12 получено значение  $7,4 \cdot 10^{-3}$  см/с. По нашим данным, для печи сопротивления этот коэффициент равен  $2,28 \cdot 10^{-3}$  для нержавеющей стали и  $1,43 \cdot 10^{-3}$  см/с для сплава железо—хром. Уменьшение коэффициента массопереноса азота в жидком металле при легировании его хромом и никелем, возможно, объясняется влиянием легирующих на коэффициент диффузии азота в металле, а также на вязкость сплавов.

Можно предположить, что хром уменьшает коэффициент диффузии азота в жидком металле так же, как и в твердом металле. Известно, например, что под влиянием хрома происходит значительное уменьшение коэффициента диффузии углерода в твердом железе. Поскольку азот и углерод образуют в железе растворы внедрения, можно предположить, что хром в железе оказывает на диффузию азота такое же влияние, как и на диффузию углерода.

В настоящее время принято считать, что жидкое железо при относительно невысоких температурах до  $1650-1700^\circ\text{C}$  сохраняет структуру ближнего порядка, подобную структуре  $\delta$  железа в координационном числе 10 [70]. Жидкая нержавеющая сталь должна иметь  $\gamma$  подобную структуру более плотную, чем  $\delta$ , с координационным числом 12. Поскольку плотность упаковки  $\gamma$ -структуры выше, чем  $\delta$ , то и коэффициент диффузии примеси в нержавеющей стали должен быть меньше, чем в жидком железе. Действительно, коэффициент диффузии водорода в  $\delta$ -железе при  $1400^\circ\text{C}$  равен  $1,21 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, в  $\gamma$ -железе  $4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, в нержавеющей стали типа 18-8  $D_n$  должен быть еще ниже.

А. М. Бачинским было установлено, что вязкость жидких металлов непосредственно связана с их плотностью следующими уравнением:

$$\eta = \frac{B}{V - b}$$



где  $V$  и  $b$  — постоянные, а  $V$  — объем, занимаемый молекулами жидкости.

Отсюда следует, что вязкость обратно пропорциональна свободному объему жидкости. Чем больше свободный объем, т. е. чем меньше плотность, тем больше текучесть жидкости и меньше ее вязкость.

Добавки хрома в железо повышают удельный объем и таким образом способствуют уменьшению вязкости, что было установлено в работах [71—72]. Так, при введении в расплав 18% Cr удельный объем изменяется с 0,140 до 0,142 см<sup>3</sup>/г. Вместе с тем введение никеля уменьшает удельный объем: при введении 10% Ni удельный объем уменьшается до 0,138 см<sup>3</sup>/г. В целом вязкость нержавеющей стали с 18% Cr и 10—12% Ni ниже вязкости жидкого железа так, если вязкость жидкого железа при 1600° С равна  $6-7$  сП, то сталь типа X18H12 имеет вязкость  $3-4$  сП [73].

Таким образом, с одной стороны, добавки хрома и никеля в жидкое железо понижают его вязкость и тем самым должны увеличивать коэффициент массопереноса азота. С другой стороны, введение в расплав элементов, которые упрочняют связи атомов азота в расплаве и уменьшают коэффициенты диффузии, должно снижать и коэффициент массопереноса. Наши данные показывают, что легирование железа хромом и никелем приводит к уменьшению коэффициента массопереноса, т. е. при прочих равных условиях к замедлению выделения азота из жидкого расплава. Очевидно, уменьшение коэффициента диффузии превалирует над уменьшением вязкости.

Рассматривая коэффициент массопереноса  $\beta$ , мы должны установить понятие  $\delta$ , которое называем толщиной диффузионного слоя.

А. А. Жуховицкий и Л. А. Шварцман [74] определяют толщину слоя  $\delta$  как эффективное расстояние, на котором происходит изменение концентрации от средней в объеме  $C$  до  $C_n$  в поверхностном слое.

Ранние представления В. Нернста о неподвижном слое толщиной  $\delta$ , через который происходит диффузия, являются в настоящее время не соответствующими накопленному фактическому материалу. Более обоснованной представляется теория [75], по которой перенос вещества в пограничном слое обязан не только молекулярной диффузии сквозь этот слой в перпендикулярном направлении, но и скорости движения жидкости в этом пограничном слое. Тангенциальная составляющая скорости потока увеличивается от 0 до некоторого значения, характерного для исследуемого объема жидкости. При ламинарном режиме толщина пограничного слоя обратно пропорциональна  $\sqrt{Re}$ , так как диффузия протекает через этот слой, то и сопротивление диффузии должно быть пропорциональным  $\sqrt{Re}$ , где  $Re$  — число Рейнольдса.

Перенос вещества осуществляется молекулярной диффузией или конвективным переносом. Число Прандтля равно отношению

чисел Пекле и Рейнольдса  $Pr = Pe/Re$ . Большое число Прандтля означает, что уже при малых скоростях движения жидкости перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его с помощью молекулярной диффузии. Соотношение скорости потока и диффузии определяется критерием Пекле  $Pe = \frac{u \cdot l}{D}$ , где  $u$  — скорость потока;  $l$  — расстояние. При больших значениях критерия Пекле весь объем жидкости можно разделить на две области: область постоянной концентрации в основном объеме и слой быстро изменения концентрации непосредственно вблизи от поверхности — это и будет диффузионный пограничный слой. Толщина диффузионного слоя, по данным [75], составит

$$\delta = D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{u_0}}, \quad (22)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;

$\nu$  — вязкость;

$u_0$  — характерная скорость движения;

$x$  — координата.

В пределах диффузионного слоя изменение концентрации можно считать линейным. Толщина слоя  $\delta$ , таким образом, является функцией свойств жидкости, скорости ее движения и коэффициента диффузии вещества. Каждому веществу, относительно которого рассматривается перенос в жидкости, соответствует определенная толщина слоя  $\delta$ .

Оценим величину  $\delta$  для азота при плавке металла в вакуумной индукционной печи. Будем считать, что коэффициент диффузии азота  $D_N = 1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [76]. Тогда получим для сплава Fe—Cr  $\delta = 3,34 \cdot 10^{-2}$  см, а для печи сопротивления при  $D/\delta = 2,28 \times 10^{-3}$  см/с  $\delta$  будет равно  $7,0 \cdot 10^{-2}$  см, т. е. в два раза больше.

Из формулы (22) видно, что вязкость незначительно влияет на  $\delta$ , так как она входит в формулу в степени  $1/6$ . Более значительное влияние оказывает величина расстояния, на котором происходит движение, и скорость перемещения жидкости.

Для индукционной печи расчеты и непосредственные измерения дают среднюю величину  $u_0 = 10 \div 20$  см/с при радиусе тигля 0,5 см.

Если рассчитывать перенос вещества по модели Е. Махлина [77], то уравнивание диффузии через слой, движущийся параллельно поверхности в соответствии со схемой (см. рис. 35) и со вторым законом Фика, будет иметь вид

$$\frac{dC}{dt} = \frac{F^2}{v} \sqrt{\frac{Du}{\pi l}} (C - C_n); \quad (23)$$

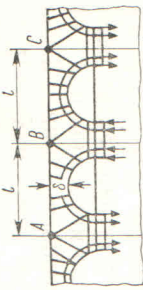


Рис. 35. Предполагаемая схема потоков в металле вблизи поверхности раздела металл—газ (по Махлину)



а весь процесс дегазации в целом усредняется первым законом Фика

$$\frac{dC}{dt} = \frac{FD}{v\delta} (C - C_n),$$

откуда

$$\frac{D}{\delta} = 2 \sqrt{\frac{Du}{\pi t}}.$$

Если  $u = 20$  см/с;  $l = 6,5$  см;  $D = 1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с;  $v = 7 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, то  $D/\delta = 2 \sqrt{\frac{20 \cdot 10^{-4}}{\pi \cdot 6,5}} = 1,98 \cdot 10^{-3}$  см/с, а на практике  $D/\delta = 3-3,3 \cdot 10^{-3}$  см/с. Расчет толщины диффузионного слоя, по данным [75], дает

$$\delta = D^{1/3} v^{1/6} \sqrt{\frac{x}{u_0}} = \sqrt[3]{10^{-4}} \sqrt[6]{7 \cdot 10^{-3}} \sqrt{\frac{6,5}{20}} \approx 10^{-2} \text{ см},$$

т. е. примерно в три раза больше, чем по опытным данным, а по Махлину в полтора раза меньше. Во всяком случае наблюдается совпадение величин в пределах одного порядка, что следует признать достаточно удовлетворительным.

Как уже было отмечено, удаление азота зависит также от содержания кислорода в металле. Действительно, в наших опытах при дегазации сплава с 20% Cr, содержащего 0,03% кислорода отношение  $D/\delta$  было равно  $1,43 \cdot 10^{-3}$  см/с, а для сплава Fe-Cr-Ni, в котором было 0,004% кислорода,  $D/\delta = 2,28 \times 10^{-3}$  см/с.

По данным работы [66], увеличение содержания кислорода в нержавеющей стали с 0,002 до 0,04% приводит к уменьшению коэффициента массопереноса с  $7,4 \cdot 10^{-3}$  до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  см/с. По результатам [67], при переплаве жаропрочного сплава на никелевой основе с 14% Cr, 6,5% W и 3% Mo при увеличении концентрации кислорода с 0,002 до 0,012%  $D/\delta$  уменьшается с  $17,65 \times 10^{-3}$  до  $2,75 \cdot 10^{-3}$  см/с.

Кислород, как указывает Р. Пелли, потому так сильно влияет на процесс десорбции и адсорбции азота, что его влияние на электрические, магнитные и другие физические свойства жидкого металла незначительно.

Влияние кислорода на кинетику удаления азота подчеркивает роль адсорбционной стадии в процессе дегазации. А поскольку адсорбция так же, как и диффузия, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, то разделить лимитирующую стадию только по порядку реакции на диффузию и адсорбцию не представляется возможным. В связи с этим механизм процесса удаления азота правильнее определить как диффузионно-адсорбционный. При повышенном содержании в растворе поверхностно-активных элементов, таких как кислород и сера, контроль уда-

ления азота лежит в адсорбционной области. Применение раскислителей таких, как кремний или алюминий, будет способствовать ускорению дегазации. При низких содержаниях кислорода лимитирующей стадией процесса становится диффузионная. В этом случае повышение температуры, интенсивности перемешивания, увеличение поверхности раздела должно благоприятно влиять на удаление азота.

Согласуется с этими положениями и полученная в ряде исследований энергия активации процесса удаления азота. По мере повышения содержания кислорода в металле она возрастает.

Так, например, для чистого железа по данным Дж. Эллиотта, она, равна 20 ккал/моль, для железа с 0,010% кислорода 30 ккал/моль; с 0,03% кислорода 36 ккал/моль, с 0,05% кислорода 45 ккал/моль и с 0,07% кислорода 63 ккал/моль. По нашим данным, для нержавеющей стали энергия активации равна 39 ккал/моль.

Рассматривая возможность интенсификации процесса удаления азота из жидкого металла при плавке в вакууме на основании полученных результатов был предложен способ обработки металла пропаном.

При этом имели в виду, что обработка газом, перемешивая металл, будет ускорять массоперенос азота в металле, а дополнительное раскисление поверхностного слоя будет устранять кислородный барьер.

Методика применения пропана для обработки металла описана ниже. Здесь мы рассмотрим полученные результаты при обдувке и продувке жидкой ванны для удаления азота.

На рис. 36 приведено влияние обдувки пропаном на удаление азота из сплава железа с 20% Cr. Опытные результаты представлены в координатах  $\ln \frac{N_0}{N} - t$ . Из рис. 36 видно, что с увеличением скорости обработки металла газом от 5 до 25 л/мин константа скорости удаления азота возрастает в 5 раз, а по сравнению с простой выдержкой в вакууме в 10 раз; с  $1,34 \cdot 10^{-4}$  до  $15 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при скорости обдувки 25 л/мин. Конечные содержания азота, достигаемые при различных способах обработки металла газом, приведены в табл. 12.

Как видно из табл. 12, константа скорости удаления N зависит в конечном итоге от раскисления металла. При максимальной степени раскисления 95% константа скорости равна  $15,0 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>,

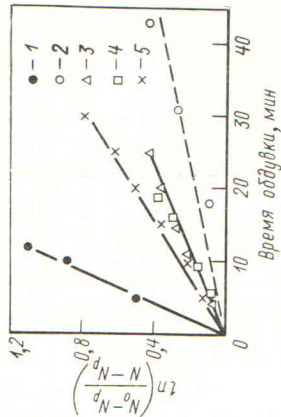


рис. 36. Влияние скорости обдувки металла пропаном на удаление азота из сплава Fe — 20% Cr при 1600° С и расстоянии от конца фурмы до зеркала металла 10 мм:  
1 — 25 л/мин; 2 — после выдержки в вакууме; 3 — 7 л/мин; 4 — 5 л/мин; 5 — 10 л/мин



Таблица 12  
ПОВЕДЕНИЕ АЗОТА ПРИ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛА ПРОПАНОМ

Вид обработки	Скорость подачи газа, л/мин	Расстояние фурмы от зеркала ванны, мм	Температура, °С	Содержание азота		Константа скорости удаления азота, $\text{с} \cdot 10^{-4}$	Максимальная степень раскисления, %
				исходное	конечное		
Выдержка в вакууме	—	—	1600	0,033	0,019	1,34	10
	—	—	1590	0,058	0,030	1,40	—
Обдувка	5	10	1600	0,022	0,014	2,70	31
	7	10	1600	0,037	0,026	2,70	48
	10	10	1600	0,036	0,017	3,85	69
	25	10	1600	0,037	0,015	15,00	95
	7	80	1600	0,040	0,028	2,00	43
	10	80	1600	0,027	0,019	2,05	62
	7	150	1600	0,044	0,030	1,45	17

при этом содержание кислорода понижалось с 0,022 до 0,002%. В случае простой выдержки в вакууме или обдувке металла, когда фурма расположена на расстоянии 150 мм от зеркала ванны, степень раскисления составляла 10—17%, а соответствующие концентрации кислорода 0,027—0,033%, константа скорости деазотации равнялась  $(1,34-1,45) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Продувка металла пропаном через пористую фурму позволила при одинаковых расходах газа по сравнению с обдувкой получить более глубокие степени раскисления ванны. Это должно было полностью отразиться и на процессе удаления азота. Как видно из рис. 37, применение пропана ускоряет процесс удаления азота в три раза по сравнению с выдержкой металла в вакууме при низкой исходной концентрации кислорода — 0,004% и в восемь раз по сравнению с выдержкой в вакууме стали с концентрацией кислорода 0,03—0,04%. В этих опытах продувке подвергали нержавеющей сталь с 18% Cr и 12% Ni.

Константа скорости удаления азота во всех случаях при различных расходах газа от 2 до 10 л/мин оставалась неизменной и равной  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В сравнении с обдувкой, при одной и той же скорости подачи газа, константа скорости удаления азота при продувке выше.

Интересным фактом является независимость скорости удаления азота из металла от содержания в нем кислорода в пределах от 0,003 до 0,29%.

Выше указывалось, что кислород в жидком металле замедляет удаление азота. Обнаруженное явление, на первый взгляд, противоречит этому факту. Однако если рассмотреть его в связи с использованием продувки металла восстановительным газом пропаном, то можно объяснить это следующим образом. При образовании пузырьков пропана или продуктов его разложения через жидкий металл тонкий поверхностный слой металла, окружающий пузырек, хорошо раскисляется водородом и растворяющийся в металле углеродом, которые образуются при разложении пропана. Десорбция азота внутрь пузырьков и вынос азота с пузырьками газа из металла уже не будет зависеть от содержания

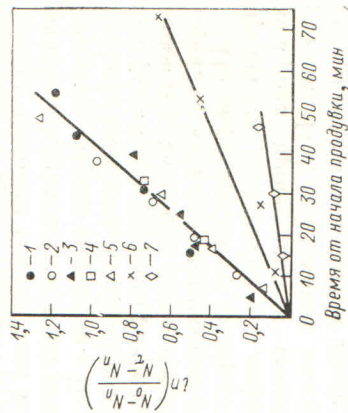


Рис. 37. Зависимость  $\ln \frac{N_0 - N}{N_0 - N_{\text{г}}}$  от времени при продувке расплава Fe — 18% Ni пропаном сверху:  
1 — 10 л/мин; 0,004% O; 2 — 4 л/мин, 0,003% O; 3 — 2 л/мин, 0,008% O; 4 — 10 л/мин, 0,018% O; 5 — 2 л/мин, 0,029% O; 6 — после выдержки в вакууме, 0,0045% O; 7 — после выдержки в вакууме, 0,03% O

кислорода в металле, а должна определяться лишь диффузией через непроницаемый слой.

Таким образом в объеме металла может содержаться любая концентрация кислорода и это не будет отражаться на характере процесса удаления азота из металла при продувке его углеводородоудерживающим газом или водородом.

Независимость скорости удаления азота от расхода газа в пределах от 3 до 10 л/мин объясняется тем, что изменение скорости подачи газа в указанных пределах при погружении фурмы на 50—60 мм незначительно влияет на увеличение поверхности раздува металл—газ и на перемешивание металла. Общая поверхность контакта металл—газ в том и другом случае будет достаточно большой, а разница в перемешивании, очевидно, недостаточна для того, чтобы изменилась толщина диффузионного пограничного слоя.

Последнее обстоятельство является важным при производстве сталей и сплавов в вакуумных индукционных печах, так как продувка металла газом позволяет удалить азот независимо от содержания кислорода в металле. Это облегчает подбор шихты, позволяет использовать продувку или обработку металла кислородом с целью его обезуглероживания, без опасения за трудности деазотации вследствие насыщения металла кислородом. Последующая



продувка восстановительным газом позволит удалить азот. После продувки возможно введение сильных раскислителей для удаления кислорода без опасности образования прочных нитридов.

#### Удаление водорода при плавке в вакууме

Известно, что в вакуумных индукционных печах удаление водорода осуществляется весьма полно. Конечные содержания водорода, как правило, определяются давлением газа в камерах печей. В работах [50, 78] исследовали удаление водорода при плавке железа в вакуумной индукционной печи емкостью 50 кг. Авторы выдвинули гипотезу удаления водорода в зависимости от его концентрации в трех режимах.

При высоком содержании водорода образуется большое количество пузырьков газа и на поверхности пузырей происходит молизация атомов водорода. В этот период скорость молизации меньше скорости диффузионного подвода атомов растворенного водорода к поверхности раздела и лимитирующим звеном процесса является скорость химической реакции:  $[H] + [H] = H_2$  (где процесс идет в кинетическом режиме).

По мере снижения содержания водорода в металле скорости процессов молизации и диффузии выравниваются; выделение водорода происходит в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. При содержании водорода  $< 2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  удаление водорода в виде пузырьков не происходит и идет лишь процесс десорбции газа с поверхности металла. При этом процесс удаления водорода определяется только диффузионным потоком.

На наш взгляд, выдвинутая гипотеза является спорной по следующим причинам. Во-первых, экспериментальные данные, приведенные в работах, в отдельных случаях имеют большой разброс. Во-вторых, не выяснена роль температуры (непонятно, почему с повышением температуры уменьшается скорость выделения водорода в диффузионном режиме). В-третьих, опытные данные, свидетельствующие о влиянии удельной поверхности и перемешивания на процесс удаления водорода, незначительно различаются (разница лежит в пределах точности анализа содержания водорода в металле).

Вызывает сомнение решающая роль химической реакции выделения водорода при высоких его содержаниях в металле. Вернее считать, что при высокой температуре стальной ванны скорости химических реакций должны иметь высокие значения, и вряд ли могут лимитировать процесс. Было проведено специальное исследование вопроса выделения водорода в вакууме [79]. Состав исследованных сплавов приведен в табл. 13.

Опытные плавки проводили в печи сопротивления в корундовых тиглях диаметром 40 мм и высотой 120 мм. Насыщение жидкого металла водородом производили путем выдержки металла под водородом при давлении водорода 40—50 мм рт. ст. в течение

СПЛАВЫ СПЛАВОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ВАКУУМЕ  
Таблица 13

Сплав	Содержание, %									
	Cr	Ni	Si	C	S	P	O			
Железо	—	—	0,095	0,028	0,0090	0,009	—			
Никель	—	Основа	0,0008	0,004	0,0004	0,001	0,008			
Fe—Cr	18,5	—	0,1	0,007	0,0090	0,006	0,007			
Fe—Cr—Ni	18,3	11,7	0,09	0,006	0,0080	0,006	0,008			

40—30 мин. Пробы металла отбирали с помощью кварцевых пробников. Чтобы пробы были плотными, в пробницы помещали кусочки ферромниевой проволоки. Пробы закачивали и хранили в сосуде Дьюара с жидким азотом до производства анализов. Определение содержания водорода проводили методом вакуум-нагрева (точность метода составляла 0,15  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ , чувствительность

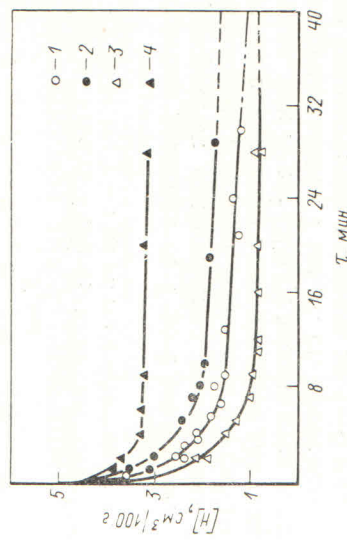


Рис. 38. Влияние температуры на удаление водорода из расплава Fe — 18% Cr в вакууме: 1 — 1600° С; 2 — 1500° С; 3 — 1650° С; 4 — 1600° С; 7 мм рт. ст.

0,5  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ). Необходимо отметить, что при определении содержания водорода методом вакуум-нагрева водород не полностью экстрагируется из образцов. Указывается [80], что в твердом металле после экстракции и анализа остается примерно  $0,5 \pm 0,3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  водорода, независимо от его исходного содержания. Опытные плавки проводили при 1550, 1600, 1650° С и давлении 7; 1; и 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Масса металла в тигле составляла 500 г.

На рис. 38 представлено влияние температуры на удаление водорода из исследованных металлов при давлении водорода в ка-



мере печи 1 мм рт. ст. Как видно, предварительная выдержка металла под водородом позволяет насытить металл до содержания 4—5 см<sup>3</sup>/100 г. Особенно заметно влияние температуры на процесс удаления водорода в сплавах железа с хромом и железом с хромом и никелем. В этом случае повышение температуры явственно ускоряет процесс; позволяет получить более низкие содержания водорода. Напротив, удаление водорода из жидкого железа с повышением температуры замедляется и конечные концентрации получаются более высокими.

Понижение парциального давления водорода над металлом оказывает значительное влияние на характер процесса дегазации (рис. 39).

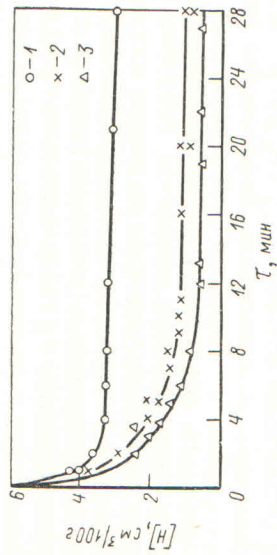


Рис. 39. Влияние давления на удаление водорода из расплава Fe—18% Cr—12% Ni:  
1 — 7 мм рт. ст.; 2 — 1 мм рт. ст.; 3 — 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.

При понижении давления от 7 до 1 мм рт. ст. процесс газовой выделенной ускоряется: одновременно достигаются более низкие конечные содержания водорода, близкие к 0,5 см<sup>3</sup>/100 г. Отметим, что столь низкие содержания водорода даже для таких небольших объемов металла, как 70 см<sup>3</sup> (500 г), достигаются через 24—28 мин. Причем, если при давлении 7 мм рт. ст. происходит первоначальное снижение концентрации водорода за 4—5 мин и в последующем оно остается без изменений, то в плавках при более низком давлении после первоначального резкого понижения содержания водорода с 4—5 до 1,5—2,0 см<sup>3</sup>/100 г в течение последующей выдержки происходило медленное, постепенное снижение содержания водорода.

Были вычислены равновесные содержания водорода в указанных сплавах относительно исследованных давлений и температур. Расчет коэффициента активности водорода производили по уравнению

$$\lg f_{\text{H}}^R = e_{\text{H}}^{\text{H}} [\% \text{H}] + e_{\text{H}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{H}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + \dots,$$

где  $e_{\text{H}}^{\text{H}}$  — параметры взаимодействия легирующих элементов и водорода. В качестве параметров взаимодействия были выбраны  $e_{\text{Cr}}^{\text{H}} = -0,0022$  [81] и  $e_{\text{Ni}}^{\text{H}} = -0,0024$  [81].

Коэффициенты активности водорода оказались равными: в сплаве Fe—18,5% Cr  $f_{\text{H}} = 0,910$ , в сплаве Fe—18,3% Cr—11,7% Ni  $f_{\text{H}} = 0,854$ .

Вычисление коэффициентов активности для других температур, произведенное по формуле Нельсона

$$\lg f_{\text{H}} = \frac{T_1}{T_2} \lg f_{\text{H}}^1,$$

показало, что изменение температуры на 50—100° C почти не влияет на значение коэффициента активности. Поэтому преобладали влиянием температуры на коэффициент активности водорода в исследованных металлах и сплавах. В чистых металлах коэффициент активности водорода принимали равным 1 и считали, что растворимость водорода подчиняется закону Сивертса. Расчетные и опытные значения приведены в табл. 14.

Из данных табл. 14 видно, что в случае дегазации железа и никеля во всех плавках достигаются равновесные содержания водорода.

В железо-хромистых и железо-хромоникелевых расплавах равновесные концентрации достигаются лишь при температуре

Таблица 14

Сплав, металл	Давление, мм рт. ст.	Содержание водорода, см <sup>3</sup> /100 г при разных температурах	
		1550° C	1600° C
Fe—Cr	7,0	—	3,0/3,7
	1,0	1,0/2,2	1,1/1,6
Fe—Cr—Ni	10 <sup>-4</sup>	—	0,01/0,5
	7,0	—	3,1/3,5
Никель	1,0	1,1/1,7	1,2/1,5
	10 <sup>-4</sup>	—	0,01/0,5
Железо	1,0	1,5/1,6	—
	1,0	1650° C 1,0/1,0	1700° C 1,1/1,2
		1,7/1,6	1750° C 1,2/1,2

Примечание. Опытные значения были увеличены в соответствии с данными [80] на 0,5 см<sup>3</sup>/100 г. В числителе — расчетные данные; в знаменателе — экспериментальные.



1650° С. При более низких температурах равновесные содержания не достигаются. Очевидно, время выдержки металла в вакууме было недостаточным для достижения равновесной концентрации.

Было изучено также влияние поверхности раздела металл—газ на процесс газовой выделении. Как и следовало ожидать, увеличение удельной поверхности раздела  $F/V$  с 0,162 до 0,248 1/см (т. е. на

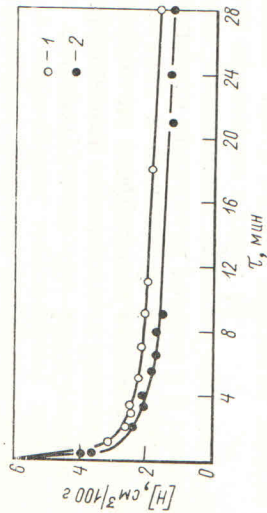


Рис. 40. Влияние удельной поверхности раздела металл—газ при удалении водорода из сплавов Fe—18% Cr:  
1 — 0,162 1/см; 2 — 0,248 1/см

78%) приводит к более интенсивному газовой выделению из хромистых и хромо-никелевых расплавов на железной основе (рис. 40). Особенно заметное влияние на ускорение газовой выделении и достижение низких остаточных концентраций водорода оказывает увеличение удельной поверхности в сплавах Fe—Cr.

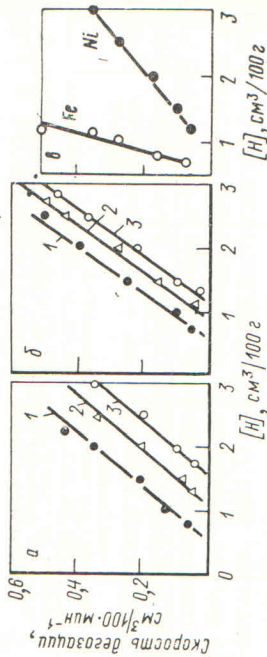


Рис. 41. Зависимость скорости удаления водорода от его концентрации в расплавах Fe—18% Cr (а), Fe—18% Cr—12% Ni (б) и в чистых железе и никеле (в):  
1 — 1650° С; 2 — 1600° С; 3 — 1550° С

Без сомнения, процесс выделении водорода аналогичен процессу деазотации, т. е. должен проходить последовательно через следующие стадии:

- 1) массоперенос газа в объеме металла;
- 2) диффузия через непроницаемый слой;
- 3) адсорбция атомов водорода в поверхностном слое;
- 4) молибдация атомов водорода в поверхностном слое;
- 5) десорбция в атмосферу;
- 6) отвод газа в атмосферу.

Процессы переноса газа в атмосфере и в объеме металла протекают с большими скоростями и не могут лимитировать процесс в целом.

Скорость десорбции газа с поверхности металла, как было показано выше, значительно больше экспериментальной скорости газовой выделении водорода; поэтому десорбция также не является лимитирующей стадией.

Для того чтобы решить вопрос о том, что определяет процесс удаления водорода из жидкого металла при плавке в вакууме, опытные кривые, представленные на рис. 38—40, были подвергнуты графическому дифференцированию. Результаты обработки представлены на рис. 41. Линейная зависимость скорости удаления водорода из исследованных сплавов от концентрации водорода при различных температурах свидетельствует в пользу того, что процесс этот определяется кинетическим уравнением первого порядка, процесс лимитируется диффузией или адсорбцией водорода. Если бы лимитирующей стадией была химическая реакция, то процесс должен был бы подчиняться уравнению второго порядка, а скорость вылилась бы от квадрата концентрации водорода:

$$v_{H_2} = -\frac{d[H]}{dt} = K_1[H]^2.$$

В соответствии с первым законом Фика для диффузии в стационарных условиях опытные данные представили в координатах:

$$\ln \frac{H_0 - H_{H_2}}{H_t - H_{H_2}} = \tau.$$

Принимали, что концентрация водорода в поверхностном слое определяется парциальным давлением водорода в камере печи и устанавливается почти мгновенно. Из равновесной концентрации водорода в поверхностном слое расплава, рассчитанной при соответствующих температуре и давлении водорода в камере печи, вычитали 0,5 см³/100 г, что учитывает неполноту аналитического определения водорода в металле. На результатах обработки этого металла меньше фактического именно на эту величину.

Далее считали, что концентрация водорода в объеме металла усредняется благодаря перемешиванию его при отборе пробы. Результаты обработки представлены графиками на рис. 42. Во всех исследованных случаях получены линейные зависимости

$$\ln \frac{H_0 - H_{H_2}}{H_t - H_{H_2}} = \tau.$$

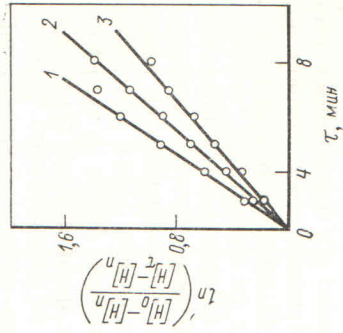


Рис. 42. Зависимость  $\ln \frac{H_0 - H_{H_2}}{H_t - H_{H_2}}$  от времени для сплава Fe—18% Cr—12% Ni:  
1 — 1650° С; 2 — 1600° С; 3 — 1550° С



Таблица 15  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ВАКУУМЕ

Металл, сплав	Тип печи	Удельная поверхность, см <sup>2</sup>	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Константа скорости дегазации, 10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup>	Коэффициент массопереноса, 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /с
Железо	Печь сопротивления	0,248	1,0	1650—1750	9,80	3,95
	ВИП	—	1,0	1600	—	9,10
	ВИП	—	9,7	1685	—	5,30
Никель	Печь сопротивления	0,200	1,0	1550—1650	3,03	1,52
	Печь сопротивления	0,248	1,0	1550	1,66	0,68
	»	0,248	1,0	1600	2,38	0,96
	»	0,248	1,0	1650	4,10	1,65
Fe—Cr	»	0,162	1,0	1600	1,69	1,04
	»	0,248	10 <sup>-4</sup>	1600	2,07	0,84
	Печь сопротивления	0,248	1,0	1550	2,70	1,09
	»	0,248	1,0	1600	3,60	1,45
Fe—Cr—Ni	»	0,248	1,0	1650	4,80	1,94
	»	0,162	1,0	1600	2,90	1,79
	»	0,248	10 <sup>-4</sup>	1600	3,46	1,40
	ВИП (15 кг)	0,063	1,0	1500	2,08	3,30
»	ВИП	0,063	1,0	1600	2,90	4,60

связан лишь от геометрических соотношений ванны жидкого металла и от природы раствора, то изменение внешних условий не должно отражаться на их величине. Однако, как было показано выше, понижение давления существенно сказывается на величине остаточной концентрации водорода: чем ниже давление в камере печи, тем меньше остаточная концентрация водорода.

Представляет интерес сравнить между собой кинетические характеристики удаления азота и водорода, поскольку опыты были проведены в одних и тех же условиях и с одними и теми же сплавами. В табл. 16 приведены соответствующие экспериментальные данные.

Это свидетельствует о правильности вывода о том, что при исследованных концентрациях водорода от 3—4 см<sup>3</sup>/100 г и менее процесс выделения водорода из жидкого железа, никеля, сплавов железа с хромом и железа с хромом и никелем происходит в диффузионном режиме (точнее в диффузионно-адсорбционном).

Из рис. 42 можно рассчитать и диффузионные характеристики процесса удаления водорода. Коэффициент массопереноса  $\beta$ , который позволяет сравнивать удаление вещества из расплава в различных условиях плавки (например, при различной садке металла), определяется из выражения константы скорости  $DF/\delta V$ . Вследствие отбора проб происходит некоторое изменение величины  $F/V$ . К концу плавки оно возрастало от 0,248 до 0,253 1/см. Поскольку такое изменение удельной поверхности (~2,0%) является незначительным по сравнению с другими возможными ошибками, то ими пренебрегли. В табл. 15 представлены данные, характеризующие кинетические особенности процесса удаления водорода. Как видно из табл. 15, константы скорости дегазации с увеличением температуры возрастают. Так, для сплава Fe—Cr при повышении температуры на 100° С скорость удаления водорода возрастает в 2,5 раза, а для нержавеющей стали в 1,8 раза. Для никеля и железа не удалось установить четкого влияния температуры на константу скорости процесса. Однако скорость удаления водорода из железа значительно превышает скорость удаления его из легированных сплавов и никеля. Если для хромистых и хромоникелевых сталей она составляет 4,1—4,8·10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, то для железа 9,8·10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>.

Возможно, что большая абсолютная скорость газовой выделения из жидкого железа и никеля не позволяет установить четкого влияния таких факторов, как нагрев металла, а при небольших скоростях дегазации можно уловить влияние температуры.

Для изучения влияния перемешивания на удаление водорода были проведены плавки в вакуумной индукционной печи емкостью 15 кг при давлении 1 мм рт. ст. и температуре 1500 и 1600° С. Оказалось, что в условиях электромагнитного перемешивания скорость дегазации значительно возрастает. Коэффициент массопереноса, по величине которого можно сравнивать процесс дегазации, оказался для плавки, проведенных в вакуумной индукционной печи, почти в три раза выше, чем в печи сопротивления. Этот факт указывает на большую зависимость процесса удаления водорода из жидкого металла от перемешивания ванны, т. е. является еще одним свидетельством в пользу диффузионного механизма газовой дегазации. Применение индукционного перемешивания значительно уменьшает толщину диффузионного слоя  $\delta$ , поэтому возрастает коэффициент массопереноса, этот же факт отмечается другими исследователями при выплавке железа.

Интересно отметить, что понижение давления от 1 до 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. почти не отражается на константе скорости процесса и на значении коэффициента массопереноса. Поскольку последние



Газ	Сплав	Тип печи	Давление, мм рт. ст.
Азот	Fe—Cr	Печь сопротивления	$10^{-4}$
	Fe—Cr	ВИП (20 кг)	$5 \cdot 10^{-3}$
	Fe—Cr—Ni	Печь сопротивления	$10^{-4}$
	Fe—Cr—Ni	ВИП (50 кг)	$5 \cdot 10^{-3}$
	X20H80	Печь сопротивления	$10^{-4}$
Водород	Fe—Cr	Печь сопротивления	1,0
	Fe—Cr	То же	$10^{-4}$
	Fe—Cr—Ni	»	1,0
	Fe—Cr—Ni	»	$10^{-4}$
	Никель	»	1,0
	Fe—Cr—Ni	ВИП	1,0

Сравнение показывает, что повышение температуры ускоряет выделение как азота, так и водорода. С нагревом заметно возрастает коэффициент масспереноса. С повышением температуры на  $100^\circ\text{C}$  коэффициент масспереноса азота в сплавах железа с хромом увеличивается в 2,4 раза, в сплавах Fe—Cr—Ni в 2,0 раза. Коэффициент масспереноса водорода в сплавах Fe—Cr возрастает в 2,4 раза, в сплавах Fe—Cr—Ni в 1,8 раза. Таким образом, повышение температуры почти одинаково для обоих газов ускоряет дегазацию, причем более сильно в железо-хромистых сплавах.

В сплавах Fe—Cr—Ni коэффициент масспереноса азота и водорода по абсолютной величине несколько выше, чем для сплавов Fe—Cr. Так, при  $1600^\circ\text{C}$   $D/\delta$  для азота равно  $0,143 \cdot 10^{-2}$  см/с, а в сплаве Fe—Cr—Ni  $0,228 \cdot 10^{-2}$  см/с, т. е. больше в 1,6 раза. Для водорода соответственно  $0,96 \cdot 10^{-2}$  см/с и  $1,45 \cdot 10^{-2}$  см/с, т. е. в 1,5 раза.

В настоящее время отсутствие полных данных по коэффициентам диффузии азота и водорода в указанных сплавах и по свойствам их в жидком состоянии не позволяют дать объяснение различиям в скорости дегазации в исследованных сплавах. Нельзя, что более, влиять на скорость газовой дегазации: изменение ли коэффициента диффузии в связи с легированием расплава никелем или изменение вязкости расплавленного металла, которое будет отражаться на толщине диффузионного слоя, изменение ли электромагнитных свойств, которые будут влиять на взаимодействие

ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

Удельная поверхность $F/V$ , $\text{см}^{-1}$	1550° C		1600° C		1650° C	
	$K10^{-3}$ , $\text{с}^{-1}$	$D/\delta 10^{-2}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$K10^{-3}$ , $\text{с}^{-1}$	$D/\delta 10^{-2}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$K10^{-3}$ , $\text{с}^{-1}$	$D/\delta 10^{-2}$ , $\text{см}^2/\text{с}$
0,440	0,40	0,091	0,63	0,143	0,97	0,22
0,095	—	—	0,32	0,330	—	—
0,440	—	—	1,00	0,228	—	—
0,036	—	—	0,14	0,390	—	—
0,440	2,20	0,50	—	—	—	—
0,248	1,66	0,68	2,38	0,96	4,10	1,65
0,248	—	—	2,07	0,84	—	—
0,248	2,70	1,09	3,60	1,45	4,80	1,94
0,248	—	—	3,46	1,40	—	—
0,200	—	—	3,03	1,52	—	—
0,063	—	—	2,90	4,60	—	—

ванны с полем нагревателя или изменение теплофизических характеристик: что отразится на теплопередаче в ванне и, следовательно, на тепловой конвекции.

Для удаления азота и водорода характерно то, что с переходом от спокойного состояния металла при плавке в печи сопротивления к состоянию активного перемешивания в тигле вакуумной индукционной печи скорость газовой дегазации из металла резко возрастает. Для азота, например, из сплава Fe—Cr в 2,3 раза, из сплава Fe—Cr—Ni в 1,7 раза; для водорода из сплава Fe—Cr—Ni в 3,2 раза. Эти соотношения верны для вакуумной индукционной печи небольшого размера, в которой ванна действительно активно перемешивается. В крупных печах емкостью в сотни килограмм и более при работе на высокой частоте, например 2500 Гц, перемешивание ванны очень слабое. Поэтому при разработке схем питания новых вакуумных индукционных печей необходимо учитывать фактор активного перемешивания металла и предусматривать применение пониженной частоты переменного тока, обеспечивающей интенсивное движение металла в тигле.

Сравнение скоростей удаления азота и водорода в одних и тех же сплавах при одних и тех же условиях показывает, что коэффициент масспереноса водорода в сплаве Fe—Cr при  $1600^\circ\text{C}$  больше того же коэффициента для азота в 6,7 раза, в сплаве Fe—Cr—Ni в 6,4 раза — это для печи сопротивления, а в вакуумной индукционной печи для сплава Fe—Cr—Ni в 12 раз, т. е. почти на порядок. Такое соотношение между коэффициентами массо-



переноса согласуется со значениями коэффициентов диффузии, установленных для чистого железа. Так, по данным Ст. Алмквиста [76],  $D_N = 1-4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, а по данным Эль Тайба и Р. Парли [82],  $D_H = 1,2-1,4 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с.

Полученные нами соотношения показывают, что основное внимание должно уделяться интенсификации удаления азота — элемента, обладающего малой скоростью газовой диффузии из жидкого металла.

#### Удаление кислорода при плавке никеля в вакууме

При обсуждении путей выделения газов из жидкого металла в вакууме было показано, что только водород и азот могут непосредственно путем десорбции выделяться из сплавов на основе железа и из самого железа в атмосферу в виде молекул. Для выделения кислорода из жидкого железа требуется такое низкое давление над расплавом, при котором в первую очередь будет происходить сильное испарение самого железа.

Напротив, из раствора кислорода в жидком никеле термодинамически возможно выделение кислорода в атмосферу печи непосредственно десорбцией, поскольку упругость диссоциации закиси никеля 6,3 мм рт. ст. Если понизить давление кислорода ниже этого значения, то должно происходить выделение его из раствора.

Приведем необходимые термодинамические выкладки для обоснования возможности рафинирования никеля от кислорода путем выдержки в вакууме. Реакция



была исследована В. В. Авериньим, В. Фишером, Н. Гоксенем, И. А. Новохатским. Все авторы получили достаточно близкие значения термодинамических функций. В своих расчетах остановимся на данных работы [83].

Для реакции (24)  $\Delta G_{24}^\circ = -43\,200 + 13,50 T$ ; Сложим эту реакцию с реакцией разложения водяного пара:



$$\lg K_{26} = -\frac{3710}{T} + 0,0905.$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_{26} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\% \text{O}]_{\text{Ni}}},$$

откуда

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_{26} [\% \text{O}]_{\text{Ni}}.$$

По данным [84],

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni}} = -\frac{7750}{T} + 4,057. \quad (27)$$

С помощью уравнения (27) можно вычислить концентрации насыщения кислорода в жидком никеле в окислительных условиях: для 1500°С 0,485% [O]; 1600°С 0,825% [O]; 1700°С 1,340% [O].

Значения константы равновесия реакции (26) для разных температур будут следующими:

Температура, °С	1500	1550	1600	1650	1700
$K_{26} \cdot 10^2$	1,0	1,145	1,29	1,43	1,62

Используя эти величины констант равновесия, вычислили равновесные концентрации кислорода в жидком никеле при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе (табл. 17, 18).

По данным табл. 17, 18 построена диаграмма рис. 43. Кривая А рис. 43 соответствует зависимости предельных содержаний кислорода в жидком никеле от температуры согласно уравнению (27). С повышением температуры растворимость кислорода в жидком никеле возрастает, соответственно увеличивается и предельное парциальное давление кислорода в газовой фазе, при котором наступает насыщение расплава кислородом.

Эти парциальные давления невелики. Уже при парциальном давлении кислорода 0,1—2,0 мм рт. ст. наступает насыщение никеля кислородом. При давлениях ниже предельных содержания кислорода в никеле обратно пропорционально температуре. С повышением температуры содержание кислорода при одном и том же

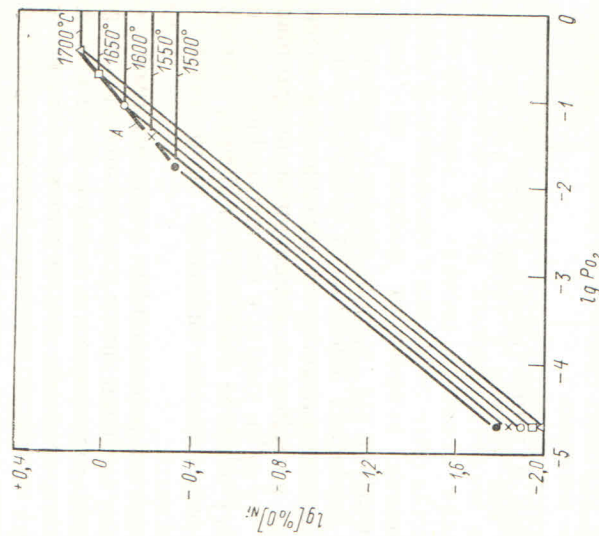


Рис. 43. Зависимость равновесного содержания кислорода в жидком никеле от парциального давления кислорода (А — предельное насыщение жидкого никеля кислородом)



Таблица 17

ПРЕДЕЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКОМ НИКЕЛЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Температура, °C	[O]Ni, %	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.	Давление воздуха, мм рт. ст.
1500	0,485	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$
1550	0,627	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-1}$
1600	0,825	$8,60 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$
1650	1,065	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$9,05 \cdot 10^{-1}$
1700	1,340	$3,57 \cdot 10^{-1}$	1,785

Это объясняется низким исходным содержанием кислорода в шихте и медленностью процесса насыщения никеля кислородом из газовой фазы, в особенности при пониженном давлении. В этой работе удалось лишь показать, что содержание кислорода в никеле связано с парциальным давлением кислорода в газовой фазе.

Нами было проведено исследование удаления кислорода из чистого никеля при плавке в вакууме. Опытные плавки проводили в печи сопротивления в тиглях из  $Al_2O_3$ . Шихту для плавки предварительно выплавляли в открытой индукционной печи. Для насыщения никеля кислородом вводили закись никеля, что обеспечило исходное содержание кислорода в никеле 0,51% при содержании углерода 0,005%. Из слитков никеля проковали заготовку, из которой вытачивали цилиндрические образцы для

Таблица 18  
СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В НИКЕЛЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ  $P_{O_2}$  НИЖЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ И ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Давление воздуха, мм рт. ст.	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.	Содержание кислорода в никеле, % при разных температурах, °C				
		1500	1550	1600	1650	1700
10 <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-2}$	0,48	0,457	0,399	0,358	0,318
10 <sup>-2</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,143	0,126	0,113	0,100
10 <sup>-3</sup>	$2 \cdot 10^{-4}$	0,048	0,046	0,040	0,036	0,032
10 <sup>-4</sup>	$2 \cdot 10^{-5}$	0,016	0,014	0,013	0,011	0,010

переплава. Опытные плавки проводили при давлениях  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  мм рт. ст. и температурах 1550, 1600 и 1650°С.

Кинетика изменения содержания кислорода в никеле по ходу вакуумных плавков при различных давлениях представлена на рис. 44. Горизонтальные линии нанесены равновесные данные для соответствующих температур и давлений.

Как следует из кинетических кривых рис. 44, при всех давлениях и температурах происходит удаление кислорода из жидкого расплава. Однако этот процесс протекает очень медленно и, несмотря на длительную выдержку в течение 3 ч, ни в одном случае не были достигнуты равновесные концентрации кислорода. Для достижения равновесных концентраций, очевидно, необходимы значительно более длительные выдержки или нагрев до более высокой температуры. Из приведенных графиков видно, что, чем выше температура, тем более низкое содержание кислорода достигается.

Обработка полученных опытных данных в координатах  $\ln \frac{[O]_0 - [O]_{н}}{[O]_{т} - [O]_{н}}$  —  $t$  для установления формального порядка реакции и определения константы скорости процесса удаления кислорода из жидкого никеля приведена на рис. 45. Прямолинейность зависимости между  $\ln \frac{[O]_0 - [O]_{н}}{[O]_{т} - [O]_{н}}$  и временем свидетельствует в пользу первого порядка реакции.

Таковыми реакциями могут быть диффузия и адсорбция. В пользу адсорбционного характера процесса говорит и поверхностная активность кислорода в жидких металлах. Но поскольку раздельно адсорбцию от диффузии не представлялось возможным, будем считать, что процесс лимитируется диффузионно-адсорбционным звеном.

Был проведен расчет констант скоростей удаления кислорода из жидкого никеля и коэффициентов массопереноса, величины которых представлены в табл. 20.

Как видно из табл. 20, с повышением температуры скорость удаления кислорода возрастает при всех исследованных давлениях. Благоприятно влияет на удаление кислорода понижение давления. При 1600°С коэффициент массопереноса, равный  $2,7 \cdot 10^{-4}$  см/с при давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст., повышается до  $4,22 \cdot 10^{-4}$  см/с при  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Таблица 19  
СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В НИКЕЛЕ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ (ТЕМПЕРАТУРА 1500°С) [85]

Давление воздуха, мм рт. ст.	Содержание кислорода в металле, %	
	экспериментальное	равновесное
760	0,265	0,485
4	0,131	0,485
0,05	0,0077	0,485
0,0005	0,0058	0,079



КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ЖИДКОГО НИКЕЛЯ

Давление, мм рт. ст.	Температура, °C	Константа скорости удаления кислорода, $10^{-3} \text{ л/с}$	$D/\delta, 10^{-4} \text{ см/с}$	$D[\text{O}]_{\text{Ni}}, 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$
$10^{-2}$	1550	3,1	1,22	0,52
	1600	6,9	2,70	1,04
	1650	9,9	3,90	1,56
$10^{-3}$	1550	11,9	4,65	—
	1600	10,8	4,22	—
	1650	15,6	6,10	—
$10^{-4}$	1550	5,8	2,28	0,74
	1600	8,9	3,50	1,87

В табл. 21 приведены характеристики выделения азота, водорода и кислорода из жидкого металла в вакууме.

Видно, что выделение кислорода из жидкого никеля происходит значительно медленнее, чем выделение водорода и азота. По скорости выделения газы можно расположить в убывающем порядке следующим образом: водород ( $1,52 \cdot 10^{-2}$  см/с); азот ( $5 \cdot 10^{-3}$  см/с) и кислород ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  см/с). Диффузия кислорода протекает значительно медленнее, чем перенос азота и водорода. Это подтверждается и численными значениями коэффициентов диффузии.

Таблица 21

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДАЛЕНИЯ ГАЗОВ ИЗ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ВАКУУМЕ

Сплав, металл	Давление, мм рт. ст.	Температура, °C	Азот		Водород		Кислород	
			$D/\delta, 10^{-3}$ см/с	$D_{\text{N}}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D/\delta, 10^{-3}$ см/с	$D_{\text{H}}, 10^{-3}$ см/с	$D/\delta, \text{ см/с}$	$D_{\text{O}}, \text{ см}^2/\text{с}$
Fe—Cr—Ni	$10^{-4}$	1600	0,228	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1,40	5,3	—	—
X20H80	$10^{-4}$	1550	0,50	$3,14 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Железо	1,0	1700	—	—	3,95	—	—	—
Никель	1,0	1600	—	—	1,52	4,83	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$

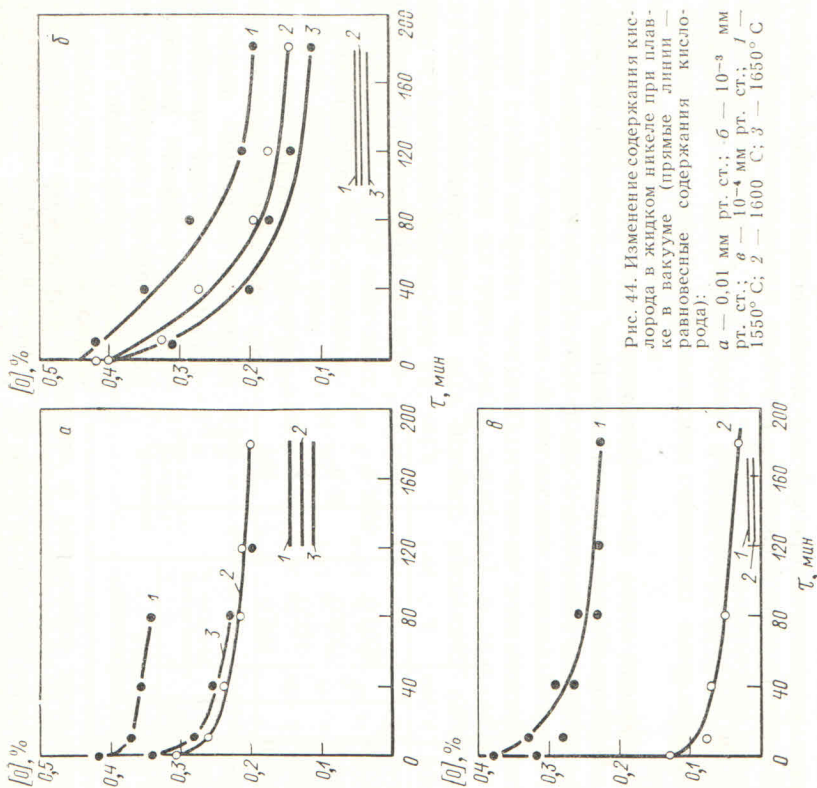


Рис. 44. Изменение содержания кислорода в жидком никеле при плавлении в вакууме (прямые линии — равновесные содержания кислорода): а —  $0,01 \text{ мм рт. ст.}; \delta$  —  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}; \beta$  —  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}; 1$  —  $1550^\circ \text{C}; 2$  —  $1600^\circ \text{C}; 3$  —  $1650^\circ \text{C}$

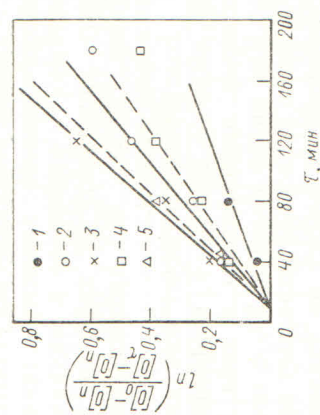


Рис. 45. Зависимость  $\ln \left( \frac{[\text{O}]_0 - [\text{O}]_{\text{П}}}{[\text{O}]_t - [\text{O}]_{\text{П}}} \right)$  от времени при удалении кислорода из жидкого никеля в вакууме. 1 —  $1550^\circ \text{C}, 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}; 2$  —  $1600^\circ \text{C}; 3$  —  $1650^\circ \text{C}; 4$  —  $1550^\circ \text{C}, 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}; 5$  —  $1600^\circ \text{C}$



Относительно малая величина коэффициента диффузии кислорода по сравнению с другими газами может быть объяснена большими размерами диффундирующего атома или иона кислорода. Радиус иона  $O^{2-}$  равен  $1,32 \text{ \AA}$ , в то время как радиус иона азота и водорода значительно меньше:  $r_{H^+} \approx 10^{-5} \text{ \AA}$ .

Относительно формы существования кислорода в жидких металлах существуют различные мнения. В. И. Явойский [7], рассматривая существование кислорода в жидком железе указывает, что, находясь в окружении совершенно идентичных атомов железа, атом кислорода на какое-то время приближается к одному из атомов железа. При этом электронное облако атома железа резко смещается в сторону атома кислорода, форма существования которого приближается к иону  $O^{2-}$ . Ион  $O^{2-}$  является энергетически более выгодной формой по сравнению с атомом кислорода.

Однако многие исследователи считают, что кислород присутствует в металллическом растворе в виде  $[O]$ , т. е. в атомарной, а не в ионной форме.

Очевидно, в расплавленном никеле вследствие близости свойств расплава железа и никеля форма существования кислорода должна быть такой же, как и в железе.

В работе [87] определили коэффициент диффузии кислорода в жидком железе при  $1630^\circ \text{C}$ , который оказался равным  $3-7,8 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ , в более поздней работе [88] получено значение  $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $1600^\circ \text{C}$ , т. е. величины, близкие к тем, которые были определены нами.

Расчет, выполненный в работе [88] показывает, что размер частицы кислорода, диффундирующей в жидком железе, равен  $0,38 \text{ \AA}$ , что близко к атомному радиусу кислорода  $0,30 \text{ \AA}$  и намного меньше радиуса иона  $O^{2-}$ . Авторы делают предположение, что кислород в акте диффузии участвует в виде элементарного нейтрального атома, т. е. в статическом состоянии он присутствует в виде иона, а в динамическом — в виде атома. Рассчитаем размеры атома кислорода, используя уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

где  $T$  — температура;

$k$  — постоянная Больцмана;

$\eta$  — динамическая вязкость;

$r$  — радиус диффундирующей частицы;

$D$  — коэффициент диффузии.

По нашим опытным данным, размер движущихся частиц кислорода в никеле при  $\eta = 4 \cdot 10^{-2} \text{ П}$ ,  $D_0 = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  равен  $r_0 = 0,34 \text{ \AA}$ .

Расчет для диффузии водорода в никеле дает величину радиуса частицы  $0,007 \text{ \AA}$ , т. е. почти в 50 раз меньше радиуса частицы кислорода, но на два порядка больше радиуса протона. Возможно,

что движущаяся частица водорода так же, как и кислород, электронейтральна.

Проведенный расчет подтверждает возможность диффузии кислорода в жидком никеле путем переноса атомов кислорода.

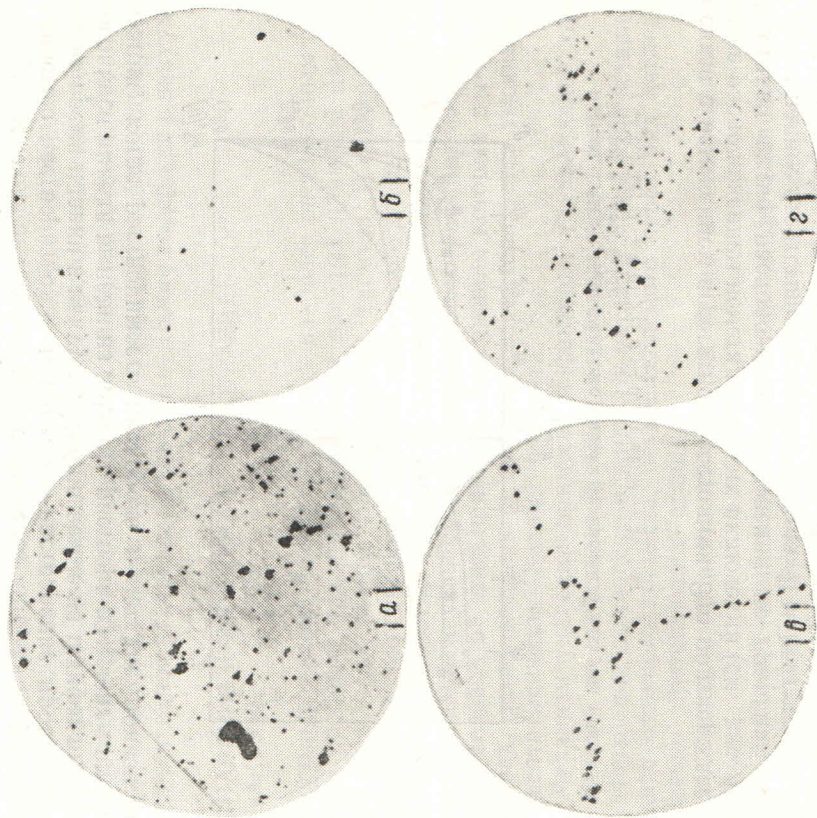


Рис. 46. Неметаллические окисные включения в никеле,  $\times 200$ :  
 а — исходный никель,  $0,5\% [O]$ ; б —  $1550^\circ \text{C}$ ,  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ,  $0,23\% [O]$ ; в —  $1550^\circ \text{C}$ ,  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ ,  $0,19\% [O]$ ; г —  $1550^\circ \text{C}$ ,  $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ ,  $0,34\% [O]$

Металлографическое изучение никеля, переплавленного в вакууме, подтверждает полученные результаты. Фотографии микрошлифов, изготовленных из исходной шихты, из проб, отобранных в вакууме, и из конечных слитков представлены на рис. 46.

На рис. 46, а показаны включения в исходном никеле при содержании кислорода в нем  $0,5\%$ , а также шлифы, изготовленные из слитков, переплавленных при различных давлениях и температурах. По сравнению с исходным никелем количество неметаллических включений на шлифе резко сократилось, несмотря на высокое содержание кислорода. Так, на рис. 46, б представлен



шлиф из металла с содержанием кислорода 0,23%, на рис. 46 в, — 0,19%, и т. д. Небольшое количество включений на шлифах — это результат растворения закиси никеля в металле за время выдержки в вакууме. Напомним, что в исходном металле много включений потому, что в открытой плавке для насыщения никеля кислородом вводили твердую закись никеля, которая не успевала полностью раствориться в никеле. Ее растворение происходило уже во время плавки в вакууме. Наблюдаемые на шлифах включения закиси никеля выпали из жидкого раствора в момент кристаллизации, когда растворимость кислорода в металле понизилась

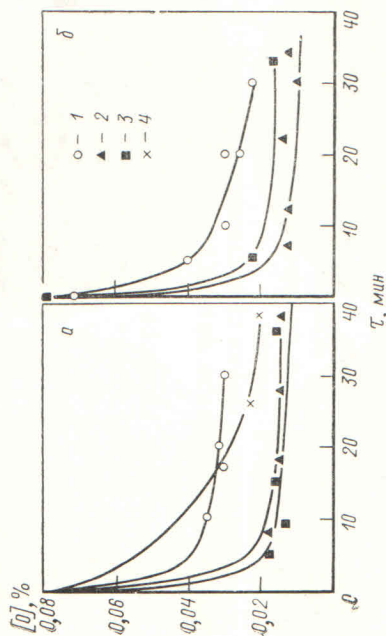


Рис. 147. Раскисление жидкого никеля углеродом в вакууме при 1550° С (а) и 1650° С (б): 1 — 0,1 ат; 2 — 0,01 ат; 3 — 0,001 ат; 4 —  $10^{-6}$  ат

в связи с изменением агрегатного состояния. Это подтверждается также расположением неметаллических включений (см. рис. 46 г). Отчетливо видно расположение включений по границам зерен и почти полное отсутствие их в центре зерна. В момент кристаллизации жидкой фазы в маточном растворе отсутствовали включения окисной фазы, которые могли бы стать центрами кристаллизации. Включения выделялись из металла уже в ходе кристаллизации и вместе с другими загрязнениями оттапливались растущими кристаллами к границам, где и фиксировались при окончании процесса кристаллизации.

Как видно из кинетических характеристик удаления кислорода из никеля путем простой выдержки в вакууме, процесс этот имеет очень малую скорость, да и равновесные содержания кислорода, которые можно было бы достигнуть при таком рафинировании, достаточно высоки. Поэтому таким способом очистить никель от кислорода нельзя. Для рафинирования никеля от кислорода необходимо использовать раскислители. С помощью углерода в вакууме можно быстро понизить содержание кислорода в никеле до очень низких значений.

На рис. 47 показаны результаты опытов по раскислению никеля углеродом при температурах 1550 и 1650° С и давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. При температуре 1650° С и  $<0,02\%$  С достигали содержания кислорода 0,005% к сороковой минуте выдержки, в то время как простая выдержка в вакууме без углерода не позволяла получить концентрации кислорода  $<0,1\%$ .

При использовании для раскисления 0,05%—0,1% С содержание кислорода изменялось почти в строго стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией (1) на 0,06—0,07%. Удаление кислорода наиболее заметно происходило благодаря образованию окиси углерода, в первые 10—15 мин выдержки в вакууме.

#### ИСПАРЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

Вакуумная плавка позволяет решить наиболее оптимальным способом проблему удаления из металла вредных примесей цветных металлов: меди, свинца, олова, сурьмы, висмута. В обычных процессах металлургического производства такие элементы, как As, Pb, Cu, Sb, Sn, Bi из металла не удаляются. Только в вакуумных печах создаются условия для почти полного рафинирования сталей и сплавов от этих примесей, содержание которых в готовых сплавах, выплавленных в вакууме, характеризуется тысячными и десятитысячными долями процента.

Механизм удаления примесей и факторы, управляющие этим процессом, до последнего времени оставались неясными.

Испарение компонентов жидкого металла можно представить в виде сложного процесса, осуществляемого через ряд последовательно протекающих стадий.

1. Подвод компонента из глубины ванны к испаряющей поверхности.
2. Диффузия компонента через тонкий диффузионный слой.
3. Испарение с открытой поверхности в атмосферу.
4. Отвод паров примесей в газовой фазе.

Так же, как и для процессов дегазации можно с уверенностью предположить, что подвод компонентов в результате массопереноса в жидком металле происходит со скоростью, которая превышает диффузию и испарение.

Удаление испарившегося компонента в газовой фазе будет зависеть от того, насколько близко к жидкому металлу находится поверхность, на которой будет конденсироваться пар испаряющихся элементов, и от длины свободного пробега частиц в газовой фазе. Если длина свободного пробега частиц будет больше расстояния от конденсатора до поверхности металла, то вероятность обратного попадания частиц в металл будет очень малой. При давлениях  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. длина свободного пробега молекул газов и металлов составляет 10—100 см, а с понижением давления еще возрастает.



Будем считать, что перенос паров в газовой фазе не оказывает заметного влияния на испарение, хотя наличие паровой рубашки около поверхности испарения, как правило, повышает давление газовой фазы над металлом. Последнее заметно отличается от того давления, которое фиксируется вакуумметрами в камере печи. Рассмотрим влияние отдельных факторов на процесс испарения с открытой поверхности.

Одним из важнейших факторов, определяющих скорость процесса испарения примеси; является упругость пара каждого компонента над раствором при заданной температуре. Упругость пара  $P_i$ , помимо температуры, зависит и от активности элемента в растворе, т. е. от сил связи с частицами других примесей и частицами основы сплава. Она равна

$$P_i = P_i^0 a_i = P_i^0 N_i \gamma_i,$$

где  $N_i$  и  $\gamma_i$  — молярная доля и коэффициент активности элемента в расплаве;

$P_i^0$  — упругость пара чистого элемента.

По возрастанию упругости пара чистые элементы (при 1600° С) можно расположить в следующем порядке: W, Ta, Mo, Zr, V, Pt, V, Ti, Pd, Co, Fe, Ni, Si, Cr, Cu, Al, Be, Sn, Ag, Mn, Pb, Sb, Bi, Cd, Mg, Zn, S, P.

Значения упругости пара важнейших компонентов и примесей железных сплавов при 1600° С приведены в табл. 22.

Для рафинирования сплава от примеси, помимо давления пара примеси над расплавом, имеет значение и соотношение между упругостью пара данного компонента над раствором и упругостью пара основного элемента, например железа в расплавах на основе железа. Если упругость пара основы превышает упругость пара примеси, то процесс рафинирования сплава от этой примеси не

может быть осуществлен, поскольку будет происходить испарение основы, а концентрация примеси в расплаве будет повышаться.

Возможность испарения примеси из расплава могут быть установлены с помощью коэффициента распределения компонента между металлом и газовой фазой, введенным В. Фишером [91]:

$$K = \frac{y}{z},$$

где  $y$  — концентрация компонента в металле;

$z$  — концентрация компонента в парах над жидкой ванной. Предполагается, что испарившееся вещество не конденсируется снова в жидком металле, а перенос вещества в металле протекает с большой скоростью и не лимитирует процесс в целом. Коэффициент распределения  $K$  в пределах малых концентраций примеси остается постоянной величиной. Коэффициент  $K$  можно вычислить по уравнению

$$\ln \frac{y}{y_0} = \left( \frac{1}{K} - 1 \right) \ln \frac{l}{l_0},$$

где  $l_0$  и  $l$  — масса расплава до и после опыта;

$y$  и  $y_0$  — концентрация компонента в момент времени  $t$  и в момент  $t = 0$ . По значению  $K$  можно судить о направлении процесса: при  $K < 1$  концентрация примеси должна уменьшаться, при  $K > 1$  — увеличиваться, при  $K = 1$  оставаться неизменной.

Для оценки процесса испарения может быть использован и коэффициент, предложенный М. Оллеттом [92], учитывающий активность примеси в сплаве

$$\alpha = \frac{\gamma_i}{\gamma_{Fe}} \frac{P_i^0}{P_{Fe}^0} \sqrt{\frac{M_{Fe}}{M_i}},$$

где  $\gamma_i$  и  $\gamma_{Fe}$  — коэффициенты активности испаряющейся примеси и железа;

$P_i^0$  и  $P_{Fe}^0$  — парциальные давления пара примеси и железа в чистом состоянии;

$M_i$  и  $M_{Fe}$  — атомные массы.

Коэффициент  $\alpha$  характеризует соотношение количества удалившегося компонента (примеси) в относительных процентах от общего количества примеси в сплаве к количеству испарившейся основы также в относительных процентах. Он указывает лишь на возможность испарения примеси из сплава данного состава, но является бесполезным для определения скоростей удаления примеси. Если  $\alpha > 1$ , то концентрация примеси в расплаве должна уменьшаться, если  $\alpha < 1$ , то происходит возрастание концентрации примеси в расплаве. Коэффициент  $\alpha$  можно рассчитать по опытным данным:

$$y = 100 - 100 \left( 1 - \frac{x}{100} \right)^\alpha,$$

Т а б л и ц а 22  
ВЕЛИЧИНА УПРУГОСТИ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ 1600° С [89, 90]

Элемент	Упругость пара, мм рт. ст.		Элемент	Упругость пара, мм рт. ст.	
	в чистом состоянии	в 1%-ном растворе		в чистом состоянии	в 1%-ном растворе
Cr	0,19	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Pb	400	0,88
Si	0,2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Sb	1000	—
Fe	0,1	—	Mg	1150	—
Mn	20	0,25	Bi	$10^4$	—
Cu	0,8	$9 \cdot 10^{-3}$	Zn	$4 \cdot 10^4$	—
Sn	1,0	$4,7 \cdot 10^{-3}$			



где  $y$  — количество элемента примеси, удалившейся в процессе испарения, %;  
 $x$  — количество испарившегося железа, %;  
 $\alpha$  — коэффициент испарения.

Однако после установления возможности удаления примеси путем ее испарения в вакууме решающее значение приобретает скорость испарения.

Скорость испарения элемента с поверхности чистого металла можно определить по уравнению Ленгмюра

$$w_M = \alpha p_i^0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (28)$$

где  $M$  — молекулярная масса;

$T$  — температура испарения;

$p_i^0$  — равновесная упругость пара;

$\alpha$  — коэффициент испарения Ленгмюра, который представляет собой отношение числа конденсирующихся на поверхности частиц к числу частиц, столкнувшихся с ней.

Отметим, что выражение (28) справедливо для молекулярного режима испарения, когда длина свободного пробега испаряющихся частиц больше размеров испарителя и столкновением атомов в газовой фазе можно пренебречь. При повышенных скоростях испарения и высоких давлениях газовой фазы над металлом частота столкновения испарившихся атомов между собой или с частицами газа возрастает. При этом над зеркалом металла возникает слой ненасыщенного пара, препятствующий дальнейшему испарению. Атомы испарившегося вещества должны диффундировать сквозь этот слой и скорость испарения будет меньше теоретической.

В большинстве работ по испарению до последнего времени считали, что для металлов коэффициент  $\alpha = 1$ , т. е. имеет максимальное значение.

Учитывая, что скорости испарения в соответствии с уравнением (28) могут быть формально связаны со значениями упругости паров, реальную скорость испарения можно записать в следующем виде:

$$w = (p_i^0 - p) \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (29) [93]$$

где  $p = p_i + p_{\text{ост}}$  — суммарное давление над поверхностью испарения, равное парциальному давлению пара компонента и давлению остаточных газов.

Для расчета скорости испарения примеси сплава можно использовать следующее уравнение:

$$w = \alpha p_i^0 \gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} N_i^0, \quad (30)$$

где  $N_i^0$  — молярная поверхностная концентрация примеси.

Процесс удаления примеси из жидкого металла зависит не только от испарения с поверхности, но и от подвода частиц испаряющегося компонента к поверхности раздела, т. е. от диффузии атомов примеси в металле.

Перенос примеси через диффузионный слой, движущийся параллельно поверхности, определяется по уравнению

$$\frac{dM}{dt} = (C - C_n) \sqrt{\frac{4DI}{\pi t}}, \quad (31)$$

где  $C$  — концентрация в объеме металла;

$C_n$  — концентрация на поверхности;

$D$  — коэффициент диффузии;

$u$  — скорость потока на поверхности;

$l$  — может быть обозначено как радиус тигля или как расстояние между точками подвода или отвода вещества к поверхности (см. рис. 35).

При стационарном процессе испарения, протекающем последовательно через ряд стадий, диффузия вещества через непромешиваемый слой —  $P_1$  должна быть равна количеству испаряющегося вещества —  $P_2$ , т. е.  $P_1 = P_2$ .

Если обозначить в уравнении (31)  $\sqrt{\frac{4DI}{\pi t}} = k_1$ , то диффузионный поток будет равен  $P_1 = k_1 (C - C_n)$ . В уравнении (30) обозначим  $\alpha p_i^0 \gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} = k_2$ , тогда поток испарения  $P_2 = k_2 \cdot C$ , а так как  $P_1 = P_2$ , то  $k_1 (C - C_n) = k_2 C$  и  $C_n = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C$  или  $\frac{C_n}{C} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$ .

Таблица 23  
 ОТНОШЕНИЯ  $C_n/C$  ДЛЯ ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СТАЛИ ПРИ ДАВЛЕНИИ 0,002 ММ РТ. СТ. И 1560—1580° С

Элемент	$p_i^0$ , мм рт. ст.	$\gamma$	$p_i^0 \cdot \gamma$ , мм рт. ст.	$C_n/C$
Mn	34,7	0,99	34,4	0,22
Cu	0,646	9,5	6,14	0,49
Cr	0,145	1,0	0,145	0,95
Al	1,120	0,31	0,035	—
Fe	0,03	1,0	0,031	1,0

Можно назвать  $k_1$  константой скорости диффузии,  $k_2$  константой скорости испарения.

Таким образом, поверхностная концентрация является фиксированной долей концентрации в объеме металла.

В работе [94] для испарения Mn, Cu, Cr, Al и Fe рассчитали отношение  $C_n/C$ , считая  $\alpha = 1$ . Результаты расчета приведены в табл. 23.

По значению отношения  $C_n/C$  можно судить о том, что лимитирует процесс переноса вещества из жидкого рас-



плава в газовую фазу. Если  $C_{II}/C \rightarrow 1$ , т. е.  $k_1 \gg k_2$ , то лимитирующей стадией является процесс испарения, если же  $C_{II}/C \rightarrow 0$ , т. е.  $k_1 \ll k_2$ , то лимитирующей стадией является диффузия.

Процесс испарения зависит и от испарения, и от диффузии: соотношением между скоростями этих отдельных стадий и определяется скорость всего процесса в целом ( $\Pi$  — поток испаряющегося вещества):

$$\Pi = kC, \quad \text{где} \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}. \quad (32)$$

Константу скорости всего процесса удаления примеси из плава  $k$  определяют экспериментально.

Зная значения  $k$  и рассчитав теоретически  $k_2$ , можно из уравнения (32) определить и  $k_1$ .

Для вакуумной металлургии важны не только возможности, заложенные в существе процессов, но и практические рекомендации по осуществлению этих возможностей, для чего необходимо познание кинетических характеристик процессов удаления летучих примесей из жидких расплавов в вакуумных печах.

Для определения кинетических особенностей механизма испарения были изучены процессы испарения меди, олова, свинца, висмута, хрома, марганца и других элементов при плавке в вакууме железа и железохромоникелевого сплава (18% Cr; 10% Ni). Опыты проводили в вакуумной печи сопротивления, описанной выше, и в вакуумной индукционной печи.

Исследование испарения проводили методом последовательного отбора проб при постоянной температуре и давлении. Были проведены опыты при 1500, 1600 и 1650°С и давлении аргона 76 мм рт. ст. 0,76 мм рт. ст., 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. при различных значениях удельной поверхности  $F/V$ , равной 0,248 и 0,175 см<sup>-1</sup>. В качестве исходной шихты применяли железо и сплав железа с 18% Cr и 9% Ni. Сплавы выплавляли в открытой и вакуумной индукционной печи емкостью 21 кг, во время плавки присаживали необходимое количество примесей цветных металлов.

*Испарение меди.* На рис. 48, а, б представлены кинетические зависимости удаления меди из железа и сплава Fe—Cr—Ni.

С повышением температуры испарение меди увеличивается, заметное влияние оказывает и понижение давления. Если при давлении 76 мм рт. ст. после 30 мин выдержки содержание меди уменьшилось с 0,2 до 0,13%, то при 0,76 мм рт. ст. — до 0,076%, а при 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. — до 0,005%. При 1550°С после 20-мин выдержки при давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. содержание меди составляло в железе 0,05%, при 1600°С — до 0,016%; при 1650°С до 0,005%.

Также влияет и увеличение удельной поверхности раздела металл—газ. При отношении  $F/V$ , равном 0,175 см<sup>-1</sup> (садка 740 г), температуре 1600°С и давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст., содержание меди составляло 0,03% через 20 мин плавки, при  $F/V = 0,238$  см<sup>-1</sup>

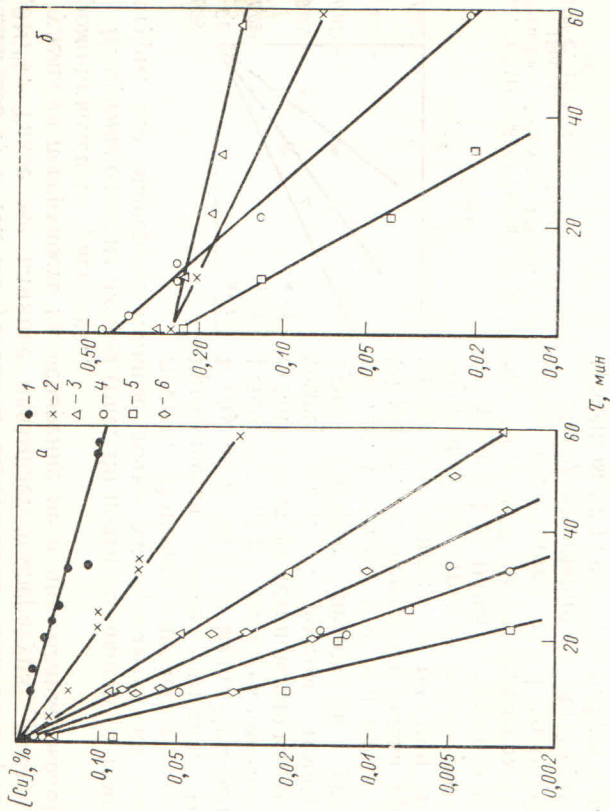


Рис. 48. Испарение меди в вакууме из чистого железа (а) и из сплава Fe—18% Cr—12% Ni (б) ( $F/V$  для кривой 5 равно 0,175 1/см, для остальных кривых  $F/V = 0,238$  1/см):  
1—1600°С, 76 мм рт. ст.; 2—1600°С, 0,76 мм рт. ст.; 3—1550°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 4—1600°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 5]—1650°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 6—1600°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

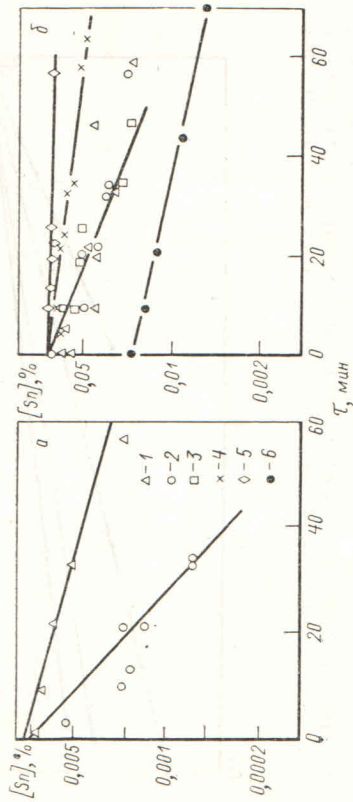


Рис. 49. Испарение олова из сплава Fe—Cr—Ni (а) и из чистого железа (б) (для кривой 6  $F/V = 0,175$  1/см, для остальных кривых  $F/V = 0,238$  1/см):  
1—1550°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 2—1600°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 3—1650°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 4—1600°С, 0,76 мм рт. ст.; 5—1600°С, 76 мм рт. ст.; 6—1600°С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.



(ссадка 500 г) и тех же условиях содержание меди было равно 0,016%. Такое же влияние оказывает температура, давление и удельная поверхность на испарение меди при плавке железо-хромоникелевого расплава.

**Испарение олова** из железа (рис. 49) почти не зависит от температуры, все экспериментальные точки укладываются на одну линию. Влияние давления здесь проявляется менее заметно, чем в случае испарения меди. При испарении олова из железо-хромоникелевого расплава установлено влияние температуры. С ростом температуры процесс испарения ускоряется. Отметим, что при давлении 76 мм рт. ст. испарение олова протекает медленно: за 60 мин выдержки концентрация олова уменьшается с 0,1 до 0,083%, также и при давлении 0,76 мм рт. ст. содержание олова понижается с 0,1 до 0,05%.

**Испарение свинца** иллюстрируется графиком на рис. 50, а, б. Как и для олова, не удалось установить температурной зависимости испарения свинца из железа, в то время как испарение свинца из нержавеющей стали с повышением температуры происходит



Рис. 50. Испарение свинца из расплава Fe — 18% Cr — 9% Ni: 1 — 1550° С; 2 — 1600° С; 3 — 1650° С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 4 — 1600° С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

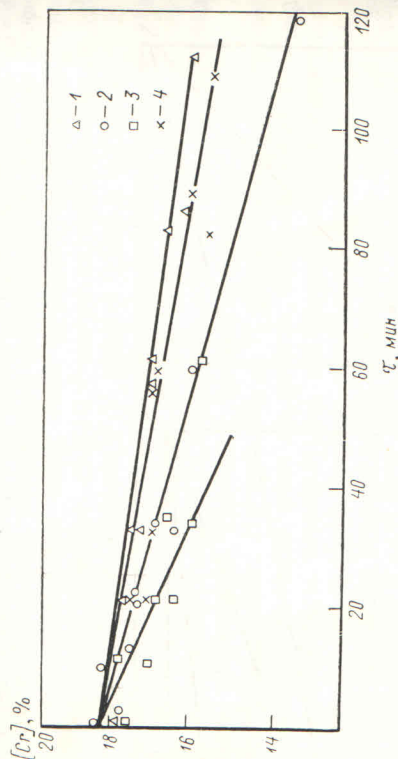


Рис. 51. Испарение хрома из сплава Fe — 18% Cr — 9% Ni: 1 — 1550° С; 2 — 1600° С; 3 — 1650° С, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.; 4 — 1600° С, 0,76 мм рт. ст.

быстро и более полно. При 1600° С выдержка в течение 30—40 мин позволяет снизить содержание свинца с 0,01 до 0,001—0,0007%. Также влияет температура и на удаление висмута.

**Испарение хрома.** В тех же условиях исследовали испарение хрома (рис. 51). Чем выше температура и чем ниже давление,

КОЭФФИЦИЕНТЫ ИСПАРЕНИЯ К

Сплав	Температура, Па, °С	p, мм рт. ст.	Cu	Sn	Pb	Bi	Cr
Железо	1600	0,76	0,0278	0,08	—	—	—
	1550	10 <sup>-3</sup>	0,0196	0,06	—	—	—
	1600	10 <sup>-3</sup>	0,0180	—	—	—	—
	1650	10 <sup>-3</sup>	0,0148	—	—	—	—
Fe—Cr—Ni	1600	10 <sup>-3</sup>	0,0263	0,0165	0,021	0,0135	0,6

тем заметнее потери хрома. Так, при 1600° С и давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. за 60 мин содержание хрома уменьшилось с 18,3 до 15,8%, при давлении 0,76 мм рт. ст. до 16,5%.

Таким образом, можно сделать заключение, что повышение температуры, понижение давления и повышение удельной поверхности раздела способствуют удалению в вакууме примесей и легучих основных компонентов.

По экспериментальным данным были рассчитаны для исследования компонентов значения коэффициента испарения К, по Фишеру (табл. 24).

Коэффициенты испарения α (по М. Оллетту) рассчитывают по формуле

$$y = 100 - 100 \left( 1 - \frac{x}{100} \right)^\alpha$$

При расчете коэффициента α количество оставшегося железа q было равно (учитывая отбор проб массой по 10 г):

$$q = \frac{C_0 - ng - C_{ост}}{\tau} \text{ г/мин,}$$

где C<sub>0</sub> — начальная масса;

g — масса пробы;

n — число проб;

C<sub>ост</sub> — масса остатка металла в тигле;

τ — длительность выдержки.

$$x = \frac{10q}{C_0 - 2g - 10q} 100,$$

$$y = \frac{C_{10} - C_{20}}{C_{10}} 100,$$



Элемент	β, %		γ, %					α				
	Bi	Cr	Cu	Sn	Pb	Bi	Cr	Cu	Sn	Pb	Bi	Cr
Железо	—	—	26,2	10,9	—	—	—	1,15	26,4	12,5	—	—
	—	—	51,0	—	—	—	—	1,47	51,0	—	—	—
	—	—	72,3	30,5	45,0	—	—	2,11	55,7	15,8	26	—
	—	—	85,0	—	—	—	—	2,76	68,5	—	—	—
Fe—Cr—Ni	—	0,21	—	—	—	—	1,17	1,04	—	—	—	1,0
	0,0111	0,40	41,0	59,5	47,7	64	2,25	1,47	38,3	65,3	47	1,6
	—	0,72	—	—	—	—	4,08	1,82	—	—	—	2,2
	—	0,25	—	—	—	—	1,40	0,62	—	—	—	2,3

Тангенс угла наклона опытных прямых представляет собой константу скорости испарения примеси из расплава с учетом потерь металла на испарение и отбор проб. Рассчитанные значения констант скоростей приведены в табл. 26.

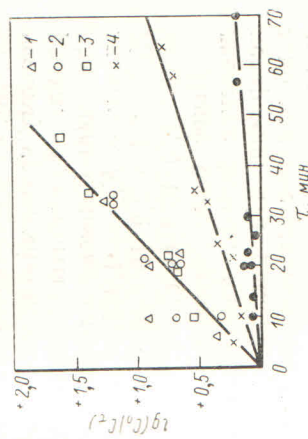


Рис. 52. Зависимость  $\ln C_0/C_t$  от времени для испарения олова из железа (обозначения те же, что и на рис. 51)

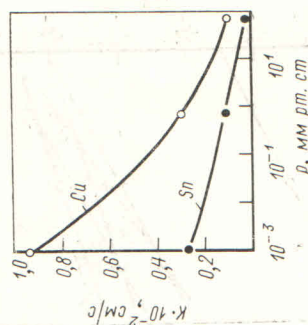


Рис. 53. Влияние давления в камере печи на константу скорости испарения меди и олова из железа при 1600°С

КОЭФФИЦИЕНТЫ ИСПАРЕНИЯ α

Сплав	Температура, °С	p, мм рт. ст.	Количество испарившегося сплава, г	Количество испарившегося компонента		
				Cu	Sn	Pb
Железо	1600	0,76	5,5	0,038	0,0095	—
	1550	10 <sup>-3</sup>	7,0	0,052	—	—
	1600	10 <sup>-3</sup>	10,0	0,041	0,0210	0,0070
	1650	10 <sup>-3</sup>	13	0,005	—	—
Fe—Cr—Ni	1550	10 <sup>-3</sup>	5	—	—	—
	1600	10 <sup>-3</sup>	7	0,103	0,0028	0,0025
	1650	10 <sup>-3</sup>	8,3	—	—	—
	1600	0,76	3	—	—	—

где  $C_{10}$  и  $C_{20}$  — концентрации компонента через 10 и 20 мин. Данные расчета приведены в табл. 25.

Сравнение коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  показывает, что больше всего из железа испаряется медь, а из нержавеющей стали — висмут, затем олово, свинец и меньше всего медь и хром. Коэффициент  $\alpha$  для хрома имеет значительно меньшую величину, чем для других компонентов.

По формуле М. Оллетта нами были определены также коэффициенты активности  $\gamma$  меди, олова и свинца в железе. Принимали  $\rho_{Cu} = 0,8$  мм рт. ст.,  $\rho_{Sn} = 6,0$  мм рт. ст.;  $\rho_{Pb} = 0,1$  мм рт. ст. и  $\gamma_{Fe} = 1$ . Было получено  $\gamma_{Cu} = 7,5$ ;  $\gamma_{Sn} = 0,385$  и  $\gamma_{Pb} = 0,01$ . Значения коэффициента активности для меди в железе достаточно близки известным значениям  $\gamma_{Cu} = 10$ . Для олова данные отсутствуют, а полученный результат для свинца отличается от данных, приведенных Дж. Эллиоттом [90], в 400 раз (для 0,05% Pb  $\gamma_{Pb} = 4$ ).

Расхождение здесь возникает, очевидно, потому, что большую роль играют диффузионные процессы переноса примеси к поверхности и концентрация примеси на поверхности значительно отличается от концентрации в объеме металла.

В связи с этим в формулу для расчетов коэффициента испарения  $\alpha$  необходимо ввести отношение концентрации в поверхностном слое металла  $C_n$  к объемной  $C$ , как было сделано в работе [95].

Для определения констант скоростей процесса испарения опытные результаты были обработаны в виде зависимости  $\ln \frac{C_0}{C_t} - Kt$  (интегральная форма кинетического уравнения реакции первого порядка). На рис. 52 в качестве примера приведены прямые для испарения олова из железа.

Исследованные элементы можно расположить по возрастанию скорости испарения в следующем порядке:  
1) из железа — олово, медь; 2) из нержавеющей стали — хром, медь, олово, свинец, висмут.

Так, при 1600°С и давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. константы скорости имеют следующие значения (для нержавеющей стали):

Элемент	Cu	Sn	Pb	Bi
$K, 10^{-3}$ см/с	0,172	3,10	3,75	4,16
	4,24			



КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ИСПАРЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ

Сплав	Температура, °С	p, мм рт. ст.	K <sup>1</sup> , с <sup>-1</sup>				
			Cu	Sn	Pb	Bi	Cr
Железо	1600	76	2,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—
	1600	0,76	5,50 · 10 <sup>-4</sup>	2,08 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—
	1600	10 <sup>-3</sup>	2,14 · 10 <sup>-3</sup>	6,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—
	1550	10 <sup>-3</sup>	1,17 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—
	1650	10 <sup>-3</sup>	3,14 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—
	Fe—Cr—Ni	1600	0,76	6,00 · 10 <sup>-4</sup>	3,17 · 10 <sup>-4</sup>	4,0 · 10 <sup>-4</sup>	5,08 · 10 <sup>-4</sup>
	1600	10 <sup>-3</sup>	7,35 · 10 <sup>-4</sup>	8,93 · 10 <sup>-4</sup>	9,9 · 10 <sup>-4</sup>	1,01 · 10 <sup>-3</sup>	—
	1550	10 <sup>-3</sup>	3,42 · 10 <sup>-4</sup>	3,42 · 10 <sup>-4</sup>	8,3 · 10 <sup>-4</sup>	8,50 · 10 <sup>-4</sup>	—
	1650	10 <sup>-3</sup>	14,50 · 10 <sup>-4</sup>	—	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	—	—

цесс значительно ускоряется или тормозится с нагревом или охлаждением ванны. Так, значение E для олова равно 126 ккал/моль, для висмута 103, меди 100,6, хрома 96,2 ккал/моль.

Из соотношений констант скоростей диффузии и испарения с поверхности можно определить, что лимитирует процесс удаления примеси из жидкого металла. Для вычисления соотношения  $\frac{C_{п}}{C} = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$  необходимо знать значения констант скорости диффузии и испарения. Константа скорости испарения может быть вычислена из уравнения Ленгмюра:

$$\omega = 5,83 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma_i p_i^{0'} \sqrt{\frac{M}{T}} N_i^{11} = k_2 C_{п}$$

откуда

$$k_2 = 5,83 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma_i p_i^{0'} \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{N_i^{11}}{C_{п}} \text{ см/с.}$$

В качестве примеров рассчитаем характеристики удаления примесей из жидких расплавов в вакууме.

*Испарение из железа*

Медь. Отношение  $N_{п}/C_{п}$  для меди равно 0,128. Это значение получено следующим образом: для раствора 0,1% Cu в железе

$$N_{[Cu]Fe} = \frac{0,1}{63,5} \frac{0,1}{99,9} = 8,975 \cdot 10^{-4},$$

$$\frac{0,1}{63,5} + 56,85$$

В работе [95] исследовали испарение меди, олова и хрома из чистого железа при концентрациях этих элементов ~1%.

Было показано, что испарение Cu, Sn, Cr подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Константы скоростей для 1600°С имеют следующие значения:  $K_{Cu} = 4,9 \cdot 10^{-3}$  см/с,  $K_{Sn} = 2,1 - 2,2 \cdot 10^{-3}$  см/с,  $K_{Cr} = (2,2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  см/с.

Выше было отмечено, что давление влияет на скорость испарения. На рис. 53 показано влияние давления на константу скорости испарения меди и олова. Понижение давления значительно ускоряет процесс испарения меди из железа и в меньшей степени олова. При высоких давлениях 10—100 мм рт. ст. скорость испарения невелика, а при понижении давления до 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. возрастает в четыре раза.

Влияние температуры на константу скорости процесса испарения представлено на рис. 54. По графику рис. 54 были вычислены энергии активации испарения примесей из нержавеющей стали. Большие значения энергий активации указывают на то, что про-

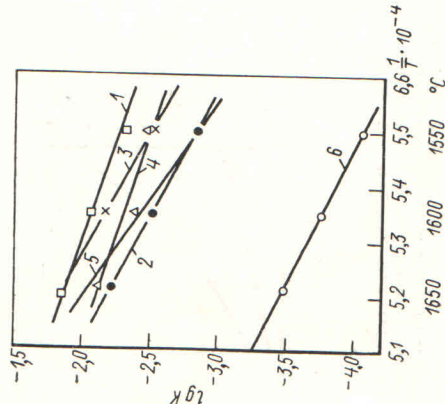


Рис. 54. Влияние температуры на константу скорости испарения: 1 — меди из железа; 2 — меди из нержавеющей стали; 3 — висмута; 4 — свинца; 5 — олова; 6 — хрома из сплава Fe—18% Cr—9% Ni



$$C_{\text{п}} = \frac{0,1}{100} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3;$$

$$\frac{N_{\text{п}}}{C_{\text{п}}} = \frac{8,975 \cdot 10^{-4}}{7 \cdot 10^{-3}} = 0,128 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Принимаем парциальное давление пара чистой меди для 1600° С 0,8 мм рт. ст., а коэффициент активности в железе 10, тогда

$$k_2 = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 0,8 \cdot 0,128 \sqrt{\frac{63,5}{1873}} = 1,10 \cdot 10^{-2}, \text{ см/с}.$$

Значение  $k_1$  определится из соотношения

$$k_1 = \frac{k_2 k}{k_2 - k},$$

где  $k$  — константа скорости процесса удаления меди.

Значения этих констант приведены в табл. 25.

$$k_1 = \frac{1,10 \cdot 10^{-2} \cdot 0,9 \cdot 10^{-2}}{1,10 \cdot 10^{-2} - 0,9 \cdot 10^{-2}} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ см/с};$$

$$\frac{C_{\text{п}}}{C} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{4,95 \cdot 10^{-2}}{1,10 \cdot 10^{-2} + 4,95 \cdot 10^{-2}} = 0,83.$$

Таким образом, при 1600° С процесс удаления меди из железа при плавке в вакууме на 83% лимитируется испарением с поверхности.

*Олово.* Отношение  $N_{\text{п}}/C_{\text{п}}$  для испарения олова равно  $6,91 \times 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г.

$$\gamma_{\text{Sn}}^0 = 6,4; \quad p_{\text{Sn}}^0 = 1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$k_2 = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4 \cdot 1 \sqrt{\frac{118,7}{1873}} = 0,65 \cdot 10^{-2} \text{ см/с};$$

$$k_1 = 0,443 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}; \quad \text{и} \quad \frac{C_{\text{п}}}{C} = 0,63.$$

Удаление олова из железа при 1600° С на 63% лимитируется испарением и на 37% диффузией. В работе [104] было получено  $C_{\text{п}}/C = 0,90$ . Эти авторы константу диффузии рассчитывали не из общей константы испарения (которая у них равнялась  $2,1 \cdot 10^{-3}$  см/с), а из теоретической формулы Махлина

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{F}{V} \sqrt{\frac{4D}{\pi \tau'}} (C - C_{\text{п}}),$$

где  $k_1 = \sqrt{\frac{4D}{\pi \tau'}}$ ;

$\tau'$  — продолжительность пребывания элемента, испаряющегося из ванны, на поверхности металла, равное  $u/l$  — скорости движения металла на поверхности, деленной на расстояние между точками подвода вещества поверхности и отвода от нее.

Для индукционной печи величина  $\tau'$  оказалась равной 1,5 с (отметим, что это значение достаточно приближенно) при  $D_{\text{Sn}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с получили значение  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  см/с (по нашим данным  $k_1 = 0,443 \cdot 10^{-2}$  см/с). В расчете теоретической константы скорости испарения принимали коэффициент активности олова в железе равным 2,7—3,4, в то время как по последним данным,  $\gamma_{\text{Sn}}^0 = 6,4$  [96], поэтому полученные нами соотношения  $C_{\text{п}}/C = 0,63$  для 1600° С являются более достоверными.

#### Испарение из нержавеющей стали

*Хром.* Рассмотрим испарение одного из важных составляющих нержавеющей стали — хрома.

Для хрома  $N_{\text{п}}/C_{\text{п}} = 0,144$  см<sup>3</sup>/г принимаем, что  $\gamma_{\text{Cr}} = 1$ ,  $p_{\text{Cr}}^0 = 0,19$  мм рт. ст. [89].

$$k_2 = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot 0,19 \cdot 1 \cdot 0,144 \sqrt{\frac{52}{1873}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}.$$

$$k = 1,72 \cdot 10^{-4}; \quad k_1 = 4,75 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}.$$

$$\frac{C_{\text{п}}}{C} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = 0,64.$$

По мере повышения температуры температуры большая ответственность за процесс удаления хрома ложится на ступень испарения, поскольку  $C_{\text{п}}/C$  (для 1550° С) = 0,485; 0,64 (1600° С) и 0,70 (1650° С).

Таким образом, для хрома при 1600° С процесс лимитируется на 64% испарением и на 36% диффузией. По данным работы [95], при испарении хрома из железа и содержании его 1—3% отношение  $C_{\text{п}}/C$  равно 0,60—0,69. Отсюда можно заключить, что механизм испарения хрома из железа и из нержавеющей стали аналогичен. Данные работы [94] следует считать несколько завышенными: в этой работе получили в железе значение  $C_{\text{п}}/C = 0,95$  при 1560° С.

*Свинец.* Отношение  $N_{\text{п}}/C_{\text{п}}$  равно 0,036. Принимаем  $\gamma_{\text{Pb}}^0 = 1$ ;  $p_{\text{Pb}}^0 = 400$  мм рт. ст. [89]

$$k_2 = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 400 \cdot 3,6 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{207,2}{1873}} = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ см/с};$$

$$k = 4,16 \cdot 10^{-3}$$

$$k_1 = \frac{k_2 \cdot k}{k_2 - k} = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}; \quad \text{и}$$

$$\frac{C_{\text{п}}}{C} = 1,49 \cdot 10^{-2} \approx 0,015.$$



Практически при удалении свинца на 99% весь контроль лежит в диффузионной области. Подобный же результат получен и для висмута. Если принять  $\gamma_{\text{Вз}}^0 = 1$ , а  $\rho_{\text{Вз}}^0 = 1150$  мм рт. ст.

$$\frac{M_{\text{п}}}{C_{\text{п}}} = 0,036 \text{ см}^3/\text{г}, \text{ то } k_2 = 8,05 \cdot 10^{-1} \text{ см/с},$$

$$k = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}, k_1 = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}; \text{ и}$$

$$\frac{C_{\text{п}}}{C} = 5,26 \cdot 10^{-3}.$$

Для висмута процесс испарения полностью лимитируется диффузией. Это было подтверждено и результатами работы [97], в которой при плавке сплава на никелевой основе при  $1600^\circ\text{C}$  были рассчитаны следующие соотношения  $C_{\text{п}}/C$ ; для висмута 0,018, для свинца 0,080. Следует сказать, что эти результаты были получены в индукционной печи и наличие электромагнитного перемешивания искажало истинную картину процесса перехода примеси из металлов в атмосферу.

Таким образом, анализ проведенных процессов испарения хрома, меди, олова, свинца и висмута, проведенных в одинаковых условиях, показал, что элементы, обладающие высокой упругостью пара, такие, как свинец и висмут, наиболее медленной стадией процесса перехода из жидкого металла в газовую атмосферу имеют диффузионный перенос в металле. Элементы, обладающие пониженной упругостью пара, характеризуются преобладающим влиянием ступени испарения. Поэтому технологические приемы, направленные на ускорение диффузии, например перемешивание, повышение температуры и т. д., должны способствовать ускорению удаления свинца и висмута.

#### ИСПАРЕНИЕ ИЗ МЕТАЛЛА ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

При выплавке нержавеющей сталей и хромоникелевых сплавов в вакуумных индукционных печах в результате испарения компонентов происходит довольно значительное изменение химического состава, которое должно учитываться при производстве тех или иных марок.

Рассмотрим испарение наиболее широко используемых элементов.

**Хром.** За время выдержки нержавеющей стали типа Х17 в вакуумной индукционной печи емкостью 10 кг при давлении от 0,02 до 50 мм рт. ст. происходит уменьшение содержания хрома, которое представлено на рис. 55, а, б и в табл. 27, из которых видно, что при повышении температуры и понижении давления потери хрома возрастают.

Таблица 27  
ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА ПРИ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКЕ В РАЗНЫХ ТИГЛЯХ

Давление, мм рт. ст.	ΔСг при плавке в тиглях из разных материалов		Средние значения ΔСг
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
50,0	1,28/1,94	0,26/1,32	0,77/1,62
1,0	1,28/3,41	2,72/3,40	2,00/3,40
0,02	3,04/4,10	4,06/3,54	3,55/3,82

Примечание.  $\Delta C_{\text{г}} = \frac{[\% \text{Cr}]_{\text{исх}} - [\% \text{Cr}]_{\text{кон}}}{[\% \text{Cr}]_{\text{исх}}} \cdot 100$ . В числителе — данные для  $1500^\circ\text{C}$ , в знаменателе — для  $1600^\circ\text{C}$ .

По данным других исследователей, при плавке в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. и начальном содержании хрома  $12,6\%$   $\Delta C_{\text{г}} = 7,9\%$ , а при содержании хрома  $19,7\%$   $\Delta C_{\text{г}} = 3,2\%$  [99].

Видно, что при плавке в вакуумных индукционных печах необходимо считаться с уменьшением содержания хрома до 5—7% от его исходного содержания, т. е. на 0,9—1,0% (абс.), в том случае, если плавка происходит при давлениях  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. Расчет удельных констант скоростей испарения хрома при плавке в вакуумной индукционной печи дает  $5$ — $9 \cdot 10^{-5}$  см/с, меньшую по сравнению с полученной нами для плавки в печи сопротивления  $17,2 \cdot 10^{-5}$  см/с. Это объясняется более низким давлением в опытных плавках в печи сопротивления 0,001 мм рт. ст. и неточностями в измерении температуры. Так, при температуре  $1550^\circ\text{C}$  испарение хрома в печи сопротивления имеет константу скорости, равную  $8,75 \cdot 10^{-5}$  см/с. Поскольку ранее было отмечено, что процесс испарения хрома на 64% лимитируется испарением в индукционной печи не столько сколькико-нибудь заметного влияния на потери хрома.

**Марганец.** Испарение марганца при плавке в вакууме протекает с большой скоростью. Как показали экспериментальные данные, константа скорости испарения марганца равна  $10^{-2}$  см/с, а соотношение поверхностной и объемной концентрации 0,22.

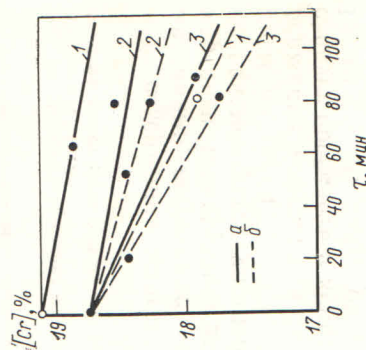


Рис. 55. Испарение хрома из сплава Fe—17% Cr при плавке в вакуумной индукционной печи:  
а —  $1600^\circ\text{C}$ ; б —  $1500^\circ\text{C}$ ;  
1 — 1 мм рт. ст.; 2 — 50 мм рт. ст.;  
3 — 0,02 мм рт. ст.



Лимитирующей стадией испарения марганца является диффузия. Давление оказывает влияние на испарение марганца в диапазоне 0,07—2,3 мм рт. ст. При более высоком давлении скорость испарения значительно падает, при более низком — остается постоянной и высокой [194]. С повышением температуры и усилением перемешивания металла испарение марганца возрастает. При выплавке стали или сплава с содержанием  $>0,5\%$  Mn при разрении 1 мм рт. ст. испарение марганца протекает столь активно, что налетом конденсатов марганца быстро покрываются сморщенные стекла, препятствуя наблюдению за процессом.

Мы переплавляли отходы нержавеющей стали 0X18H9 с содержанием 1,32% Mn. После выдержки в течение 60 мин в вакууме 0,02 мм рт. ст. концентрация марганца уменьшается до 0,3%, т. е. на 77,5%. Характер изменения содержания марганца представлен на рис. 56.

Переплав шихты с повышенным содержанием марганца сопряжен с трудностями. Во-первых, большие потери этого элемента обуславливают повышенный обих угар металлической части шихты; во-вторых, сильно загрязняются внутренние поверхности вакуумных печей; в-третьих, осложняется достижение заданного содержания марганца в готовом металле. С подобными же явлениями встречаются и при переплаве сталей, содержащих марганец, в вакуумных дуговых печах. Для переплава в вакууме не рекомендуется употреблять шихту или заготовку с содержанием марганца  $>0,5\%$ . При необходимости иметь высокое содержание марганца в готовом металле легирование марганцем следует проводить в конце плавки при давлении в печи не менее 10 мм рт. ст. напуском нейтрального газа.

**Кремний.** Литературные данные о поведении кремния при плавке в вакууме весьма разноречивы. В одних случаях по ходу плавки при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 15 мин не было установлено изменения содержания кремния. При более длительных выдержках до 7 ч происходило некоторое уменьшение концентрации кремния [191].

При выплавке хромистых сталей X17 в вакуумной индукционной печи в тиглях из  $Al_2O_3$ , MgO,  $ZrO_2$  (рис. 57) при различных исходных концентрациях кремния нами было установлено, что не происходило заметного изменения содержания кремния по ходу плавки.

**Никель.** При переплаве хромоникелевых отходов (10% Ni) концентрация никеля несколько возросла к концу плавки

с 10,65 до 10,90% вследствие испарения других компонентов расплава.

**Фосфор.** Содержание фосфора оставалось без изменений даже при использовании шлаковых смесей на основе известки на уровне исходных значений 0,028—0,040%. В работе [91] было показано, что содержание фосфора уменьшается только при наличии в расплаве кислорода  $>0,03\%$ , если же содержание кислорода меньше, то концентрация фосфора остается неизменной или даже возрастает, что связано с окислительными условиями удаления фосфора из металла.

Опыты показали, что за 70 мин выдержки содержание фосфора возрастало на 30% для железа с низким содержанием кислорода, и при высоком содержании кислорода концентрация фосфора уменьшалась на 40%.

**Мышьяк.** Испарение мышьяка из железа сопровождается большими потерями железа, так, испарение 50% мышьяка сопровождается потерей 20% железа и протекает со скоростью 8—10%/ч.

**Молибден, вольфрам, тантал.** Упругости паров этих элементов очень низки и заметного испарения их из металла при плавке в вакууме не происходит. Только при повышенном содержании кислорода в металле и образовании окислов этих элементов может происходить уменьшение содержания молибдена, вольфрама и тантала в вакууме. Окислы молибдена и вольфрама очень летучи, окислы тантала не летучи, но они могут впитываться стенками тигля, переходить в окисную пленку, в результате чего содержание тантала будет снижаться.

**Титан и алюминий.** В вакууме не происходит заметного испарения этих элементов из стали и сплавов, за исключением случая окисления сплава при повышенном содержании кислорода в металле. Окислы титана и алюминия могут всплывать из металлизаторной ванны и таким образом содержание этих элементов может значительно снизиться. Так, при плавке отходов нержавеющей стали при давлении 0,02 мм рт. ст. терялось до 50% титана из-за сильного окисления металла, в результате которого содержание кислорода повышалось до 0,028%. Нами было установлено, что при переплаве отходов стали 1X18H9T с 0,40% Ti без окисления металла не приводил к уменьшению содержания титана.

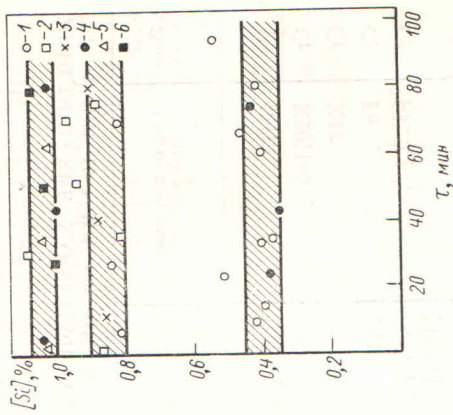
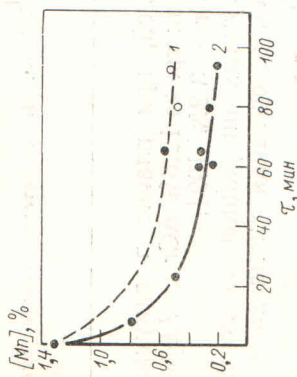


Рис. 57. Изменение содержания кремния в стали 1X18H9 при плавке в вакууме в тиглях из  $Al_2O_3$  (1—3) и окиси титана (4—6):  
1 — 50 мм рт. ст.; 2 — 1,0 мм рт. ст.; 3 — 0,02 мм рт. ст.; 4 — 50 мм рт. ст.; 5 — 0,02 мм рт. ст.; 6 — 1 мм рт. ст.

Рис. 56. Испарение марганца в вакууме из стали 1X18H9:



1 — 1 мм рт. ст.; 2 — 0,02 мм рт. ст.



То же можно сказать и об алюминии. Известно из практики выплавки жаропрочных сплавов с повышенным содержанием алюминия, что в вакуумной индукционной печи можно регулировать содержание алюминия при переплаве отходов с точностью  $\pm 0,25\%$ . При плавке стали X17 в тиглях из трехоксида алюминия содержание алюминия несколько возросло благодаря взаимодействию металла со стенками тигля. За 60—80 мин выдержки концентрация алюминия в среднем возросла с 0,02 до 0,08%.

Таблица 28  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ  $10^{-3}$  ММ РТ. СТ. И  $1600^{\circ}$  С

Элемент	Сплав или основной металл	Тип печи	$K_{уд}$ , см/с	Литературный источник
Fe	40Н	ВИП (45 г)	$7,8 \cdot 10^{-5}$	[103]
Cr	X20H80	ВИП (45 г)	$1,16 \cdot 10^{-3}$	[105]
Cr	X17	ВИП (5 кг)	$1 \cdot 10^{-4}$	Автор
Cr	Fe	ВИП	$2,1 \cdot 10^{-4}$	[105]
Cr	Fe—Cr—Ni	Печь сопротивления (450 г)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Автор
Ni	40Н	ВИП (45 г)	$3,5 \cdot 10^{-5}$	[103]
Ni	X20H80	ВИП (45 г)	$4,87 \cdot 10^{-5}$	[103]
Mn	Fe	ВИП	$8,3 \cdot 10^{-3}$	[104]
Mn	Fe	ВИП	$9,2-12 \cdot 10^{-3}$	[105]
Sn	Cr—Ni—W—Mo	ВИП	$8,35 \cdot 10^{-4}$	[100]
Sn	Fe	ВИП	$2,6 \cdot 10^{-3}$	[104]
Sn	Fe	ВИП	$1,2-1,6 \cdot 10^{-3}$	[105]
Sn	Fe—Cr—Ni	Печь сопротивления	$3,75 \cdot 10^{-3}$	Автор
Sn	Fe	»	$2,6 \cdot 10^{-3}$	»
Sb	Cr—Ni—W—Mo	ВИП	$3,3 \cdot 10^{-3}$	[100]
Cu	Cr—Ni—W—Mo	ВИП	$4,15 \cdot 10^{-3}$	[100]
Cu	Fe	ВИП	$4,4-5,2 \cdot 10^{-3}$	[104]
Cu	Fe	ВИП	$3,4-5,8 \cdot 10^{-3}$	[105]
Cu	Fe	Печь сопротивления	$9 \cdot 10^{-3}$	Автор
Cu	Fe—Cr—Ni	»	$3,1 \cdot 10^{-3}$	»
Bi	Cr—Ni—W—Mo	ВИП	$1,17 \cdot 10^{-2}$	[100]
Bi	Fe—Cr—Ni	Печь сопротивления	$4,24 \cdot 10^{-3}$	Автор
Pb	Cr—Ni—W—Mo	ВИП	$1,83 \cdot 10^{-2}$	[100]
Pb	Fe—Cr—Ni	Печь сопротивления	$4,16 \cdot 10^{-3}$	Автор

При изучении испарения примесей из жаропрочных сплавов на основе никеля и хрома [100] при  $1600^{\circ}$ С были рассчитаны отношения поверхностной концентрации к объемной для испарения разных элементов:

Элемент	Bi	Pb	Cu	Sb	Sn
$C_p/C$	0,018	0,08	0,44	0,42	0,96

Олово не испаряется из сложных сплавов. По мере увеличения размеров агрегата скорость удаления всех примесей уменьшается. Так, свинец и висмут в 0,5-т печи удаляются в 5—10 раз медленнее, чем в лабораторной.

При изучении испарения из чистого никеля в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. было также обнаружено, что сурьма, олово и мышьяк не удаляются из жидкого металла при их исходной концентрации порядка сотых долей процента. В то же время при плавке чистого железа в вакууме за 60 мин выдержки конечные содержания свинца достигали 0,0001%; олова 0,03%; сурьмы 0,004% [101].

В работе [102] изучали испарение селена и теллура из сплава X20H80. Эти элементы почти не удаляются из металла в связи с тем, что они имеют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, поскольку они могут образовывать несколько стабильных соединений с никелем.

В заключение приводим сводную табл. 27, объединяющую опубликованные данные по испарению элементов из жидкого металла в вакууме.

Для практических расчетов данных табл. 28 необходимо пользоваться следующей формулой:

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{kt}{h^2,3},$$

где  $C$  — искомая концентрация примеси;

$C_0$  — исходная концентрация;

$k$  — удельная константа скорости испарения, см/с;

$t$  — время, с (выдержка жидкого металла под вакуумом);

$h$  — глубина ванны в тигле цилиндрической формы, см.

## ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ В ВАКУУМЕ

Как известно, присутствие серы в готовом металле нежелательно. Наряду с другими примесями-газами, цветными металлами сера является причиной образования дефектов в изделиях, причиной понижения механических, электротехнических и иных специальных свойств. Удаление из металла серы и сульфидных или окисных сульфидных включений наряду с рафинированием металла от кислорода и окисных неметаллических включений является задачей первоочередной важности.

Поведение серы при плавке в открытых печах исследовано с достаточной полнотой. Разработаны и методы успешного рафини-



рования сталей и сплавов от серы. В числе наиболее эффективных внедренных в последнее время методов является применение синтетических шлаков для обработки готовой стали после пуска ее из печи.

При плавке в вакууме без основного шлака удаление серы происходит значительно менее интенсивно, а в ряде случаев вообще не удается установить заметного изменения ее содержания. Поэтому до настоящего времени почти единственным способом получения металла с низким содержанием серы было применение чистой по сере исходной шихты.

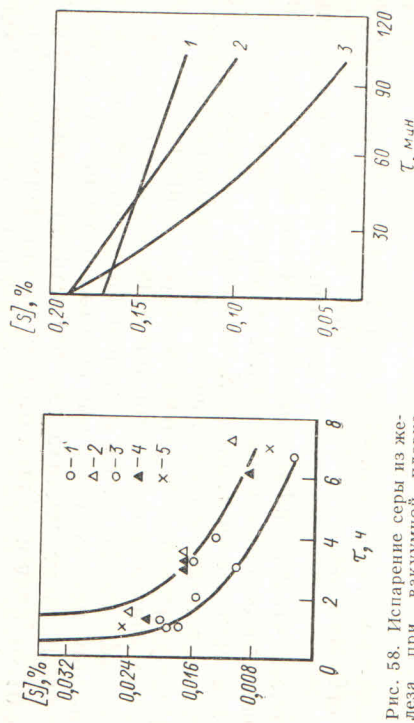


Рис. 58. Испарение серы из железа при вакуумной плавке в разных шихтах:

1 — из корунда; 2 — из окиси магния; 3 — из окиси кальция; 4 — из стабилизированной двуокиси циркония; 5 — из доломита

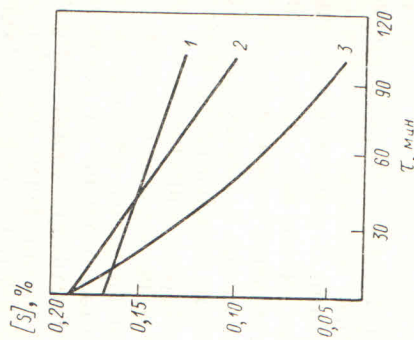


Рис. 59. Влияние углерода и кремния на удаление серы из железа при плавке в вакууме:

1 — чистое железо; 2 — 1,0% Si; 3 — 1,3% C

При плавке в вакууме переход серы из металла в газовую фазу может происходить в результате испарения. Однако испарение серы из чистого железа происходит очень медленно и для заметного понижения содержания серы путем простой выдержки в вакууме требуется значительная длительность выдержки и низкое давление атмосферы.

Например, в исследованиях В. Фишера было показано, что для существенного снижения содержания серы в низкоуглеродистом металле необходимо проводить плавку при давлении 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. в течение нескольких часов (рис. 58).

Удаление серы из расплава, как и испарение других примесей, будет определяться, во-первых, упругостью пара серы над расплавом, т. е. формой связи атомов серы в расплаве и влиянием состава расплава на давление пара серы над расплавом. Во-вторых, этот процесс будет зависеть от формы соединений, в которых испаряется сера, в-третьих, от кинетических условий плавки: температуры, давления над металлом, поверхности раздела, перемешивания.

На константу скорости испарения серы влияют элементы, изменяющие ее активность в металле. Известно, что кремний и углерод повышают активность серы, поэтому должна возрастать и константа скорости испарения серы.

На рис. 59 видно, что добавление в железо 1,3% С или 1% Si резко увеличивает скорость удаления серы в вакуумной индукционной печи [106]. Если бы удаление серы лимитировалось диффузией, то очевидно, что ни углерод, ни сера не смогли бы значительно влиять на транспортировку серы в металле к испаряющей поверхности. Особенно это наглядно видно на примере углерода, который уменьшает коэффициент диффузии серы в железе и в то же время повышает константу скорости удаления серы.

Можно предположить, что удаление серы из металла протекает по одной из следующих реакций:



В присутствии кремния должно происходить испарение SiS; а наличие в металле 4—5% С должно способствовать образованию летучих соединений: CS, COS и CS<sub>2</sub> [107].

При изучении испарения из сплавов Fe—C—S, содержащих 2,7% С и 1,32% S, в газовой фазе с помощью масс-спектрометра были найдены соединения: S<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, CS<sup>+</sup>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>. При изучении системы Fe—Si—C (3,4% Si; 0,5% S) обнаружены SiS<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, S<sub>3</sub><sup>+</sup>, системы Fe—C—Si—S (3,4% C; 2,73% Si; 0,51% S) SiS<sup>+</sup>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiS<sub>2</sub><sup>+</sup>, а при испарении из сплавов Fe—Al—S: только S<sup>+</sup> и S<sub>2</sub><sup>+</sup> [110].

В присутствии третьего компонента M удаление серы можно представить так:



**Влияние кремния.** При наличии в железе кремния было показано [108], что протекает десульфурацию в вакуумной индукционной печи пропорционально содержанию кремния и серы в металле и ограничивается скоростью образования и испарения сульфидов кремния, а скорость реакции имеет второй порядок. В расчетах предполагали, что толщина промежуточного слоя, в котором происходит взаимодействие серы и кремния, равна двум атомным диаметрам.

Ниже этого слоя образование соединения Si—S, активного комплекса не происходит благодаря поверхностному натяжению металла. В случае десорбции серы в виде легучего сульфида скорость десорбции будет равна:

$$-\frac{dS}{dt} = Ak_p C_p C_M^{II},$$

где C<sub>п</sub> — [S] — в поверхностном слое;

C<sub>м</sub><sup>II</sup> — концентрация легирующего на поверхности; k<sub>r</sub> — гетерогенная константа скорости реакции на поверхности.



Если концентрация металла больше концентрации серы в объеме, то градиент концентрации на поверхности будет незначительным и  $C_M^II = C_M$ , тогда

$$-\frac{dS}{d\tau} = Fk_r C_S^II C_M;$$

откуда нетрудно получить, совмещая с уравнением:

$$-\frac{dS}{d\tau} = Fk_m(C - C_{II}), \quad \text{где} \quad k_m = \frac{D}{\delta}.$$

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{Fk_r k_m C_S C_M}{k_r C_M + k_m}.$$

Если  $k_m \ll k_r$  (при отсутствии перемешивания), то скорость десульфурации определяется скоростью транспортировки серы. При  $k_m \ll k_r C_M$ ,  $-\frac{dS}{d\tau} = Fk_m C_S$ , т. е. кинетическое уравнение реакции 1-го порядка. При перемешивании  $k_m \gg k_r C_M$  и реакция сдвигается в сторону образования и десорбции сульфидов  $\frac{dS}{d\tau} = Fk_r C_S C_M$  — уравнение реакции 2-го порядка.

Из опытных плавов железа с кремнием в 10-кг ВИП получили для удаления серы энергию активации 68 ккал/моль и  $-\frac{dS}{d\tau} = 4 \cdot 10^5 e^{-\frac{68000}{RT}} C_{Si} C_S$ , а при расчетах получено значение энергии активации, 70 ккал/моль для реакции 2-го порядка, следовательно, предложенная модель удаления серы является достоверной.

Теоретически рассчитанное кинетическое уравнение реакции десульфурации имеет вид

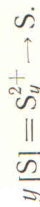
$$-\frac{dS}{d\tau} = 0,9 \cdot 10^5 e^{-\frac{E}{RT}} C_S C_M.$$

В работе [111] было показано, что добавки кремния в расплав Fe—S при плавке в ВИП ускоряют десульфурацию значительно больше, чем это следовало бы из повышения активности серы под влиянием кремния (рис. 60).

Поскольку сера является поверхностно активным элементом, то ускорение десульфурации в присутствии углерода или кремния можно объяснить образованием активированных комплексов на поверхности жидкого металла.

На рис. 61 показано влияние активности серы в металле на долю поверхности, занимаемую атомами серы в расплаве Fe—S—C, вычисленную по данным о поверхностном натяжении. Коэффициент активности адсорбированной серы  $\varphi_S$  равен 0,002 для  $\theta_S \rightarrow 1$ . Доля незанятых мест на поверхности ( $1 - \theta$ ) является функцией активности серы. На основании масс-спектрометрических изме-

рений паров над расплавами Fe—C—S и Fe—Si—S можно предположить, что идут два одновременных параллельных процесса:



Примем, что активности кремния и серы в поверхностном слое такие же, как и в объеме металла. Экспериментально было

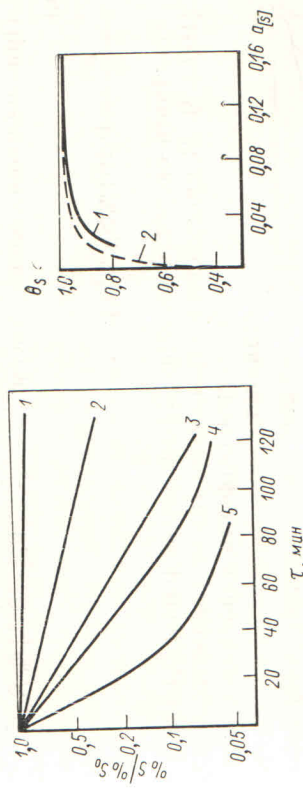
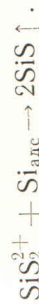
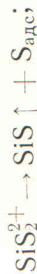


Рис. 60. Влияние кремния на испарение серы из железа при плавке в вакуумной индукционной печи (1600° С, 0,01 мм рт. ст.): 1 — 0% Si; 2 — 0,9% Si; 3 — 2,5% Si; 4 — 3,3% Si; 5 — 4,9% Si

Рис. 61. Влияние активности серы в расплаве на долю занятых мест в адсорбционном слое: 1 — по данным о поверхностном натяжении; 2 — идеальный мономолекулярный слой

показано, что в присутствии кремния испарение серы происходит в виде SiS, тогда возможны одна или обе из следующих реакций:



Еще одно подтверждение теории активированных комплексов получено в работе [112], где десульфурацию Fe—Si—S расплавов исследовали при наличии углерода и фосфора. Энергия активации процесса десульфурации в вакууме не зависела от добавка углерода и фосфора. Решающим оказывается не влияние углерода и фосфора на активность серы в металле, а их влияние на активность SiS<sup>+</sup> в поверхностном слое. И тот, и другой элемент снижают активность этого комплекса в поверхностном слое, однако в случае углерода более сильным является повышение активности серы в расплаве, чем снижение  $a_{SiS^+}$ , а в случае фосфора повышение  $a_S$  в расплаве оказывается недостаточным по сравнению со снижением  $a_{SiS^+}$  в поверхностном слое, поэтому добавка углерода ускоряет, а фосфора замедляет процесс удаления серы.

Если десульфурации способствуют элементы, образующие с серой летучие соединения, то можно предположить, что введение в металл олова будет благоприятно воздействовать на удаление серы.



В работе [109] наблюдали значительное удаление серы в присутствии олова (рис. 62). Без присадки олова скорость удаления серы была равна

$$-\frac{dS}{dt} = 5,5 \cdot 10^{-3} [\% S - 0,06],$$

где 0,06 — равновесная концентрация серы на поверхности железа при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст.

$$\text{При наличии олова имеем: } -\frac{dS}{dt} = 6,5 \cdot 10^{-3} [\% Sn];$$

или

$$-\frac{dS}{dt} = 0,16 [\% S][\% Sn].$$

Константа скорости реакции 2-го порядка равна  $0,16 \text{ мин}^{-1} \times (100 \text{ г}^{-1})$ . В присутствии серы олово также удаляется быстрее, без серы скорость удаления олова составляет

$$-\frac{dSn}{dt} = 1,4 \cdot 10^{-2} [\% Sn - 0,15],$$

где 0,15 — равновесная концентрация олова в стали на поверхности раздела при давлении  $2-3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

При наличии серы и 0,2% Sn

$$-\frac{dS}{dt} = 1 \cdot 10^{-1} (1[\% S] + 10^{-3})$$

или

$$-\frac{dSn}{dt} = -0,5 \pm 0,02 [\% S][\% Sn].$$

Полученное значение константы скорости удаления серы из расплава Fe—S  $5,5 \cdot 10^{-3}$  1/мин согласуется с расчетами по уравнению Кнудсена—Ленгмюра. Поэтому можно предположить, что удаление серы в основном определяется процессом испарения.

Влияние олова еще раз подтверждает, что контроль лежит в области испарения, а не в масспереносе. Из всех возможных механизмов удаления серы наиболее вероятна гетерогенная реакция на поверхности раздела металл—газовая атмосфера, и скорость удаления серы является функцией только скорости образования и десорбции продуктов реакции



Поскольку трудно доказать наличие молекул SnS в расплаве, то маловероятно, чтобы процесс осуществлялся в виде гомоген-

ной реакции взаимодействия серы с оловом с образованием сульфида SnS в качестве отдельной фазы в металле.

Скорость испарения серы в этом случае могла бы определяться скоростью следующих процессов:

- 1) образования сульфида в объеме металла;
- 2) подвода сульфида олова к поверхности испарения;
- 3) десорбции продуктов реакции.

Однако если ставить серьезно вопрос о десульфурации металла в вакуумных индукционных печах, то необходимо использовать более активные методы воздействия на жидкий металл, чем присадки олова. Что касается использования кремния и углерода для десульфурации, то оно возможно лишь для ограниченного круга применяемых сталей.

Наиболее активным способом десульфурации металла в вакууме является применение шлаковых смесей. Первые опыты, проведенные нами в 5—10-кг ВИП, показали, что даже при относительно высоком содержании углерода (рис. 63) не удается получить в достаточной короткой промежуток времени заметного удаления серы из железа. Вычисленные константы скоростей удаления серы оказались равными:

$$C, \% \quad \dots \quad 0,035 \quad 0,45 \quad 1,19$$

$$k \cdot 10^{-5}, \text{ с}^{-1} \quad \dots \quad 2,25 \quad 5,75 \quad 6,92$$

(при 1580° С)

Применение шлака при плавке позволило значительно ускорить процесс удаления серы.

Рассмотрим теоретические особенности применения шлака при плавке в вакууме. При использовании шлака перенос серы из металла в шлак можно записать в виде реакции:



Эта реакция будет являться результатом протекания двух процессов — перехода железа и серы в шлак и одновременного перехода из шлака в металл кислорода и железа:



Константа равновесия реакции (33) может быть записана в виде:

$$K_{33} = \frac{a_{(S^2-)} a_{[O]}}{a_{[S]} a_{(O^2-)}}$$

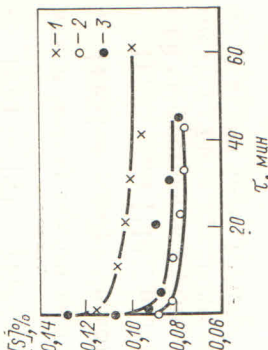
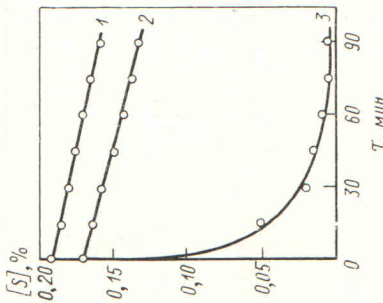


Рис. 63. Влияние содержания углерода на удаление серы из железа при плавке в вакууме (0,02 мм рт. ст., 1600° С):  
1 — 0,05% С; 2 — 0,035% С; 3 — 1,19% С

Рис. 62. Влияние олова на испарение серы из железа в вакууме (1580° С, 0,002 мм рт. ст.):  
1 — 2 — без олова; 3 — 0,78% Sn





А. В. Григорян [113] считает, что суммарное уравнение, описывающее процесс десульфурации металла шлаком, должно являться итогом протекания следующих реакций:



или в молекулярном виде:



По данным [114], реакция (39) протекает со значительно большей скоростью, чем реакция (33), и при прочих равных условиях следует отдать предпочтение протеканию процесса десульфурации по реакции (39). Константа равновесия этой реакции

$$K_{39} = \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{S^{2-}}}{a_{[S]}}$$

Реакция (39) протекает без участия газовой фазы, поэтому значащие активностей компонентов, входящих в уравнение константы равновесия, от давления в рабочем пространстве печи не зависят.

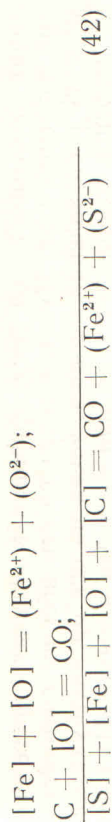
Сталеплавильная ванна любого реального сплава или стали всегда содержит углерод. Вакуум смещает равновесие реакции взаимодействия углерода и кислорода в направлении образования газообразного продукта реакции — окиси углерода. В условиях вакуумной плавки присутствие углерода в металле должно способствовать не только раскислению металла, т. е. удалению растворенного в металле кислорода, но и понижению содержания закиси железа в шлаке. В этом случае



$$K_{41} = \frac{p_{CO}}{a_{(Fe^{2+})} a_{(O^{2-})} a_{[C]}}$$

После достижения низких значений активности катиона железа в шлаке ( $Fe^{2+}$ ), когда железо перестает принимать участие в реакции (41), дальнейшее взаимодействие углерода с кислородом в условиях вакуумной плавки может осуществляться только путем компенсации возникающей убыли отрицательных зарядов в шлаке и переносом в шлак анионов серы.

Таким образом, реакция взаимодействия углерода и кислорода начинается сопровождаться десульфурацией металла:



$$K_{42} = \frac{p_{CO} a_{(Fe^{2+})} a_{(S^{2-})}}{a_{[S]} a_{[Fe]} a_{[O]} a_{[C]}} = L_S \frac{p_{CO} a_{(Fe^{2+})}}{a_{[O]} a_{[C]}};$$

$$L_S = K_{42} \frac{a_{[O]} a_{[C]}}{p_{CO} a_{(Fe^{2+})}}, \quad (43)$$

где  $L_S$  — коэффициент распределения серы между металлом и шлаком.

В случае применения шлака для десульфурации безуглеродистого металла в вакууме этот процесс должен усиливаться благодаря отсутствию в вакууме окислительных условий и очень низкому содержанию закиси железа ( $Fe^{2+}$ ) в шлаке, что и было подтверждено работами [115, 116].

Из соотношения (43) следует, что применение шлаковых смесей открывает перспективу значительного повышения эффективности десульфурации в вакуумных агрегатах.

При прочих равных условиях (температуре, составе шлака, содержании углерода в металле) понижение давления в печи должно смещать равновесие реакции (42) в направлении возрастания значения  $L_S$ , поэтому удаление серы в вакуумных печах должно протекать с большей полнотой, чем при атмосферном давлении.

Для изучения влияния состава шлаковой смеси на десульфурацию были выплавлены синтетические шлаки следующих составов:

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
I	53,8	6,6	40,3	0,32
II	60,4	28,8	10,9	0,06

Опытные плавки в ВИП емкостью 10 кг проводили по трем вариантам:

- 1) в вакууме без шлака;
- 2) в вакууме с синтетическим шлаком;
- 3) с синтетическим шлаком, в атмосфере азота при давлении 1 ат.

Присадка молотого шлака на поверхность жидкого металла приводила к появлению шлаковой корки, которая мешала отбирать пробы металла и измерять температуру.

Более рациональной оказалась присадка шлаковой смеси на дно тигля под загрузаемую шихту. Во время плавки зеркало металла оставалось чистым, всплывали отдельные кусочки шлака, которые не мешали проведению технологических операций.

На рис. 64 представлено изменение содержания серы в металле с различным содержанием углерода, при плавке в вакууме со шлаком. Область, отмеченная штриховкой, включает плавки, проведенные с использованием шлака I и шлака 2, пунктирная



линия показывает ход десульфурации в плавках, проведенных при давлении 1 ат. Нулевая точка на оси абсцисс соответствует моменту расплавления металла, точка на оси ординат указывает на исходное содержание серы или углерода в шихте. Из рис. 64 видно, что при плавке высокоуглеродистого металла характер

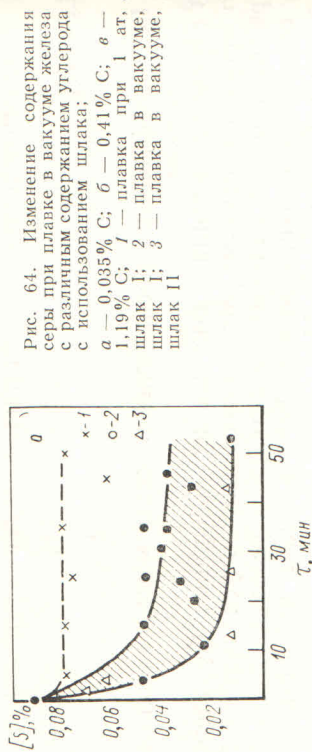


Рис. 64. Изменение содержания серы при плавке в вакууме железа с различным содержанием углерода с использованием шлака: а — 0,035% С; б — 0,41% С; в — 1,19% С; г — плавка при 1 ат, шлак I; 2 — плавка в вакууме, шлак I; 3 — плавка в вакууме, шлак II

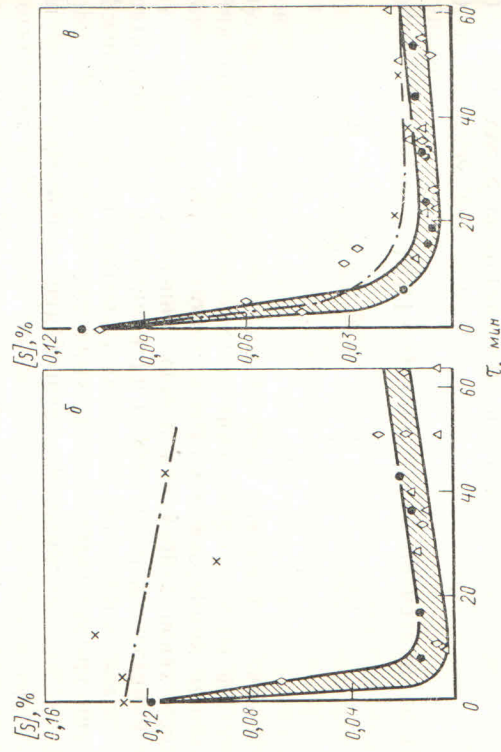


Рис. 65. Изменение содержания закиси железа в шлаке при плавке в вакууме в зависимости от концентрации углерода: 1 — плавка в вакууме; 2 — плавка при давлении 1 ат

десульфурации в вакуумных плавках среднеуглеродистого и низкоуглеродистого железа с 0,035 и 0,41% С (рис. 64, а и б) принципиально отличается от десульфурации в плавках при атмосферном давлении. Если в плавке, проведенной при атмосферном давлении, концентрация серы понижается медленно или остается почти неизменной, то в плавках, проведенных в вакууме, уже в течение первых десяти минут выдержки металла со шлаком достигали чрезвычайно высоких степеней десульфурации 80—90%, а содержание серы уменьшалось с 0,12—0,09 до 0,01—0,02%.

Различное влияние изменения давления в печи на характер протекания процесса десульфурации стали с высоким и низким содержанием углерода связано с различной степенью влияния изменения давления на содержание закиси железа в шлаке.

На рис. 65 приведена зависимость содержания закиси железа в шлаках от содержания углерода в металле. Расположение экспериментальных точек на рис. 65 показывает, что при содержании углерода в металле  $>1\%$  шлаки характеризуются низким содержанием закиси железа. Давление в печи при этом не оказывает заметного влияния на окисленность шлака. При содержании углерода 0,4% и менее содержание закиси железа ниже в шлаках из вакуумных плавков, а в плавках, проведенных при атмосферном давлении, содержание закиси железа высокое.

Эти результаты находятся в полном соответствии с принятым воззрением на влияние закиси железа в шлаке на полноту реакции десульфурации и подтверждают соотношение (41).

Из опытных данных можно заключить, что указываемое уравнением (42) влияние вакуума на повышение десульфурующей способности шлаков в случае плавки среднеуглеродистого и низкоуглеродистого железа проявляется значительно сильнее, чем при высоких содержаниях углерода в металлургической ванне. Отметим, что высокие содержания углерода обуславливают значительное повышение активности серы в металле, поэтому влияние вылавки в вакууме по сравнению с плавкой на воздухе будет иметь не столь явно выраженный характер. При выдержке металла на воздухе, а не в атмосфере азота, происходит окисление шлака и металла, выгорание углерода. Десульфурация будет проходить значительно медленнее по сравнению с плавкой в атмосфере азота, что было показано в работе [117].

изменения концентрации серы в металле в процессе выдержки со шлаком в вакууме и при атмосферном давлении почти одинаков. Следует отметить, однако, что парциальное давление СО в атмосфере печи было очень низким, так как плавки проводили в атмосфере азота. Плавки в вакууме характеризуются большей полнотой удаления серы из металла по сравнению с плавками, проведенными при атмосферном давлении. Так, после плавки в атмосфере азота минимальное содержание серы 0,0128% достигалось после 42 мин выдержки, в плавках, проведенных в вакууме, уже через 23 мин достигалась концентрация серы 0,0045%.



Для высокоуглеродистого металла применение шлака в вакуумной плавке, по сравнению с плавкой на воздухе, должно давать значительный эффект по рафинированию металла от серы.

Четкая зависимость полноты протекания реакции десульфурации низкоуглеродистого металла от содержания закиси железа в шлаках выявляется при рассмотрении экспериментальных данных рис. 66, из которого видно, что более низким содержанием закиси железа в шлаках соответствуют и более низкие концентрации серы в металлургической ванне. Наиболее высокие содержания серы в металле и закиси железа в шлаке отвечают плавкам, проведенным при атмосферном давлении в камере печи. Минимальное содержание закиси железа в шлаках при вакуумной плавке низкоуглеродистой стали оказалось равным 1,22—1,86%. Несмотря на такую повышенную концентрацию закиси железа, были получены высокие степени рафинирования металла от серы.

Для установления минимально достижимой концентрации закиси железа в шлаке были проведены плавки под вакуумом с добавкой железной руды в шлак перед началом плавки из расчета получения содержания 3 и 10% закиси железа. В этих плавках использовали шихту с содержанием 1,19% С для обеспечения наиболее благоприятных условий по раскислению шлака в вакууме. Однако и в этих плавках минимальная концентрация FeO в шлаках составила 0,86%. Несмотря на высокое исходное содержание закиси железа в вакууме происходит раскисление шлака. Этот процесс может осуществляться благодаря перераспределению кислорода между металлом и шлаком и удалению кислорода из металла вследствие протекания реакции образования окиси углерода. Может происходить также и раскисление шлака углеродом:

$$[C] + [FeO] = (Fe) + CO_{г.}$$

Содержание закиси железа в шлаке отражается не только на концентрации серы в металле, но и на коэффициенте распределения серы между шлаком и металлом

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]}$$

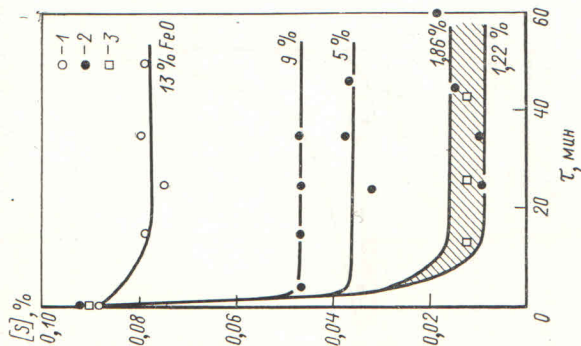


Рис. 66. Влияние содержания закиси железа в шлаке на удаление серы из железа, содержащего 0,035% С:  
1 — плавка при давлении 1 ат, шлак I; 2 — плавка в вакууме, шлак I; 3 — плавка в вакууме, шлак II

каж составила 0,86%. Несмотря на высокое исходное содержание закиси железа в вакууме происходит раскисление шлака. Этот процесс может осуществляться благодаря перераспределению кислорода между металлом и шлаком и удалению кислорода из металла вследствие протекания реакции образования окиси углерода. Может происходить также и раскисление шлака углеродом:



Содержание закиси железа в шлаке отражается не только на концентрации серы в металле, но и на коэффициенте распределения серы между шлаком и металлом

Зависимость между коэффициентом распределения и содержанием закиси железа в шлаке представлена на рис. 67. Точки на графике соответствуют пробам металла и шлака, отобраным из печи на 20-мин плавки. Несмотря на разброс экспериментальных точек, можно сделать заключение, что содержание закиси железа влияет на коэффициент распределения серы. Точки, отвечающие плавкам, проведенным в вакууме и в атмосфере азота, нанесены на одно заштрихованное поле диаграммы. Точки, соответствующие плавкам, проведенным в атмосфере азота, располагаются в нижней части диаграммы. Значения коэффициента распределения в вакуумных плавках выше, чем в плавках, проведенных при атмосферном давлении.

Различное содержание  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  в шлаках 1 и 2 не оказало заметного влияния на характер процесса десульфурации в вакуумных плавках металла с различным содержанием углерода. Это подтверждается графиками рис. 64. Точки, соответствовавшие шлакам различного состава, располагаются в одной области, в пределах заштрихованного поля. Возможно, что высокое содержание извести как в том, так и в другом шлаке (~50%) явилось основным фактором, определявшим одинаковое протекание десульфурации с разными шлаками.

За время выдержки в вакууме состав шлака изменялся. Содержание CaO в шлаках уменьшалось с 54 до 23—38%, содержание кремнезема в шлаке 1 оставалось в пределах 1—6%, а в шлаке II уменьшилось с 29 до 11—20%, содержание глинозема незначительно уменьшилось до 30—36% (шлак I) и возросло до 12—30% (шлак II), заметно возросло содержание MgO от 5—7 до 25—30% вследствие взаимодействия с футеровкой печи. Содержание серы в шлаках колебалось от 0,5 до 1,0%.

Были подсчитаны средние значения степени десульфурации, достигнутой в каждом варианте

$$\alpha = \frac{[\%S]_{исх} - [\%S]_{кон}}{[\%S]_{исх}} \cdot 100.$$

Наиболее высокие степени десульфурации были получены в вакуумных плавках со шлаком, где в зависимости от содержания углерода в шихтовой заготовке, они изменялись в пределах

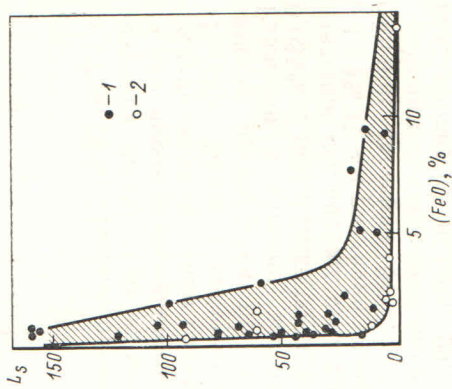


Рис. 67. Зависимость коэффициента распределения серы  $L_S$  от содержания закиси железа в шлаках при плавке в вакууме (1) и при давлении 1 ат (2)



Т а б л и ц а 29  
МИНИМАЛЬНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ОПЫТНЫХ ПЛАВКАХ

С, %	Шлак	Минимальное содержание серы, %	Время от расплавления, мин	Степень десульфурации, %
0,41	I	0,0036	10	97
0,035	I	0,0095	15	89,5
1,19	II	0,0038	26	90

от 77 до 95%. Плавки, проведенные при давлении 1 ат, характеризуются значительно меньшей степенью десульфурации ~13%, но для высокоуглеродистого металла и в этом случае  $\alpha = 84\%$ . Степень десульфурации вакуумных плавов без шлака составляла 11—23%. Влияние вакуума на степень десульфурации особенно заметно проявляется при выплавке низкоуглеродистой стали. Различия в степени десульфурации металла с содержанием 0,035% С при плавке со шлаком в вакууме или при атмосферном давлении составляют соответственно 77 и 13%, а для металла с 1,19% С эти различия невелики: в вакууме  $\alpha = 95\%$  при атмосферном давлении 84%.

Минимальные содержания серы, полученные в опытных плавках, приведены в табл. 29.

Высокая степень десульфурации в вакуумных плавках достигается быстро, не требуется длительной выдержки металла в вакууме со шлаком.

Методика введения шлакообразующих на дно тигля перед загрузкой шихты обеспечивала эффективную десульфурацию металла еще в период его расплавления при максимальной поверхности раздела металл—шлак и минимальном содержании закиси железа в шлаке.

Несмотря на достоинства синтетического шлака, обеспечивавшие хорошее удаление серы, применение синтетического шлака в производственных условиях затруднено: нужно предварительно сплавлять синтетические шлаки в специальном агрегате и размазывать их. К тому же эти шлаки образуют прочные настывы на стенках тигля. В дальнейшем отказались от синтетических шлаковых смесей и применяли смесь твердых десульфураторов шлаковых реагентов: обожженной извести, плавикового шпата, кварцевого песка.

В качестве металлической шихты использовали заводские отходы шарикоподшипниковой и нержавеющей стали и специально выплавленную в открытой индукционной печи заготовку нержавеющей стали с высоким содержанием серы.

Шлаковые реагенты давали на дно тигля поверх небольшой прослойки металлической шихты перед загрузкой основной шихты.

При переплаве слитков или больших заготовок смесь засыпали непосредственно на дно тигля.

Расплавление шихты проводили при давлении 0,02—1,0 мм рт. ст.

Для опытов были использованы следующие шлаковые смеси:

- 1) 100% CaO;
- 2) 90% CaO + 10% CaF<sub>2</sub>;
- 3) 80% CaO + 20% CaF<sub>2</sub>;
- 4) 70% Ca + 20% CaF<sub>2</sub> + 10% SiO<sub>2</sub>;
- 5) 100% шлака АНФ-6.

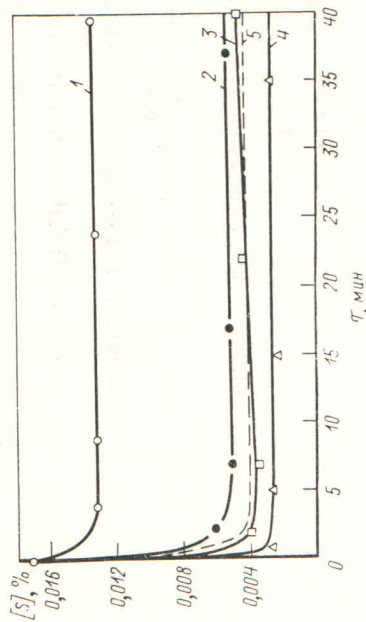


Рис. 68. Влияние состава шлаков на десульфурацию стали 1Х18Н9 в вакууме:  
1 — АНФ-6; 2 — CaO + 20% CaF<sub>2</sub> + 10% SiO<sub>2</sub>; 3 — CaO + 20% CaF<sub>2</sub>; 4 — CaO + 10% CaF<sub>2</sub>; 5 — 100% CaO

Поскольку температура плавления первых четырех шлаков >1800° С, то при нагреве металла до 1550—1600° они находились в твердом состоянии. Спеченная шлаковая смесь после слива металла осталась на дне тигля и легко удалялась из него. При-скадка шлака АНФ-6 приводила к появлению небольшого количества жидкого шлака по краям зеркала металла.

На рис. 68 показано влияние состава шлака на рафинирование нержавеющей стали от серы. Во всех случаях количество присаживаемой смеси составляло 6% от массы садки, смесь давали в кусках размером 2—5 мм. Как видно из рис. 68, применение всех смесей за исключением шлака АНФ-6 приводит к резкому снижению содержания серы от 0,077 до 0,003—0,005%, которое происходит в первые минуты плавки. При этом достигается степень десульфурации, равная 70—82%. Лучшие результаты дает применение смеси извести с 10% плавикового шпата (нижняя кривая), хуже идет десульфурация с использованием смеси извести: кремнезема и шпата.

При обработке в вакууме отходов шарикоподшипниковой стали шлаковой смесью (10% CaF<sub>2</sub> + 90% CaO) были получены высоко-



кие степени десульфурации и еще более низкие остаточные содержания серы в готовом металле до 0,0006%.

Особенно большая скорость удаления серы из металла имеет место в начальный период плавки, когда происходит бурная реакция взаимодействия углерода с кислородом с образованием окиси углерода. Константа скорости удаления серы в первые три минуты от расплавления составляла для шарикоподшипниковой стали  $1,92 \cdot 10^{-2}$  1/с, в последующем она снижалась до  $3,15 \cdot 10^{-4}$  1/с.

Используя термодинамические данные, можно вычислить равновесные концентрации серы для шарикоподшипниковой стали при равновесии с известковым шлаком. Зависимость константы равновесия реакции



от температуры определяется уравнением

$$\lg K_{44} = -\frac{3820}{T} + 3,3.$$

Равновесная концентрация серы равна

$$[\% S]_{равн} = \frac{p_{CO}}{[\% C] f_C f_S K_{44}}.$$

Принимая для шарикоподшипниковой стали  $f_C = 1,26$  и  $f_S = 1,33$ , допускаем, что активности CaS и CaO в шлаке равны 1. Хотя, строго говоря на поверхности кусков извести должен образовываться раствор CaS в шлаке (CaO + FeO). Получим значение

$$[\% S]_{равн} = \frac{p_{CO}}{1,68 K_{44}}.$$

Для  $1600^{\circ}C$  и  $p_{CO} = 0,01$  ат равновесная концентрация серы равна  $3,35 \cdot 10^{-4}\%$ , что находится в удовлетворительном соответствии с опытным значением  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Очевидно, в условиях контакта жидкого металла с твердыми десульфураторами является возможным достижение равновесного состояния. Применение твердых смесей на основе извести позволяет получать значительно более низкие содержания серы: 0,003—0,004 по сравнению с 0,0095% при использовании синтетических шлаков.

Глубокая десульфурация металла твердыми реагентами может быть объяснена следующими соображениями. Во-первых, значительно более высоким содержанием извести (до 80—100%) в шлаковой смеси. Во-вторых, контактная поверхность твердых десульфураторов значительно превышает поверхность раздела жидкий шлак—металл. В-третьих, частицы тугоплавкой смеси на дне тигля нагреты до температуры металла, что, как известно, имеет большое значение для процесса десульфурации. Жидкий

или твердый шлак на зеркале ванны в индукционной печи — холодный, поэтому скорость и полнота десульфурации в последнем случае будут хуже, чем при использовании смеси извести с плавленым шпатом.

Отсутствие десульфурации при использовании шлака типа АНФ-6 (70% шпата и 30% глинозема) показывает, что плавиковый шпат, являющийся основой этого флюса, представляет собой слабый десульфуратор. Это показано было и в работе [118]. Указывается, что для смещения равновесия реакции десульфурации под шлаками на основе шпата в сторону рафинирования металла от серы в металлургической фазе должны образовываться растворы фтора с малой активностью фтора в металле и растворы серы в шлаковой фазе с малой активностью серы. Но растворимость фтора в железе незначительна, а для того, чтобы сера переходила из металла в шлак, должен происходить обратный переход ионов фтора в металл, кроме того, CaS плохо растворим в CaF<sub>2</sub>.

Значительно большая термодинамическая устойчивость CaF<sub>2</sub> по сравнению с CaS при высокой активности фтора и серы в металле и шлаке вследствие их малой растворимости в этих фазах не позволяют рассматривать CaF<sub>2</sub> в качестве десульфуратора агента.

В случае применения этого же шлака (АНФ-6) в электрошлаковой печи более заметной десульфурации металла способствует высокая температура шлака, обуславливающая разложение CaF<sub>2</sub> с образованием CaO, которая необходима для десульфурации. В индукционной плавке шлак нагревается слабее и процесс образования CaO не получает должного развития.

Однако небольшие добавки фтористого кальция к извести усиливают десульфурацию вследствие шлаковой смеси на металл. Это можно объяснить повышением реакционной способности поверхностных слоев извести, непосредственно контактирующих с жидким металлом. Увеличение же добавок плавикового шпата до 20% снижает эффект десульфурации вследствие уменьшения содержания свободной извести.



## Глава 2 КОНСТРУКЦИИ ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

### КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕЧЕЙ

В настоящее время существует множество самых различных конструкций вакуумных индукционных печей, используемых в тех или иных отраслях промышленности. Здесь и печи для выплавки высоколегированных сплавов, печи для производства мелких и крупных слитков, печи для отливки металла. Все эти конструкции объединяет общий принцип действия. Он заключается в том, что в вакуумной камере в огнеупорном тигле с помощью индуктора раславляют твердую шихту или нагревают жидкий металл, залитый в тигель, подогревают металл рафинированию, легированию и отливают слитки или фасонные изделия.

По размеру вакуумные индукционные печи можно разделить на лабораторные установки емкостью до 50—100 кг и промышленные печи большей емкости. Однако такое разделение условно, поскольку многие промышленные литейные ВИП имеют емкость 10—20 кг.

По принципу действия печи можно разделить на периодические и полунепрерывные.

В печах периодического действия после каждой плавки производят разгерметизацию корпуса, открывают камеру печи, вынимают изложницу со слитком или залитую форму, чистят тигель и производят загрузку новой порции шихты, после чего устанавливают пустую изложницу или форму, печь закрывают, откачивают и производят плавку.

В печах полунепрерывного действия производят без открывания печи кампанию плавок, определяемую обычно стойкостью тигля. В таких установках смена изложниц, а также загрузка печи производится с помощью шлюзовых устройств — камер, отделяемых от основной камеры печи шиберами. Благодаря этому в камере печи может происходить плавка при низком давлении в то время, как в камере изложниц или в камере загрузки производятся соответствующие работы по подготовке изложниц или по установке

корзины с шихтой при атмосферном давлении. После окончания работ камеры откачиваются собственными насосами до давления, равного давлению в печи, и сообщаются с камерой печи.

Печи полунепрерывного действия нашли широкое распространение в промышленности. По сравнению с печами периодического действия они имеют ряд преимуществ.

1. Устраняется откачка печи перед началом каждой новой плавки, что повышает производительность установки.

2. Улучшаются условия работы огнеупорной футеровки тигля, которая не испытывает длительных колебаний температуры во время открывания печи.

3. Снижается пропитывание стенок тигля окислами металла, остающегося после плавки в случае напуска в печь атмосферного воздуха, что уменьшает загрязнение металла при последующей плавке.

Так, по данным ЧМЗ, содержание кислорода в нержавеющей стали следующим образом зависело от очередности плавок после открывания печи:

Номер плавки	1	2	3	4
Содержание кислорода, %	0,019	0,009	0,009	0,007

В отличие от промышленных печей большинство лабораторных установок работают по периодическому принципу. В научных исследованиях вопросы производительности отступают на второй план по сравнению с изучением плавки сплавов различного состава, переходом на различные технологические режимы и т. п., требующих частого открывания печи.

### ЛАБОРАТОРНЫЕ ВАКУУМНЫЕ ИНДУКЦИОННЫЕ ПЕЧИ

Лабораторные ВИП разделяются на печи с кварцевыми и металлческими вакуумными камерами. В печах с кварцевыми камерами индуктор, как правило, вынесен за пределы плавильного пространства, что значительно уменьшает объем вакуумной камеры. Корпус печи может быть как с водяным охлаждением, так и без него. В последнем случае размер корпуса делается несколько больше, чтобы уменьшить тепловую нагрузку на кварцевые стенки.

Наиболее часто используют кварцевые печи, показанные на рис. 69. Для изготовления корпуса рекомендуются трубы из прозрачного кварца, который меньше нагревается излучением по сравнению с непрозрачным кварцем. Печь, показанная на рис. 69, а, имеет нижний пришлифованный к металлческому основанию фланец. Вакуумное уплотнение достигается благодаря шлифовке и вакуумной смазке. Печь, показанная на рис. 69, б, имеет нижний прижимной фланец с резиновым уплотнением, печь, показанная на рис. 69, в, имеет шлифовое соединение либо



с кварцевой вставкой, входящей в колбу снизу, либо с водоохлаждаемой головкой.

Печи подобного типа широко распространены в установках для газового анализа, для определения растворимости газов (например, методом Сиверта) или различных равновесий с газовой средой. Преимущество подобных печей по сравнению с печами сопротивления заключается в том, что вакуумная камера не содержит

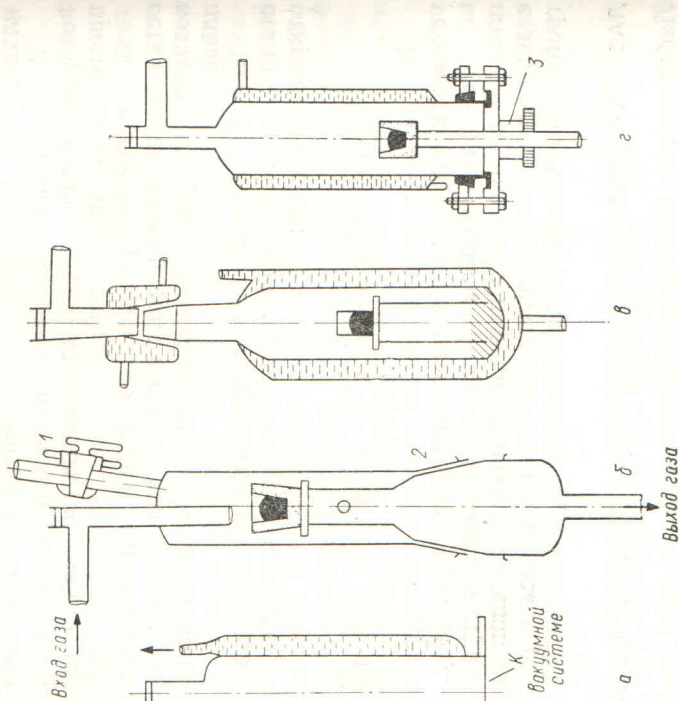


Рис. 69. Схемы кварцевых индукционных вакуумных печей: а — камера, прилифованная к металлическому фланцу; б — камера с прилифованной нижней кварцевой вставкой; в — камера с прилифованной водоохлаждаемой головкой; 1 — кран для отбора проб; 2 — шлиф; 3 — уплотнения типа Вильсона

никаких частей, могущих адсорбировать или выделять газы, отражающиеся на результатах опыта. Внутри камеры находится только тигель с металлом. Металл активно перемешивается электромагнитным полем, что ускоряет наступление состояния равновесия. Наблюдение за плавкой проводится через плоскопараллельное стекло, впаиваемое в головку печи. Через это же стекло производится измерение температуры оптическим прибором. Изменение температуры термомпарой может быть осуществлено через низ печи. Слай термомпары подводится к донышку тигля. Через отверстие в дне тигля термомпара в защитном колпачке может вводиться непосредственно в самый тигель.

Через верхнюю головку печи с помощью шлюзового приспособления в печь можно вводить пробник для отбора проб или термомпару погружения. В головке может быть расположен магазин для подгрузки легирующих или образцов при выполнении анализов. Плавку проводят в готовых тиглях промышленного производства. Как правило, плавку ведут без отливки слитка, после плавки металл застывает в виде слиточка в тигле. Однако из-

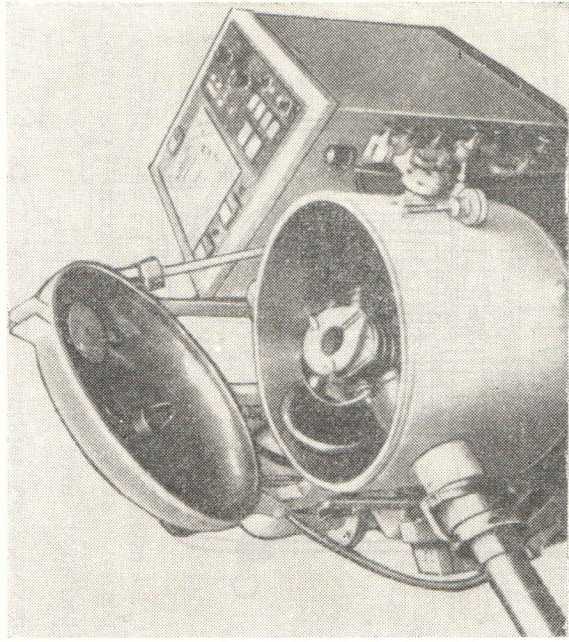


Рис. 70. Вакуумная индукционная лабораторная печь с вертикальным металлическим корпусом

вестны некоторые конструкции, в которых разливку осуществляют с помощью стопорного устройства в дне тигля в стоящую под тиглем изложницу.

Емкость подобных печей не превышает 0,5 кг. Достоинства печей с кварцевыми корпусами заключается в простоте изготовления и высокой герметичности. Однако детали печи механически непрочны, требуют бережного обращения. При давлении внутри печи 0,01—1,0 мм рт. ст. возникает тлеющий разряд, который затрудняет ведение плавки и поддержание необходимого температурного режима.

Более удобными для выплавки металла массой от 1 до 20—30 кг являются вакуумные индукционные печи с металлическим корпусом. В этих печах индуктор помещен внутри корпуса.

В зависимости от назначения эти печи можно условно разделить на две группы:

- 1) с вертикальным цилиндрическим корпусом;
- 2) с горизонтальным корпусом.



*Печи с вертикальным корпусом*

Корпус печи имеет глухое дно и закрывается сверху либо съемной крышкой с помощью тельфера, либо откидывающейся кверху или отходящей в сторону крышкой. В последнем случае крышка

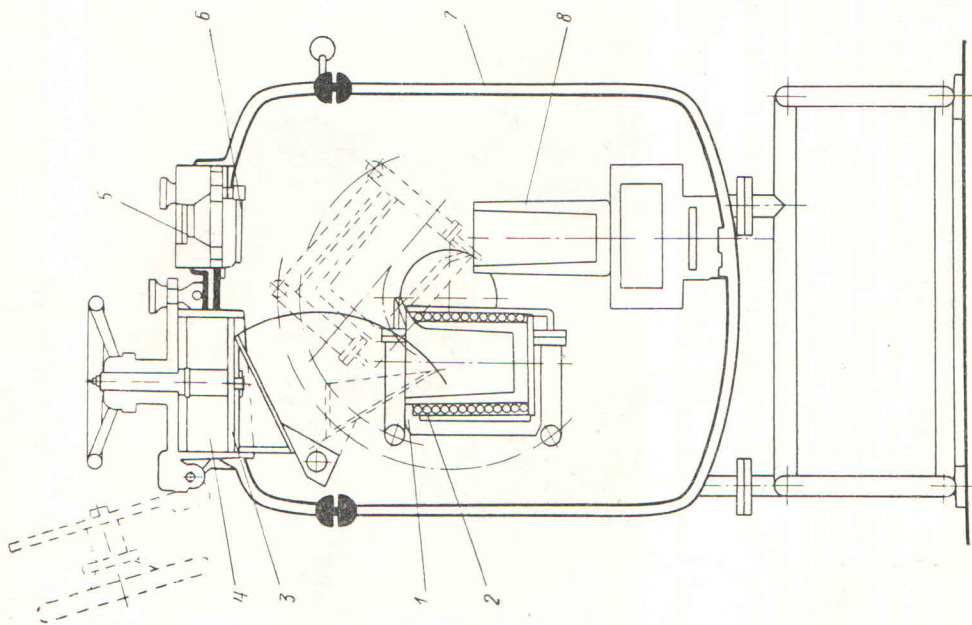


Рис. 71. Схема вакуумной индукционной печи с вертикальным корпусом:  
1 — тигель; 2 — индуктор; 3 — совок; 4 — дозатор; 5 — смотровое окно; 6 — защитный экран; 7 — водоохлаждаемый корпус; 8 — изложница

обычно имеет вспомогательные поворотные или подъемные гидравлические устройства, а для малых печей простые рычажные приспособления (рис. 70 и рис. 71). Внутри печи эксцентрично относительно его оси расположен индуктор с тиглем. Изложница

располагается на подставке или шарнирно соединена с корпусом индуктора. Дно печи закрыто защитным поддоном, во избежание прожога днища при проедании тигля жидким металлом. Приборы контроля за плавкой находятся на крышке печи. Достоинства такой конструкции печи в ее компактности, в удобном расположении средств контроля за плавкой, т. е. измерения температуры, отбора проб, присадке легирующих и т. п. Недостаток подобных установок в неудобстве очистки корпуса печи: для полной очистки корпуса необходимо снимать тигель.

*Печи с горизонтальным корпусом*

На рис. 72 корпус печи имеет крышку, которой он закрыт спереди. Тигель в печи может быть помещен как на кронштейнах, прикреп-

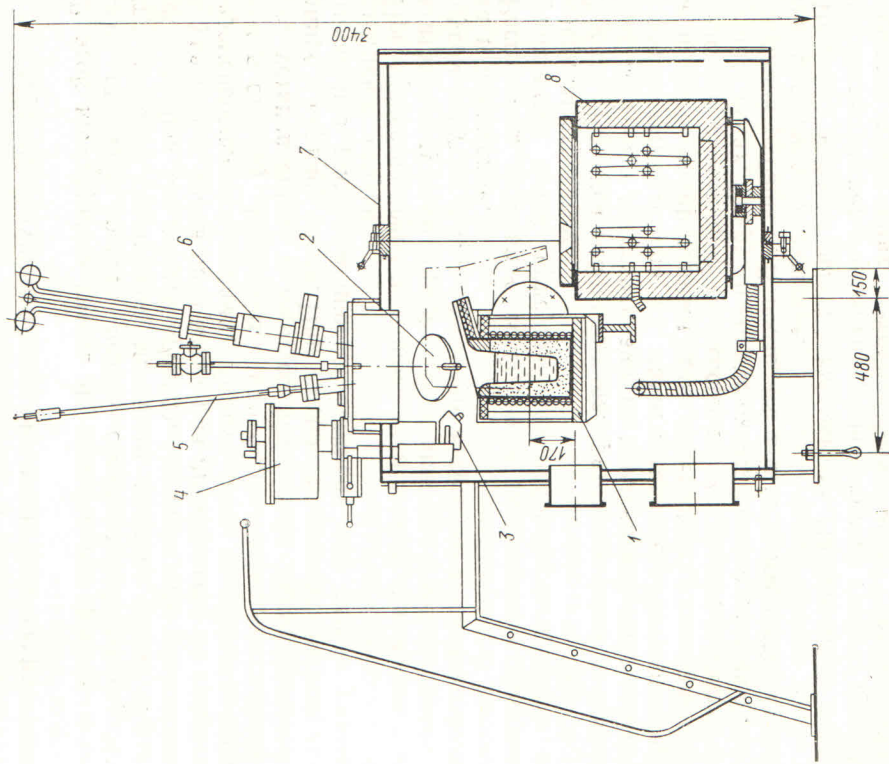


Рис. 72. Вакуумная индукционная лабораторная печь горизонтального типа:  
1 — индукционная печь; 2 — крышка тигля; 3 — совок; 4 — дозатор; 5 — смотровое окно; 6 — устройство для отбора проб и измерения температуры; 7 — открытая крышка; 8 — печь для нагрева форм



ленных к корпусу, так и на выкатной раме или на консоли, приваренной к крышке. В последнем случае при открытии крышки индукционная печь оказывается полностью открытой для обслуживания: смены тигля, ремонта токоподводов или других частей. В то же время корпус печи полностью доступен для очистки. Изложницы для отливки слитков или формы могут располагаться либо на столе, прикрепленном к крышке, либо на подставке внутри корпуса. Обычно стол снабжен поворотным устройством, позволяющим менять расположение изложниц под разливочным носком. Таким образом, можно производить отливку нескольких слитков. Устройство для контроля за плавкой расположено сверху на корпусе или частично на крышке печи.

#### *Печи с откатывающимся корпусом*

Эти конструкции получили в последнее время большое распространение.

В этой конструкции тигель на консоли прикреплен к неподвижно стоящей крышке печи — стационарной плите. Через плиту проходит токоподвод, механизм наклона тигля. Крышка имеет патрубок для вакуум-провода. Стационарное расположение всех указанных узлов печи имеет ряд преимуществ по сравнению с перемещающимися узлами. Корпус печи на рельсах откатывается в сторону. Изложницы или формы помещаются либо на столе, установленном в корпусе печи; либо подвешиваются на шарнире к каркасу тигля. При наклоне индуктора они сохраняют вертикальное расположение, обеспечивая тем самым разливку центральной струей.

Преимущество печей подобного типа состоит в том, что в этих агрегатах наилучшим образом обеспечивается уход за тиглем, за корпусом изнутри и т. п., хотя они и требуют несколько больше места в помещении.

Рассмотрим отдельные особенности конструкций вакуумных индукционных печей, присущие как лабораторным, так и промышленным агрегатам.

*Корпус.* Корпуса небольших лабораторных печей и промышленных до 1—2 т изготавливают из немагнитной листовой стали для уменьшения потерь на намагничивание. Внутри корпус должен быть полированным для облегчения удаления налета конденсатов с помощью пылесосов или с помощью гидросмыва в крупных печах. Снаружи корпус охлаждается с помощью сплошной водяной рубашки. В последнее время применяется большей частью сплошное охлаждение.

*Механизм наклона тигля и токоподвод.* Наклон всего корпуса печи с жестко закрепленным внутри него тиглем требует сложного вакуумного уплотнения патрубка вакуумной системы, соединяющего наклоняющийся корпус со стационарно стоящими насосами. Поэтому такая конструкция в последнее время не применяется. Из применяемых механизмов наклона следует отметить

механизм с цепной или тросовой передачей и механизм с консолью трубчатого типа, совмещающий наклон печи с коаксиальным токоподводом. Он имеет поворотное вакуумное уплотнение, через которое в корпус печи проходит стальная труба — консоль, к которой прикрепляется каркас индуктора.

Внутри несущей трубы проходит токоподвод, состоящий из двух труб, расположенных одна в другой (коаксиальный токоподвод). Этот токоподвод обладает тем преимуществом, что устраняется нагрев токонесущих частей вследствие наводки индуцированного тока. Внутри труб подается вода для охлаждения самого токоподвода, так и индуктора. Снаружи к электроводам подходят водоохлаждаемые кабели. Консольный механизм имеет ручную или электромеханический привод для вращения. Электромеханический привод с дистанционным управлением позволяет сталевару вести наблюдение за плавкой, разливкой и управлять наклоном тигля.

Для крупных печей (емкостью несколько десятков килограмм и более) применяют механический, цепной механизм наклона. Трос или цепь, прикрепленные к каркасу индуктора, наматываются на барабан, вращаемый приводом, расположенным снаружи печи. Токоподвод осуществляется либо гибкими водоохлаждаемыми кабелями внутри печи, либо через стационарные медные шины с небольшим гибким участком, подсоединенным к окончанию индуктора, либо через токонесущие подшипники скользящие, в которых вращаются опорные цапфы каркаса печи и воды индуктора. Для крупных печей применяют устройства с вращающейся втулкой, в которой помещены жесткие тоководы, подсоединяемые к окончаниям индуктора.

Подвод тока и воды в вакууме с помощью гибких водоохлаждаемых кабелей нежелателен из-за введения в вакуумную камеру резиновых коммуникаций, которые являются источниками допустимых газоотделений и представляют опасность при выбросах металла и прожигании их.

При проектировании печей важным является возможность наклона печи в сторону сливного носка для разливки стали, а также в противоположную сторону для подплавления образовавшихся мостов или для слива шлака.

В небольших индукционных вакуумных печах изложницы располагаются внутри корпуса. Они могут находиться на стальном поддоне под индуктором либо подвешиваются к носку тигля на цапфах. При возможности устройства внутри ВИП поворотного стола можно предусмотреть заливку из одной плавки нескольких изложниц или форм, стоящих на столе.

#### *Присадка легирующих и раскислителей*

Для присадки легирующих и раскислителей (твердых добавок) вакуумные индукционные печи оборудуют дозаторами и загрузочными устройствами.



Дозаторы для легирующих могут располагаться:

- 1) снаружи корпуса печи с шиберам;
- 2) снаружи корпуса без шибера;
- 3) внутри корпуса печи.

Наиболее удобными являются дозаторы первого типа. Они позволяют изменять порядок закладки легирующих, увеличивать дозировку или уменьшать ее в зависимости от хода плавки и от полученных анализов, устранять повреждения дозатора. Эти дозаторы могут быть одноразового действия или многократного. В одноразовом дозаторе на тарелку внутри дозатора закладывают порцию материала, откачивают камеру дозатора, открывают шибер и сбрасывают ферросплав или другую присадку в тигель. Затем закрывают шибер, напускают воздух, открывают камеру дозатора и производят закладку следующей порции. Недостаток работы такого дозатора заключается в интервале времени между дачей отдельных присадок, если присадки нельзя совместить в один прием. На рис. 73, а, б показана схема дозаторов для одной присадки и многопорционный дозатор. И в той, и в другой конструкции камера дозатора отделена шиберам от камеры печи.

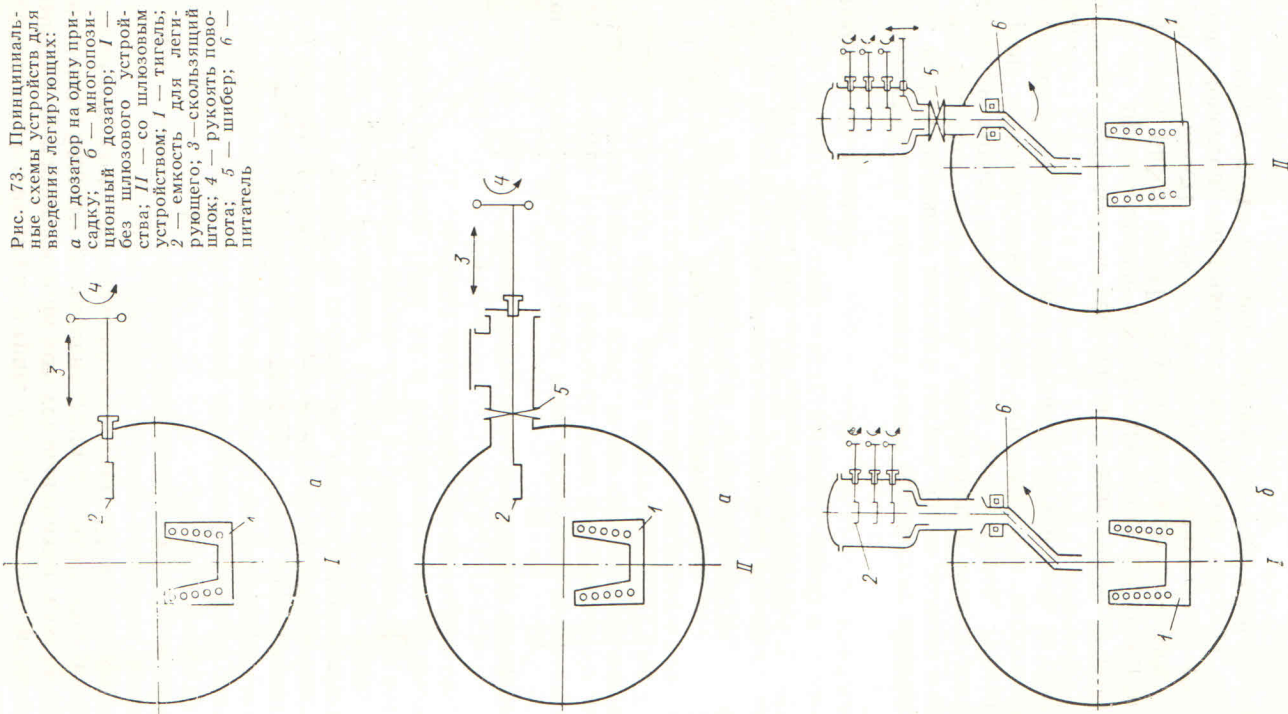
В корпусе шлюзовых дозаторов многократного действия других конструкций расположено несколько патронов с присадками — емкостей. Днища патронов-емкостей поочередно откидываются манипулятором снаружи или вращается весь кул с патронами, пока очередной патрон не наезжает на отверстие в поддоне камеры и материал через это отверстие высыпается внутрь печи в промежуточный совок. Более правильным является применение неподвижных емкостей, находящихся в общей камере с независимым открыванием днища каждой из емкостей. Преимущество дозаторов такого типа состоит в том, что не нужно перезаряжать его после каждой порции легирующего, поэтому присадки можно вводить быстрее, но в целом конструкция становится более сложной.

Третий тип дозаторов, расположенных внутри корпуса печи, обычно представляет собой ящичные емкости, укрепленные на корпусе, днище которых также открывается наружным устройством. Эти дозаторы надежны, просты, не имеют вращающихся частей, но требуют дополнительного объема внутри печи и не позволяют менять материалы по ходу плавки. Кроме того, они пригодны только для печей периодического действия.

Для передачи материалов от питающей трубы дозатора в тигель в печах устраивается передающее устройство. В больших печах передающим устройством является либо совок, вращающийся вокруг оси (при его наклоне происходит перегрузка материала в тигель), либо совок, который перемещается поступательным движением с помощью штока от питателя дозатора к тиглю, над которым он и опрокидывается. В более крупных печах применяют передающие устройства триммерного типа. В крупных вакуумных индукционных печах в камере дозатора могут распо-

Рис. 73. Принципиальные схемы устройств для введения легирующих:

а — дозатор на одну присадку; б — многопозиционный дозатор; I — без шлюзового устройства; II — со шлюзовым устройством; 1 — тигель; 2 — емкость для легирующего; 3 — скользящий шток; 4 — рукоять поворота; 5 — шибер; 6 — питатель





лагаться более крупные емкости одновременно с магазинами для присадки мелких порций (рис. 74, а), а в установках полунепрерывного действия на корпусе устанавливается камера для загрузки шихты бадами и отдельно дозаторы для присадки мелких порций легирующих и раскислителей (рис. 74, б).

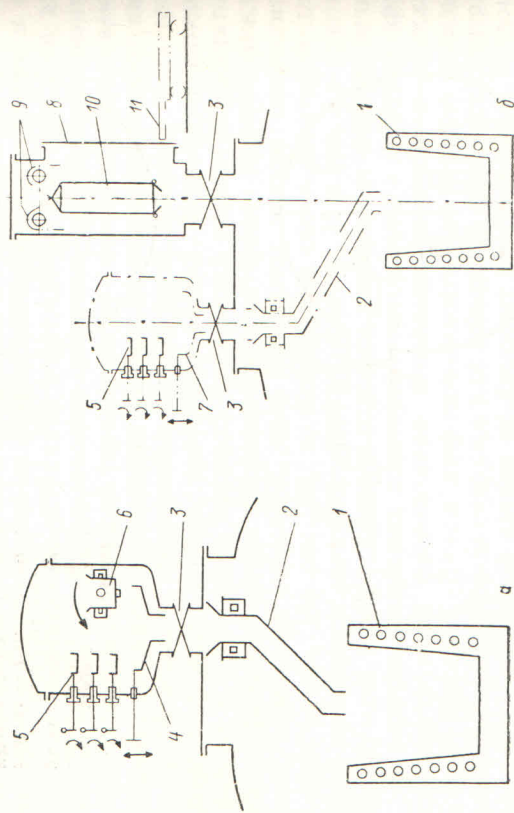


Рис. 74. Загрузка крупных индукционных вакуумных печей: а — совмещенные присадок с загрузкой; б — раздельная загрузка и введение присадок; 1 — тигель; 2 — питатель; 3 — шибер; 4 — направляющая воронка; 5 — малые емкости; 6 — основная емкость; 7 — воронка; 8 — камера шихты; 9 — подвеска; 10 — корзина; 11 — тележка для подачи корзин

### Наблюдение за плавкой

Смотровые окна для наблюдения имеют оптические молибденовые стекла, выдерживающие высокий нагрев. Окно должно иметь достаточно большой угол обзора, позволяющий видеть ванну металла, края тигля, приспособления для добавок, перемещение термометры или пробника. Через основное или дополнительное окно должен быть обеспечен и визуальный контроль за разливкой металла.

Основная проблема в устройстве и эксплуатации смотровых окон — это предохранение их от заплытия во время плавки, особенно при работе ВИП полунепрерывного действия. На открытую поверхность стекла достаточно быстро оседает слой конденсатов элементов, испаряющихся из жидкого металла, в особенности, если в составе сплавов имеются летучие компоненты, например марганец.

Наиболее эффективными и достигающее простыми способами защиты, применяемыми в настоящее время, является защита стекла

отводным экраном, предохраняющим его от загрязнения, и установка шибера перед стеклом. Шибер отсоединяет карман, где находится стекло. Это позволяет при необходимости по ходу плавки пропирять стекло или быстро менять его. В устройствах подобного типа необходимо предусматривать конструкцию с быстродействующим зажимом стекла. Наличие устройства с несколькими гайками, требующего для открытия времени, обесценивает выгоды от смены стекла.

Более сложными методами защиты является установка перед стеклом вращающегося обжуратора со щелью и стеклянного диска, представляющего собой дополнительную защиту.

Можно использовать также оправдавшую себя в печах периодического действия систему, состоящую из стекла и диска с защитными стеклами. При заплытии защитного стекла диск поворачивается и устанавливается новое чистое стекло. Подобное устройство может быть установлено и на ВИП полунепрерывного действия, но обязательно с шиберным шлюзом.

### Механические вспомогательные устройства

Обязательными для любой печи являются ломик для осаживания шихты, сбрасывания в печь кусочков добавок, не попавших в тигель и лежащих на воротнике. Этот же ломик может быть использован и для зачистки стенок тигля после плавки в случае работы по полунепрерывному варианту. Ломик проходит через уплотнение в корпусе, которое обеспечивает как поступательное его движение, так и отклонение от вертикальной оси на  $15-20^\circ$ , чтобы конец ломака мог свободно попадать в любую точку по окружности тигля или его воротника. В небольших печах ломик делается сплошным, в более крупных установках обязательно с водяным охлаждением.

### Отбор проб

Для контроля процесса плавки вакуумные индукционные печи должны быть снабжены обязательно устройством, позволяющим отбирать пробы жидкого металла по ходу плавки. Обычно для отбора проб на крышке или корпусе печи над тиглем располагается шлюзовое устройство с камерой и крышкой с салыниковым уплотнением, позволяющим опускать в печь штангу с пробником на конце и менять пробнику, не открывая печи (рис. 75). К концу штанги крепят либо кварцевую пробирку с отверстиями возле верхнего края, либо корундовый чехол. Корундовый пробник изготовляют следующим образом: форму из парафина с полиэтиленом 5—6 раз покрывают суспензией, состоящей из этилсиликата, эфиральдегидов, электрокорунда: после получения стенок необходимой толщины форму выгаливают, затем пробник постепенно спекают, нагревая его до  $950^\circ\text{C}$ .



В крупных печах используют и металлические глухонные стаканы, разъемные или цельные. Преимущество этих пробников в том, что они прочные. Недостаток в том, что при горячем металле происходит приваривание пробы к стенкам стакана. Корундовые пробники более надежны, чем кварцевые, перед использованием их следует прокалывать для удаления адсорбированных газов.

### Измерение температуры металла

Температуру металла измеряют либо контактным способом — термометром погружения, либо с помощью оптических пирометров.

Термометру погружения вводят в печь через устройство для отбора проб или через специальное приспособление. Термометрический узел состоит из стальной трубы — корпуса с переходником на конце. На переходник с помощью накидной гайки устанавливается защитный чехол из кварца, диоксида циркония или керамики. Корпуса для контактных проводов и вакуумного вывода контакта этих спаев на проводку к потенциометру. В малых печах штангу пробника или термометру поднимают вручную, на больших печах перемещение производится с помощью механического или гидравлического привода.

В свое время ВНИИЭТО разработал серию вакуумных индукционных печей для лабораторных и промышленных целей, основные характеристики которых приведены в табл. 30.

Печь ИСВ-0,01 схематически показана на рис. 76. Корпус печи горизонтальный. С одной стороны он закрывается поворотной крышкой на шарнирах, с другой стороны — плоским дном. На поворотной крышке камеры установлена индукционная планчатая печь с механизмом наклона и кронштейн для изложницы.

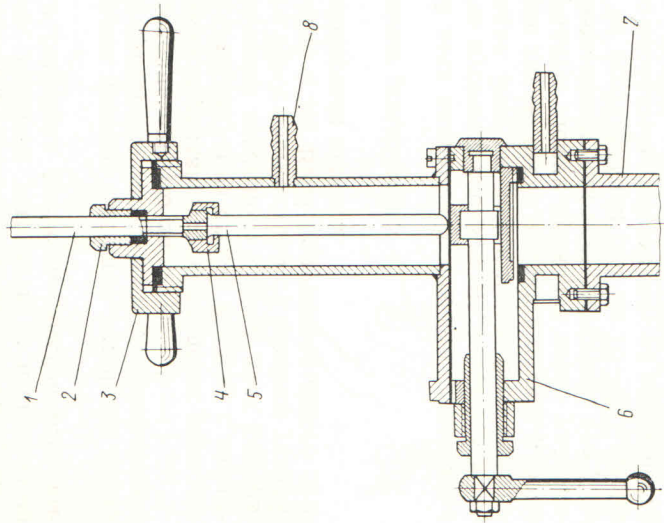


Рис. 75. Схема устройства для отбора проб и измерения температуры термометром погружения.

1 — шток; 2 — сальниковое уплотнение; 3 — накидная гайка; 4 — крепление пробника; 5 — пробника; 6 — вакуумный затвор; 7 — патрубок корпуса печи; 8 — штуцер для вакуумной откачки

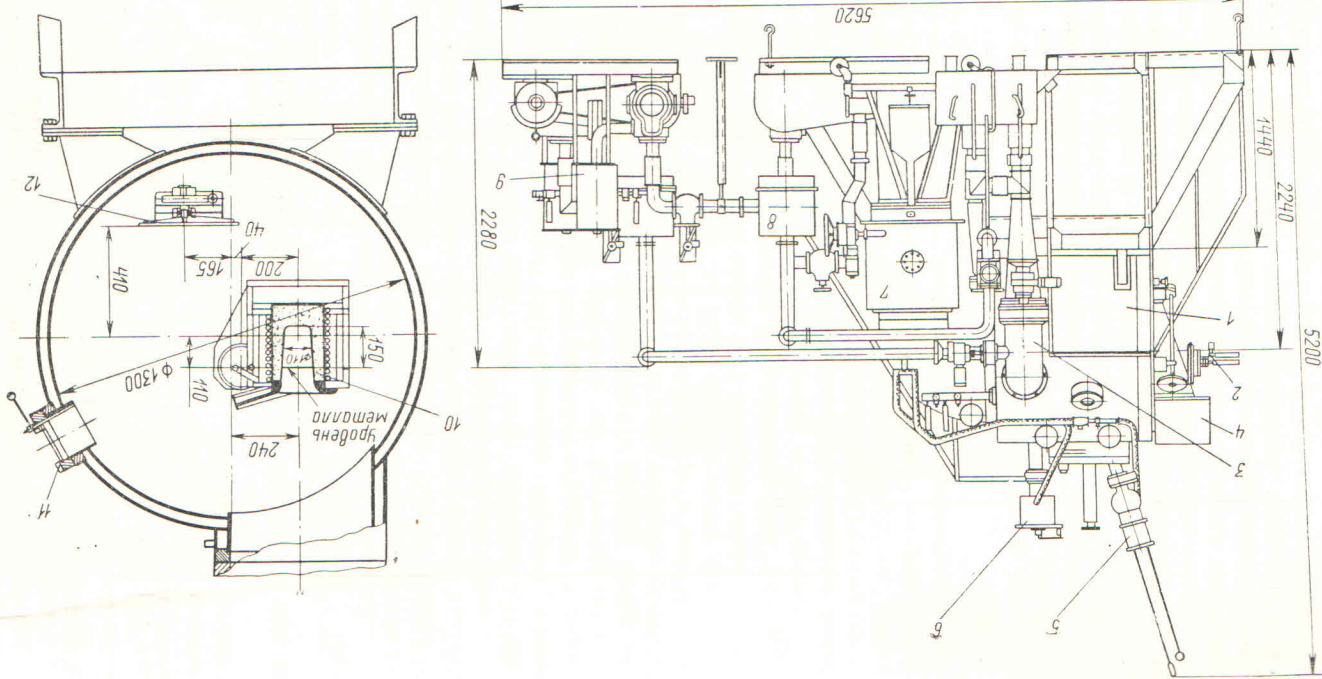


Рис. 76. Схема вакуумной индукционной печи ИСВ-0,01 ПИП. 1 — планчатая камера; 2 — ввод электродпитания; 3 — вращательный насос ВН2000; 4 — механизм наклона печи; 5 — устройство для измерения температуры и взятия проб; 6 — дозатор; 7 — вакуумный аппарат ВА-8-4 ПП; 8 — фильтр; 9 — вакуумный насос ВН-4Т; 10 — индукционная печь; 11 — смотровое окно; 12 — стом для установки изложниц



## ХАРАКТЕРИСТИКА ВАКУУМНЫХ ПЛАВИЛЬНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Характеристика	Периодические		
	ИСВ-0,01 ПИ-МО2	ИСП-0,016 ПИ-МО2	ИСВ-0,06 ПИ
Емкость, кг . . . . .	10	16	160
Максимальный размер изложницы . . . . .	170; 500	400; 500	300; 800
Продолжительность рас- плавления, мин . . . . .	16	22	180
Габариты печи (длина × × ширина × высота), м	6,3 × 4,06 × × 5,2	5,15 × 3,89 × × 3,02	7,11 × 3,89 × × 4,13
Масса печи, т . . . . .	7,5	4,74	7,0
Мощность генератора, кВт . . . . .	50	50	100
Напряжение, В . . . . .	400	400	400
Частота, Гц . . . . .	2400	2400	2400
Вакуумное оборудова- ние . . . . .	Агрегат ВА-8-10Р, 2500 л/с; БН2000; ЗВН7Г	ВН6ГМ	БН2000; 2ВН7Г
Рабочее давление, мм рт. ст. . . . .	10 <sup>-4</sup>	0,5	5 · 10 <sup>-3</sup>
Характеристика	Полупрерывные		
	ИСВ-0,18 НИ	ИСВ-1,0 НИ	ИСВ-2,5 НИ
Емкость, кг . . . . .	160	1000	2500
Максимальный размер изложницы . . . . .	320; 1030	900; 2800	900; 2800
Продолжительность рас- плавления, мин . . . . .	60	72	125
Габариты печи (длина × × ширина × высота), м	9,8 × 8,0 × 5,8	17,5 × 13,85 × × 12,2	17,5 × 13,85 × 12,2
Масса печи, т . . . . .	35,2	162	162
Мощность генератора, кВт . . . . .	200	1000	1500
Напряжение, В . . . . .	800	750	750

Характеристика	Полупрерывные		
	ИСВ-0,18 НИ	ИСВ-1,0 НИ	ИСВ-2,5 НИ
Частота, Гц . . . . .	2400	1000	1000
Вакуумное оборудова- ние . . . . .	2БН4500; ЗВН6ГМ	2БН15000; 3ДВН5000; 3ВН500М; 3ВН300М	3БН15000; 4ДВН5000; 4ВН500М; 3ВН300М
Рабочее давление, мм рт. ст. . . . .	5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>

Каркас тигля, собранный из стеклотекстолитовых плит и латунных стоек, укреплен на торце поворотного вакуумного уплотнения, через выводы которого выходят наружу выводы индуктора. Механизм наклона печи электромеханический — расположен на внешней стороне крышки. Он позволяет производить наклон тигля для слива металла в течение 6—60 с.

Сверху корпуса на патрубке расположен: устройство для осаживания шихты и пробивания мостов, термомпара погружения, смотровое окно, псевотный лоток для присадки добавок из дозатора. Рядом с крышкой расположен шестисекционный дозатор с секциями емкостью по 0,33 л.

Электропечь ИСВ-0,6 ПИ имеет вертикальный корпус, закрытый сверху водоохлаждаемой сферической крышкой, на которой расположены ломик, термомпара, пробник, дозатор и окна. Подъем и ствод крышки осуществляется вручную с помощью гидравлического цилиндра. Наклон печи производится путем наклона всего корпуса, который опирается на две цапфы, служащие вакуумными трубопроводами. Эти агрегаты более громоздки, требуют специального подъемного оборудования.

## ЛИТЕЙНЫЕ ВАКУУМНЫЕ ИНДУКЦИОННЫЕ ПЕЧИ

Эта группа печей характеризуется чрезвычайно широким распространением в черной, цветной металлургии, в машиностроении и в других отраслях промышленности. В зависимости от назначения литейные печи имеют разнообразные конструкции. Работают печи только для производства простых отливок, в других печах производят литье по выплавляемым моделям, наконец, в третьих осуществляется центробежное литье.

В вакуумных литейных печах отливают детали турбин авиационных двигателей: лопасти, направляющие диски, клапаны и другие детали из жаропрочных сплавов.



Литейные печи характеризуются высокой скоростью расплавления. Они, как правило, обслуживаются генераторами повышенной мощности. Так, например, печь емкостью 22 кг имеет генератор мощностью 200 кВт, в то время как обычная вакуумная индукционная печь такой же емкости обслуживается генератором мощностью 50 кВт. Оптимальным условием работы печи следует считать работу, когда продолжительность дегазации и плавления одинаковы. В отличие от обычных плавильных печей литейные печи работают на заранее выплавленной подготовленной заготовке. В некоторых печах шихтовая болванка захватывается специальным пневматическим зажимом, который вводит ее в тигель и автоматически освобождается, когда заготовка касается дна тигля.

В других случаях применяют загрузку тигля, стоящего в горизонтальном положении, в случае, если шихта состоит из слитков различного размера. В литейных печах стационарного типа емкостью от 1 до 100 кг можно заливать как одну, так и несколько форм (до 40). Заливка осуществляется через специальную воронку объемом на одну форму. Литейные печи характеризуются большой скоростью литья до 3 кг/мин и низким давлением при плавке — около  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Важным вопросом является быстрая и непрерывная заливка формы без перерыва струи со скоростью от 1 до 5 кг/с. В этом случае тигель не имеет сливного носка. Ось вращения тигля располагается в зависимости от отношения диаметра к высоте тигля и обычно находится посередине высоты тигля и при заливке формы сдвигается внутрь по отношению к оси тигля.

Проблемой для литейных печей является сохранение тепла формой. Предварительно подогретая форма должна иметь хорошую теплоизоляцию и загружаться в контейнер с горячим огнетупорным материалом или ставиться в подогреваемое устройство вакуумной индукционной печи.

Уже сейчас габариты отливок достигают сотен миллиметров и проектируются печи для отливки размером более 1 м. Практика литейного вакуумного производства признает в настоящее время технологию только переплава готового металла без легирования в вакууме или использования свежих шихтовых материалов. Американская фирма «Хайнесс стеллит» имеет цех, состоящий из 450-кг вакуумных индукционных печей и отделения малых вакуумных печей. В крупных печах выплавливают шихтовую заготовку, которая должна содержать основные составляющие шихты. В течение этого переплава происходит основное раскисление и дегазация металла. Во вторичном переплаве в вакууме в печах меньшего размера окончательно корректируют состав металла и достигают желательной степени рафинирования его от примесей цветных металлов. Продолжительность второй плавки не превышает 15—30 мин. Затем шихтовую заготовку используют в литейных печах.

В литейном деле большое внимание уделяют чистоте тигля вакуумной индукционной печи. Печи периодического действия после каждой плавки необходимо тщательно очищать, так как остатки металла в тигле окисляются и загрязняют последующие плавки. В настоящее время и здесь наметилась тенденция использования принципа полунепрерывной работы.

Кроме стационарных, используют и литейные печи с центробежной отливкой, которая имеет преимущество при отливке деталей с неравномерным распределением массы по объему и деталей с тонкими сечениями.

Применяют центробежную отливку для изделий из цветных сплавов, содержащих медь, в том числе для ювелирных.

Установки центробежного литья бывают двух видов:

1. Тигель и форма располагаются на одной оси вращения с уравниванием контрвесом на малых установках.

2. Форма располагается над тиглем и после окончания плавки тигель выдвигается вверх из индуктора, так, что форма и тигель могут быть приведены во вращение в горизонтальном направлении, и металл будет заполнять форму.

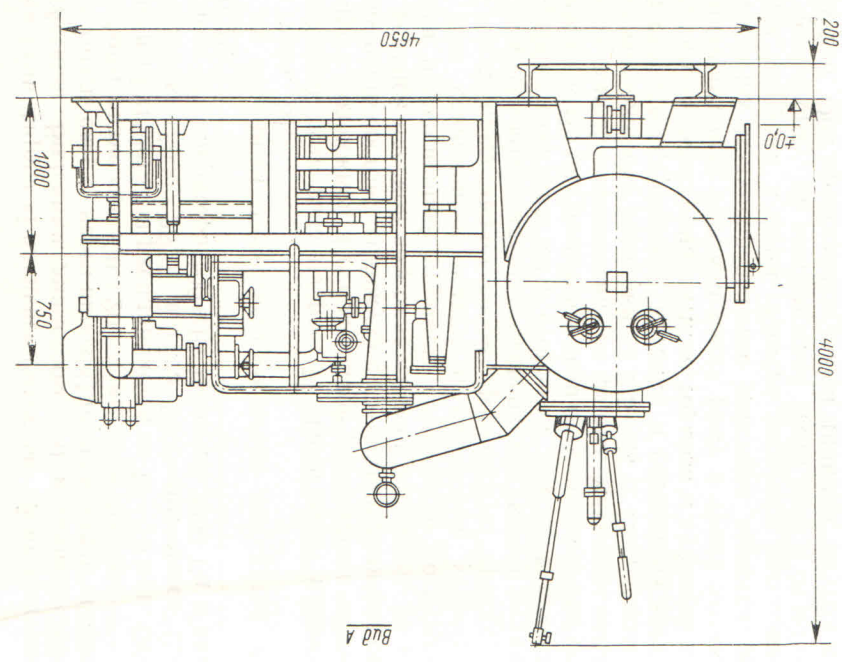
В этих печах тигли изготавливаются из графита или кварца, которые непригодны для сплавов на железной или никелевой основе, выплавливаемых в корундовых тиглях. Большие установки для центробежной отливки имеют коллектор, в который металл заливают из печи, а потом уже коллектор вращается вместе с формой. Заливка может производиться при наклоне тигля, а также и через его дно.

В конструкциях зарубежных литейных печей применяют корпус квадратной или прямоугольной формы, закрываемые обычными дверцами с вакуумным уплотнением.

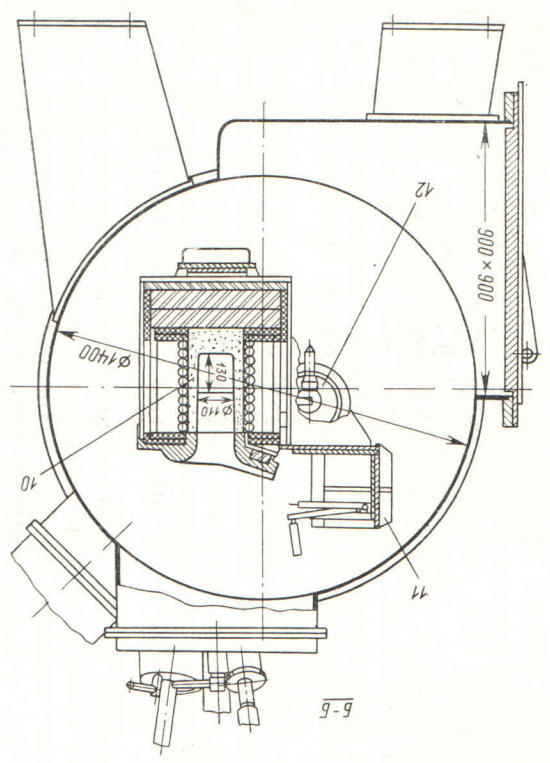
Английская литейная вакуумная печь емкостью 25 кг с прямоугольной плавильной камерой состоит из трех отделений: загрузочной камеры, плавильной и камеры изложницы. Плавильная камера имеет высоту 975, ширину 825 и длину 575 мм. Камера загрузки представляет собой трубу, приваренную сбоку печи. При помощи штанги загружают в тигель болванки диаметром 100 и длиной 350 мм. Камера изложниц расположена снизу. Она имеет дверцу, через которую устанавливают изложницы. В положении для разлива изложницы подают пневмоштоком.

Для получения более крупных отливок массой 160—225 кг используют печь полунепрерывного действия, состоящую из трех последовательно расположенных камер: нагрева форм, плавильной, разливочной и охлаждающей. Загрузку печи производят сверху при помощи шлюзового приспособления. Здесь же находится ковш чайникового типа с электроподогревом. В камеру нагрева литейные формы передаются цепочным конвейером, где подгреваются до 926—1040°С. Далее формы, закрытые крышками с металлическими прокладками, следуют в камеру печи. Крышки перед заливкой снимают электромагнитным приспособлением.



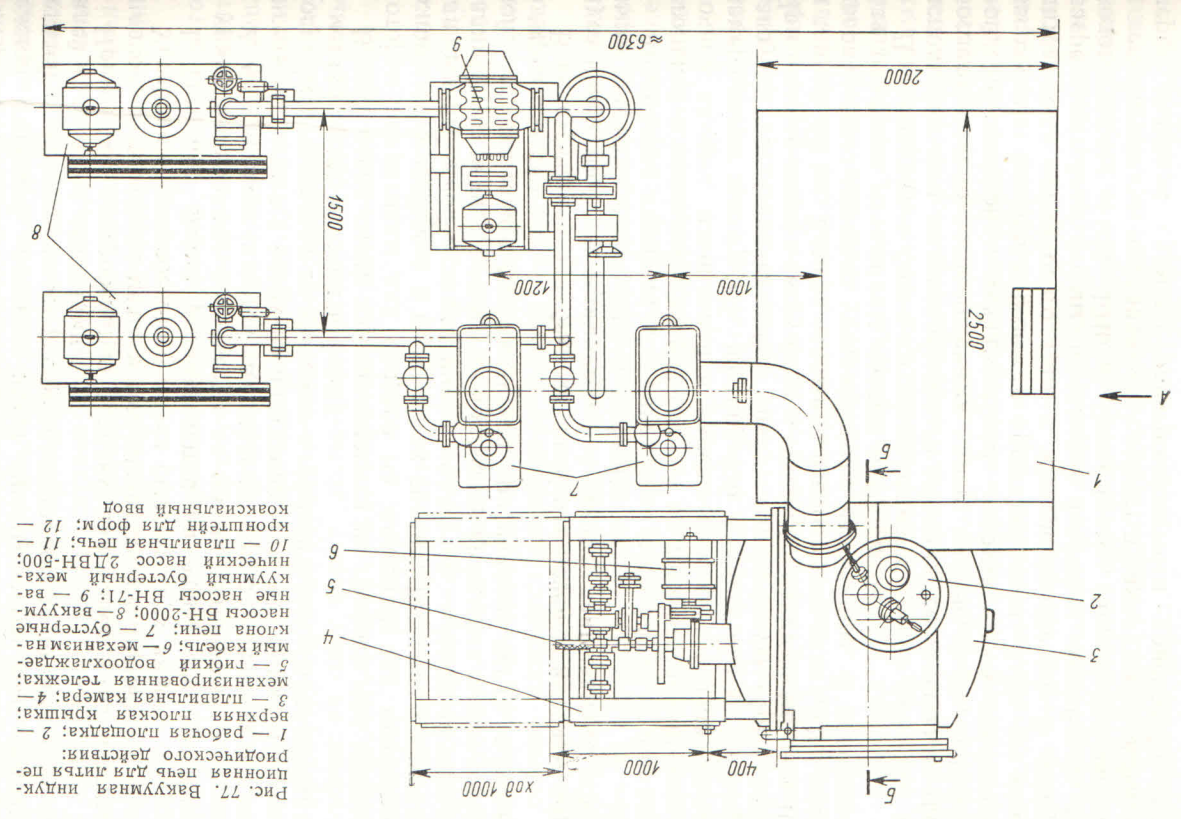


Вид А



б-б

Продолжение рис. 77



- Рис. 77. Вакуумная индукционная печь для литья периферического действия:
- 1 — рабочая площадка;
  - 2 — верхняя лючковая крышка;
  - 3 — плавильная камера;
  - 4 — механизм автоматической механизированной тележки;
  - 5 — гибкий водоохлаждаемый кабель;
  - 6 — механизм намотки кабеля;
  - 7 — дуговые электроды ВН-2000;
  - 8 — вакуумная насосы ВН-71;
  - 9 — вакуумные насосы ВН-2000;
  - 10 — индукционный электродный механизм;
  - 11 — индукционный насос 2ЛВН-500;
  - 12 — плавильная печь; 13 — конструктор для форм; 14 — коаксиальный ввод.



ХАРАКТЕРИСТИКА ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ  
ЕДИНОЙ СЕРИИ ДЛЯ ЛИТЬЯ

Характеристика	Периодические печи		
	ИСВ-0,01 ПФ-М2	0,025	
Емкость, кг . . . . .	10	25	40
Средний диаметр тигля, мм	118	164	192
Толщина стенки тигля, мм	40	43	45
Диаметр индуктора, мм	198	250	283
Высота индуктора, мм . . . . .	274	235	250
Число витков индуктора	8	7	7
Максимальный размер формы, мм . . . . .	170×170×300	270×270×370	300×300×400
Габариты печи, м . . . . .	6,3×4,65×4,00	6,3×4,65×4,0	6,3×4,65×4,0
Масса печи, т . . . . .	8,36	8,36	8,5

Характеристика	Полуперерывные		
	ИСВ-0,01 ПФ-М2	0,025 ПФ-М2	0,040 ПФ-М1
Емкость, кг . . . . .	10	25	40
Средний диаметр тигля, мм	112	165	192
Толщина стенки тигля, мм	40	45	45
Диаметр индуктора, мм . . . . .	198	255	283
Высота индуктора, мм . . . . .	274	245	250
Число витков индуктора	8	7	7
Максимальный размер формы, мм . . . . .	400×400×500	400×400×600	500×600×650
Габариты печи, м . . . . .	8,25×3,49×4,00	8,25×3,49×4,0	8,25×3,49×4,0
Масса печи, т . . . . .	12,55	12,60	12,65

Примечание. Мощность генератора 100 кВт, напряжение 400 В, частота 2400 Гц.

Литейная печь фирмы «Бальцерс» емкостью 25 кг полунепрерывного действия. Болванки диаметром 100 и длиной 500 мм загружают в тигель сверху через шлюз. С торца имеется шлюзовая камера для форм размером 300×200 и высотой 400 мм.

В этой печи 15 кг металла расплавляется за 10—15 мин. Общие размеры установки 5000×2500, высота 2000 мм, масса 2,7 т. Электропитание от генератора 100 кВт частотой 2000 Гц и напряжением 250 В.

Данные по серийным отечественным печам для литья приведены в табл. 31.

Схема типовой печи дана на рис. 77. Печь имеет цилиндрический корпус с подвижной и неподвижной разъемными частями. Неподвижная часть состоит из кожуха с трубчатым водяным охлаждением, с верхней плоской водоохлаждаемой крышкой, на которой размещен радиационный пирометр, термомпара погрузки, устройство для осаживания шихты и смотровые устройства. Подвижная часть представляет собой сферическую крышку, на которой расположен коаксиальный токоввод, индуктор и механизм наклона. Крышка откатывается в сторону с помощью механизированной тележки. На индукционной печи стационарно, под углом 90° к оси тигля помещен кронштейн для формы. Механизм наклона обеспечивает возможность разливки за 2,5—24 с. Он расположен на внешней стороне сферической крышки и состоит из электропривода, редуктора, электромагнитного тормоза и зубчатой передачи. Механизированная тележка имеет раму с тремя ходовыми колесами. В печах полунепрерывного действия имеются шлюзовые камеры загрузки и форм. Камера загрузки расположена на крышке печи сверху, на неподвижной части печи и отделяется затвором ДУ-260. Она представляет собой цилиндр, внутри которого находится барабан. На барабане наматывается трос, опускающийся и поднимающий загрузочную корзину. Барабан приводится во вращение электромеханическим приводом. Камера имеет также ручной подъемно-поворотный механизм для ее подъема и отвода в сторону.

Камера форм представляет собой прямоугольный водоохлаждаемый корпус, закрываемый с торца крышкой, на которой смонтирован ременный механизм перемещения тележки с формой и электромеханический привод. Она расположена на боковой стороне неподвижной части плавильной камеры и отделена от нее затвором ДУ-900.

Более крупные печи ИСВ-0,06НФ и ИСВ-0,16НФ емкостью 60 и 160 кг имели различные камеры, располагавшиеся ниже плавильной. Внутри разливочной камеры имеется поворотный стол и два механизма для перемещения форм. Один для загрузки форм на стол, другой для подачи форм под разливку.

Для центробежного литья спроектирована печь ИСВ-0,12, НЦ МО1. Разливочная камера этой печи оборудована центробежным устройством со скоростью вращения при заливке от 30 до

350 об/мин. Разливку можно производить только в одну форму. При необходимости разливки в несколько форм их подают в разливочную камеру поочередно. Недостаток конструкции печи в том, что при смене форм приходится разгерметизировать камеру форм.



## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВАКУУМНЫЕ ИНДУКЦИОННЫЕ ПЕЧИ

### Печи периодического действия

В недалеком прошлом вакуумные индукционные печи в основном были периодического действия. В настоящее время печи периодического действия стали уступать печам полунепрерывного действия. Однако в связи с появлением дуплекс-процессов (работа на жидкой заливке, вакуумно-индукционная обработка жидкой стали) наблюдается повышение интереса к конструкциям печей периодического действия, более простым и компактным.

В Западной Европе большой популярностью пользуются печи фирмы «Бальдерс» с откатывающимся в сторону корпусом. Емкость подобных печей составляет от 300 до 3000 кг. Открытое положение тигля при убранном корпусе позволяет легко обслуживать печь и производить любые операции по загрузке как твердой, так и жидкой шихты.

Подобная печь емкостью 800 кг с генератором 450 кВт установлена в Англии на заводе фирмы «Росс и Кафералл» для выплавки заготовки никелевых сплавов для литейных печей.

Достаточно простую конструкцию имеет печь, описываемая Хэдсоном. Корпус печи диаметром 6 м вмещает тигель емкостью 6 т, что позволяет иметь производительность установки около 4000 т/год. Корпус на месте сварен из углеродистого листа толщиной 16 мм. Высота корпуса 12 м при объеме 350 м<sup>3</sup>. Охлаждение корпуса поверхностное — брызгальное. Генератор печи 1200 кВт позволяет вести расплавление со скоростью 1 т/ч. Футеровка тигля набивная.

Еще более простым является использование обычной индукционной печи для плавки в вакууме [119]. Индукционную печь емкостью 3 т сверху закрывали крышкой, вакуумплотно присоединенной к корпусу, который окружал тигель. Индуктор печи оставался снаружи. В такой печи не удавалось получать низкие давления. Во время плавки давление составляло 0,3 мм рт. ст. Однако для обезуглероживания нержавеющей стали и для удаления водорода из жидкого металла такое разрежение оказалось достаточным. Возможно, что для решения простых задач повышения качества сталей некоторых марок печи подобной конструкции окажутся вполне пригодными.

Подобные вакуумные индукционные печи с отливкой на воздухе емкостью до 5 т выпускают в Японии. Стоимость печей составляет половину стоимости печей, в которых осуществляется весь процесс плавки и отливки слитка в вакууме. Схемы работы таких печей представлены на рис. 78: печи с откатывающимся (рис. 78, а) и с наклоняющимся корпусом (рис. 78, б).

Наконец, наиболее сложной, с нашей точки зрения, из печей периодического действия является печь, установленная на заводе «Келси—Хейс» (США) емкостью 2,5 т, имеющая два генератора по 550 кВт, что позволяет вести расплавление в ней с высокой

скоростью 1,5—1,7 т/ч. Плавиальная печь расположена в отдельной камере. Камера жестко соединена с индуктором так, что разливка металла производится путем наклона всей камеры печи с помощью крана. С одной стороны вертикально расположенный

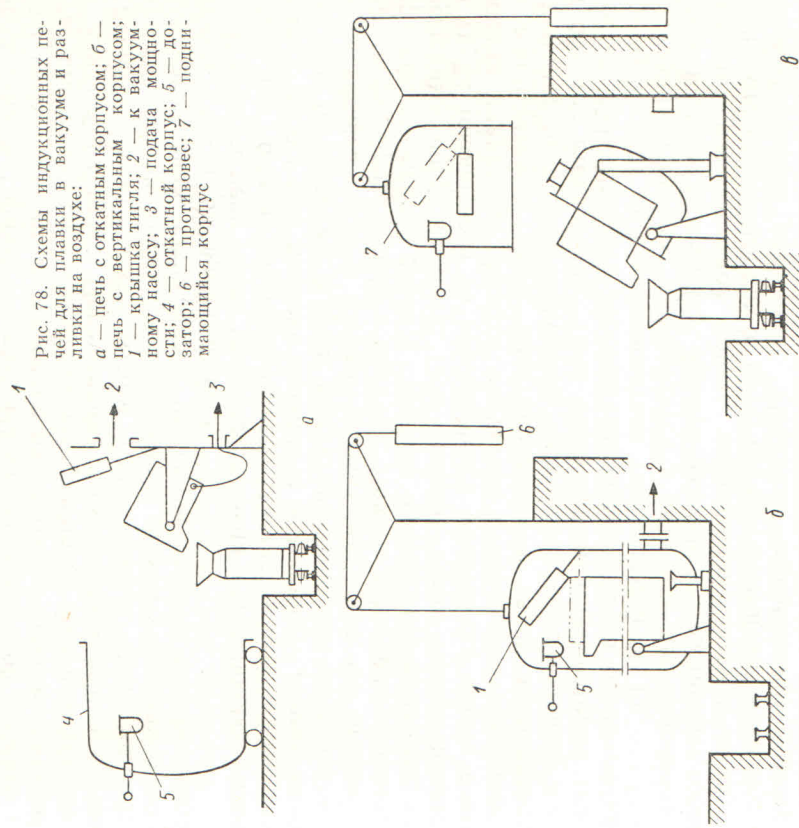


Рис. 78. Схемы индукционных печей для плавки в вакууме и разливки на воздухе: а — печь с откатывающимся корпусом; б — печь с вертикальным корпусом; 1 — крышка тигля; 2 — к вакуумному насосу; 3 — подача мощности; 4 — откатной корпус; 5 — двигатель; 6 — противовес; 7 — поднимаящийся корпус

корпус камеры через поворотное уплотнение связан с трубопроводом, идущим к вакуумным насосам. С другой стороны также при помощи вакуумного поворотного уплотнения камера печи соединена с камерой изложниц. Внутри этого патрубкуа проходит сливной желоб, по которому металл при наклоне печи попадает в камеру изложниц и разливается по изложницам, установленным на вращающемся поворотном столе. Производственная мощность печи 225 т в месяц.

### Печи полунепрерывного действия

Из отечественных печей полунепрерывного действия рассмотрим конструкцию печи ОКБ 571Б емкостью 0,5 т.

Эта печь вертикального цилиндрического типа. Сверху она закрывается крышкой, которую снимают мостовым краном после



отсоединения водяных и вакуумных коммуникаций, что требует затраты времени. На крышке установлен шлюзовое приспособление для загрузки шихты при помощи бады. Дно бады секторное, закрепляемое веревкой или проволокой, которые сгорают при попадании в горячей тигель. На водоохлаждаемой крышке со сплошным водяным охлаждением расположено шлюзовое устройство для термолары погружения, которое может быть использовано и для отбора проб. Перемещение термоларного штока осуществляется электромеханическим фрикционным приводом. На крышке имеется ломик для осаживания шихты и несколько окон для наблюдения. Окна имеют шиберную защиту, позволяющую менять стекла во время плавки.

В корпусе печи также установлены окна и сольниковое уплотнение для ломака, предназначенного для чистки печи и для удаления шлака при заливке металла в изложницу. Ломик имеет водяное охлаждение. Каркас индуктора выполнен из уголковой нержавеющей стали и текстолитовых плит. Он опирается на цапфы, приваренные к корпусу. Наклон печи осуществляется при помощи цепной связи и барабана, вращаемого приводом, помещенным снаружи печи. При наклоне тигля поворачивается и труба токоподвода во вращающемся уплотнении вместе с выводами индуктора. Выводы индуктора стационарно закреплены в текстолитовой плите, смонтированной в трубу токоподвода. Индуктор печи трехсекционный, изолированный с помощью лака и обмоток текстолитки. Печь обслуживается генератором мощностью 250 кВт. Для перемешивания металла на основную катушку подает от преобразователя ток частотой 60 Гц.

Заливка металла производится в одну или две изложницы, установленные на тележку. Камера изложниц представляет собой туннель прямоугольной формы, подходящей сбоку к корпусу печи и отсоединенный как от печи, так и от помещения цеха двумя прямоугольными затворами. Механизм перемещения тележки цепной. Сверху над изложницами располагается воронка, центрирующая струю металла.

Конструкция печи ИСВ-0,16 НИ МОИ состоит из двух частей: из перемещаемой крышки сферической формы, установленной вертикально на тележке с электромеханическим приводом. На крышке установлен механизм наклона тигля — электропривод, состоящий из двигателя, редуктора, тормоза и командоаппарата, обеспечивающего наклон тигля для слива в течение 15—150 с. Редуктор механизма наклона связан зубчатой передачей с поворотным, вакуумным уплотнением, установленным на патрубке крышки. Корпус печи горизонтальный, сверху на нем имеется камера загрузки с шибером ДУ-380 и корзиной объемом 25 л.

На крышке размещены устройства для осаживания шихты, взятия проб, измерения температуры и смогровые окна.

В верхней части корпуса установлен вспомогательный восьмисекционный дозатор с объемом каждой секции 5 л. В нижней части

корпуса расположены рельсы и механизм для перемещения тележки с изложницами. На торцовом днище расположен прямоугольный патрубок, соединяющий через вакуумный затвор плавильную камеру с камерой изложниц.

Камера изложниц прямоугольная. Внутри нее расположены рельсы и механизм перемещения тележки с изложницами. Перемещение тележек осуществляется при помощи электромеханического привода со скоростью 1,9 м/мин. Для удобства обслуживания печь оборудована двумя рабочими площадками, соединенными лестничным переходом. Электропитание печи осуществляется двумя генераторами ВПЧ-100-2400, работающими параллельно. Наиболее крупные отечественные вакуумные индукционные печи — ИСВ-1,0НИ и ИСВ-2,5НИ. Они аналогичны по конструкции и различаются только емкостью тигля и вакуумной системой. Плавильная камера печи состоит из двух частей. Неподвижная часть представляет собой горизонтально расположенный корпус с глухой торцовой сферической крышкой. Сверху на камере расположен ломик для пробовки мостов, радиационный пирометр, восьмисекционный дозатор (емкость каждой секции 12 л), лоток для сбрасывания присадок в тигель. Интересным является укрепление камеры загрузки с механизмом подъема корзины на поворотной колонне с траверсой. На другом конце траверсы смонтировано устройство для измерения температуры.

Камера загрузки и устройство для измерения температуры могут попеременно устанавливаться над затвором, соединяющим их с плавильной камерой. Для подачи грузочной корзины имеется рольганг.

На глухой крышке установлен ломик для зачистки тигля. Внутри кожуха находится механизм перемещения тележки с изложницами.

Подвижная крышка расположена на самоходной тележке с электроприводом. На крышке имеются патрубки, через которые осуществляется подвод электропитания и воды.

На кронштейнах внутри печи установлен тигель печи. Индуктор печи четырехсекционный с отпайкой, тигель имеет сигнализатор состояния набивной футеровки.

Камера изложниц прямоугольной формы через затвор  $1000 \times 3300$  соединена с корпусом печи. Рядом с камерой изложниц установлен специальный стэнд, который предназначен для установки тележки с изложницами перед их закатыванием в камеру печи и после выхода из печи.

Все три механизма перемещения тележек имеют единый привод от мотора с редуктором, обеспечивающим скорость перемещения  $2,3$  м/мин.

Электропитание для печи ИСВ-1,0НИ дают два преобразователя ВГО-500-1000 (по 500 кВт), работающих параллельно. Печь ИСВ-2,5 питается от преобразователя ВГФ-1500-1000 (мощностью 1500 кВт). Схема печи приведена на рис. 79.



На одном из наших заводов работает печь фирмы «Гереус» емкостью 1,2 т. Эта печь имеет горизонтально расположенный цилиндрический корпус с откатывающейся крышкой, на которой установлен индуктор с тиглем. Поэтому при открывании печи нет

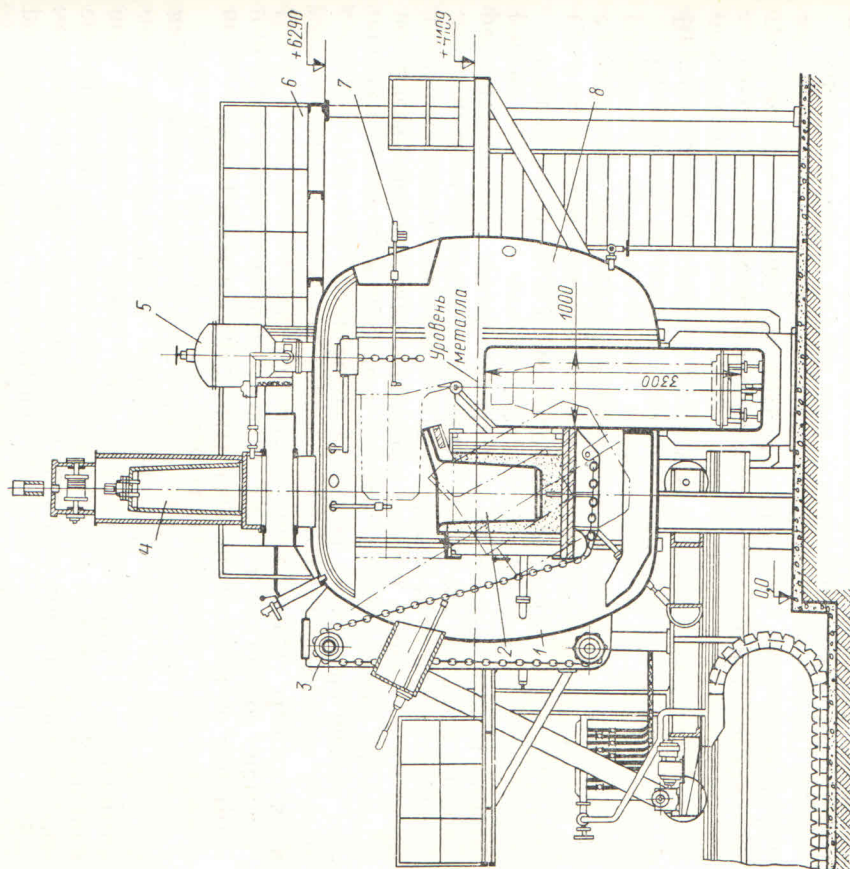


Рис. 79. Проект 2,5-т вакуумной печи: 1 — подвижная часть плавильной камеры; 2 — индукционная печь; 3 — механизм наклона печи; 4 — камера загрузки; 5 — дозатор; 6 — рабочая площадка; 7 — устройство для чистки тигля; 8 — неподвижная часть плавильной камеры

необходимости отсоединять вакуумные, водяные и электрические коммуникации.

Туннель со шлюзовой камерой для изложниц подходит к печи сбоку. Вакуумная система состоит из трех двухпорторных насосов со скоростью откачки 7000, 2000 и 1000 л/с, и двух бустерных насосов по 4500 л/с и соответствующих механических форвакуумных насосов.

На корпусе печи непосредственно над тиглем установлено устройство револьверного типа, позволяющее поочередно установ-

ливать камеру загрузки, ломик, термопару или пробник. Устройство отделено затвором от корпуса печи. Напряжение на индукторе 600 В, частота 1000 Гц.

Еще большую емкость (7 т) имеет печь фирмы «Карпентер Стил» (США), схема которой приведена на рис. 80. Печь предназначена для выплавки жаропрочных сплавов, нержавеющей стали, высокопрочных и других специальных сталей, используемых в космической технике, авиационной промышленности и ядерной технике.

Печь имеет вертикальный цилиндрический корпус объемом 226 м<sup>3</sup>. С обеих сторон к плавильной камере подходит длинный

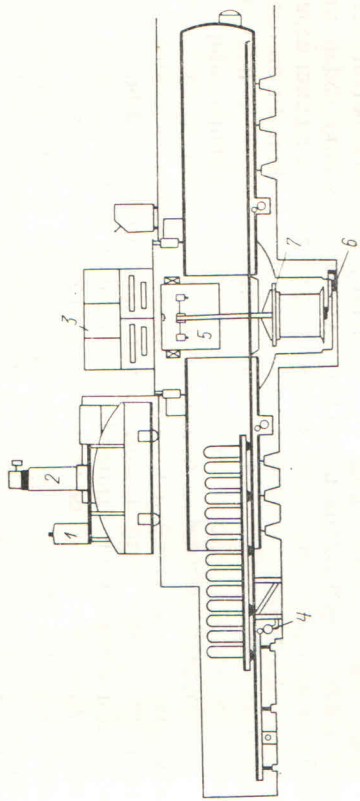


Рис. 80. Схема печи фирмы «Карпентер стил» емкостью 7,5 т: 1 — передвигаемая крышка; 2 — камера шихты; 3 — пульт управления; 4 — механизм перемещения тележки с изложницами; 5 — индукционная печь; 6 — входящий стол; 7 — подъемник для изложниц

туннель камеры изложниц длиной 17,5 м. Один из туннелей тупиковый, куда перемещают тележки с залитыми изложницами. В камеру изложниц можно поместить состав длиной до 14 м. Кроме того, изложницы могут устанавливаться и на поворотном столе. Разливка производится в слитки квадратного сечения со стороны 225, 325 и 400 мм, эти слитки отливают на тележках. На поворотном столе отливают более крупные слитки: квадратные — 700×700 мм и круглые диаметром до 625 мм. Тележки перемещаются гидродвигателем при помощи цепной передачи. Через поворотный стол тележки переезжают по съёмному мосту. Наклон печи осуществляется цепями от гидравлического привода. Специальное устройство обеспечивает блокировку наклона печи и положение изложниц под печью, что исключает возможность заливания металла не в изложницу.

Крышка печи откатывается в сторону по рельсам, поднимается и устанавливается на корпусе при помощи четырех домкратов. На крышке расположена площадка и кабины для управления процессом плавки. Основную шихту в первой плавке загружают кранами в открытую печь, подвалку осуществляют через дозатор. В последующих плавках загрузку печи ведут через камеру за-



грузки. Мощность печи 1500 кВт, средняя скорость плавки металла 3,2 т/ч. Особенностью токоподвода является то, что ток подводится с двух сторон по центральной оси печи через полые цапфы к клеммам индуктора. Годовая производительность печи 40 800 т.

Более крупная печь подобного типа рассчитана на 15 т для отливки слитков высотой до 4,2 м. Печь имеет две камеры: печную диаметром 4,8 м и высотой 7,2 м и разливочную. Камеры сообщаются между собой через шибер диаметром 900 мм, через который проходит разливочный желоб. Разливка производится через промежуточную воронку или ковш.

Внутри камеры изложниц движется на рельсах ковш-воронка. Ковш подводится под сливной желоб. Тележка с изложницами подкатывается под воронку. Корпус печи состоит из трех секций: днища, центральной части и крышки, которую снимают краном. Для смены тигля и токоподвода, ремонта индукторов и т. п. вся центральная секция печи также может быть заменена. Тигель наклоняется гидравлическим способом и в случае необходимости может быть полностью опрокинут в обратную сторону.

Первоначально в тигель помещается около 50% массы завалки. Остальное подается при помощи загрузочного устройства, стоящего на крышке и отделенного от камеры печи шибером 1200 мм. Масса шихты в бадре до 2 т. Подача бадей производится на тележках через боковую дверь. Внутри загрузочной камеры может быть подвешено две бады.

Туннель для изложниц прямоугольный  $3 \times 8$  м, длиной 12 м. Движение тележки осуществляется зубчатой рейкой и шестеренным сцеплением. Верхний ковш-воронка может вмещать 15 т металла. Тележка для изложниц имеет чугунный поддон шириной 1,8 и длиной 5,4 м. Поддон может быть поднят в случае необходимости отливки более коротких слитков.

Питание печи осуществляется от генератора мощностью 3000 кВт частотой 180 Гц и от двух трансформаторов, работающих по триплерсхеме; в случае необходимости мощность может быть увеличена до 4200 кВт.

Вакуумная система состоит из двух паро-водяных эжекторов. Вход в первую ступень диаметром 1050 мм. Один эжектор подсоединен к корпусу печи через шибер 1500 мм, другой через такой же шибер к камере изложниц.

Самыми производительными вакуумными индукционными печами являются печи, работающие на жидкой завалке.

Первая крупная печь емкостью 27 т на жидкой завалке была впервые пущена в производство на заводе фирмы «Лагроб стил» (США). В этой печи был применен новый принцип работы на жидком металле, выплавленном в обычном сталеплавильном агрегате. Кроме того, печь может работать и на твердой шихте. Процесс этот получил наименование «Термивак».

Плавильная камера печи цилиндрической формы, вертикальная, имеет диаметр 6,6 и высоту 7,2 м. Ее объем 627 м<sup>3</sup>. Сверху

камера закрывается крышкой, которая способна удерживать ковш с жидкой сталью массой 40 т. Заливка жидкого металла в печь осуществляется из ковша, имеющего специальный присоединительный фланец.

Струя жидкого металла из ковша попадает в специальную трубу, которая ограничивает разбрызгивание стали. Труба для заливки жидкого металла (рис. 81) состоит из трех частей, общая длина которых 1500 мм. Каждая секция внутри имеет кониче-

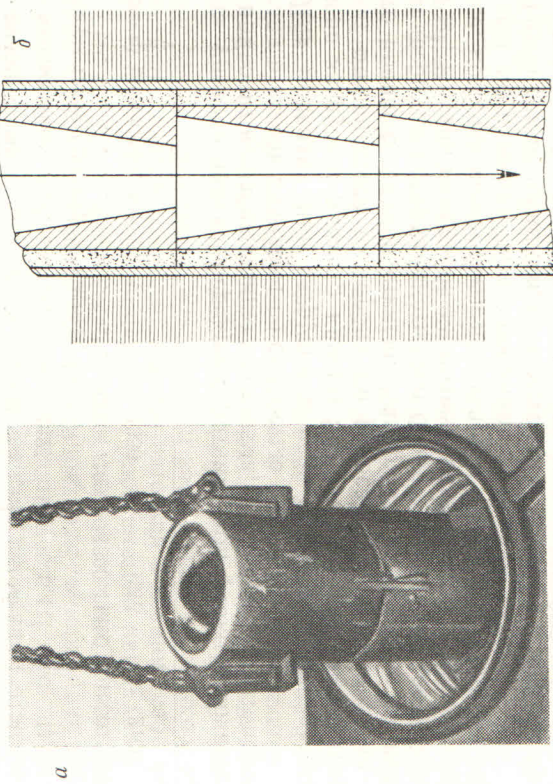


Рис. 81. Труба для заливки жидкого металла в тигель печи:  
а — общий вид; б — схема футеровки трубы

скую форму. Такая конфигурация предохраняет поток стали от слишком сильного разбрызгивания и от выбрасывания жидкого металла в камеру печи. После выливания из трубы поток разделяется на мелкие капельки. Внутренняя часть трубы выложена набивным обожженным огнеупорным материалом Церох-200, набивный цилиндрический слой изготовлен из высокоглиноземистых литых огнеупоров. Все огнеупорные части окружены металлическим кожухом. Сообщается, что скрапина, наваривающаяся на поверхность трубы изнутри, легко удаляется. После разливки металла труба пневматическим устройством отводится в сторону.

Для предотвращения от попадания шлака и воздуха в тигель вакуумной индукционной печи в конце выпуска стали из ковша в стенке разливочного ковша на определенном уровне от его днища устанавливается графитовый датчик. Втулку стопора также вынимают из смеси графита и огнеупорных материалов. При прохождении электрического тока через датчик в стопор в момент,



## ПАРАМЕТРЫ СМЕННЫХ ТИГЛЕЙ ПЕЧИ ФИРМЫ «ЛАТРОБ СТИЛ»

Показатели	Тигли		
	I	II	III
Емкость, т:			
максимальная	6,75	13,5	27
минимальная	2,25	5,4	11,3
Размеры тигля (диаметр × высота), мм	1050 × 1100	1300 × 1400	1650 × 1700
Диаметр индуктора, мм	1350	1675	2100

когда уровень шлака переключает датчик, ток резко снижается, что приводит к срабатыванию механизма, управляющего стопором. Металл в тигель заливают со скоростью 4,1—4,5 т/мин.

Для присадки или загрузки в печь твердой шихты служит камера загрузки: диаметр камеры 900, высота 2400 мм. Камера может отодвигаться в сторону по рельсам для установки на ее место ковша с жидкой сталью. Камера имеет боковую скользящую дверь, в которую вкатывают бадьи с шихтой, емкость бадьи 0,81 м<sup>3</sup>. Внутри камеры бадьи подвешивают на специальном механизме, который может быть использован также для подвески термометры погружения или пробника.

Труба для заливки жидкого металла и корзины с шихтой проходят через шибер с диаметром условного прохода 900 мм, который имеет специальную защиту от перегрева и от затекания стали через стопор ковша.

Внутри плавильной камеры могут быть установлены тигли различной емкости. Параметры тиглей и индукторов приведены в табл. 32.

Кагушка индуктора окружена магнитным ярмом, которое обеспечивает ее жесткость. В футеровке тигля замурована сигнализация, контролирующая перегрев футеровки выше опасного предела.

Наклон тигля производится при помощи двух секторов, расположенных по бокам каркаса печи. Секторы вращаются цепями, наматываемыми на барабан с гидравлическим приводом.

Нижние камеры печи расположена камера изложниц длиной 26,4, шириной 2,4, высотой 5,4 м, объем камеры изложниц 517 м<sup>3</sup>. Камера изложниц позволяет использовать изложницы высотой до 4,5 м. Такие высокие изложницы необходимы для отливки электродов для вакуумных дуговых печей.

Изложницы устанавливаются на трех грузовых каретках, каждая из которых имеет грузоподъемность 85 т и длину 5,2 м. На

каретке имеется поддон с регулируемой высотой подъема, что обеспечивает применение изложниц различной высоты. Перемещение кареток производится цепью с гидравлическим приводом.

Разливка металла из тигля производится через промежуточное различное устройство, имеющее стопоры для регулирования скорости разливки. На случай выхода из строя основного стопора имеется дополнительная аварийная воронка.

Печь питается от силовых трансформаторов мощностью до 2400 кВт, работающих на частоте тока 60 Гц. Средняя продолжительность плавки на твердой шихте 8—9 ч. Напряжение на индукторе 600 В, регулирование осуществляется восьмью ступенями напряжения. Электропитание обеспечивает скорость плавления твердой шихты во всех трех типах тиглей от 2,7 до 3,15 т/ч.

Вакуумная система состоит из паро-водяного эжектора, который обслуживает в качестве вспомогательного насоса диффузионные насосы. Он включается при заливке и разливке, когда происходит наиболее интенсивное газовыделение. Эжекторный насос имеет четыре ступени, питаемые от специального котла производительностью 7,65 т пара в час. Производительность насоса 81 кг сухого воздуха в час. До давления 0,5 мм рт. ст. печь откачивается за 20 мин.

Группа диффузионных насосов состоит из двадцати небольших насосов с диаметром входа 400 мм. В холодной печи обеспечивается разрежение 0,001 мм рт. ст., в горячей 0,01 мм рт. ст. При заливке жидкого металла давление составляет 0,2 мм рт. ст. Натекание на холодной печи 12 мкм/ч, или 1840 л·мкм/с.

Скорость откачки печи составляет при 0,01 мм рт. ст. 3100 м<sup>3</sup>/мин. Общая мощность подогревателей насосов 850 кВт. Третье ступень составляют два механических насоса, обеспечивающих при 0,5 мм рт. ст. откачку газа со скоростью 13,5 м<sup>3</sup>/мин. Применение большого числа насосов позволяет легко устранить возникающие в них неполадки, отключая отдельные группы насосов, поскольку каждый из них подсоединен индивидуальным трубопроводом к общему вакуумпроводу диаметром 1,8 м.

Еще более совершенной является установка на заводе фирмы «Циклоп стил».

На рис. 82 показан план цеха, в котором расположена вакуумная индукционная печь, рассчитанная на работу по твердой заливке на 30 т. Длина цеха 97, ширина 44 м. В цехе проходит железнодорожный путь, по которому подается необходимая шихта. Высококачественный скрап подвергается специальной разборке по группам и анализу. В печи для прокаливания скрап очищается от влаги и масла. Шихтовые материалы подаются на рабочую площадку печи, расположенную на уровне 9 м над полом цеха. Здесь скрап грузится в специальные контейнеры и на тележках подается к печи. Хотя печь может работать и полунепрерывным процессом, однако шихта может загружаться в нее и при откате в сторону верхней половины печи. По сравнению с печью фирмы



«Латроб стил» корпус этой печи меньше: диаметр 5,4, высота 7,8 м. Имеется шесть смотровых окон диаметром 1500 мм и специальное устройство для осмотра внутренних частей тигля. Основная часть шихты в открытую печь может быть загружена корзиной емкостью 7,5 т, а при работе полунепрерывным процессом корабми по 5,5 т. Более мелкие добавки дают в навесках по 0,5 т. В начале плавки в тигель загружают свежую шихту, после рафинирования дают отходы производства и затем титан, алюминий и др.

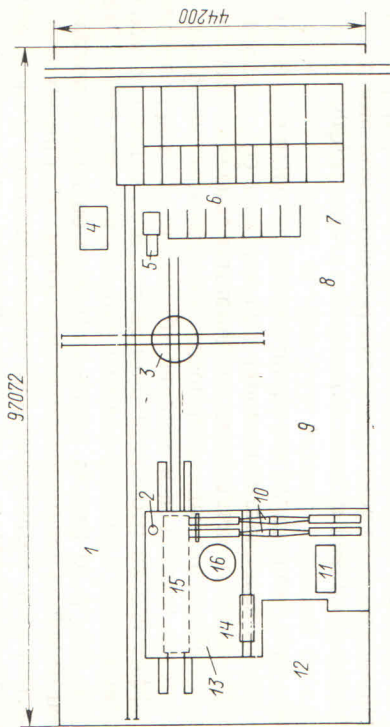


Рис. 82. Планировка вакуумного цеха фирмы «Циклоп стил» с 30-т вакуумной индукционной печью:  
1 — отделение набивки тиглей и футеровки ковшей; 2 — пневмопонта в химическую лабораторию; 3 — поворотный стол; 4 — отделение обжига скрапа; 5 — очистка скрапа; 6 — закрома для скрапа; 7 — отбор проб скрапа; 8 — управление цехом вычислительный центр; 9 — участок стрипирования изложниц и ремонта; 10 — насосы; 11 — паровой котел; 12 — участок подготовки добавок и легирующих; 13 — печьной участок; 1 — 4 тележка для грузозачных бадей; 15 — туннель для изложниц; 16 — индукционная вакуумная печь

В конструкции печи фирмы «Циклоп стил» значительно усовершенствована камера для разлива. Она сделана в два этажа (рис. 83). Известно, что отливка металла через носок печи непосредственно в изложницу может сопровождаться попаданием частичек шлака и других загрязнений в тело слитка. Такой метод «прямой» разлива представляет собой резкую противоположность отработанному методу разлива слитков стали на воздухе через специальный разливочный ковш со стопорным устройством. Нахождение металла в ковше позволяет отделить некоторую часть загрязненной путем их всплывания, а применение стопорного механизма — организовать разливу по нужному режиму. Если при разливе металла из печи небольшой емкости применение дополнительных разливочных устройств вследствие неблагоприятного соотношения объема металла и поверхностей контакта с огнетупами является дискуссионным, то при отливке больших порций металла в 15—30 т применение дополнительных разливочных устройств оправдано и необходимо. В данной печи над изложни-

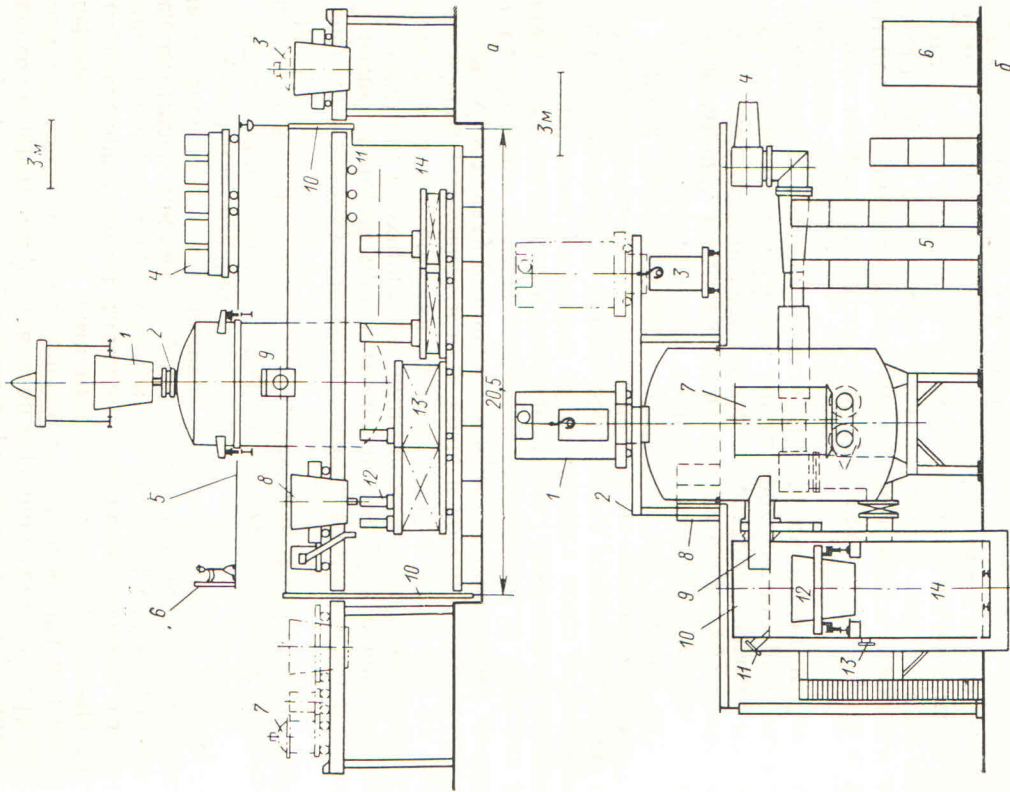


Рис. 83. Схема разлива металла из 30-т печи фирмы «Циклоп стил»:  
а — общий вид: 1 — 30-т ковш; 2 — шибер 1200 мм; 3 — подогреватель разливочного ковша; 4 — корзинка с шихтой; 5 — площадка управления печью; 6 — панель управления; 7 — подогреватель промежуточных воронок; 8 — разливочный ковш; 9 — промежуточный желоб для разлива; 10 — двери в камеру для изложниц; 11 — пульта для управления разливкой; 12 — изложница; 13 — тележка для изложниц; 14 — камера разлива; 15 — вид на печь сбоку; 1 — передвижная камера загрузки с корзиной; 2 — платформа для камеры загрузки; 3 — подача корзины с шихтой; 4 — к вакуумной системе; 5 — конденсаторная батарея; 6 — трансформатор; 7 — 30-т печь; 8 — панель управления; 9 — желоб; 10 — камера желоба; 11 — пульт наблюдения за разливкой; 12 — 30-т разливочный ковш; 13 — смотровые окна; 14 — камера изложниц



цами, стоящими на тележках, расположен дополнителный рельсовый путь, по которому может перемещаться 30-т разливочный ковш со стпором или разливочная воронка со стпором. Разливка может происходить из неподвижно стоящего ковша или воронки в перемещающиеся под ними изложницы. Предусмотрено также и перемещение ковша с металлом над неподвижными изложницами. Этот вариант применяется для отливки слитков, он более предпочтителен, так как не происходит вибрации жидкого металла еще не застывшего в изложнице и не нарушается нормальный процесс кристаллизации.

Перемещение изложниц под неподвижно стоящей воронкой используется при отливке электродов для ВДП массой от 2,7 до 15 т.

Металл в воронку или ковш подается из печи через специальный желоб, который проходит сквозь патрубков с шибром диаметром 900 мм. Верхняя часть туннеля изложниц имеет двери для выката ковша или воронки из вакуумной камеры для их подогрева. Перед установкой в печь ковш и воронку подогревают до 930—980° С, к началу разливки температура понижается до 650—700° С. По длине камеры изложниц расположен 21 пост для наблюдения за разливкой и управления ею. Необходимо отметить, что вся гигантская установка обслуживается всего двумя мастерами. Обслуживание во многом облегчается установкой двух панелей управления: около верха печи и на пульте и двух ЭВМ. При помощи вычислительных устройств для сплава заданной марки рассчитывают, исходя из имеющихся материалов, состав шихты и навеску. После расплавления металла берут пробу, которую по лневпочте посылают в лабораторию завода, находящуюся на расстоянии 1,7 км. Почта проходит это расстояние за 3 мин. После получения анализа ЭВМ рассчитывает необходимые легирующие добавки.

В цехе имеется один кран на 80 т, при помощи которого из камеры печи может быть удален тигель печи вместе с жидким металлом в случае аварии при разливке. Кроме того, этот же кран используют для установки на печь ковша с жидким металлом. В табл. 33 приведены основные параметры тиглей на 15—30 т, соответствующих ковшей и изложниц.

Система вакуумирования состоит из двух шестиступенчатых парожеторных насосов, способных создавать давление 0,001 мм рт. ст. Насосы при помощи четырех шибров по 1050 мм могут подсоединяться либо к камере печи, либо к камере изложниц, которые могут откачиваться независимо друг от друга. Мощность генератора 6650 кВт при частоте тока 60 Гц. Такая высокая мощность обеспечивает чрезвычайно быстрое распыление с скоростью 15 л/ч, что значительно сокращает длительность контакта жидкого металла с тиглем. Скорость нагрева 30-т ванны достигает 7° С/мин, при выключении тока температура понижается со скоростью 1,7° С/мин, настолько велика тепловая инерция печи.

ПАРАМЕТРЫ ТИГЛЕЙ, КОВШЕЙ И ИЗЛОЖНИЦ ФИРМЫ «ЦИКЛОП СТИЛ»

Параметры	Тигель	Разливочный ковш
Емкость, т	15 30	22 30
Внутренний диаметр, мм	1200 1525	1700 1900
Общая высота, мм	3025 3275	1875 2050
Рабочий слой футеровки	90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% SiO <sub>2</sub>	74% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 22% SiO <sub>2</sub> + 3% TiO <sub>2</sub> + 1% FeO
Наружный слой футеровки	74% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 22% SiO <sub>2</sub> + 3% TiO <sub>2</sub> + 1% FeO	Шамотный

Примечание. Масса слитка составляет 0,7; 1,9; 5,0 т. Сечение изложниц 337×337; 356×420; 455×455; 480×760 мм, максимальная высота 5500 мм. Футеровка выкладывается из кирпича.

Хотя установленная мощность трансформатора 6650 кВт, но он может работать с перегрузкой до 7000 кВт при напряжении 150—600 В.

#### ВАКУУМНЫЕ СИСТЕМЫ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Плавка в вакуумных индукционных печах производится при давлении 0,01—0,001 мм рт. ст. Такие давления обеспечивают как полностью раскисления металла углеродом, так и удаление водорода, азота и большей части летучих примесей. Вакуумные системы печи состоят из механических насосов, двухгорных насосов, пароструйных масляных диффузионных и бустерных насосов, паро-водяных эжекторных насосов.

Печи небольшого размера до 50—100 кг имеют вакуумную систему, состоящую из механического насоса, пароструйного бустерного насоса и при необходимости ведения плавки при низком давлении диффузионных пароструйных насосов. Схема вакуумной откачки печи емкостью 100 кг представлена на рис. 84. На крупных печах вакуумные системы состоят из механических насосов и пароструйных диффузионных насосов. Супермощные печи обслуживаются паро-водяными эжекторными насосами. Вакуумные системы небольших печей должны иметь фильтры для



очистки откачиваемых газов. Ранее непрерывным узлом вакуумных систем были ловушки для вымораживания паров воды. Теперь в связи с применением форвакуумных насосов с газобалластными устройствами необходимость в ловушках отпала, а для пароструйных насосов ловушки и фильтры не нужны.

Рассмотрим некоторые конкретные примеры вакуумных систем:

1. Печь типа ИСВ-0,001 ПИ-МО2 емкостью 10 кг обслуживается высоковакуумным агрегатом ВА-8-4ПР производительностью 2500 л/с при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст., бустерным насосом БН-2000 и тремя механическими насосами ВН-7Г по 59 л/с каждый с тканевыми фильтрами.

2. Печь фирмы «Бальцерс» на 30 кг имеет диффузионный насос на 3300 л/с, двухроторный насос 700 л/с и форвакуумный насос на 45 л/с.

3. Печь емкостью 100 кг имеет пароструйный бустерный насос производительностью 5000 л/с; двухроторный 420 л/с и форвакуумный 3500 л/с.

4. Печь емкостью 1200 кг фирмы «Герус» имеет два пароструйных бустерных насоса производительностью по 4500 л/с, три двухроторных насоса со скоростями откачки 1000, 2000 —

7000 л/с и три форвакуумных насоса. Печь емкостью 1000 кг фирмы «Джессоп Сейвилл» имеет четыре пароструйных бустерных насоса, общая скорость откачки 7200 л/с, двухроторный насос производительностью 1700 л/с, форвакуумные насосы: один на 210 л/с, два по 90 л/с и три по 45 л/с. При нормальной работе все бустерные насосы работают параллельно, поддерживаемые двухроторными насосами и большим форвакуумным насосом. Печь откачивается от атмосферного давления до  $10^{-2}$  мм рт. ст. за 17 мин.

6. Печь емкостью 7 т фирмы «Карлентерстил» имеет бустерный пароструйный насос производительностью 4500 л/с, двухроторный насос 1600 и 300 л/с и форвакуумные насосы 300 и 500 л/с.

7. Печь ИСВ-2,5-НИ емкостью 2,5 т имеет четыре форвакуумных насоса производительностью по 500 л/с, четыре двухроторных насоса по 5000 л/с, и три пароструйных по 15 000 л/с каждый.

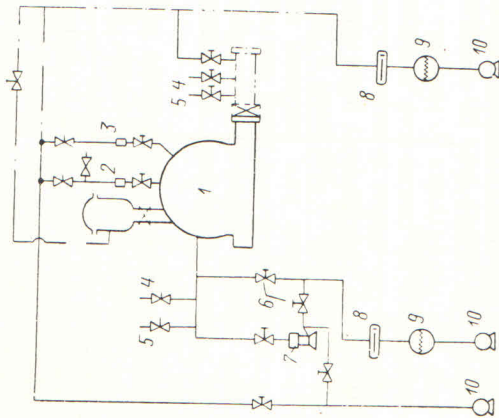


Рис. 84. Схема вакуумной откачки индукционной печи.

1 — вакуумный корпус; 2 — устройство для термолары; 3 — устройство для пробы газа; 4 — подача инертного газа; 5 — кран для напуска воздуха; 6 — вакуумные шибера; 7 — масляный диффузионный насос; 8 — механические бустерные насосы; 9 — фильтры; 10 — вакуумные механические насосы

В последнее время в связи с пуском в эксплуатацию супермощных ВИП последние оборудованы либо только пароструйными водяными насосами, либо пароструйными насосами в сочетании с диффузионными пароструйными масляными насосами.

По сравнению с паромасляными насосами пароструйные водяные насосы обладают некоторыми преимуществами. Пароструйные водяные насосы имеют более низкую стоимость. Период запуска водяного пароструйного насоса на 30% меньше, чем паромасляного. При использовании водяного пароструйного насоса нет необходимости в фильтре, не нужно менять масло, меньше вакуумных шиберов, требующих регулярной очистки. Водяной

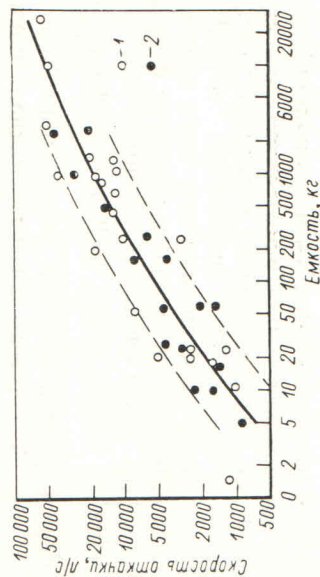


Рис. 85. Скорость откачки вакуумных индукционных печей.

1 — данные по зарубежным печам; 2 — отечественные данные

пароструйный насос имеет большую производительность, чем масляный, что позволяет сократить длительность отдельных операций.

К недостаткам пароводяных эжекторных насосов следует отнести прежде всего снабжение паром. Если на заводе нет постоянного источника пара нужных параметров, то необходим индивидуальный паровой котел, который должен работать согласованно с эжекторным насосом, давая пар определенной давления (снижение давления пара приводит к миграции влаги в печь). Воду для работы котла следует подогревать специальной подготовке, что также сопровождается увеличением накладных расходов.

30-т печь фирмы «Циклоп корп» имеет два пароструйных насоса: один подключен к камере печи, другой — к камере изложниц. Откачка камеры изложниц объемом  $540 \text{ м}^3$  до давления ниже 0,05 мм рт. ст. составляет 20 мин, при расходе пара 15 т/ч. Минимальное давление, обеспечиваемое таким насосом, 0,005 мм рт. ст. Диаметр соединительных трубопроводов 1050 мм. В случае необходимости насосы могут работать отдельно или вместе. При поломке одного из насосов другой может обеспечить работу и камеры печи и камеры изложниц.



27-т печь фирмы «Латроб стил» имеет вакуумную систему, состоящую из двух групп насосов: паро-водяного эжекторного насоса, снижающего давление в печи до 0,2 мм рт. ст., и 20 паромасляных насосов, работающих со скоростью откачки по 4000 л/с, которые создают при плавке давление 0,01 мм рт. ст. Снижение давления от 0,2 до 0,05 мм рт. ст. производят за 50 мин. Скорость откачки печи при давлении 0,01 мм рт. ст. 3100 м<sup>3</sup>/мин. Общая мощность нагревателей насосов составляет 850 кВт, т. е. 35% от мощности печи. Паромасляные насосы поддерживаются двумя механическими форвакуумными насосами со скоростью откачки по 13,5 м<sup>3</sup>/мин при 0,5 мм рт. ст. каждый. Применение такого большого количества небольших насосов позволяет легко устранить неполадки, менять насосы в отдельности, так как каждый из насосов подсоединен через индивидуальный шибер к общему трубопроводу.

Эжекторный насос этой печи имеет четыре ступени, он включается обычно при заливке и разливке стали. Давление рабочего пара 10,5 ат. Пар получают из специального котла производительностью 7,65 т пара в час. Давление на первой ступени насоса менее 0,2—5 мм рт. ст., на второй < 35 мм рт. ст., на третьей < 100 мм рт. ст., четвертая ступень работает на атмосферу.

На рис. 85 представлена зависимость между скоростью откачки вакуумных индукционных печей пароструйными масляными насосами и емкостью печей, составленная по литературным данным. Этот график можно использовать в качестве ориентира при расчете вакуумной системы.

#### ЭЛЕКТРОПИТАНИЕ ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Небольшие лабораторные вакуумные индукционные печи емкостью до 3—5 кг могут обслуживаться ламповыми высокочастотными генераторами с частотой тока от 250 кГц и более. Это печи с кварцевыми корпусами, в которых индуктор вынесен за пределы плавильного пространства.

Полупромышленные и промышленные установки обслуживаются высокочастотными машинными генераторами или работают от трансформаторных преобразователей.

При выборе источника питания для вакуумных индукционных печей необходимо учитывать два обстоятельства. Первое связано с возможностью возникновения электрического пробоя между находящимися в вакууме частями установки с разностью электрического потенциала. Второе относится к перемешиванию металла, которое крайне необходимо для выравнивания состава ванны при выплавке сложнотемпературных сплавов. Ранее существовавшее мнение, что в индукционной печи металл хорошо перемешивается, очевидно, справедливо только для небольших печей емкостью до 100 кг при частоте питающего тока 2500 Гц, что является обычной частотой отечественных генераторов. Однако для более крупных

печей работа на такой частоте не обеспечивает хорошего перемешивания ванны.

Электрический пробой в вакууме может привести к повреждению индуктора, к нарушению электрического режима. Даже при наличии изоляции индуктора обычно вокруг его витков наблюдается фиолетовое свечение, связанное с появлением тлеющего разряда.

Пробой или тлеющий разряд возникают при остаточном давлении 2,0—0,02 мм рт. ст. и при напряжении на индукторе > 400 В. Следовательно, при работе на более высоком напряжении, которое необходимо для передачи на индуктор нужной мощности, приходится применять изоляцию.

При выборе изоляции рекомендуется учитывать воздействие на нее следующих факторов:

1. Диэлектрической напряженности силового поля.
2. Механических нагрузок при вибрациях индуктора, набивке тигля при наклонах печи.
3. Конденсации паров металла и примесей, испаряющихся из жидкой ванны при плавке.
4. Термических нагрузок.

Толщину наносимой на витки индуктора изоляции можно приближенно рассчитать по следующей формуле [120]:

$$\delta \geq \frac{\lambda_i}{Q} (t_{из} - t_{кат}); \quad \delta > \frac{u_0}{\varepsilon_d},$$

где  $Q$  — тепловой поток через изоляцию;

$\delta$  — толщина изоляции;

$\lambda_i$  — теплопроводность изоляции;

$u_0$  — рабочее напряжение на индукторе;

$\varepsilon_d$  — диэлектрический показатель изоляции катушки;

$t_{из}$  — предельно допустимая температура изоляции;

$t_{кат}$  — температура индуктора.

Обычно изоляцию выполняют в виде нескольких слоев лака, наносимых на поверхность тщательно подготовленного и зачищенного индуктора. Каждый последующий слой наносится после просушивания предыдущего слоя. Поверх лака индуктор обматывается в несколько слоев липкой стеклотканью, резиностеклотканевой лентой, липкой полихлорвиниловой изоляцией или другими термостойкими изоляционными материалами.

Однако сама по себе изоляция полностью не устраняет пробоев или тока утечки. Она разрушается под действием тлеющего разряда. Изоляция наиболее эффективна в области низких давлений, когда пробойное напряжение не превышает рабочего.

Экранировка витков индуктора совместно с нанесением изоляции предотвращает тлеющий разряд. Для экранировки на поверхность изоляции наносили слой электропроводного материала, например графитового лака и т. п. Этот слой электрически соединяли с каркасом печи. В качестве примера приведем следующий



метод экранировки [120]. На индуктор был нанесен слой силиконовой резины толщиной 1,4—1,6 мм, затем слой графита и снова слой силиконовой резины. Графит заземлили. При напряжении 1500 В и давлении 0,002 мм рт. ст. тлеющие разряды в диапазоне 760—0,002 мм рт. ст. не возникали.

В некоторых крупных печах устанавливают детектор утечки, который отключает силовой ток при появлении тлеющего разряда внутри корпуса печи. Большинство зарубежных агрегатов работают на генераторах с напряжением от 375 до 800 В.

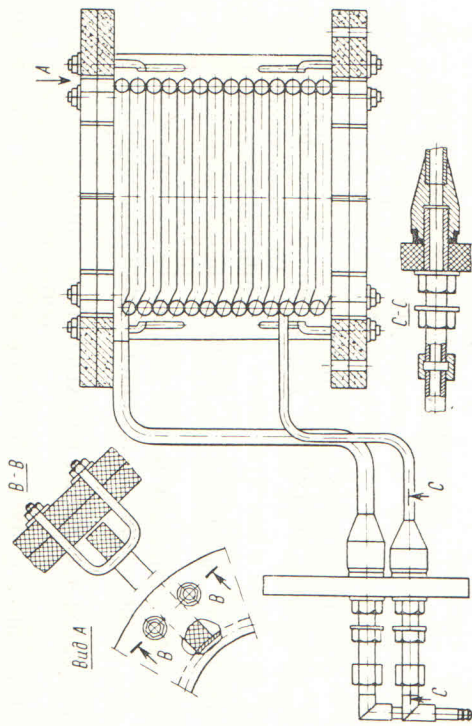


Рис. 86. Конструкция индуктора

Отечественные печи пока работают на напряжении до 1000 В. Это требует самого тщательного выполнения изоляции витков. В крупных 30-т печах изоляция индуктора состоит из двух слоев: нижний слой из силиконовой резины, навитой вполнахлестку, верхний слой из теплоустойчивой ленты, инкрустированной слюдой. Это обеспечивает достаточно механическую защиту нижнего слоя. Кроме того, материал ленты после навивки садится, так что после выполнения работы изоляция получается чрезвычайно плотной и жесткой.

Вопрос жесткости индуктора в особенности для вакуумных индукционных печей очень серьезен. Даже небольшие перемены витков друг относительно друга ведут к повреждению изоляции и к разрушению футеровки тигля.

Для придания индуктору жесткости вся катушка стягивается с помощью колец, изготовленных либо из абсоцемента, пропитанного кремнийорганическим жаростойким лаком ФГ-9, либо из стеклотекстолита. Верхние и нижние плиты-кольца стягиваются при помощи абсоцементных или стеклотекстолитовых стоек (рис. 86).

В последнее время, как указывается в работе [121], получает распространение крепление катушки индуктора путем заливки ее в эпоксидную смолу или в бетон. Такой индуктор представляет собой монолитную конструкцию, легко собираемую и монтируемую в печи. Однако при повреждении катушки она подлежит полной замене.

Серьезной проблемой при работе крупных ВИП является перемешивание металла. Опыт работы показал, что при относительно высокой частоте 1—2,5 кГц перемешивание ванны происходит слабо. В слитках, полученных в этих печах, наблюдается сегрегация компонентов по сечению слитка.

Эту проблему можно решить двумя способами. Один из них заключается в применении вспомогательного силового трансформатора, от которого на основной индуктор подается низкая частота. На отечественных установках, например на печи ОКБ-571Б, для перемешивания металла отключают высокую частоту и на индуктор подают напряжение от силового трансформатора частотой 50 Гц. Опыты показали, что перемешивание в течение 3 мин вполне достаточно для усреднения состава ванны емкостью 0,5 т.

При расчете мощности для перемешивания можно воспользоваться данными работы [122], в которой рассматривается перемешивающий индуктор для установки ASEA—SKF.

Мощность перемешивающего индуктора для ванны емкостью 30 т рассчитывали по уравнению

$$P = f_0 I^2 e^{-\frac{4\pi\Delta}{h}}$$

где  $I$  — ток в индукторе;

$h$  — высота индуктора;

$\Delta$  — расстояние между витками индуктора и ванны;

$f_0$  — сложная функция формы индуктора и частоты.

Максимальная мощность, необходимая только для перемешивания, составляла 300—400 кВт.

Более сложным решением задачи перемешивания металла является установка дополнительного индуктора, как это сделано на печи фирмы «Джесоп—Сейвилл» (Англия) емкостью 1 т. Основной генератор обеспечивает напряжение 400 В и частоту 500 Гц, дополнительный трехфазовый индуктор питается от трансформатора мощностью 120 кВа током частотой 50 Гц.

В последнее время получила распространение Триплер-схема преобразования тока для питания вакуумных индукционных печей. Так, 7-т печь фирмы «Карпентер Стил» (США) работает на частоте 180 Гц, которая обеспечивает полное перемешивание ванны.

Триплер-схема (рис. 87) преобразует напряжение с 13 600 на 750 В и частоту с 60 на 180 Гц. Эта схема работает с большой эффективностью, равной почти 90%. Перед подачей на индуктор два трансформатора понижают напряжение еще до 400 В.



Триплер-эффект получается с помощью трех однофазных обмоток трансформатора, соединенных звездой, вторичные соединения сделаны открытым треугольником, что и дает однофазный ток. Для того чтобы получить гармоники, которые дадут эффективную мощность на выходе, сердечник трансформатора насыщен

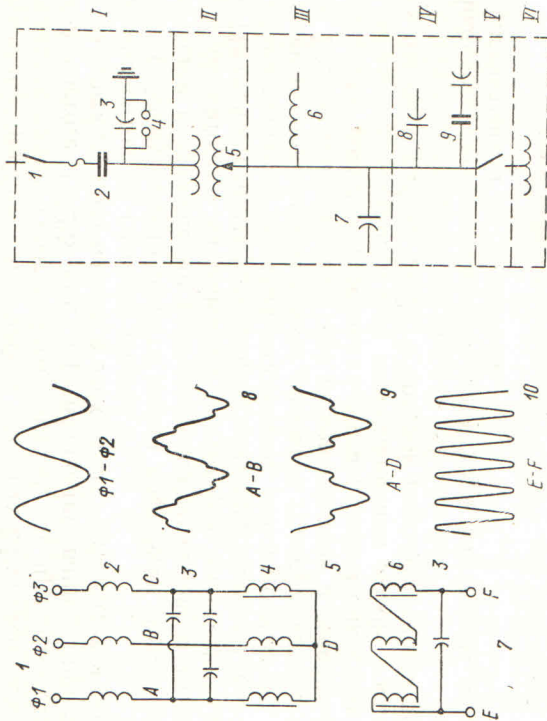


Рис. 87. Триплер-схема преобразования переменного тока для питания вакуумных индукционных печей:  
 I — 13 600 В, три фазы, 60 Гц; 2 — дроссель; 3 — емкости; 4 — первичная обмотка; 5 — триплер-трансформатор; 6 — вторичная обмотка; 7 — 750 В, одна фаза, 180 Гц; 8 — гармоники пятого порядка; 9 — гармоники третьего порядка; 10 — преобразованное напряжение

Рис. 88. Схема включения 30-т вакуумной индукционной печи фирмы «Циклоп стил» с перемешиванием металла многофазным током:  
 I — высоковольтная система распределительного устройства; II — главный прерыватель тока; 2 — вакуумный конденсатор; 3 — сглаживающий конденсатор; 4 — искровой предохранитель; III — главный силовой трансформатор; 5 — безнагрузочный секционный переключатель; IV — механизм управления электрической нагрузкой; 6 — стационарный дроссель для балансирования фазовой нагрузки; 7 — конденсатор для регулирования коэффициента мощности; IV — конденсаторная батарея для регулирования коэффициента мощности; 8 — стационарные конденсаторы; 9 — подключаемые конденсаторы; V — избирательные выключатели; VI — индуктор печи

выше колена кривой насыщения. Поэтому требуется очень высокий нагрузочный ток, значительно более высокий, чем для обычных силовых трансформаторов. Это в свою очередь дает большое искажение формы токовой волны. Благодаря использованию конденсаторов и дроссельных катушек получают синусоидальную форму кривой тока, почти совпадающую по фазе с напряжением. Конденсаторы, которые обеспечивают нагрузку на первичные обмотки, в итоге оказываются на линии, питаемой током, необходимым для обеспечения выходной мощности трансформатора.

Конденсаторы на 24 000 квар на 50% могут быть включены или выключены из цепи, что дает возможность регулировать мощность от 15 до 140% от номинальной [123].

Индуктор 7-т печи имеет три секции на 15 витков. Нижняя секция высотой 280 мм предназначена для охлаждения футеровки, так же, как и верхняя — высотой 330 мм. Силовая средняя секция имеет высоту 790 мм.

Супермощные вакуумные индукционные печи питаются током промышленной частоты. 30-т печь фирмы «Циклоп стил» имеет индуктор с пятью витками высотой 1650—1780 мм и внутренним диа-

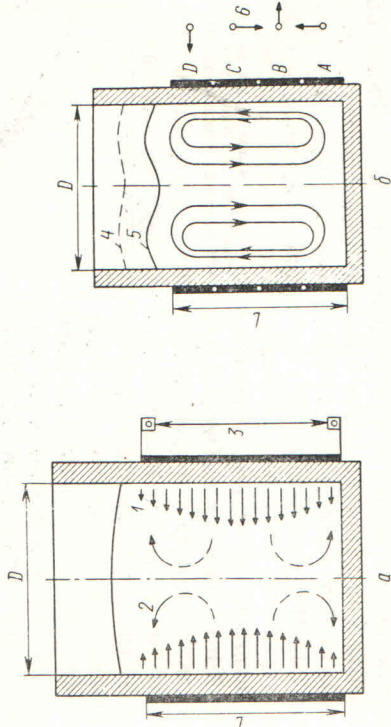


Рис. 89. Схема перемешивания металла в тигле 27-т печи:  
 а — при однофазном включении; б — при многофазном включении; I — силы; 2 — потоки; 3 — подключенные питания (одна фаза); 4 — максимальный уровень металла; 5 — средний уровень металла; δ — вектора тока в различных сечениях

метром 1900 мм. Печь работает на частоте 60 Гц и обслуживается трансформатором мощностью 6650 кВт.

На схеме рис. 88 показана однолинейная схема питания 30-т печи током частотой 50 Гц с перемешиванием металла током.

Схема перемешивания металла при однофазном включении печи показана на рис. 89, а. Посредине ванны возникает горб металла. В многофазной печи, имеющей несколько секций индуктора, соединенных параллельно, возникает схема, показанная на рис. 92, б с двумя горбами на поверхности металла. Подобная схема действия электромагнитных сил обеспечивает более полное перемешивание ванны. При этом добавка, вводимая в жидкую ванну, погружается в средней части в металл и быстро размешивается. Опыты показали, что при многофазном включении скорость движения металла почти в три раза больше, чем при однофазном включении при той же частоте и мощности тока.

В 30-т тигле для перемешивания металла при многофазном включении требуется всего 13% мощности при однофазном включении для достижения того же эффекта, перемешивание не сопровождается нагревом металла.



Методы расчета электрической части вакуумных индукционных печей основываются на широко известных положениях, применяемых для расчета высокочастотных печей. Специфика в расчете может возникнуть только в случае близкого расположения кожуха печи к индуктору. В этом случае кожух печи может играть роль внешнего экрана по отношению к индуктору. В кожухе будут наводиться дополнительные токи, которые снизят полезную мощность печи вследствие потерь. Кроме того, в кожухе создается магнитный поток, обратный по отношению к потоку индуктора, что уменьшает полезную мощность, выделяющуюся в садке. Все это вместе взятое приводит к снижению электрического к. п. д. печи.

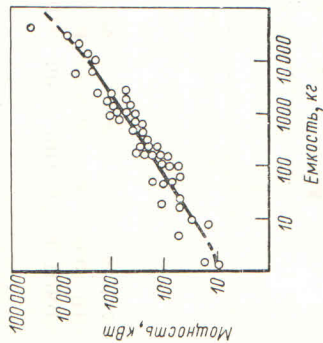


Рис. 90. Зависимость мощности генераторов вакуумных индукционных печей от их емкости

Чем меньше отношение диаметра обечайки кожуха  $D_0$  к диаметру индуктора  $D_{и}$ , тем к. п. д. печи будет ниже.

Как указывается в работе М. С. Лейканда [121], при соотношении  $D_0/D_{и} = 2,5$  электрические потери в кожухе и уменьшение мощности в садке невелики и при расчетах могут не учитываться. При выборе мощности генераторов и питающих агрегатов целесообразно учитывать практический опыт действующих печей, который иллюстрируется рис. 90, где показана зависимость мощности от емкости печи.

## ФУТЕРОВКА ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Огнеупорный тигель вакуумной индукционной печи является важнейшей частью установки. Его стойкость определяет как производительность печи, так и чистоту выплаваемого металла — его качество. В настоящее время разработаны многие способы интенсификации работы вакуумных индукционных печей: применение жидкой шихты, продувка металла газами через пористую пробку, применение шлаковых реагентов и др. Однако использование этих методов возможно лишь при условии высокой стойкости футеровки. По мере увеличения размера печей вопросы службы футеровки становятся все серьезнее и ответственные. Успешное решение этой проблемы связано с применением кирпичной кладки, хорошо зарекомендовавшей себя в других сталеплавильных агрегатах.

Для изготовления тиглей вакуумных индукционных печей используют, как правило, чистые огнеупорные материалы: электроплавленные окислы магния, циркония, алюминия, их смеси.

Применение электроплавленных материалов обусловлено тем, что в них закончились объемные и другие превращения, удалены нежелательные примеси.

Для малых лабораторных печей применяют готовые заводские тигли емкостью до 1 л, изготовленные либо методом литья, либо методом прессования в прессформах.

Для печей емкостью от нескольких килограмм до 1 т и более применяют набивку тигля внутри индуктора. Для соблюдения требований вакуумной гигиены эту операцию рационально производить на специальном стенде вне печи и желательнее в другом помещении, отделенном от лавильного отделения.

Перед набивкой тигля изолированный индуктор изнутри покрывают тонким слоем обмазки. В качестве обмазки можно использовать смесь винилфлексового лака с маршаллитом или тальком (65%) и бакелитом (35%). Можно использовать массу, состоящую из спирта, мелкого электрокорунда и этилсиликата. Например, смесь на этилсиликате состоит: из 50% цирконовой муки, 25% электрокорунда № 100 и 25% электрокорунда № 300. Можно применять и стеклоткань, которую приклеивают к катушке индуктора жидким стеклом или декстрином. Нанесенную обмазку просушивают. Обмазка образует «кожух» футеровки и не дает огнеупорным материалам высыпаться в зазоры между витками индуктора. Затем набивают тигель вокруг железного или графитового шаблона, обмотанного 1—2 слоями картона. Картон предохраняет от сваривания внутренние слои футеровки с шаблоном при спекании.

Набивку тигля производят порошкообразной массой. После набивки и спекания тигель должен иметь внутренний плотный рачобчий слой и наружный более рыхлый, который демпфирует механические нагрузки, возникающие при перемещении витков индуктора под влиянием магнитных полей, при механических нагрузках на тигель и от тепловых и объемных изменений в стенках тигля. Эта задача создания двухслойной футеровки разрешается подбором зернового состава массы. Тигель, изготовленный только из одной мелкой фракции, получается очень плотным, быстро пропекается и подвержен трещинообразованию. Применение только крупной фракции может привести к слишком большой пористости, следствием которой будет глубокое пропитывание стенок металлом.

На одном из заводов применяли следующий зерновой состав массы для набивки тигля из 94% плавленной окиси магния и 6% электрокорунда.

Содержание, %, окиси магния фракций:	
2—3 мм	30
1—2 мм	30
<1 мм	40
В том числе фракции 0,088 мм, %	
	15—20

Электрокорунд применяли фракции 0,5—1,0 мм.

Хорошо перемешанную массу прокаливали и набивали из нее тигель без связи и увлажнения. К концу кампании печи толщина рабочего слоя тигля составляла 10 мм, толщина буферного слоя



25—30 мм, что обеспечивало среднюю стойкость тигля до 30 плавок.

Для печи ОКБ 571Б емкостью 0,5 т тигель набивают на специальном стенде следующим образом. Подину набивают пневмотрамбовкой слоями по 30—50 мм. Перед набивкой следующего слоя предыдущий слой взрыхляют на глубину 5—8 мм. Подину набивают до уровня нижнего или до половины второго витка снизу. Устанавливают шаблон из листового железа с отверстиями диаметром 2—3 мм. Внутрь шаблона помещают груз, разрыхляя слой между шаблоном и индуктором и набивают откосы слоями по 40 мм толщиной с промежуточным рыхлением. Плотнее набивают слой, прилегающие к стенкам шаблона. Воротник печи выкладывают из магнезитового или хромомагнезитового кирпича. Носок ставят готовый, предварительно изготовленный в пресс-форме. Затем индуктор с набитым тиглем устанавливают в печь. Футеровку сушат и слекают при мощности 20—30 кВт в течение 2 ч, затем через каждые 30 мин увеличивают мощность на 30—40 кВт. Тигель загружают отходами армко-железа или углеродистой стали, расплавляют металл и выдерживают его при 1580—1610°С в течение 20—30 мин. После первой проводяг еще дополнительно две-три закрепительных плавки. Последнюю промывную плавку делают на шихте, состав которой определяется выплавляемым сплавом.

В работе [124] сообщалось об успешной работе тигля, изготовленного из чистого корунда для печи небольшой емкости 50 кг. Смесь составляли из электрокорунда марки ЭБ-99 следующего фракционного состава: 70% № 24—32; 25% № 80—120; 5% № 200—300 с добавкой 1,5—2,0% борной кислоты для связки. Тигель набивали вокруг графитового шаблона. После набивки тигля и сушки температуру на внутренней поверхности шаблона постепенно повышали до оплавления корунда и появления гладкой оплавленной внутренней поверхности тигля. Стойкость таких тиглей достигала на одном и том же сплаве до 300 плавок.

В работе [125] также сообщается об изготовлении тиглей из корунда. Смесь составляли из 60% электрокорунда марки К100 и 30% марки К36 и 10% глинозема. В качестве связки давали 4%-ный раствор декстрина в воде. Набивку тигля производили вокруг железного шаблона. Верхнюю часть тигля, выше уровня жидкого металла, набивали из той же массы, но с добавкой жидкого стекла. Из нее же изготовляли и воротник тигля. Тигель сушили на воздухе 12—20 ч. Затем включили печь на малую мощность. Первую плавку проводили на чугуна. После слива металла до расплавления тигля графитовый шаблон и разогревали его до высокой температуры для оплавления стенок тигля.

Изготовление тигля из трехокси алюминия не всегда желательное, так как при восстановлении  $Al_2O_3$  компонентами сплава в металлургической ванне происходит повышение содержания алюминия.

Одним из самых распространенных материалов для изготовления тиглей вакуумных индукционных тиглей является окись магния. Преимущество  $MgO$  состоит в том, что восстанавливаемый из нее магний испаряется вследствие большой упругости пара и в металле не остается.

Для набивки тиглей используют либо чистую окись магния, либо смесь 75% электроплавленной окиси магния и 25% порошка металлургического магнезита или из 70 или 80% окиси магния и 30—20% корунда.

По зарубежным данным, массу для небольших печей из чистой окиси магния (98%  $MgO$ ) приготавливали из 65% фракции 1—2 мм и 35% фракции 0,06—0,12 мм. Получали смесь плотностью 3,56 г/см<sup>3</sup>, пористостью 30%. После обмазки индуктора на дно тигля укладывали сегментный кирпич, набивали подину и устанавливали графитовый шаблон с линзовидным дном, обернутым одним-двумя слоями волнистого картона. После центровки шаблона производили послынную набивку. Процесс спекания начинали на воздухе. После достижения температуры 600—800°С ток выключали и откачивали печь до остаточного давления 20 мм рт. ст. Затем нагревали шаблон сначала до 1700°С и постепенно довели температуру до 2500°С. Давление в печи при спекании возрастало до 200 мм рт. ст.\*. После выемки шаблона внутренняя поверхность тигля получалась гладкой светло-серой.

Для тиглей небольших печей также используют для набивки корундаль—массу, состоящую из 89%  $Al_2O_3$  и 10%  $SiO_2$  или магнезитохромитовую, состоящую из 73%  $MgO$ , 17,0%  $Cr_2O_3$ , 10,0%  $Fe_2O_3$ .

Стойкость набивных тиглей в крупных печах составляет 20—40 плавок. В целом стойкость набивных тиглей ВИП не удовлетворяет современным требованиям производства. Очевидно, что проблеме футеровки крупных печей можно решить только применением огнеупорных кирпичей.

Печь фирмы «Датроб стил» емкостью 27 т имеет кирпичную футеровку, состоящую из двух слоев. Прилегающий к индуктору наружный слой выполняется из высокоглиноземистого кирпича или чисто корундового кирпича высокой степени чистоты на муллитовой связке, высокой плотности

\* Перед открыванием печи после спекания на графитовом шаблоне во избежание возможного взрыва следует либо откатать корпус печи до низкого давления, либо наполнить корпус азотом или аргоном.

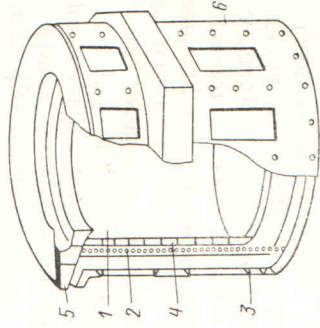


Рис. 91. Футеровка тигля 27-т печи:  
1 — металл; 2 — индуктор; 3 —  
водное охлаждение; 4 — рабочий  
слой футеровки; 5 — воротник пе-  
чи; 6 — корпус печи



с хорошим сопротивлением термонапряжениям и структурной стабильностью. Кирпич благодаря высокой чистоте и плотности имеет хорошую стабильность и термостойкость.

Внутренний рабочий слой выполняется либо из магнезитового кирпича высокой степени чистоты на шинельной связке из  $MgO \cdot Al_2O_3$  также высокой степени чистоты, либо из корундового кирпича. Схема футеровки показана на рис. 91.

Высокая стойкость футеровки обеспечивается ограниченными допусками размеров кирпичей и хорошим качеством поверхности. 27-т тигель имеет стойкость 36 плавов при использовании корундовых кирпичей. Магнезитовая футеровка имеет меньшую стойкость. Работа на твердой или жидкой шихте не влияет на стойкость футеровки.

Имеют значение также огнеупорные материалы, применяемые при разливке, в частности для сборки надставок. Такие материалы, как глина, в вакууме непригодны вследствие большого газоотделения. Особенно соблюдение этого условия важно при заливке нескольких слитков, так как после отливки первого слитка надставка прогревается, начинается газоотделение и следующие слитки заливаются уже в худших условиях. Наилучшей термоизоляцией надставка является неорганическая фибровая изоляция, не выделяющая газов при контакте с жидким металлом.

Серьезную проблему представляет подбор различных смесей для засыпки головной части слитков; порошкообразные материалы не годятся, так как в вакууме они создадут в камере изложниц пылевое облако. Рекомендуется применять листовую изоляцию из неорганической бумаги.

## Глава 3

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

Плавка в вакуумной индукционной печи должна обеспечить выполнение тех требований, которые предъявляются к готовому металлу. В соответствии с поставленными задачами осуществляются в той или иной последовательности технологические операции, занимающие определенное время. Кроме требований, занимающие определенное время. Кроме требований потребителя, при составлении технологии выплавки необходимо учитывать качество шихтовых материалов, возможности самой плавильной установки, качество тигля.

Полный цикл плавки в ВИП можно разбить на несколько периодов:

- 1) загрузка твердой основной шихты или заливка жидкого металла;
- 2) откатка корпуса печи до рабочего давления, если печь периодического действия, или проведение первой плавки после открывания печи в установке непрерывного действия;
- 3) расплавление основной шихты и присадка до полнительных порций шихты, не вошедших в тигель при первой завалке;
- 4) рафинирование жидкого металла;
- 5) легирование металла и окончательное раскисление;
- 6) разливка.

Продолжительность отдельных периодов в качестве примера можно иллюстрировать данными по 0,5-т печи, мин:

Откатка . . . . .	9	Рафинирование . . . . .	40
Завалка . . . . .	5	Выпуск . . . . .	5
Расплавление . . . . .	150	Чистка тигля . . . . .	5

Общая продолжительность 3 ч 33 мин.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

#### Загрузка печи

В настоящее время вакуумные индукционные печи могут работать как на твердой шихте, так и на жидком полупродукте. В качестве твердой шихты наилуч-



с хорошим сопротивлением термонапряжениям и структурной стабильностью. Кирпич благодаря высокой чистоте и плотности имеет хорошую стабильность и термостойкость.

Внутренний рабочий слой выполняется либо из магнезитового кирпича высокой степени чистоты на шинельной связке из  $MgO \cdot Al_2O_3$  также высокой степени чистоты, либо из корундового кирпича. Магнезитовая футеровка имеет меньшую стойкость. Работа на твердой или жидкой шихте не влияет на стойкость футеровки. Схема футеровки показана на рис. 91.

Высокая стойкость футеровки обеспечивается ограниченными допусками размеров кирпичей и хорошим качеством поверхности. 27-т тигель имеет стойкость 36 плавов при использовании корундовых кирпичей. Магнезитовая футеровка имеет меньшую стойкость. Работа на твердой или жидкой шихте не влияет на стойкость футеровки.

Имеют значение также огнеупорные материалы, применяемые при разливке, в частности для сборки надставок. Такие материалы, как глина, в вакууме непригодны вследствие большого газоотделения. Особенно соблюдение этого условия важно при заливке нескольких слитков, так как после отливки первого слитка надставка прогревается, начинается газоотделение и следующие слитки заливаются уже в худших условиях. Наилучшей термоизоляцией надставок является неорганическая фибровая изоляция, не выделяющая газов при контакте с жидким металлом.

Серьезную проблему представляет подбор различных смесей для засыпки головной части слитков; порошкообразные материалы не годятся, так как в вакууме они создадут в камере изложниц пылевое облако. Рекомендуется применять листовую изоляцию из неорганической бумаги.

## Глава 3

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

Плавка в вакуумной индукционной печи должна обеспечить выполнение тех требований, которые предъявляются к готовому металлу. В соответствии с поставленными задачами осуществляются в той или иной последовательности технологические операции, занимающие определенное время. Кроме требований потребителя, при составлении технологии выплавки необходимо учитывать качество шихтовых материалов, возможности самой плавильной установки, качество тигля.

Полный цикл плавки в ВИП можно разбить на несколько периодов:

- 1) загрузка твердой основной шихты или заливка жидкого металла;
- 2) откачка корпуса печи до рабочего давления, если печь периодического действия, или проведение первой плавки после открывания печи в установке непрерывного действия;
- 3) расплавление основной шихты и присадка дополнительных порций шихты, не вошедших в тигель при первой завалке;
- 4) рафинирование жидкого металла;
- 5) легирование металла и окончательное раскисление;
- 6) разливка.

Продолжительность отдельных периодов в качестве примера можно иллюстрировать данными по 0,5-т печи, мин:

Откачка . . . . .	9	Рафинирование . . . . .	40
Завалка . . . . .	5	Выпуск . . . . .	5
Расплавление . . . . .	150	Чистка тигля . . . . .	5

Общая продолжительность 3 ч 33 мин.

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

##### Загрузка печи

В настоящее время вакуумные индукционные печи могут работать как на твердой шихте, так и на жидком полупродукте. В качестве твердой шихты наилуч-



шими материалами являются: крупногабаритные заготовки или отходы прокатного производства, например квадрат  $100 \times 100$  или  $200 \times 200$ , специальные поковки или прокатная заготовка, например, чистого железа или низкоуглеродистой стали, собственные литейные отходы, мелко нарубленная шихта.

Перед загрузкой вакуумной индукционной печи шихта подвергается дробеструйной очистке во вращающихся барабанах для удаления поверхностных загрязнений, а в отдельных случаях отжигу для удаления влаги и жировых загрязнений. Трудной проблемой является полное заполнение тигля шихтой. Известно, что в открытых индукционных печах объем загружаемой в тигель твердой шихты может превышать объем жидкого металла в четыре раза, так как по ходу плавки можно осаживать шихту, ликвидировать сваривание кусков и т. д. В вакуумной печи трудно предотвратить появление мостов, неравномерного проплавления и других нежелательных явлений. Поэтому объем твердой шихты в вакуумной индукционной печи может превышать объем жидкого металла только в 1,25 раза. В супермощные печи крупную шихту краном загружают прямо в тигель, более мелкую — бадьями через дозатор. В печах емкостью до 7 т, полунепрерывного действия загрузка производится корзинами. Большое значение имеет укладка шихты в загрузочные корзины. Здесь необходимо предусмотреть защиту дна и стенок тигля от ударов массивными кусками при открывании дна корзины, предотвращение образования мостов и наиболее плотное расположение шихты, гарантирующее ее быстрое проплавление. Обычно загружают шихту двумя-тремя и большим числом корзин.

Для легирования, как правило, используют чистые материалы. В случае применения ферросплавов необходимо перед загрузкой в печь их прокалывать для удаления адсорбированной влаги и газов и предотвращая сильные выплесков жидкого металла при попадании в ванну холодных кусков материалов.

В настоящее время в крупных ВИП применяют жидкую заливку (печи фирм «Латроб стил» и «Циклоп. корп», США). В качестве полупродукта применяют полураскисленную сталь, выплавленную в дуговой печи. Если тигель был холодным, то его подогревают газовой горелкой до  $700^{\circ}\text{C}$ . Заливку жидкого металла производят с помощью специальной сливной трубы, установленной внутри печи. Она направляет струю стали непосредственно в тигель и уменьшает разбрызгивание металла при его попадании в разреженную атмосферу. Давление перед этим понижают до  $0,2-2,5$  мм рт. ст. Открывают створ разливочного ковша и разливку производят со скоростью  $4-5$  т/мин. Стали обычно заливают при относительно высоком давлении, никелевые сплавы с низким содержанием углерода раскисляют при разливке и разливают при низком давлении. Чем ниже содержание углерода в полупродукте, тем ниже может быть давление. Когда вся сталь вылита, закрывают створ ковша, закрывают шибер, предварительно удалив

всевозможные разбрызгивания, затем ставят на шибер камеру загрузки. При работе на жидкой завалке длительность плавки понижается с 14 до 8 ч.

### Расплавление

После загрузки печи полунепрерывного действия включают ток и ведут расплавление на полной мощности. Печь периодического действия после загрузки закрывают и откачивают, включать ток можно после снижения давления до нескольких мм рт. ст.

Во время нагрева шихты давление в печи снижается до требуемого значения. При переплаве отходов стали, содержащей углерод, следует опасаться бурного газовойделения из металла во время его расплавления. Быстрое расплавление в этом случае приводит к вскипанию жидкой ванны, залескиванию нерасплавившихся кусков, свариванию их и зависанию, выбросам из тигля, образованию трудно расплавляемых воронок в верхней части тигля. Для расплавления мостов и воронок тигель печи должен наклоняться как в сторону сливного носка, так и в противоположную сторону. Для регулирования процесса кипения металла необходимо либо понижать мощность, либо напустить в печьargon до давления  $50-100$  мм рт. ст. После расплавления всей садки давление постепенно понижают. Скорость расплавления в крупных печах  $27-60$  т находится в пределах  $2,7-3,15$  т/ч; в 12-т печи фирмы «Геркус»  $2$  т/ч.

### Рафинирование

После расплавления жидкого металла проводят технологические операции, необходимые для удаления из металла растворенных газов, углерода, серы, примесей цветных металлов. В этот период проводится раскисление металла углеродом как за счет того углерода, который содержится в шихте, так и путем присадки определенных добавок углерода в виде графита, чугуна, углеродистых ферросплавов. Выдержка для раскисления углеродом обычно продолжается до полного успокоения ванны.

Длительность выдержки определяется в первую очередь количеством шихты и составом выплавляемого сплава. Более длительная выдержка под вакуумом способствует удалению из металла водорода, азота и летучих компонентов. Вместе с тем взаимодействием металла с тиглем приводит к загрязнению сплава кислородом, экзогенными неметаллическими включениями, алюминием, кремнием, бором, восстанавливаемыми из футеровки.

Чем крупнее печь, тем длительнее должен быть период рафинирования, так как в крупных печах отношение поверхности раздела металл—атмосфера к объему металла во много раз меньше, чем в малых печах. Например, в 27-т печи по сравнению с 10-кг печью это отношение меньше в 10 раз.



На загрязнение металла влияет и его температура. Чем горячее ванна, тем активнее взаимодействует она с тиглем. Вместе с тем при высокой температуре процессы рафинирования протекают с большей скоростью. Поэтому для каждого сплава в зависимости от типа тигля следует подобрать оптимальный режим рафинирования, стараясь провести его как можно более горячо.

#### *Раскисление металла*

Теоретические основы раскисления металла рассмотрены выше. Остановимся только на технологических аспектах раскисления.

*Раскисление углеродом.* При выплавке безуглеродистых материалов — сплавов на никелевой или кобальтовой основе, безуглеродистой нержавеющей стали, чистого железа — для раскисления в вакууме присаживают в металл до плавки или по ходу плавки углерод в виде графита, чугуна, углеродистого феррохрома. Особенно активно раскисление металла происходит в первый период плавки. При переходе металла из твердого состояния в жидкое условия зарождения пузырьков окиси углерода весьма благоприятны. В жидко-твердом состоянии ванны металл интенсивно кипит, в это время максимально используется раскислительная способность углерода.

Нами было показано, что раскисление нержавеющей сталей углеродом заканчивается в первые 20—30 мин плавки, содержание кислорода в это время достигает минимального значения, при дальнейшей выдержке в вакууме концентрация кислорода начинает возрастать (см. рис. 10).

В отдельных случаях раскисление углеродом рекомендуется проводить после частичного на 0,05—0,1% предварительного раскисления алюминием, для регулирования активности процесса кипения ванны [126].

*Раскисление водородом.* Раскисление водородом применяется при выплавке безуглеродистых сплавов на основе железа и никеля, магнитных сплавов. Скорость раскисления металла водородом меньше, чем скорость раскисления углеродом, поэтому для раскисления требуется больше времени. Водород либо подводят к поверхности металла, либо продувают через ванну.

В последнем случае длительность процесса раскисления водородом сокращается по сравнению со временем раскисления при наполнении корпуса печи водородом в четыре раза. В работе [127] было установлено, что после наполнения корпуса печи водородом содержание кислорода особенно заметно снижается в течение первых 5 мин плавки.

Применение водорода в качестве предварительного раскислителя позволило за 15—20 мин снизить содержание кислорода в сплавах на основе железа и никеля до 0,001—0,005%.

При использовании водорода в качестве раскислителя необходимо соблюдать строгие меры по технике безопасности. В слу-

чае нарушения герметичности установки и попадания в печь атмосферного воздуха образуется гремучая смесь водорода с кислородом. Для предотвращения опасности взрыва рекомендуется работать на повышенном давлении водорода в печи с дожиганием водорода на выходе из печи или работать при низком парциальном давлении водорода, подавая в печь смесь аргона с водородом или только водород при давлении 1—5 мм рт. ст.

За счет углерода или водорода не всегда удается получить низкое содержание кислорода, особенно в сплавах или сталях, содержащих элементы, понижающие активность углерода, например хром.

Для достижения минимальных концентраций кислорода в металле применяют металлургические раскислители: алюминий, алюминий совместно с церием, кальций или магний в виде лигатур с никелем (раскисление сплавов на никелевой основе). При раскислении лигатурами необходимо над металлом создавать повышенное давление аргона для предотвращения выбросов вследствие бурно протекающей реакции раскисления.

#### *Легирование*

В период выдержки металла проводят его легирование. Порядок присадки легирующих определяется их физико-химическими свойствами. Как правило, сначала расплавляют основу сплава — железо, никель или кобальт и некоторые тугоплавкие присадки: вольфрам, молибден. После расплавления и раскисления ванны присаживают хром, ванадий. В конце периода выдержки дают титан и алюминий. Раньше их присаживали в самом конце плавки. Теперь после присадки этих элементов плавка некоторое время выдерживается под вакуумом для более полного рафинирования. Непосредственно перед сливом дают РЗМ, кальций, магний, бор. Слишком ранняя присадка этих элементов приведет к загрязнению металла оксидными или нитридными неметаллическими включениями, образующимися при введении присадок. Процесс всплывания включений достаточно медленный и за время выдержки в вакууме включения не полностью успевают всплыть. Слишком поздняя присадка легирующих не позволяет провести рафинирование ванны от примесей, содержащихся в добавках.

#### *Разливка металла*

Выплавленный в вакуумной индукционной печи металл разливают, как правило в вакууме. Температура разливки в вакууме ниже, чем на воздухе вследствие более высокой жидкотекучести металла, слитки при этом получаются более плотными. Однако в некоторых случаях для повышения плотности отливок разливку сложных жаропрочных сплавов, особенно при отливке сложных фасонных изделий, необходимо вести с напуском инертного газа в печь.



## ВЫПЛАВКА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

### Нержавеющие стали

Основной целью выплавки нержавеющей сталей является получение металла с низким содержанием углерода 0,01—0,02% и неметаллических включений, особенно нитридных и азота.

Получение низкого содержания углерода в нержавеющей сталях и различных хромоникелевых сплавах является важной задачей. Низкоуглеродистые нержавеющие стали обладают высокими антикоррозионными свойствами и высокой пластичностью. В последние годы значительно возросла потребность, в частности, в области электронного приборостроения в таких сталях, как 000X18H12, где требуется содержание углерода в металле  $< 0,02\%$  при содержании азота не более 0,03%. Для изготовления тонкостенных труб требуются хромоникелевые стали со стабильной аустенитной структурой, содержащие 0,010—0,015% С, например сталь 000X16H15M3 и др.

Металл с низким содержанием углерода можно получить путем использования шихты с низким исходным содержанием углерода, например специально выплавленной заготовки мягкого железа, безуглеродистого или металлургического хрома. Однако при выплавке таких сталей в открытых печах для получения 0,03—0,04% С приходится считаться с большими потерями хрома (5—7%) вследствие сильного переокисления ванны. Для того чтобы избежать возможного контакта электродов с ванной в электродуговых печах приходится работать на длинных дугах, а это приводит к преждевременному износу футеровки.

Сплавление же чистых шихтовых материалов в индукционных открытых печах сопровождается насыщением металла азотом и загрязнением его кислородом и окисными неметаллическими включениями. Поэтому единственным способом получения низкоуглеродистых нержавеющей сталей является их выплавка в вакуумных индукционных печах.

В вакуумных индукционных печах можно получить низкоуглеродистую сталь без загрязнения ее кислородом, азотом, водородом. Для выплавки можно использовать чистые шихтовые материалы и отходы низкоуглеродистого металла, учитывая, что в вакууме можно проводить и обезуглероживание ванны.

Для получения низкоуглеродистой нержавеющей стали в вакуумной лабораторной печи емкостью 10 кг были проведены плавления на шихте, состоявшей из отходов этой стали с содержанием 0,1% С. Ход обезуглероживания представлен на рис. 92. Плавления были выполнены при различном давлении: от 3—4 до 0,02 мм рт. ст. Изменение давления не влияло на ход обезуглероживания.

При проведении плавок в печи емкостью 150 кг оказалось, что скорость обезуглероживания значительно уменьшилась. Для ускорения процесса обезуглероживания и для достижения необ-

ходимых содержаний углерода в шихту вместе с загружаемыми отходами вводили железную руду в качестве окислителя. Так, для получения в металле 0,02—0,03% С при переплаве отходов с содержанием 0,06—0,07% С, давали руду в количестве до 3% от массы садки и нагревали металл до 1600° С.

Полученные результаты показали принципиальную возможность получения низкоуглеродистой стали в вакуумной индукционной печи.

При выплавке в больших печах стали типа X18H8 на отходах не происходит заметного обезуглероживания благодаря выдержке металла в вакууме. Содержание углерода по ходу плавки снижается на 0,01—0,03%. Более интенсивно окисляется углерод при выплавке на свежей шихте, состоящей из низкоуглеродистого железа и чистых шихтовых материалов — электролитического никеля, металлургического хрома или безуглеродистого феррохрома.

Так, например, в 0,5-т печи выплавку стали 000X18H12 ведут следующим образом. В завалку дают заготовку чистого железа и никель. После расплавления этой части шихты в вакууме присаживают хром. Выдержка жидкого металла составляет 20 мин. Разливку производят без предварительного раскисления. При таком методе производства получают 0,026% С; 0,006% O; 0,015—0,020% N; 0,008—0,014% S; 0,001—0,004% Ti; 0,02—0,35% Mn; 0,02—0,035% Si.

Для снижения себестоимости стали по предложению ЦНИИЧМ заменили дорогостоящий металлургический хром феррохромом ФХ015 с более высоким содержанием углерода и применили обдувку поверхности жидкой ванны смесью кислорода с аргоном. В результате такой окислительной обработки в вакууме, несмотря на применение среднеуглеродистого феррохрома, в готовом металле содержание углерода было на уровне 0,01%. Скорость реакции обезуглероживания при обработке металла кислородом зависела от температуры. С повышением температуры от 1520 до 1620° С скорость обезуглероживания возрастала в 1,6 раза.

Предварительные опыты, проведенные в лабораторных условиях Ал. Г. Шалимовым, показали, что применение для продувки кислорода значительно ускоряет процесс удаления углерода, это

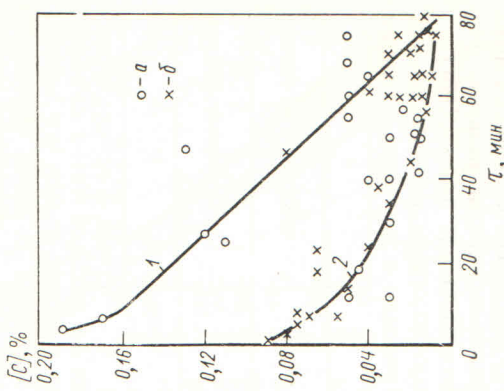


Рис. 92. Обезуглероживание нержавеющей стали X18H9:

а — давление 2—5 мм рт. ст.; б — давление 0,02 мм рт. ст.; 1 — шихта выплавлена в индукционной печи на воздухе; 2 — переплав отходов стали X18H9



Таблица 34  
СКОРОСТИ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛА КИСЛОРОДОМ В ВАКУУМЕ

Способ обработки	Температура, °С	K, 1/с·10 <sup>-4</sup>
Чистым кислородом	1620—1660	28,0
Смесью 75% Ar + 25% O <sub>2</sub>	1620—1640	16,7
	1580—1590	9,6
	1500—1510	6,8
Чистым аргоном	1520—1600	5,2
Выдержка в вакууме	1520—1600	5,2

видно из табл. 34, в которой приведены значения условных констант скоростей процесса обезуглероживания [128].

Полученные значения констант скоростей обезуглероживания при обычной выдержке металла в вакууме сравнимы с результатами нашего исследования (2—3·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>). Применение кислорода значительно ускоряет процесс обезуглероживания (в 4—5 раз) и позволяет добиваться получения стабильных низких содержаний углерода.

Простая выдержка стали в вакууме дает низкие содержания углерода в том случае, если металл окислен и хорошо нагрет. При выплавке стали 000X16N15M3 использовали железо марки МЖО, феррохром, Cr01, никель и легированную молибденом заготовку МЖМо. Для обезуглероживания применяли обдувку кислородом при давлении в печи 1 мм рт. ст. при 1630—1650° С в течение 50—60 мин. Конечное содержание углерода составляло 0,010—0,015% [129].

Стали ВКС1 и ЭИ928 легированы бериллием, их выплавляли в ВИП следующим способом [154]. Плавиле основу сплава: железо—хром, никель и кобальт, после расплавления произошло кипение металла, регулируемое аргоном. После дегазации раскисляли металл графитовым порошком, затем вводили феррованадий и никельбериллиевую лигатуру или металлический бериллий при 1500° С. Усвоение бериллия в вакууме составляло 90—95 против 65—70% при плавке на воздухе. Оказалось, что усвоение бериллия зависит от содержания кислорода, чем меньше кислорода в металле, тем лучше усваивается бериллий.

Жаропрочные сплавы, выплавляемые в ВИП, разливают либо в малые слитки для последующей деформации, либо в крупные слитки, которые часто после соответствующей обработки переплавляют в вакуумных дуговых печах или используют в качестве шихтовой заготовки для мелких вакуумных индукционных печей, в которых отливает различные фасонные детали.

При выплавке и разливке жаропрочных сплавов серьезную трудность представляет образование окисной пленки на зеркале металла. При выплавке этих сплавов на воздухе пленка является причиной брака при дальнейшей обработке слитков и отливок из-за грязной макроструктуры, низкой жаропрочности, хрупкого разрушения при ковке. Пленки часто располагаются по границам зерен и снижают пластичность металла при рабочих температурах.

При плавке в вакууме благодаря раскислению углеродом удаётся разрушить возникающую окисную пленку, частично окисная пленка впитывается стенками тигля. Разливка жаропрочных сплавов в вакууме происходит с чистым зеркалом.

При выплавке жаропрочных сплавов в тигель загружают основные составляющие сплава — никель, кобальт или железо, после расплавления металлическую ванну дегазируют, частично раскисляют присадкой углерода в виде графитового порошка и после этого дают хром, молибден. Раскисляют никелевые сплавы никельмагниевой лигатурой или дают лигатуру для легирования титаном, а легирование алюминием производится при помощи никельалюминиевой лигатуры. Конечное раскисление часто производится мишметаллом.

Почти полностью в настоящее время в вакууме выплавляется сплав Х20Н80. В работе [132] сплавы Х20Н80 и Х15Н60 после расплавления при 1500—1520° С раскисляли углеродом на 0,02%, выдерживали после этого 15—20 мин и вводили кремний в виде 75%-ного ферросилиция, дальнейшее раскисление осуществляли никельмагниевой лигатурой из расчета присадки 0,1% Mg. При добавке лигатуры в печь напускали аргон до давления 40 мм рт. ст. За 7—10 мин до окончания плавки давали церий, цирконий или лантан. Для сохранения большей концентрации церия при плавке в вакууме рекомендуется присадку церия производить в атмосфере аргона, как и других РЗМ или магния. Оказалось, что для легирования металла РЗМ в вакуумной индукционной печи требуется значительно меньшее количество РЗМ, чем в открытой печи. Уже

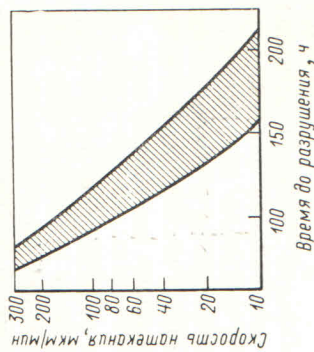


Рис. 93. Влияние намокания при плавке на свойства жаропрочных сплавов



присадки 0,2% Zr или 0,15% Ce были слишком большими, отрицательно сказывавшимися на пластичности металла.

На свойства жаропрочных сплавов влияет намокание в печь (рис. 93, а). Очевидно, при этом происходит загрязнение сплава газами, подобное же влияние оказывает и давление, при котором происходит плавка (рис. 93).

#### *Трансформаторная сталь и магнитные сплавы*

Трансформаторную сталь выплавляли на шихте, состоявшей из чистого железа [130]. Рафинирование от фосфора и серы производили на воздухе шлаком. Часть кремния присаживали до вакуумирования для получения более низкого содержания углерода, при этом конечные содержания углерода оказывались равными 0,015—0,007%. Основное количество кремния присаживали в вакууме.

Для получения магнитномягких сплавов 50Н и 79НМ расплавляли железо, никель и молибден [131]. После расплавления сплав дегазировали и раскисляли его углеродом. При выплавке сплава 79НМ в печи емкостью 0,5 т раскисление только углеродом не обеспечивало необходимой пластичности металла и высоких магнитных свойств, поэтому использовали никельмагниевою лигатуру.

#### *Выплавка чистых металлов*

**Никель.** При выплавке чистого никеля руководствуются исходными шихтовыми материалами. Так, при использовании брикетов Монд-никеля их отжигают в атмосфере влажного водорода при 800° С для глубокого обезуглероживания до 0,007—0,07% С. Затем брикеты расплавляют в атмосфере водорода, заменяют водород гелием, вакуумируют, снова вводят водород, потом гелий и выдерживают в вакууме, разливая при давлении 1 ат в гелии. В таком никеле содержание примесей не превышает 0,005%; в том числе 0,001—0,002% С; 0,0001—0,0018% О; 0,003% Н и 0,003% N [133].

Для выплавки никеля марки НП1 используют в качестве шихты катодный никель Н0, содержащий не более 0,01% примесей. Раскисление металла проводят лигатурой Ni—С на 0,01—0,015% С. После выдержки, необходимой для раскисления, металл разливают в изложницу. Содержание углерода в готовом никеле 0,001—0,002%.

Особое внимание при выплавке никеля должно быть обращено на подготовку шихты. Должны быть приняты особые меры, предохраняющие никель от загрязнения. Для рубки и резки катодов необходимо специальное оборудование, предназначенное только для этой цели. Хранить нарезанную шихту следует в коробах с крышками. Жидкий сплав рекомендуется из тигля сразу же зали-

вать в изложницу, не используя промежуточные разливочные средства во избежание загрязнений. Наилучшим материалом для футеровки тигля служит окись магния [134].

**Сплавы для электровакуумных приборов на основе никеля.** Для деталей электровакуумных приборов повышенной долговечности и надежности применяются различные никелевые сплавы с минимальным содержанием примесей. Широко распространение получили сплавы никеля с магнием, вольфрамом, цирконием, рением, молибденом.

Основанием технологии получения этих сплавов является технология получения вакуумплавленного никеля НП1. При выплавке сплавов никеля с магнием после расплавления никеля и его раскисления углеродом никельмагниевою лигатуру вводят в атмосферу аргона под давлением 4—2 мм рт. ст. непосредственно перед разливкой. При выплавке сплавов никеля с вольфрамом, алюминием, цирконием, титаном присадки дают за 10—15 мин до выпуска.

Для получения сплава Ni—Mg—W порошок никеля рафинируют отжигом во влажном водороде, расплавление никеля производят под водородом, заканчивают плавку в вакууме. В конце плавки производят легирование никеля. Рафинирование во влажном водороде позволяет очистить никель от углерода, серы и азота никеля. При этом в сплав получают следующее содержание примесей: <0,002% С, <0,001% S, <0,001% О, <0,001% N, <0,001% Н, <0,005% Со, <0,005% Fe, <0,005% Si, Мп, Сu, Al.

**Железо.** В ФРГ был разработан способ получения особо чистого железа [135], предусматривающий многоступенчатую технологию. Сначала в открытой индукционной печи переплавляют электролитическое железо, науглероживая его до 2,5% под шлаком из извести и шпата. Шлак несколько раз меняют. Плавка углеродистого железа под таким шлаком дает возможность понизить содержание серы до 0,002%. Затем осуществляется второй переплав в кислой открытой индукционной печи с продувкой кислородом до 0,15% С. Температура металла при первом и втором переплаве должна быть невысокой, чтобы избежать восстановления фосфора. Полученные слитки железа переплавляют в вакуумной индукционной печи при давлении 10<sup>-3</sup>—10<sup>-4</sup> мм рт. ст. для снижения содержания углерода до 0,05—0,06% и кислорода до 0,001—0,002%.

Наконец, последний вакуумный переплав с дополнительным окислением углерода до 0,002—0,004%. Конечный продукт содержит 0,001—0,002% О; 0,0049% Si; 0,007% Р; 0,004% S; 0,01% Cr; 0,01% Сu; 0,002% Ni.

При выплавке чистого железа в вакуумной индукционной печи следует опасаться насыщения металла кислородом за счет отнупорной футеровки.

**Медь.** Наиболее распространенным металлом в электровакуумных приборах является медь. Она составляет 90—95% от массы всех применяемых металлических материалов. Наибольшее при-



менение получила бескислородная медь МБ, которая в последнее время применяется в виде выплавленной в вакууме меди МВ, содержащей 99,99% Cu.

Вакуумплавленная медь содержит значительно меньше кислорода и других газов, чем обычная медь. Поэтому ее вакуумная плотность гораздо выше. По данным [136], из меди МВ при 900° С за 15 мин выделилось газа 0,35 мкл/г по сравнению с 2,21 мкл/г из меди МБ.

Основным видом брака при получении вакуумплавленной меди является газовая пористость. Несмотря на применение электроннолучевого переплава, пористость может достигать 30%, с раз-

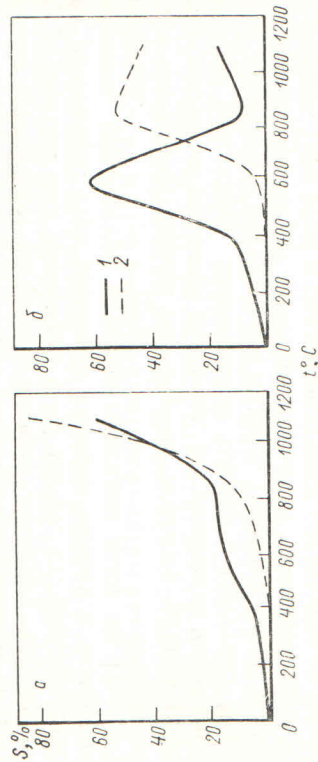


Рис. 94. Выделение кислорода (а) и водорода (б) из катодной меди при нагреве в вакууме:  
1 — нагрев до расплавления 16 мин; 2 — нагрев 6 мин

мерами пор от 0,1 до 1,5 мм. Поры в меди образуются в результате взаимодействия кислорода и водорода при затвердевании металла с образованием газового пузыря. Устранение в меди пористости газового происхождения с помощью обработки давлением не достигается. При использовании такой меди в электронных приборах появляется брак по герметичности изделий с одновременным снижением механических свойств металла.

Для устранения дефектов газового происхождения в литой вакуумплавленной меди необходимо, чтобы металл перед разливкой был хорошо дегазирован и раскислен.

При выплавке меди в вакуумных индукционных печах в качестве основной составляющей шихты наиболее часто используется катодная медь двойного рафинирования марок М00 и М0. Содержание газов в этой меди приведено ниже, %:

Водород	0,0002—0,0007
Кислород	0,0015—0,0058
Азот	0,0005—0,0018

После плавки в ВИП общее газосодержание уменьшается примерно в 20 раз: 0,0001—0,0003% Н; 0,0005—0,0016% О; следы азота.

Водород удаляется из жидкой меди в вакууме благодаря воздействию низкого давления. Для удаления кислорода необходимо применение раскислителей. Наиболее перспективным раскислителем является углерод.

Процесс удаления газов при плавке меди в ВИП можно разделить на три периода.

1. Удаление газов из твердой шихты при ее прогреве.

2. Дегазация жидкой ванны.

3. Выделение газов при кристаллизации слитка в изложнице.

Исследования газовой выделенности твердого металла показали, что при нагреве шихты со скоростью 69° С/мин из катодной меди выделяется до расплавления 80% водорода и 40% кислорода (рис. 94). Основное количество кислорода и водорода выделяется в интервале 600—700° С, это объясняется удалением кристаллизационной влаги и разложением сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , оставшегося на поверхности катодных листов после промывки. При плавке в ВИП необходим медленный прогрев шихты, имеющий целью максимальное удаление газа с поверхности твердого металла и всемерное уменьшение попадания кусков плохо дегазированного металла в жидкую ванну.

### Раскисление меди углеродом

Известно, что растворимость углерода в меди незначительна всего 0,00005%, поэтому раскисление меди углеродом при плавке ее в графитовом тигле может происходить только в результате протекания поверхностной реакции на границе раздела расплава — тигель. Поэтому раскислительная способность углерода в меди должна определяться условиями образования газовых пузырьков окиси углерода на поверхности графитового тигля.

Поскольку графит плохо смачивается медью, а на поверхности тигля находится множество микротрещин, то условия зарождения пузырьков газа здесь достаточно благоприятны.

Можно предположить, что на вертикальных стенках тигля после отрыва газового пузырька не остается зародыша, могущего служить центром образования нового пузырька. Поэтому роль вертикальных стенок тигля в выделении пузырьков газа незначительна по сравнению с дном тигля. Это подтверждается многочисленными наблюдениями, которые показали, что дно графитового тигля изнашивается значительно быстрее, чем стенки.

На рис. 95 показано раскисление меди углеродом при плавке в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. [136]. Повышение температуры металла с 1150 до 1400° С позволяет ускорить раскисление и понизить конечное содержание кислорода с 0,00047 до 0,00023%. Полное раскисление углеродом заканчивается за 8—10 мин при 1400° С и за 12—15 мин при 1150° С. Считая, что удаление кислорода из расплава при раскислении углеродом лимитируется диффузией кислорода к зоне реакции, были рассчитаны константы скорости уда-



ций кислорода, а как бы по инерции проходит эти концентрации. Поэтому остаточные содержания кислорода в меди и получаются более низкими. Ускорению процесса раскисления способствует и бурное выделение пузырьков окиси углерода, которое облегчает массоперенос кислорода к зоне взаимодействия его с углеродом, к местам образования пузырьков.

На основании полученных результатов была разработана [137] технология плавки меди, предусматривающая расплавление шихты на воздухе для максимального окисления металла перед вакуумированием. Стало возможным применение шихты с высоким содержанием кислорода, отпала необходимость в промывке, прокаливании и предварительной дегазации шихты в вакууме нагретом до 600—700° С.

### Удаление водорода

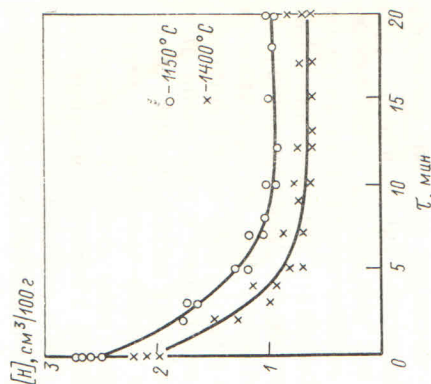
На рис. 98 показано удаление водорода из меди в зависимости от температуры металла. Видно, что повышение температуры с 1150 до 1400° С способствует ускорению процесса дегазации и достигают более низких остаточных концентраций водорода. Процесс дегазации фактически заканчивается через 7—10 мин после расплавления. Понижение давления от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  мм рт. ст. не оказывает существенного влияния на скорость удаления водорода. Сопоставляя данные по дегазации и раскислению, можно сделать вывод, что для достижения глубокого раскисления и дегазации вполне достаточным является давление порядка 0,01 мм рт. ст.

Эффективно протекает удаление водорода из меди и при добавлении к меди кислорода в виде окиси меди.

В этом случае бурное выделение пузырьков окиси углерода способствует дегазации. Расчеты показывают, что основная масса водорода удаляется из меди в результате диффузии водорода в пузырьки газа.

В целом технология выплавки меди в ВИП выглядит следующим образом. В качестве шихты используют следующие без промывки. Расплавление шихты проводят на воздухе в графитовом тигле. Но при этом стойкость графитового тигля вследствие его окисления составляет всего 20—22 плавки по сравнению с 45—50 плавками при плавке целиком в вакууме, поэтому было бы целесообразным проводить плавку меди в обычной открытой индук-

Рис. 98. Удаление водорода при плавке меди в вакууме при  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.



ления кислорода из меди в вакууме, которые оказались равными: для 1400° С  $7,2 \cdot 10^{-3}$  л/с и для 1150° С  $3,9 \cdot 10^{-3}$  л/с. Более высокий перегрев для ускорения рафинирования нецелесообразен вследствие испарения меди, которое составляет при 1150° С 0,2—0,6%, а при 1400° С 0,4—1,6%.

Большое влияние на кинетику процесса раскисления оказывает начальное содержание кислорода в меди. Чем выше начальное содержание кислорода, тем быстрее

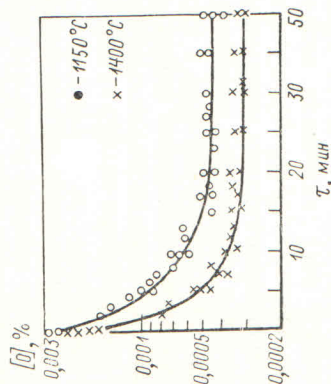


Рис. 95. Раскисление жидкой меди углеродом в вакууме

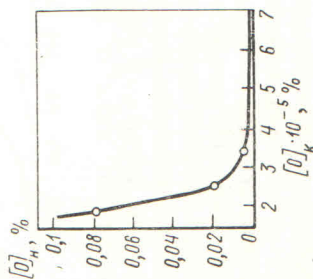


Рис. 96. Влияние начальной концентрации кислорода в меди на его конечное содержание после плавки в вакууме

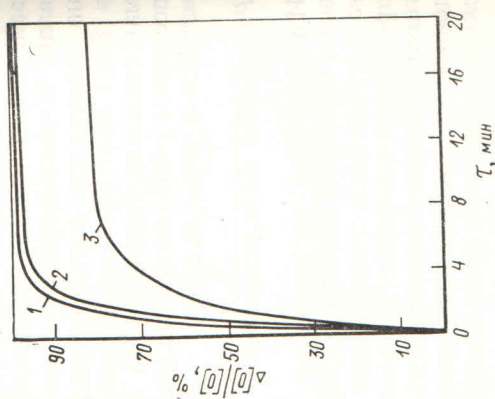


Рис. 97. Степень раскисления жидкой меди в вакуумной индукционной печи в зависимости от начального содержания кислорода: 1 — 0,08% [O]; 2 — 0,02% [O]; 3 — 0,002% [O]

происходит удаление кислорода в первый период плавки. В это время происходит наиболее бурное выделение пузырьков газа. Интенсивность кипения возрастает с увеличением содержания кислорода. При низких концентрациях кислорода около 0,002% наблюдается выделение лишь отдельных пузырьков по зеркалу ванны, а при содержании 0,02—0,08% выделение пузырьков идет бурно с всплескиванием расплава. На рис. 96 показана зависимость содержания кислорода в металле через 12 мин выдержки от начального содержания кислорода, а на рис. 97 степень раскисления металла во времени. При более высоком начальном содержании кислорода в меди реакция раскисления идет со значительно большей скоростью и не затормаживается при достижении низких concentra-



ционной печи в кварцевом тигле и заливать в вакуумную печь жидкий металл. После расплавления меди печь закрывают и производят откачку до давления 0,1 мм рт. ст. Нагревают металл до 1450° С и снижают мощность в два раза. Далее проводят раскисление и дегазацию. О конце раскисления, как более медленной стадии, судят как по показаниям активометра, контролирующего содержание кислорода в меди, так и по прекращению выделения пузырьков газа. К этому времени дегазация расплава также заканчивается. Проводят присадку легирующих и доводят температуру металла до необходимой для разлива. Разливку меди производят в вакууме в медные изложницы.

#### МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ВАКУУМНОГО ИНДУКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Методы интенсификации вакуумного индукционного процесса имеют своей целью не только ускорение процесса плавки, но и производство более чистого металла, обладающего повышенными свойствами.

По степени удаления растворенных в металле примесей, неметаллических включений, газов крупные вакуумные индукционные печи представляют собой неоптимальный агрегат. Они имеют очень глубокие ванны с малым отношением поверхности раздела металлической ванны с газовой атмосферой, к объему ванны, что оказывает существенное влияние на процессы рафинирования металла. Так, печь фирмы «Латроб стил» (США) емкостью 27 т имеет диаметр тигля 1650 мм, высоту 1700 мм,  $F/V = 0,0056/см$ , в то время как в лабораторных печах емкостью 10—20 кг это отношение равно 0,09—0,06 1/см. В отечественной печи ОКБ 571Б емкостью 500 кг при диаметре тигля 425 мм  $F/V = 0,02$  1/см.

Таким образом, чем больше печь, тем хуже условия для рафинирования металла. Например, константа скорости удаления азота из 50-кг печи при выплавке жаропрочного сплава на никелевой основе равна 0,97 см/мин, а в 500-кг печи почти в два раза меньше, 0,51 см/мин [138]. Соответственно меньше скорости удаления примесей цветных металлов, водорода, окиси углерода, всплывания неметаллических включений.

Если в настоящее время для отечественной металлургии, имеющей вакуумные индукционные печи емкостью от 0,5 до 2,5 т, вопросы интенсификации не стоят еще столь остро, то при появлении крупных печей емкостью в десятки тонн проблемы ускорения процесса получения металла высокого качества в сжатые сроки будут иметь большое значение. Рост числа и размеров вакуумных индукционных печей произойдет, как только основные потенциальные потребители качественнейшего металла (авиационная промышленность, ядерная энергетика, оборонная промышленность, радиоэлектроника) по достоинству оценят эксплуатационные преимущества вакуумной стали в особенности сталей и сплавов, вы-

плавленных комбинированными процессами: ВИП—ВДП; ВИП—ЭЛП; ВИП—ЭШП. Повышение качества металла во много раз будет перекрывать некоторое повышение стоимости вакуумной стали по сравнению с обычным металлом. Как только потребители заявят о необходимости иметь слитки только вакуумной стали массой в десятки тонн, металлурги вынуждены будут заняться плавкой в крупных печах и тогда производительность вакуумных индукционных печей станет первостепенной задачей.

Для интенсификации вакуумной плавки в индукционной печи были предложены и проверены следующие методы.

1. Применение твердых шлаковых смесей для ускорения и более глубокого проведения процесса десульфурации.
2. Обработка металла восстановительными и нейтральными газами путем обдувки поверхности ванны, продувки через фурму сверху и через донную пробку для дополнительного раскисления и ускорения процесса деазотации.
3. Использование жидкой завалки для ускорения плавки и повышения эффективности процессов дегазации.

#### Применение твердых шлаковых реагентов

Известно, что десульфурация в вакууме, протекающая в результате испарения серы или ее углеродистых соединений, является процессом, требующим очень длительных выдержек и глубокого вакуума. До настоящего времени для получения металла чистого от серы применяют шихтовые материалы, в которых содержание серы ограничивается специальными требованиями, поскольку при плавке в вакуумной индукционной печи содержание серы остается неизменным.

Был разработан и предложен следующий способ, обеспечивающий глубокую десульфурацию металла в вакуумной индукционной печи. На дно тигля перед загрузкой металлической шихты помещается твердая шлаковая смесь (2—3% от массы металлической садки) в кусках размером 2—5 мм, состоящих из 90% свежееобожженной извести и 10% плавикового шпата. Остальные операции по выплавке металла производятся, как обычно.

Ход десульфурации металла виден из графика рис. 99. Содержание серы резко снижается в первые 10—20 мин плавки и достигает значений 0,002—0,003%, что невозможно достичь при

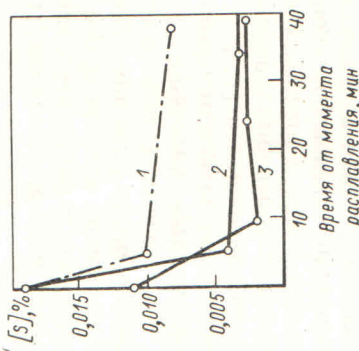


Рис. 99. Десульфурация нержавеющей стали в вакуумной индукционной печи емкостью 0,5 т с помощью шихта на основе извести (11—26% СаС<sub>2</sub>, остальное СаО):

1 — на свежей шихте, > 1 мм рт. ст.;  
2 — на свежей шихте, < 1 мм рт. ст.;  
3 — на отходах, < 1 мм рт. ст.



обычном способе плавки. Этот метод десульфурации приводит к резкому понижению загрязненности металла сульфидными включениями [139].

Опытные плавки проводили в 0,5-г ВИП как на отходах, так и на свежих шихтовых материалах. Выплавляли нержавеющей сталь. Конечное содержание серы при плавке на отходах составляло 0,002—0,003% и на свежих шихтовых материалах 0,005—0,008%. Было установлено, что с повышением давления при плавке степень десульфурации снижается [140].

Метод этот может быть успешно применен в печах, где разливка производится не непосредственно в изложницу, а через промежуточное устройство. Применение подобного устройства позволяет избежать опасности попадания кусочков шлака вместе с металлом в изложницу при заливке слитка.

При использовании твердых шлаковых реагентов в печах непрерывного действия необходимо предусмотреть приспособления для очистки тигля и для выгрузки из тигля продуктов очистки.

Опытные плавки показали, что шлаковые смеси эффективно действуют лишь в течение одной-двух плавки. Через одну-две плавки необходимо очищать тигель от остатков шлака. Этот метод был опробован при выплавке и шарикоподшипниковой стали. Результаты промышленного опробования подтвердили данные лабораторных опытов.

#### Обработка металла газом

Применение методов обработки металла газами в вакууме начинает завоевывать все большую популярность. Этот метод используется как для обработки больших масс металла в сталеразливочных ковшах, устанавливаемых в вакуумные камеры, так и в индукционных печах.

Обработка металла газом в тигле вакуумной индукционной печи преследует следующие задачи:

1. Перемешивание ванны потоком пузырей при продувке, что ускоряет процессы, контролируемые диффузией в жидком металле, и улучшает условия коагуляции включений, а также их флотации поднимающимися пузырьками газа, вследствие чего металл очищается от неметаллических включений.

2. Внесение в металл готовых поверхностных разделов, что приводит к более активному раскислению металла углеродом, так как облегчаются условия выделения окиси углерода и других газов.

3. Использование восстановительных газов: водорода, метана, пропана и т. п. Дополнительно к преимуществам, указанным в пункте 2, обеспечивает раскисление металла и облегчает выделение азота вследствие уменьшения тормозящего влияния кислорода в поверхностном слое раздела металл—газ.

Были опробованы следующие способы применения газа: обдувка поверхности металла сверху через фурменный наконечник,

продувка металла сверху при помощи керамической фурмы, заглубляемой в металл на 50 мм, и продувка металла снизу через пробку, установленную в дне тигля.

*Обдувка и продувка ванны сверху.* При обработке металла сверху использовали пропан.

Схема установки для обдувки и продувки металла пропаном представлена на рис. 100. Газ подавали из баллона через редуктор, ловушку с жидким азотом для вымораживания влаги и ротаметр РС-3.

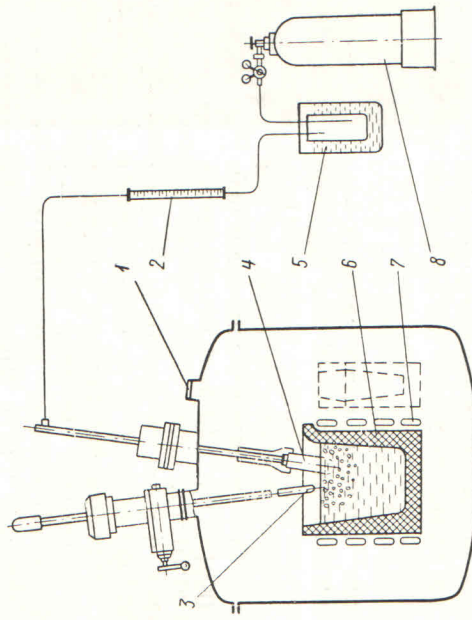


Рис. 100. Установка для обдувки ванны сверху через пористую фурму.

1 — корпус печи; 2 — ротаметр; 3 — пробник; 4 — фурма; 5 — газоочистка; 6 — тигель; 7 — индуктор; 8 — газовый баллон

В печь газ вводили при помощи трубки из нержавеющей стали. При обдувке на конце трубки помещали огнеупорный наконечник из диборида циркония с отверстием диаметром 5 мм.

Для продувки было опробовано несколько различных насадок: диборидная трубка, закрытая огнеупорной пробкой с мелкими отверстиями, алундовый колпак с отверстиями на конце; кварцевая трубка с алундовой обмазкой и пористой пробкой на конце. Диборидный и алундовый наконечники через 10 мин после погружения в металл растрескивались и выходили из строя. Кварцевые фурмы показали более высокую стойкость. Обмазка на кварцевой трубке предотвращала взаимодействие кварца с металлом. Однако кварцевые фурмы обладали низкой механической прочностью и обламывались даже от небольших вибраций установки.

Общим недостатком всех перечисленных наконечников была низкая механическая стойкость в жидком металле и невозможность организовать продувку мелким пузырем.



Лучшие результаты показала специально разработанная огнеупорная насадка — фурменный наконечник. Для изготовления наконечника использовали высокоогнеупорный материал с выгорающими добавками. Боковую поверхность фурмы покрывали изоляционной обмазкой для предотвращения выхода газа в атмосферу печи.

Смесь для изготовления фурмы состояла из 95% плавленного магнетита фракции 0,2—0,5 мм; 5% древесного активированного угля фракции 0,2—1,0 мм и 1,5% борной кислоты >100% [141].

Компоненты такой смеси развелили 5—7%-ным водным раствором декстрина. Пористую насадку изготавливали на прессе при давлении 20 ат. Сырую насадку сушили на воздухе 10—12 ч, затем в течение суток при 80° С, после этого обжигали в окислительной атмосфере при 1600—1650° С. Боковую поверхность насадки покрывали обмазкой из мелкого порошка  $Al_2O_3$ .

Пористость таких насадок составляла 30—40% при диаметре преобладающих пор 30—50 мкм. Сама насадка представляла собой цилиндр диаметром 50 мм и высотой 120 мм (рис. 101). Внутри расположен канал длиной 60 мм для соединения со стальной трубкой. Глубина погружения наконечника в металл составляла 40—60 мм, стойкость 2—3 плавки. Приготовленные таким образом фурмы обеспечивали подачу газа через торцовый конец, погруженный в металл. Продувка осуществлялась мелким пузырем, что хорошо было видно через наблюдательное окно.

При обдувке расход газа можно варьировать в широких пределах от 1 до 25 л/мин. Продувку обычно производили со скоростью подачи газа от 2 до 10 л/мин. Поддерживать более высокий расход газа не представлялось возможным вследствие сильного кипения металла.

Обдувка поверхности металла восстановительным газом значительно повышала степень раскисления ванны (см. рис. 17). Способ обдувки поверхности пропаном или природным газом, опробованный и в работе [142], должен явиться весьма эффективным средством для восстановления окисных плен на зеркале металла, в особенности при выплавке жаропрочных сложносплавных пленообразующих сплавов.

Раскисление поверхностных слоев металла при обдувке или продувке восстановительным газом облегчает и удаление азота. Из кривых рис. 36 видно, насколько ускоряется удаление азота при использовании восстановительного газа. Решение задачи

получения металла с низким содержанием азота в течение ограниченного времени плавки, очевидно, лежит в использовании восстановительного газа.

Обработка металла газом сверху (обдувка или продувка) позволит намного сократить выдержку металла в жидком состоянии для достижения высоких степеней рафинирования.

*Продувка жидкого металла через дно тигля.* Более эффективным способом интенсификации плавки является продувка металла через пробку, вмонтированную в дно тигля.

Применение инертного газа для продувки стали в ковшовой методе вакуумной обработки позволило намного повысить эффективность раскисления металла, дегазации, удаления неметаллических включений. В условиях вакуумной индукционной плавки, когда горячий металл может выдерживаться под вакуумом значительно более длительное время по сравнению с обработкой в ковше, применение продувки металла газом через дно тигля должно быть эффективным.

Было проведено исследование влияния продувки снизу на процессы раскисления и дегазации в вакуумной индукционной печи.

Опытные плавки проводили в вакуумной индукционной печи емкостью 10 кг в тигле, изготовленном из 70% плавленной окиси магнезия, 25% корунда с добавками 3,5% двуокиси титана и 1,5% двуокиси циркония.

Объектом исследования являлась сталь 000X18H12. Выплавку стали проводили на свежей шихте из следующих материалов: безуглеродистого железа (0,03% С), металлургического хрома и никеля НО. В случае необходимости расплав насыщали азотом с помощью азотированного феррохрома с 7% N.

Схема установки для продувки металла через дно вакуумной индукционной печи представлена на рис. 102.

Газ в печь подавали из баллона, через систему очистки и ротаметр, предварительно отгадуированный по газовому счетчику. Для очистки газа использовали пятиокись фосфора и ртутно-амальгамную алюминиевую очистку. Газ вводили в печь через накататель и подводили его к пробке, вставленной в дно тигля. Узел крепления пробки показан на рис. 103. Первоначально огнеупорные пробки вытачивали из больших пробок Саткинского огнеупорного завода, предназначенных для обработки металла в ковшах. Эти пробки были сделаны из магнетита. Однако от этой пробки пришлось отказаться, потому что при контакте с жидким металлом она постепенно зашлаковывалась и через две-три плавки переставала пропускать газ.

Более пригодной оказалась пробка, изготовленная по методу производства пористых фурм, описанных выше.

Поверхность пробки сбоку покрывали огнеупорной обмазкой из корундовой пасты и затем пробку вставляли нижним окончанием в лагунный стакан с штуцером, к которому подсоединяли

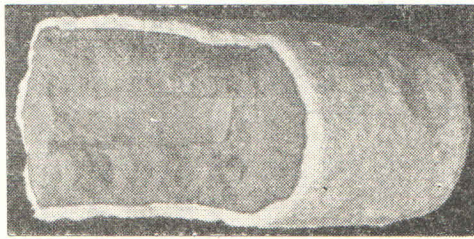


Рис. 101. Пористый наконечник фурмы для обдувки металла газом (светлый слой — газоплотная боковая обмазка)



резиновый шланг от газовода. Штуцер с фланцем присоединяли при помощи уплотнения к нижней плите каркаса индуктора. При набивке тигля дно набивали вровень с торцом пробки. Такое крепление пробки позволяло вводить весь газ в металл, устраняя его прохождение через боковые стенки и футеровку.

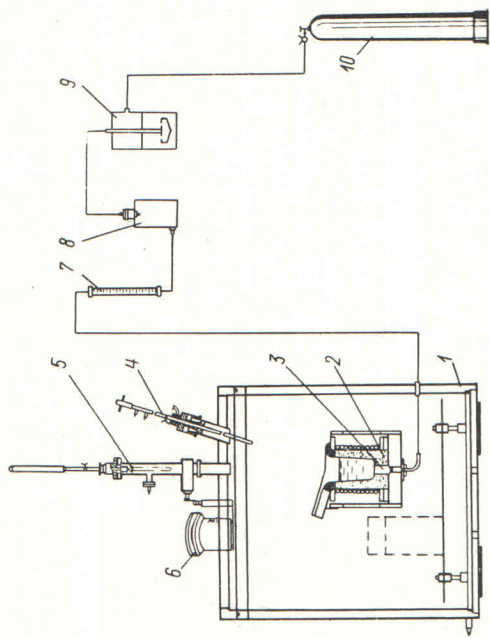


Рис. 102. Установка для продувки металла газом через пористую пробку в дне тигля:  
1 — корпус печи; 2 — пористая пробка; 4 — водоохлаждаемый ломик; 5 — приспособление для отбора проб и измерения температуры металла; 6 — гляделка; 7 — ротаметр; 8, 9 — газоаналитика; 10 — баллон с газом

Для продувки применяли пропан, водород, гелий, аргон, СО и смеси аргона с пропаном. Употребление гелия объясняется высокой чистотой газа, экономичнее применять аргон, но обязательно

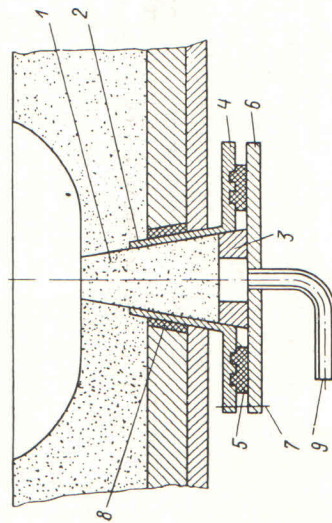


Рис. 103. Узел крепления пористой пробки в дне тигля:  
1 — пористая пробка; 2 — стакан; 3 — промежуточное кольцо; 4 — фланец; 5 — поронговая прокладка; 6 — нажимной фланец; 7 — стяжные болты; 8 — огнеупорная масса; 9 — подвод газа

с предварительной очисткой. Продувку производили при расходе газа от 1,2 до 3,9 л/мин, т. е. при значительно меньших расходах, чем при продувке сверху через фурму. Объясняется это тем, что весь газ попадал в металл и вызывал сильное бурление ванны.

Увеличение расхода газа выше указанных пределов приводило к выплескам из тигля.

Расплавление шихты производили при давлении 0,1—0,01 мм рт. ст. После расплавления и установления температуры металла

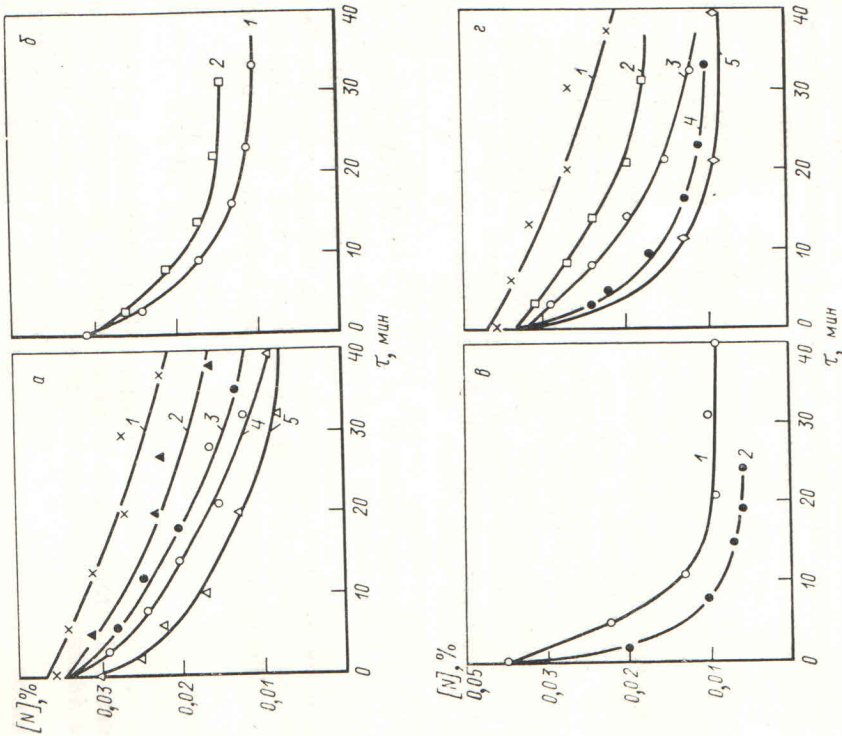


Рис. 104. Дегазация металла в вакууме путем продувки ванны газами:  
а — продувка гелием; 1 — выдержка в вакууме 1635° С; 2 — расход гелия 1,2 л/мин, 1630° С; 3 — расход 1,5 л/мин; 1620° С; 4 — расход 2,2 л/мин, 1630° С; 5 — расход 2,2 л/мин, 1680° С; 6 — продувка водородом; 1 — расход 2,2 л/мин, 1620° С; 2 — расход 2,2 л/мин, 1550° С; 3 — продувка пропаном; 1 — расход 2,2 л/мин, 1620° С; 2 — расход 3,9 л/мин, 1650° С; 3 — продувка различными газами при расходе 2,2 л/мин; 1 — выдержка в вакууме; 2 — продувка СО; 3 — гелием; 4 — водородом; 5 — С<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

отбирали пробу и начинали продувку. По ходу продувки, не останавливая подачу газа, отбирали пробы.

Результаты проведенных опытов представлены на рис. 104 (а—с). Продувка металла гелием (рис. 104, а) позволяет получать содержание азота около 0,01%. Простая выдержка в вакууме в течение 35 мин уменьшает содержание азота с 0,035 до 0,024%. Повышение



расхода газа с 1,2 до 2,2 л/мин, так же как и повышение температуры, ускорит процесс деазации металла. Применение пропана позволяет добиться получения в готовой стали 0,006% N. При продувке ванны пропаном или водородом происходило насыщение металла водородом до 3—3,5 см<sup>3</sup>/100 г, но после окончания продувки, через 15 мин, содержащий водород снижался до низких значений — около 1 см<sup>3</sup>/100 г.

Как было установлено, процесс удаления азота в вакууме лимитируется диффузией атомов азота к поверхности раздела металл—газ. Он подчиняется уравнению

$$\frac{dC}{dt} = -K \frac{F}{V} (C - C_n).$$

При продувке металла нейтральным газом удаление азота будет происходить как с открытой поверхности металла, так и в пузырьки газа. В этом случае уравнение для удаления азота можно записать в виде:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{V} [K_o F_o (C - C_n) + K_n F_n (C - C_n)], \quad (45)$$

где  $K_o$  — коэффициент массопереноса, характеризующий удаление азота с открытой поверхности металла  $F_o$ ;

$K_n$  — коэффициент массопереноса, характеризующий удаление азота с газовыми пузырьками;

$F_n$  — поверхность раздела металл—газовые пузырьки.

Пренебрегаем величиной  $C_n$ , так как парциальное давление азота в гелии высокой чистоты будет низким, и уравнение (45) будет иметь вид:

$$\frac{dC}{dt} = -\left(K_o \frac{F_o}{V} + K_n \frac{F_n}{V}\right) C.$$

В этом уравнении трудно определить поверхность раздела металл—газовые пузырьки  $F_n$ , поэтому выражение, стоящее в скобках, можно заменить на  $K_{эфф}$  — условную эффективную константу скорости суммарного процесса удаления азота:

$$\frac{dC}{dt} = -K_{эфф} C; \quad K_{эфф} = \left(K_o \frac{F_o}{V} + K_n \frac{F_n}{V}\right).$$

После интегрирования получаем уже известное уравнение

$$\ln \frac{N_o}{N} = -K_{эфф} t.$$

Обработка опытных результатов по этому уравнению представлена на рис. 105, где сравниваются результаты продувки нержавеющей стали газами. Тангенс угла наклона прямых на рис. 105 является условной константой скорости удаления азота.

Из рис. 105 видно, что при увеличении расхода гелия с 1,2 до 2,9 л/мин константа скорости удаления азота возрастает в 1,6 раза, а по сравнению с простой выдержкой в вакууме с  $2,1 \cdot 10^{-4}$  до  $5,4 \cdot 10^{-4}$  т. е. в 2,6 раза.

Наибольшие скорости дегазации получены при использовании водорода и пропана; константы скорости равны соответственно  $9,8 \cdot 10^{-4}$  и  $12,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Наименее эффективной оказалась обработка металла окисью углерода.

Эффективность применения водорода и пропана для удаления азота объясняется их раскисляющим воздействием и устранением кислородного барьера. Поэтому при сравнимых скоростях подачи газа с ге-лием эффект удаления азота восстановительным газом выше, чем нейтральным, так как, кроме перемешивания и введения в ванну готовых пузырей, создаются более благоприятные условия для адсорбции азота в поверхностном слое металлической ванны.

При использовании окиси углерода удаление азота получается хуже, чем при продувке нейтральным газом, так как, кроме перемешивания и введения в ванну готовых пузырей, происходит окисление поверхностного слоя раздела окисью углерода и возникает кислородный барьер.

Окись углерода в зависимости от парциального давления может быть как восстановительным, так и окислительным газом. Если бы плаву проводили в атмосфере окиси углерода при давлении, например 0,01 ат, то, как было уже нами показано, это должно было бы обеспечить раскисление стали углеродом. При продувке металла окисью углерода через пористую пробку условия меняются. Это видно из следующих расчетов.

Равновесное давление СО при продувке нержавеющей стали, содержащей 0,035% О и 0,01% С, должно быть равно 0,011 ат (8,36 мм рт. ст.). Давление окиси углерода в пузырьке, образующемся на торце пористой пробки, будет равно

$$p_{CO} = p_a + \gamma h + \frac{2\sigma}{r}.$$

Если пренебречь малым атмосферным давлением в камере печи при продувке (~0,1 мм рт. ст.) и считать, что поверхностное натяжение стали 000Х18Н12 будет равно 1500 дин/см, максимальный радиус пор в пробке — 100 мкм, глубина ванны 110 мм, тогда давление СО в пузырьке, образующемся на торце пробки, окажется равным 0,376 ат (286 мм рт. ст.), что значительно превышает

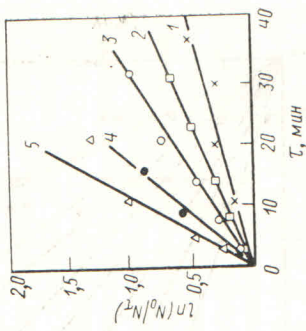


Рис. 105. Зависимость  $\ln(N_o/N_t)$  от времени продувки металла различными газами (скорость продувки 2,2 л/мин, 1620° С): 1 — простая выдержка в вакууме; 2 — продувка СО; 3 — гелием; 4 — водородом; 5 —  $C_2H_4$ .



равновесное, вычисленное по термодинамическим данным. Поэтому относительно металла, содержащего 0,035% кислорода, продувка окисью углерода будет приводить к насыщению металла кислородом. Действительно, применение CO для продувки вызвало постепенное повышение содержания кислорода в металле. В то время как применение водорода обеспечивало снижение содержания кислорода, а при простой выдержке в вакууме и при использовании гелия содержание кислорода первоначально понижалось вследствие раскисления металла, растворенным «собственным» углеродом, а затем возросло благодаря взаимодействию с окисной футеровкой. При продувке CO содержание кислорода начало возрастать уже с самого начала обработки газом и достигало после 30 мин продувки концентрации 0,06%.

Полученные результаты подтверждают гипотезу об отрицательном влиянии растворенного кислорода на дезотацию и положительное влияние таких факторов, как поверхностное раскисление металла, баротирование его газом для введения готовых пузырьков и усиленного перемешивания.

Продувка металла через дно пропаном дает хороший результат в отношении скорости дегазации, но этот способ характеризуется одним нежелательным явлением. Проходя через каналы пробки, пропан разлагается на водород и графит, который откладывается на стенках пор и постепенно закупоривает их.

Так, уже на второй плавке пропана через пробку становилось значительно слабее, а на третьей плавке прекращалось вовсе, что было заметно по отсутствию пузырей на поверхности ванны. Газ уходил через неплотности в крепления пробки и в металл не попадал. После продувки содержание углерода в материале пробки оказывалось равным 1,5%. То, что углерод не попадал в металл подтверждается отсутствием науглероживания металла, содержание углерода сставалось на низком первоначальном уровне около 0,01%.

В случае продувки пропаном сверху фурму можно менять после каждой плавки, а пробку в дне тигля можно сменить только, разломав футеровку. Поэтому более перспективным является изменение смеси пропана с нейтральным газом.

С этой целью была исследована продувка стали 40ХНМА в вакуумной индукционной печи емкостью 10 кг<sup>1</sup>. Использовали смеси аргона с пропаном в соотношении 10 : 1 и 5 : 1 к объему.

Опытные данные представлены на рис. 106 в координатах  $\lg N_0/N - \tau$ , что позволяет по углу наклона прямых вычислить константу скорости дегазации. Простая выдержка металла в вакууме характеризуется константой дегазации  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . При смешении пропано-аргоновых смесей повышает скорость дегазации. Чем богаче смесь пропаном, тем выше значение константы скорости. Благоприятно влияет и повышение температуры, например при продувке пропано-аргоновой смесью 10 : 1 повышение температуры на 60° С увеличивает константу скорости с  $7,25$  до  $8,95 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Максимальная скорость удаления азота получена с аргоно-пропановой смесью 5 : 1 при температуре 1640° С и расходе газа 2 л/мин, т. е. более чем в четыре раза. Следует отметить, что по сравнению с продувкой металла чистым пропаном при использовании смеси аргон-пропан науглероживания металла не отмечали. Содержание углерода в готовой стали находилось на уровне 0,01—0,015%. Использование смеси восстановительного газа с аргоном значительно улучшило условия службы пористой пробки. Не было отмечено забивания пор пробки и снижения поступления газа в металл. Пористые пробки в этом случае имели такую же стойкость, что и тигель, т. е. 10—15 плавов.

*Предварительное раскисление.* Известно, что на удалении азота оказывает большое влияние степень раскисления металла. Перед началом продувки стали 12Х2Н4А опробовали следующие варианты раскисления.

- 1) углеродом на 0,02%;
- 2) углеродом на 0,12%;
- 3) алюминием на 0,1%;
- 4) церием на 0,15%;
- 5) алюминием и церием на 0,1 и 0,15%;
- 6) углеродом с введением алюминия и церия после продувки аргоном;
- 7) ванадием и алюминием.

На рис. 107 приведены опытные данные в координатах  $\lg N_0/N - \tau$ . Наилучшие результаты получили при раскислении металла перед-продувкой церием, наименьшая скорость удаления азота соответствует плавкам, проведенным без раскисления. Скорость удаления азота возрастает в 3,2 раза.

Необходимо также отметить, что при продувке ванны аргоном очень низкие содержания кислорода (0,0015%) достигаются уже через 10—12 мин продувки, без продувки — через 40—50 мин.

В работе [143] было предложено и успешно опробовано на практике устройство для продувки металла газом в крупной вакуумной индукционной печи емкостью 850 кг.

<sup>1</sup> В работе принимал участие В. А. Фирсов.

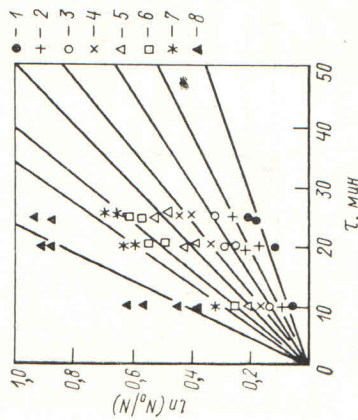


Рис. 106. Зависимость  $\lg N_0/N - \tau$  от времени продувки металла аргоном и аргонопропановой смесью:

- 1 — выдержка в вакууме, 1640° С; 2 — продувка Ar, 2 л/мин, 1640° С; 3 — продувка Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (10 : 1), 4 л/мин, 1580° С; 4 — Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (10 : 1), 4 л/мин, 1640° С; 5 — Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (10 : 1), 2 л/мин, 1580° С; 6 — Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (10 : 1), 2 л/мин, 1640° С; 7 — Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (5 : 1), 4 л/мин, 1640° С; 8 — Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (5 : 1), 2 л/мин, 1640° С



Для продувки использовали пористые пробки, имевшие вид конуса высотой 300 мм диаметром нижнего основания 180 мм и диаметром верхнего основания 144 мм. Пробки изготовляли из шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  фракции 0,4—0,6 мм (95%), активированного угля 0,1—0,2 (5%), декстринового клея (5—7%). Плотность пробок равна 2,04 г/см<sup>3</sup>, пористость 40%, размер преобладающих пор 50 мкм. Боковую поверхность пробки покрывали газонепроницаемой обмазкой. Перед установкой пробки в тигель ее прока-

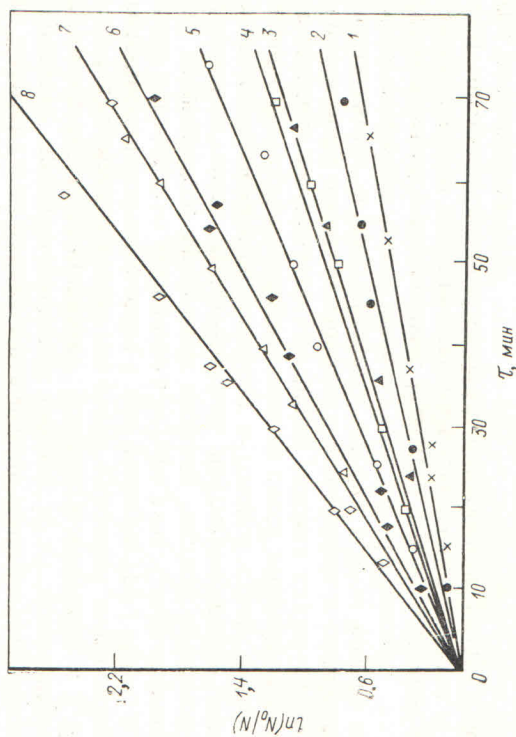


Рис. 107. Влияние предварительного раскисления стали на скорость удаления азота при продувке конструкционной стали аргоном: 1 — без раскисления; 2 — без продувки аргоном; 3 — раскисление углеродом на 0,02% перед продувкой аргоном; 4 — раскисление алюминием перед продувкой аргоном; 5 — раскисление алюминием и церием перед продувкой; 6 — раскисление углеродом перед продувкой алюминием и церием окончательное раскисление; 7 — раскисление предварительно ванадием и алюминием; 8 — раскисление Се перед продувкой

ливали в вакууме при давлении 1—10 мм рт. ст. и температуре 800° С в течение 5—8 ч, а затем охлаждали вместе с печью.

При набивке тигля для предохранения торцовой поверхности пробки ее закрывали картонной крышкой. Стойкость пробки сравнима со стойкостью тигля и в отдельных случаях достигала 28 плавок, при этом пробка пропитывалась металлом на глубину 25—30 мм.

Технология плавки с продувкой была следующей: после нагрева металла до 1570—1600° С в печь напускали аргон до давления 5—100 мм рт. ст. и вели продувку в течение 30—40 мин. По окончании продувки металл раскисляли алюминием на 0,15%, а затем присаживали электродный бой до получения в металле расчетного содержания углерода. Через 15—20 мин выдержки под аргоном металл легировали марганцем, кремнием и раскисляли

ферроцерием на 0,05%. Через 3—5 мин после присадки церия производили разливку стали.

При продувке расход аргона составлял 8—25 л/мин. При этом общий расход аргона был равен 0,4—1,05 м<sup>3</sup>/т.

Опыты показали, что продувка при низком давлении неэффективна, поскольку происходит сильное расплескивание металла на поверхности. Оптимальной является продувка при давлении 1—5 мм рт. ст. Сравнение плавок, проведенных при давлении 5—20 мм рт. ст. и 25—100 мм рт. ст., показало, что константа скорости удаления азота в первом случае равна  $4 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, во втором случае —  $1,7 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, а просгая выдержка в вакууме этой стали дает константу скорости, равную  $1,37 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

#### Работа вакуумных индукционных печей на жидкой шихте

По мере увеличения размеров вакуумных плавильных агрегатов серьезной проблемой становится производительность печей. Если в отечественных печах емкостью 0,5 т расплавление продолжается от 2,5 до 3 ч, а вся плавка нередко занимает 4 ч, то при массе шихты 10—13 т расплавление длится не менее 4,5—5 ч, а продолжительность всей плавки возрастает до 8 ч. Опыт работы вакуумных индукционных печей показывает, что время расплавления металла в этих агрегатах занимает до 60% всего времени плавки. В течение этого времени сложнейшее оборудование печи используется неэффективно. Более рационально было бы заливать в печь готовый жидкий полупродукт и в дальнейшем уже в вакууме производить его рафинирование и доводку до нужного состава.

Первые опыты в этом направлении были предприняты на заводе Шипбридж Аллой Кастинг (Англия). В открытой печи выплавляли нержавеющей сталь X18N9 и затем заливали ее в вакуумную индукционную печь емкостью 750 кг. Печь закрывали, откачивали и производили выдержку металла в вакууме в течение 15 мин. Непосредственно после заливки включали печь на полную мощность (400 кВт), а затем после достижения необходимой температуры снижали мощность до 120 кВт. За 10 мин выдержки давление снижалось до 10 мм рт. ст. и за последующие 5 мин до 0,5 мм рт. ст. За 15 мин вакуумирования содержание водорода понижалось с 17 до 3 см<sup>3</sup>/100 г, а концентрация углерода с 0,19 до 0,13 или с 0,06 до 0,03%.

Более эффективным является процесс, разработанный фирмой «Латроб стил» (США). Печь этой фирмы емкостью 30 т приспособлена для работы на жидкой заливке. Перед заливкой стали в печь тигель прогревается газовой горелкой до 700° С, затем печь закрывают, откачивают до 1,5—0,2 мм рт. ст. Сверху на печь устанавливают разливающий ковш со сталью, выплавленной обычным окислительным процессом в дуговой печи. Перелив металла в печь ведут со скоростью 4—4,5 т/мин в течение 5 мин. Когда вся сталь из ковша вылита, закрывают стопор ковша, закрывают шибера на



печи и далее ведут плавку по принятой технологии. Продолжительность плавки при заливке 27—30 т жидкой шихты составляет 1,5—3,0 ч.

В ФРГ также был применен метод работы на жидкой шихте [119]. Вакуумную плавку проводили в 3-т печи открытого типа, в которой только тигель накрывали вакуумной крышкой так, что индуктор оставался снаружи. При таком способе плавки создавали в тигле давление 0,3 мм рт. ст. Шихтовую заготовку нержавеющей стали выплавляли в открытой дуговой печи емкостью 6 т. В вакуумную печь заливали 3 т стали и добавляли руду в количестве 0,8% от массы садки. При понижении давления до 50 мм рт. ст. возникало сильное кипение, в результате которого удавалось обезуглеродить металл до 0,03% С без заметной потери основных компонентов металла. Для получения такой же нержавеющей стали в дуговой печи с содержанием 0,04% С необходимо считаться с потерей 4—5% Сг при продувке ванны кислородом. Использование вакуумной печи позволило сократить плавку в дуговой печи в два раза, поскольку обезуглероживание и рафинирование металла перенесли в вакуумную индукционную печь.

Когда в вакуумной индукционной печи идет рафинирование плавки, в дуговой печи происходит расплавление следующей порции металла. Поскольку проведение обезуглероживания переносится из дуговой печи в индукционную, то нет необходимости сильно разогревать металл перед продувкой его кислородом в дуговой печи, что должно благоприятно отразиться на стойкости футеровки.

Метод работы на жидкой завалке был опробован Ю. В. Таракановым в лаборатории и в промышленных условиях. В лаборатории использовали открытую 60-кг индукционную печь и вакуумную печь емкостью 15 кг. В качестве шихты применяли отходы нержавеющей стали 1X18H12 следующего состава: 0,12% С; 0,18% Mn; 0,25% Si; 12,4% Ni; 17,6% Cr; 0,009% S; 0,006% P.

Шихту расплавляли в открытой печи, нагревали металл до 1650° С, сливали порцию металла в нагретый ковш, из которого переливали металл в тигель вакуумной индукционной печи. Тигель предварительно разогревали графитовым шаблоном до 900° С. За время перелива температура металла снижалась на 130—150° С из-за малой порции переливаемой стали. В ковше температура понижалась на 90—100° С. Во время перелива металла из открытой печи в вакуумную происходило небольшое понижение содержания хрома на 0,2—0,5%, углерода на 0,01—0,02%. Содержание никеля оставалось без изменений, так же, как и содержание водорода. Возрастала концентрация кислорода в среднем на 0,01—0,015%, азота на 0,007%.

При выдержке металла в вакууме достаточно полно происходило удаление водорода. К концу плавки при нагреве металла до 1600° С содержание водорода снижалось до 1,2 см<sup>3</sup>/100 г.

Вместе с тем удаления азота почти не происходило, концентрация его изменялась с 0,052 до 0,042%.

Применение продувки металла нейтральным газом через пористую пробку в дне тигля позволило интенсифицировать процесс выделения азота и понизить его содержание до 0,025%. При выдержке стали в вакуумной индукционной печи происходило заметное обезуглероживание со скоростью, зависящей от температуры стали. Так, при 1500° С содержание углерода изменялось от 0,06 до 0,03%, а при 1600° С до 0,01%.

Выдержка жидкой стали в вакууме позволила получить металл, аналогичный по своему составу стали, которую выплавляли в лабораторной вакуумной печи на твердой шихте, однако время плавки было сокращено, поскольку период расплавления отсутствовал.

*Производственные исследования.* Опытные плавки проводили в вакуумной печи типа ОКБ571 Б и в открытой индукционной печи емкостью 850 кг.

В открытой печи выплавляли хромоникелевую основу стали 000X18H12 из чистых шихтовых материалов: железа марки МЖО, никеля Н1, феррохрома ФХО10 или металлического хрома. После расплавления шихты поверхность металла покрывали магnezальным шлаком, доводили температуру до 1650° С и разливали металл в ковш чайникового типа. Ковш подавали на вакуумную печь, которая в этот момент была открыта, и, наклоняя ковш, заливали сталь в печь. После этого печь закрывали крышкой, производили откочку камеры и рафинирование металла. Перед выпуском металл раскисляли алюминием. Во время операции переплава стали температура металла снижалась на 110—130° С.

За время перелива не было отмечено снижения содержания хрома, углерода. Концентрация кислорода в отдельных случаях возрастала на 0,009—0,013%, содержание азота зависело от состава шихты. При даче феррохрома содержание азота перед выпуском из открытой печи составляло 0,049—0,060%, при использовании металлического хрома 0,13—0,19%. За время перелива содержание азота возрастало с 0,13 до 0,145%, и с 0,05 до 0,06%. Содержание углерода при использовании феррохрома составляло 0,04%, а металлического хрома 0,02%.

В результате перелива металл дополнительно окислялся, поэтому при создании вакуума началось бурное кипение в тигле вакуумной печи, которое продолжалось 60—70 мин. За это время концентрация углерода заметно понижалась, что видно из рис. 108. К началу обдувки поверхности металла кислородом, которая включена в технологию выплавки нержавеющей стали на этом заводе, содержание углерода понижалось до 0,01—0,018%, а конечные содержания углерода после обдувки были ниже 0,01%. Обдувка ванны кислородом не изменяет характера процесса обезуглероживания, кривые удаления углерода из металла остаются такими же, как и без обдувки. Содержание кислорода в ванне



понижается в течение 60 мин, а в дальнейшем повышается в результате взаимодействия с тиглем. В конце плавки проводили раскисление металла алюминием и остаточная концентрация кислорода не превышала 0,005%.

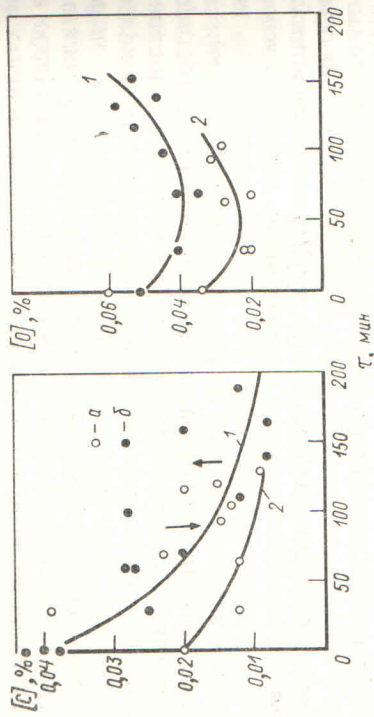


Рис. 108. Изменение содержания углерода и кислорода при плавке на жидкой шихте стали 000X18H12: а — плавка на металлургическом хроме; б — плавка на феррохроме с обдувкой ванны кислородом; 1 — с обдувкой кислородом; 2 — без обдувки; ↓ начало обдувки; ↑ конец обдувки

Изменение концентрации азота в этих опытах представлено на рис. 109. По ходу выдержки в вакууме наблюдается значительное изменение концентрации азота, однако в конце плавки содержание азота остается еще достаточно высоким (0,041%). Это связано с повышением содержания азота в жидком полупродукте. Для достижения низких концентраций азота необходимо использовать другое плавильное агрегат, в котором не происходило бы такого насыщения металла газом. Металл в открытой печи должен быть закрыт защитным хорошим шлаком. Необходимо отказаться от применения металлизированного хрома. Следует также применять такие методы интенсификации деаэрации металла, как обработка его в вакууме смесью природного и нейтрального газа через дно тигля.

Опытные плавки в индукционной вакуумной печи с применением жидкой шихты показали, что даже при заливке жидкого металла на воздухе выплавлена сталь, удовлетворяющая требованиям химического состава по углероду и кислороду, и не отличающаяся от стали обычной вакуумной плавки. Разница

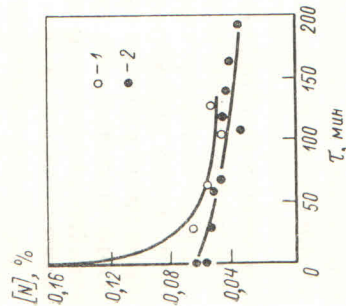


Рис. 109. Изменение концентрации азота при работе на жидкой заливке: 1 — плавка на металлургическом хроме; 2 — плавка на феррохроме

состоит лишь в повышении содержания азота. Опыт лабораторных исследований указывает путь к получению стали с низким содержанием азота. Еще более эффективные результаты могут быть получены при заливке жидкого металла в печь под вакуумом, как это делается в США. При этом значительно сокращается простоя печи, уменьшается переокисление металла и насыщение его азотом на воздухе. При уменьшении заливки на воздухе со своей стороны способствует дополнительному окислению металла, которое обуславливает протекание активного обезуглероживания.

К сожалению, в настоящее время в СССР нет печей, которые могли бы работать с заливкой жидкого металла в вакууме, однако полученные результаты должны быть использованы в дальнейшем при проектировании вакуумных цехов с крупными вакуумными индукционными печами. В этих цехах должны быть предусмотрены и сталелитейные агрегаты для выплавки жидкого полупродукта.

Насколько повышается эффективность вакуумной индукционной плавки при использовании жидкой шихты, видно из табл. 35.

### ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ

В отличие от других вакуумных агрегатов, например вакуумных дуговых печей, ВИП являются сложными и дорогими устройствами. Поэтому стоимость переплава металла в этих печах достаточно высокая и может быть оправдана или высокой стоимостью шихтовых материалов или металла, который выплавляют в ВИП.

В качестве примера рассмотрим себестоимость стали 000X18H12, выплавляемой в 0,5-т ВИП одного из наших заводов, руб. — коп.:

Железная часть шихты	79—44
Никель	335—49
Феррохром ФХ010	00—27
Хром металлургический	369—36
Передель	520—59
Брак в сталеплавильном цехе и в других цехах	16—73
Расходы на зачистку слитков	9—07

Таблица 35

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПЕРИОДОВ ПЛАВКИ В ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ ОКВ 571В ( $Q=0,5T$ )

Период плавки	Продолжительность, мин	
	Обычная технология	Работа на жидкой шихте
Завалка	5	18
Расплавление	170	—
Рафинирование	98	138
Разливка	3	3

Примечание. Общая продолжительность плавки по обычной технологии 4 ч 36 мин, при работе на жидкой шихте 2 ч 39 мин.



нержавеющая печь — вакуум-печь.

хромо-пока-е опе-ВИП. печи, и обез-исоковую фуге-шьить споль-в связи равни-произ-плеск-произ-учесть, имость а. При ет быть роцесс:



Таким образом, заводская себестоимость составляет 1330 р. 95 к. за тонну.

Представляет интерес рассмотреть экономические показатели строительства крупных ВИП и производства стали в них (по американским данным). На рис. 110 показаны капитальные издержки при строительстве ВИП. В первую очередь стоимость определяется мощностью установки и производительною откатной системы.

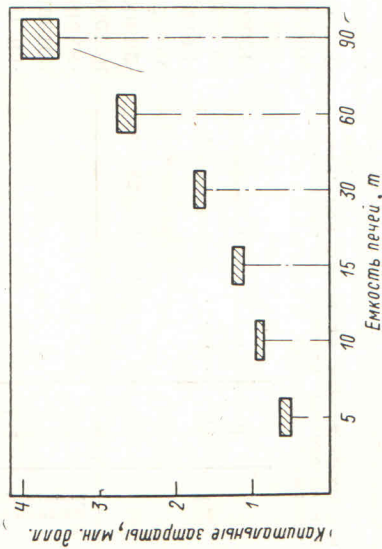


Рис. 110. Капитальные затраты на строительство вакуумных индукционных печей (стоимость оборудования составляет около 25% стоимости капитальных затрат, для печей до 30 т требуется мощность 225 кВт/т, для более крупных печей 150 кВт/т)

Стоимость сборки установки составляет 25% стоимости капитальных затрат. Капитальные затраты составляют при мощности 150—225 кВт/т:

Емкость, т	5	10	15	30	60	90
Максимальные затраты, млн. долл.	0,5	1,0	1,1—1,25	1,6—1,75	2,5—2,75	3,5—4,0

Расходы по переделу в 15-т печи с установленной мощностью генератора 4000 кВт приводятся с учетом следующих исходных данных:

Продолжительность плавки, ч	4
Число плавков в неделю	25
Производительность, т/г	18 000
Стойкость тигля, число плавков	30
Расход пара для парожеткорного насоса, т/ч	15
Расход воды, л/мин	10 000

Печь обслуживают три человека основного персонала и один ремонтный рабочий в течение 1,5 ч/сутки.

Ниже приведены расходы на тонну стали:

Статьи расходов	Доллары	%
Пар	4,5	14,9
Вода	2,25	7,5
Электроэнергия 800 кВт·ч/т	8	26,4
Зарплата	8,12	26,87
Огнеупоры и зарплата на смену футеровки	7,33	24,2
Подогрев ковша и воронки	0,12	0,4
Всего (без учета амортизационных отчислений)	30,32	100

По данным [145], зависимость себестоимости металла от емкости печи выражается кривой асимптотически приближающейся к оси абсцисс, на которой отложена емкость печей. Для супер-мощных печей даже, если одна печь превышает по своим размерам другую в два раза, стоимость металла, выплавленного в одной и другой печи, будет не слишком отличаться. Так, для 15- и 30-т печи разница в себестоимости составляет не более 20 долл. за тонну. Стоимость металла в основном определяется стоимостью шихты, эффективностью использования ее составляющих [145].

При работе на жидкой завалке стоимость вакуумного передела составляет 68% от работы на твердой завалке.

Преимущество работы ВИП на жидкой завалке с точки зрения повышения их эффективности является бесспорным. Однако существуют и другие пути повышения эффективности вакуумного процесса. В работе [119] рассматривается экономическая сторона дугопекс-процесса дуговая сталеплавильная печь — ВИП при производстве

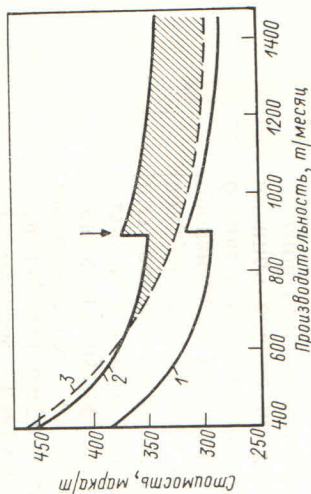


Рис. 111. Сравнение стоимости выплавки нержавеющей стали: дугопекс-процессом: дуговая печь — вакуумная индукционная печь и в дуговой печи. 1 — дуговая печь; 2 — дуговая печь, 5% потери на угар; 3 — 10-т дуговая печь — 10-т вакуумная индукционная печь, сталь 00X18H9

Сравнение с методом выплавки хромоникелевых нержавеющей сталей только в 10-т дуговой печи показывает, что вполне целесообразным является перенесение операции по обезуглероживанию и рафинированию металла в ВИП. При этом значительно сократится время плавки в дуговой печи, а ее производительность может быть удвоена. Поскольку при обезуглероживании необходимо поддерживать в дуговой печи высокую температуру, что отрицательно сказывается на стойкости футеровки, то перенесение этой операции в ВИП позволит уменьшить расход огнеупоров в дуговой печи, снижаются расходы на использование кислорода. Правда, несколько возрастает расход в связи с применением вакуумного оборудования. Чистые производственные расходы при дуговой плавке ниже, чем при дугопекс-процессе. Однако стоимость слитков складывается как из производственных расходов, так и из стоимости шихты. Если учесть, что при дуговом переделе теряется до 5% шихты, то стоимость этого передела будет выше стоимости дугопекс-процесса. При месячной производительности 1000 т стоимость слитков может быть понижена на 50 марок за тонну, если применить дугопекс-процесс: 10-т дуговая печь — 10-т ВИП.



## СВОЙСТВА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, ВЫПЛАВЛЕННЫХ В ВАКУУМНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ

Применение вакуумной индукционной плавки в первую очередь преследует цель повышения механических, антикоррозионных, электротехнических и других свойств специальных сталей и сплавов, а также выплавку новых высококачественных сплавов. Кроме того, в связи с развитием вакуумного дугового и электроннолучевого способа производства специальных сталей и повышения требований по чистоте материалов вакуумная индукционная плавка используется как метод предварительной выплавки шихты в виде заготовки, которая впоследствии переплавляется в дуговой или электроннолучевой печи.

Свойства материалов, получаемых в вакуумной индукционной печи, определяются химическим составом сплавов, а также степенью чистоты от различных примесей.

Рассмотрим влияние выплавки в вакуумной индукционной печи на свойства различных сталей.

### КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИ

Для конструкционных сталей большое значение имеет однородность свойств в поперечном и продольном направлении. Обычно после плавки в вакуумной индукционной печи возрастают свойства в поперечном направлении, повышается однородность металла. Так, например, для стали, содержащей 0,4% С; 0,7% Мп; 0,25% Si; 1,8% Ni; 0,8% Cr; 0,25% Mo (сталь 4340) относительное сужение в поперечном направлении после плавки в вакууме почти достигает этого показателя в продольном направлении: 40 и 41% против 17 и 35% в обычной стали. Относительное удлинение соответственно в вакуумной стали 10,5 и 12%, а в обычной стали 5 и 10,5%. Предел усталости возрос с 63 до 80 кгс/мм<sup>2</sup> в продольном направлении и до 73,5 кгс/мм<sup>2</sup> в поперечном направлении [146].

Благодаря значительному рафинированию стали 18ХНВА от растворенных в ней газов и неметаллических включений

Содержание газов, %:	[N]	[O]	[N]
до плавки	0,0003	0,0051—0,0014	0,008—0,0009
после плавки	0,0001—0,0002	0,001—0,002	0,002—0,005

Значительно повысились пластические свойства этой стали:  $\delta_l$  — с 10,2 до 14,3%,  $a_k$  с 0,8 до 15,8 кгс·м/см<sup>2</sup>, сужение поперечного сечения с 62,6 до 67,3%.

Положительное влияние оказывает выплавка в вакуумной индукционной печи на свариваемость конструкционных сталей

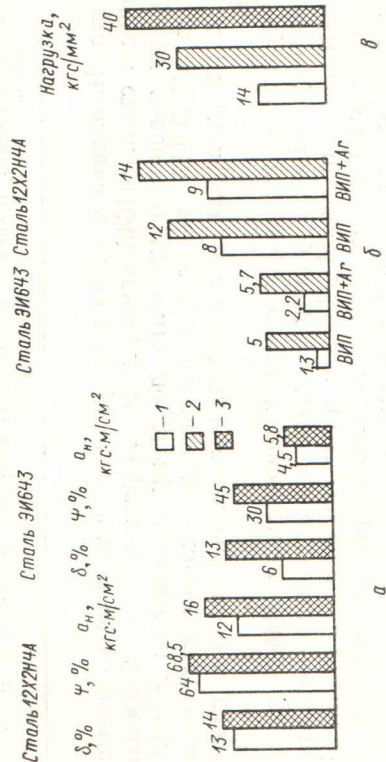


Рис. 112. Свойства конструкционных сталей после вакуумной плавки с продувкой аргоном через дно тигля:

а — механические свойства; б — ударная вязкость сварных швов, кгс·м/см<sup>2</sup>; в — сопротивляемость стали 3И643 образованию холодных трещин при сварке; г — открытая плавка; д — плавка в вакууме; ж — плавка в вакууме с продувкой аргоном

12Х2Н4А, 30ХГСНА и 3И643. Свариваемость высокопрочных сталей определяется стойкостью сварных соединений против образования «горячих» и «холодных» трещин и их сопротивление переходу в хрупкое состояние.

Склонность к образованию «горячих» трещин определяли в металле шва и околошовной зоны по усовершенствованной валиковой пробе ЦНИИТмаш, а склонность к образованию холодных трещин в металле шва и околошовной зоны оценивали путем испытания дисковых образцов.

Испытания стали, выплавленной в вакуумной индукционной печи, показали высокую стойкость против образования горячих трещин, оцениваемую баллом 5 по пятибалльной системе. Сталь 12Х2Н4А оказалась вообще нечувствительной после плавки в вакууме к образованию холодных трещин.

Сталь 3И643 очень склонна к образованию холодных трещин, и необходимо принимать специальные меры, например подогрев изделий перед сваркой, для предотвращения появления этого



## ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ СТАЛИ 18ХМА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ В БАЛЛАХ

Особенности технологии	Оксиды точечные	Оксиды строчечные	Силикаты
Выдержка в вакууме . . . . .	1,0/0,55	1,0/0,55	2,0/1,0
Предварительное раскисление и продувка при 5—10 мм рт. ст. . . . .	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5

П р и м е ч а н и е. В числителе — максимальное содержание, в знаменателе — среднее.

дефекта. Выплавка металла в вакууме позволила резко повысить стойкость стали ЭИ643 примерно в два раза против образования холодных трещин и уравнивать по этому показателю ЭИ643 со сталью 30ХГСА, не требующей введения сложных технологических приемов для достижения высококачественных сварных швов.

Результаты испытания сварных швов стали ЭИ643 на удар показали увеличение ударной вязкости вакуумного металла до 5—6 кгс·м/см<sup>2</sup> против 4—4,5 кгс·м/см<sup>2</sup> для обычной стали. Наиболее высокие результаты получены на стали, раскисленной церием с последующей продувкой в вакууме аргоном через пористую пробку в дне тигля (рис. 112).

Конструкционные стали 18ХМА и ВЛ-1Д, выплавленные в крупной ВИП с продувкой аргоном, оказались значительно чище по неметаллическим включениям, что видно из табл. 36.

Общее содержание неметаллических включений, выделенных электролизом при обычной вакуумной плавке, составляло 0,0012—0,0032%, а при вакуумной плавке с продувкой металла аргоном 0,005—0,0012%. Высокая чистота металла обусловила повышенную пластичность, что благоприятно сказалось на выходе годного при изготовлении сварочной проволоки. На 15% возрос выход годного по сравнению с обычной вакуумной плавкой.

## ШАРИКОПОДШИПНИКОВАЯ СТАЛЬ

На свойства шарикоподшипниковой стали основное влияние оказывают неметаллические включения. Выкрашивание включений на дорожках качения шариков и колец создает опасные места концентрации напряжений при знакопеременной нагрузке, которую испытывает металл в месте выкрошившегося включения, где обрывается поверхность дефекта. Возникающие напряжения превышают пределы прочности и текучести стали, следствием чего является разрушение шарика или кольца подшипника.

Выплавка шарикоподшипниковой стали в вакууме обеспечивает значительное уменьшение кислорода, азота и неметаллических включений. Например, кислорода с 0,002 до 0,0014%; азота с 0,0088 до 0,0040%. Предел усталости подшипников при одном и том же числе циклов знакопеременной нагрузки возрастает с 66—71 до 91—97 кгс/мм<sup>2</sup>, а при одном и том же напряжении число циклов до разрушения увеличивается в 1000 раз [147]. Большое значение имеет не только общее понижение содержания неметаллических включений в стали, но и распределение включений по слитку и в структуре металла. После плавки в вакууме размер включений уменьшается, они более равномерно распределяются по слитку, не образуют скоплений, уменьшается вероятность появления строчечных включений.

Интересно отметить, что с увеличением размеров печей увеличивается и степень удаления кислорода из металла. Например, для печи емкостью 10 кг содержание кислорода после вакуумной индукционной плавки было равно 0,0017%, для 125-кг — 0,0007, для 700-кг — 0,0005 и для 1250-кг — 0,0002% [148].

Вакуумные индукционные печи должны использоваться для организации процесса выплавки шарикоподшипниковой стали методом двойного переплава: ВИП—ВДП или ЭШП.

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СТАЛИ

Для инструментальных сталей особенно важно сохранить высокую прочность при выкрашивании и концентрации напряжений. Для изготовления инструмента, работающего в тяжелых условиях, целесообразно применение вакуумной стали, которая имеет высокий уровень механических свойств. Например, из обычной стали, по данным зарубежных исследователей, были пригодны только 50% изготовленных монетных штампов, а из вакуумной стали вследствие их большей однородности 90%. Прессформы для жидкой штамповки из обычной стали выдерживали 165 000 отливок, а из вакуумной стали 410 000. Несмотря на то, что вакуумная сталь на 23% дороже, более высокая стойкость перекрывала эту стоимость. При литье в прессформу из обычной стали стоимость прессформ, входящая в стоимость изготовлявшегося инструмента, составляла 2,121 цента, а при использовании вакуумной стали для прессформ лишь — 1,048 цента [149]. Вакуумная инструментальная сталь с 0,3% С и 13% Cr лучше полировалась и не нуждалась в специальном покрытии для предотвращения образования каверн на поверхности. Эту сталь использовали для производства стеклянной посуды с гладкими стенками. Более высокую стойкость показали приспособления из вакуумной стали при работе с агрессивными пластмассами во влажном климате.



## ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ

Выплавка в вакуумной индукционной печи позволяет решить несколько проблем производства сложнотермостойких сплавов. Во-первых, при плавке в вакууме с помощью раскисления углеродом и повышением температуры удается разрушить окисную пленку на поверхности ванны и производить плавку и разливку сплавов с чистым зеркалом. Во-вторых, обеспечивается стабильность химического состава сплавов от плавки к плавке и, следовательно, постоянный уровень механических свойств. Так, например, содержание алюминия и титана можно контролировать с точностью до  $\pm 0,12\%$ , в то время, как в открытой плавке —

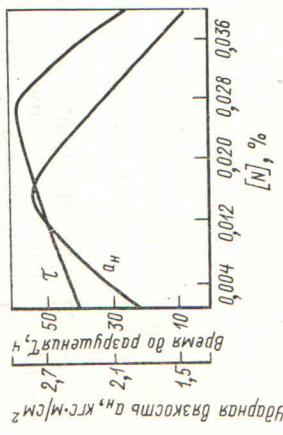


Рис. 113. Влияние содержания азота на свойства жаропрочного сплава, выплавленного в вакууме

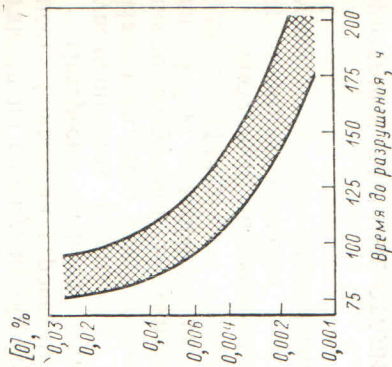


Рис. 114. Влияние содержания кислорода на свойства жаропрочного сплава Удмет-500

с точностью до 1%. В-третьих, после плавки в вакууме значительно повышается степень чистоты сплавов. Так, например, в жаропрочном никелевом сплаве R235 (0,15% C; 15,5% Cr; 5,3% Mo; 10% Fe; 2,0% Ti; 3,0% Al) на никелевой основе по сравнению с плавкой, на воздухе содержание кислорода уменьшилось с 0,017 до 0,0025%, азота с 0,004 до 0,002%, водорода с 0,0006 до 0,00005% [150]. В сплаве Уэспаллой (0,07% C; 0,4% Si; 0,7% Mn; 19% Cr; 14% Co; 4,3% Mo; 3,0% Ti; 1,3% Al; Ni — ост.) содержание кислорода после плавки в вакууме понизилось до 0,0012%; азота до 0,012%, водорода до 0,00025% [151].

На рис. 113 показано влияние содержания азота на свойства жаропрочного сплава ЖС6К. Как видно из рис. 113, для этого сплава необходимо получать некоторое оптимальное содержание азота. Азот, очевидно, оказывает модифицирующее влияние на структуру сплава. Кислород в жаропрочных сплавах оказывает отрицательное влияние на жаропрочные свойства, что хорошо видно из рис. 114, на котором представлена зависимость времени разрушения сплава Удмет-500 под нагрузкой от концентрации кислорода.

На свойства сплавов Х20Н80 и Х15Н60, выплавленных в ВИП, большое влияние оказывает присадка РЗМ. В вакууме количество РЗМ может быть значительно сокращено. Наиболее высокие результаты получали при легировании сплава церием на 0,10—0,15% и кремнием на 1,4% или церием на 0,05—0,08% и лантаном на 0,05—0,08%. Благодаря повышению чистоты металла содержание азота составило 0,007%; кислорода 0,001%.

После ВИП живучесть сплава Х20Н80 повысилась с 40 до 70 ч, а за счет дополнительного легирования РЗМ в вакууме с 70 до 150—250 ч (96% всех плавок). Живучесть сплава Х15Н60 менее легированного, чем Х20Н80, превысила 100 ч. Повысилась и электротехнические свойства. Так, для сплава Х20Н80 удельное электросопротивление в среднем повысилось с 1,1 до 1,18 Ом·мм<sup>2</sup>/м. При нагреве в вакуумном материале изменение электросопротивления на 3—8% происходит за 200—400 ч, в то время, как в обычном сплаве за 40—60 ч [132].

По мнению авторов этой работы, положительное влияние приращения церия при ВИП заключается в его воздействии на образование сульфидов. Церий способствует удалению сульфидов путем образования прочных тугоплавких сульфидов, всплывающих до кристаллизации или на ее ранней стадии. В присутствии церия снижается вероятность образования сульфидов других элементов, например титана, если последний содержится в металле. Подобрать же воздействие на серу оказывается в металле. Подобрать же воздействие на серу оказывается в металле. Подобрать же воздействие на серу оказывается в металле.

При вакуумной выплавке в индукционной печи жаропрочных сплавов происходит значительное испарение примесей цветных металлов. Этот способ обеспечивает один из наиболее низких уровней содержания этих примесей по сравнению с другими методами. Так, для высокопрочной стали, по данным К. К. Чурина [152], содержание примесей цветных металлов в зависимости от способа выплавки характеризуется данными, приведенными в табл. 37.

Таблица 37

СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ

Примесь	Содержание примесей, %, при разных способах выплавки				
	плавка на воздухе	ЭШП	ВДП	ВИП	ВИП + ВДП
Мышьяк	0,0035	0,0017	0,0017	0,0016	0,0016
Олово	0,0040	0,0028	0,0028	0,0015	0,0015
Сурьма	0,0150	0,0130	0,0090	0,0015	0,0015
Свинец	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002
Медь	0,1200	0,1200	0,1200	0,0800	0,0800
Висмут	0,0003	0,0003	0,00018	0,00017	0,00017



С увеличением длительности выдержки жидкого металла в вакууме содержание примесей цветных металлов уменьшается, а механические свойства сплавов возрастают, что видно на рис. 115.

Но простое рафинирование металла от примесей не всегда способствует повышению его свойств.

Так, по данным К. Я. Шпунт, для жаропрочных сплавов, кроме рафинирования в вакууме, большее значение имеет остаточное содержание модифицирующих элементов магния и церия.

В результате выплавки в вакууме значительно повышаются механические свойства жаропрочных сплавов. В качестве примера можно привести улучшение свойств жаропрочного сплава, выплавленного в вакуумной индукционной печи (табл. 38).

Плавка в вакуумной индукционной печи повышает ковкость кобальтовых сплавов, позволяет обрабатывать обычно недеформируемые сплавы. Повышаются свойства литых сплавов, прецизионных отливок, таких как лопатки, клапаны, роторные диски турбин, направляющие и других деталей реактивных двигателей.

Плавка в вакууме позволяет повысить механические свойства жаропрочных сплавов благодаря усложнению состава, т. е. введению новых легирующих компонентов, повышением содержания

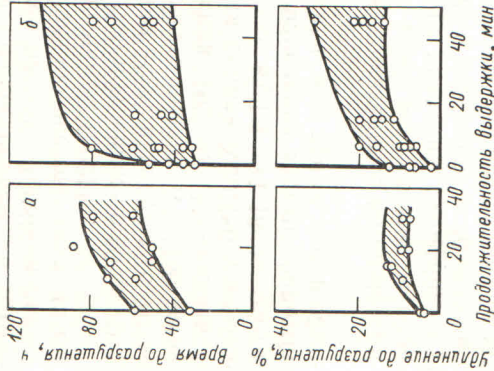


Рис. 115. Влияние времени выдержки металла в вакууме на свойства жаропрочного кобальтохромоникелевого сплава, содержащего 2,5% Ti и 1,3% Al: а — нагрузка 20 кгс/мм<sup>2</sup>, 850° С; б — нагрузка 14,2 кгс/мм<sup>2</sup>, 870° С

упрочняющих компонентов. При обычной плавке на воздухе увеличение содержания титана, алюминия, молибдена или усложнение состава приводит к снижению жаропрочных свойств.

### ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

После выплавки в вакууме удается значительно повысить свойства электротехнических сталей, в частности, трансформаторного железа с высоким содержанием кремния. Как показали исследования Г. А. Гарнык, высокими пластическими и электротехническими свойствами обладает вакуумная трансформаторная сталь, содержащая не более 0,001—0,003% O, 0,003—0,004% N и 0,02% C.

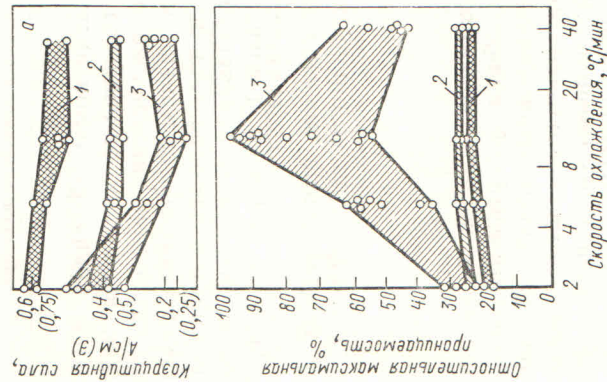


Рис. 116. Свойства магнитных сплавов, выплавленных в вакууме: а — сплав супермендюр (~50% Co, 1,5—2,0% V, остальное Fe); б — магнитный сплав НМ80; плавка в 6-т печи; 1 — открытая плавка; 2 — вакуумная плавка; 3 — плавка в вакуумной печи с водородом

Таблица 38

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА, ВЫПЛАВЛЕННОГО В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

Температура испытания, °С	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_l$ , %
25	96/109,0	66,5/63,7	14,0/31,2
600	94/92,5	59,0/57,4	22,0/32,0
700	84/85,6	56,5/56,0	16,5/13,0
800	56/60,5	44,0/48,0	16,0/13,0

Примечание. В числителе — данные, полученные при выплавке на воздухе, в знаменателе — при выплавке в ВИП.

Из этой стали прокатывали ленту толщиной 0,08 мм. В вакууме возможно выплавлять трансформаторную сталь с более высоким содержанием кремния (до 6,0%) без заметного уменьшения пластичности готовой стали, что не удавалось добиться при выплавке стали того же состава на воздухе.

Повышение содержания кислорода в этой стали вызывает увеличение ваттных потерь. При высоком содержании кислорода отжиг сопровождается значительным угаром кремния, что приводит к снижению удельного электросопротивления стали. Повышение содержания азота увеличивает петли гистерезиса, что приводит также к большим потерям мощности в электрических устройствах.



МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Сплав	Начальная магнитная проницаемость, Гс/Э	Коэрцитивная сила, Э	Магнитная индукция, Гс
50НП	80 000/135 000	0,130/0,085	15 400/15 500
68НМП	350 000/900 000	0,030/0,100	11 500/12 000
80НМА	75 000/300 000	0,007/0,003	—
49КФ	20 000/90 000	0,700/0,200	—

Примечание. В числителе — данные, полученные при выплавке на воздухе, в знаменателе — при выплавке в вакууме в атмосфере водорода.

Выплавленный в вакууме магнитномягкий сплав 80НМА, раскисленный водородом, имел содержание кислорода 0,001—0,006%. Применение водородного раскисления позволило получить прецизионные сплавы с более низким содержанием неметаллических включений, что обеспечило получение ленты и проволоки микронных сечений. Успешно выплавливали в вакууме и сплав пермендюр К50Ф2 с содержанием газов в пять раз меньше, чем в сплаве, выплавленном на воздухе [33].

Повышение свойств магнитных сплавов, выплавленных в вакууме, по данным В. И. Красных, видно из табл. 39 и рис. 116.

#### НЕРЖАВЕЮЩИЕ СТАЛИ

Вылавка хромоникелевых нержавеющей сталей в настоящее время занимает видное место в общем ассортименте металла, выплаваемого в вакуумных индукционных печах. Это объясняется необходимостью получения низкоуглеродистой нержавеющей стали с высокими антикоррозионными свойствами с минимальным содержанием газов и неметаллических включений.

Пониженное содержание углерода в хромоникелевых сталях обеспечивает устранение склонности этих сталей к межкристаллитной коррозии.

При работе в концентрированной азотной кислоте при повышенных температурах особое внимание должно быть уделено устранению ножевой коррозии, в этом случае рекомендуется применять стали 00X18H9T и 0X18H9T с содержанием углерода не более 0,06%. Высокой коррозионной стойкостью в средах, содержащих азотную кислоту, обладают сварные соединения, выполненные из стали типа 18-8 с содержанием углерода не более 0,03% и использованием присадочного материала того же состава. При понижении содержания углерода повышается склонность стали к образованию аустенито-ферритной структуры, являющейся

во многих случаях нежелательной. Для предотвращения появления ферритной составляющей приходится повышать содержание никеля, которое доводят до 12%. Так, появилась сталь 000X18H12.

Титан и ниобий в нержавеющей сталях являются стабилизирующими элементами, но при плавке в вакууме они являются причиной загрязнения стали карбидами, нитридами или карбонитридами включениями. Сталь, не содержащая титана и ниобия, получается чище по сравнению с металлом, содержащим эти элементы. Титан и ниобий ликвируют в слитке и при наличии углерода образуют сгущения включений. При прокатке эти сегрегаты могут давать плоскости слабину, порождающие расслоения и плены. Стали без стабилизирующих элементов более однородны, их можно выпускать с более чистой поверхностью, они лучше полируются. Нестабилизированные стали обладают более высокой жидкотекучестью, что имеет большое значение при сварке, так как можно увеличить скорость ее. Кроме того, титан реагирует при сварке с азотом и загрязняет шов неметаллическими включениями.

Поскольку основное количество титана при сварке выгорает и в металл не переходит, то швы сварных соединений без соответствующей термической обработки становятся склонными к межкристаллитной коррозии. Применение сварочных электродов с минимальным содержанием углерода позволит производить высококачественные коррозионностойкие швы без дополнительной термической обработки. Нами были исследованы коррозионные свойства нержавеющей стали, выплавленной в вакуумной индукционной печи. Из слитков стали послековки изготовляли коррозионные образцы. Коррозионные испытания проводили в кипящей 55%-ной азотной кислоте и в растворе медного купороса с медной стружкой. Стойкость образцов в азотной кислоте определяли по потерям массы (г·ч/м<sup>2</sup>). Испытания проводились в течение четырех циклов по 25 ч.

Склонность стали к межкристаллитной коррозии определяли по изменению электросопротивления образцов после испытания в течение 25 ч. Изменение электросопротивления рассчитывали по формуле:

$$\Delta R = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \cdot 100\%,$$

где  $R_2$  и  $R_1$  — электросопротивления образца после и до испытания, Ом.

Одновременно проверяли склонность образцов к межкристаллитной коррозии по звуку, сбрасыванием на мраморную плиту и по появлению трещин на линии сгиба после многократного перегибания образцов.

При изменении электросопротивления более чем на 5—7% образцы приобретали глухой отенок звучания, на изгибе появилась сетка трещин. Несклонными к межкристаллитной корро-



зии считались образцы, электросопротивление которых изменялось не более чем на 4—5%. Перед проведением испытаний образцы были подвергнуты вакуумной закалке при 1150°С в воде и отжигу при 650°С в течение 2 ч. Для оценки стойкости стали в кипящей азотной кислоте ввели показатель  $m$ , равный отношению потерь массы отожженных и закаленных образцов. Поскольку растворимость углерода в аустените равна 0,02%, то при содержании углерода  $>0,02\%$  в отожженном состоянии, избыточный углерод выпадает в виде карбидов хрома. Участки вдоль границ зерен обедняются хромом и вдоль границ зерен происходит коррозионное разрушение. В закаленном состоянии не происходит выпадения карбидов хрома, поэтому в закаленном состоянии сталь не склонна к межкристаллитной коррозии. При низких содержаниях углерода, когда процессы выпадения карбидной фазы не могут оказать заметного влияния на коррозионное сопротивление металла вдоль границ зерен, стойкость как отожженных, так и закаленных образцов должна быть одинаковой. С ухудшением антикоррозионных свойств это отношение будет увеличиваться. Величина отношения  $m$  характеризует антикоррозионные свойства металла.

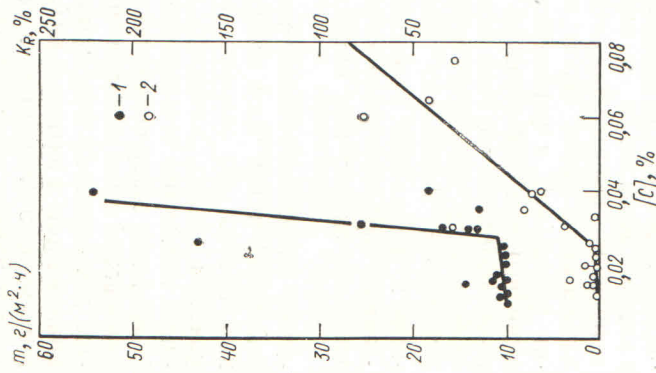


Рис. 117. Влияние концентрации углерода на склонность нержавеющей стали к межкристаллитной коррозии и на потери массы при испытаниях в кипящей азотной кислоте:

1 — склонность к межкристаллитной коррозии, оцененная по относительному изменению электросопротивления; 2 — потери массы,  $г/(м^2 \cdot ч)$ , отожженные образцы

кость ее в азотной кислоте (рис. 117, 2), а на рис. 118 влияние содержания углерода на отношение потерь массы отожженных образцов к потерям массы закаленных образцов. Сопоставление приведенных графиков показывает, что до концентрации углерода 0,025% изменение электросопротивления с изменением концентрации углерода составляет от 1 до 4%, потери массы от 0,2 до 0,6  $г \cdot ч/м^2$  и отношение  $m$  от 1 до 4. При дальнейшем повышении содержания углерода изменение электросопротивления возрастает до 1000%, потери массы до 25—30  $г \cdot ч/м^2$ , а стойкость в кипящей кислоте отожженных образцов по сравнению с закаленными уменьшается в 100—150 раз.

После выплавки в вакуумной индукционной печи значительно повышается пластичность нержавеющей стали. Это связано в основном с уменьшением содержания углерода и с очищением стали от неметаллических включений.

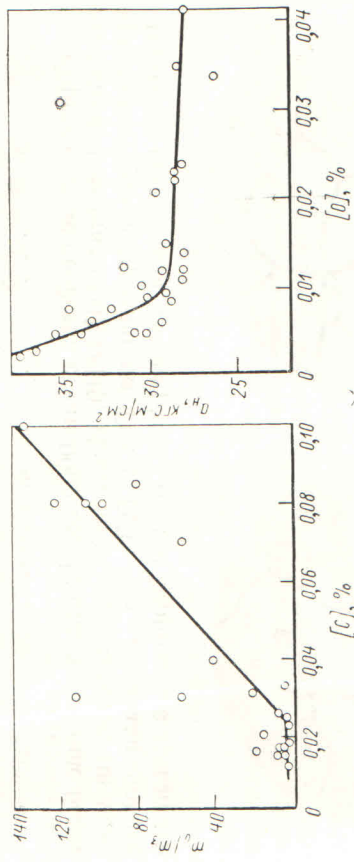


Рис. 118

Рис. 118. Влияние углерода на отношение стойкости отожженных образцов к закаленным при испытаниях нержавеющей стали X18H9 в кипящей азотной кислоте:

$m_0$  — отожженные образцы;  $m_3$  — закаленные образцы

Рис. 119. Влияние содержания кислорода на ударную вязкость нержавеющей стали, содержание углерода  $<0,02\%$

Рис. 119

На рис. 119 показано влияние содержания кислорода на ударную вязкость низкоуглеродистой нержавеющей стали 00X18H9. Максимальное значение ударной вязкости имеет сталь с пониженным содержанием кислорода

( $<0,005\%$ ). Как известно, кислород не влияет на температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое, но влияет на абсолютную величину ударной вязкости. Аналогичное влияние кислорода проявляется и на относительное сужение и относительное сужение поперечного сечения (рис. 120), а также на прочность стали. Однако изменение прочности под влиянием кислорода заметно лишь при невысоких концентрациях углерода. При повышении содержания углерода его упрочняющее действие перекрывает влияние кислорода. При содержании углерода  $<0,02\%$  временное сопротивление стали уменьшается с 65—67 до 54—55  $кгс/мм^2$ .

Выплавленная в вакууме низкоуглеродистая сталь характеризуется высокой изотропностью свойств. Это видно из приведен-

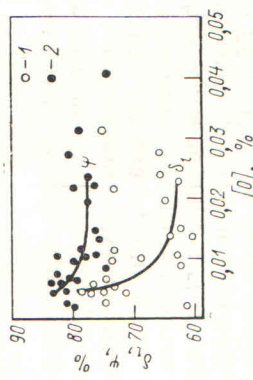


Рис. 120. Влияние содержания кислорода на пластичность нержавеющей стали, выплавленной в вакууме (испытания при комнатной температуре):

1 — относительное удлинение; 2 — сужение поперечного сечения

Рис. 120. Влияние содержания кислорода на пластичность нержавеющей стали, выплавленной в вакууме (испытания при комнатной температуре):

1 — относительное удлинение; 2 — сужение поперечного сечения



ных данных для образцов, испытанных в продольном (числитель) и поперечном (знаменатель) направлениях:

$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	21—24/20,2—22,5
$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	55,8—58,5/54,1—58,1
$\delta_L$ , %	56—64/57—61
$\psi$ , %	77—82/72—80

Коррозионные свойства стали 000X18N12 оказались еще более высокими, чем стали 00X18N9. Испытания, проведенные на межкристаллитную коррозию по ГОСТ 6032—58, показали полное отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии, а при испы-

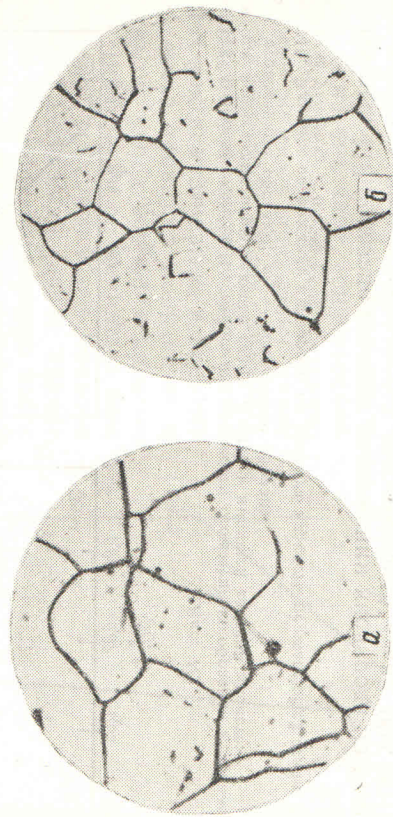


Рис. 121. Границы зерен стали X18N9:

а — до плавки в вакууме; б — после плавки в вакууме

таниях на общую коррозию в 56%-ной азотной кислоте при +50° С в течение 73 суток потери составили в среднем 0,01 г·ч/м<sup>2</sup>.

Испытания механических свойств при повышенных температурах показали, что сталь, выплавленная в вакууме, обладает повышенной пластичностью. Так, при температуре испытания 650° С, в течение 100 ч максимальные показатели пластичности были  $\delta_L$  до 79%, и  $\psi$  до 84%, в то время как у обычной стали 41 и 56%. Однако более высокая пластичность сопровождалась понижением прочности.

$\sigma_{100}$  до 17—19 кгс/мм<sup>2</sup>, в то время как металл, содержащий 0,1% С, имел  $\sigma_{100}$  равное 23—27 кгс/мм<sup>2</sup>.

Металлографические исследования показали, что структура нержавеющей стали, выплавленной в вакууме, после отжига и закалки имеет аустенитный характер, границы зерен металла по сравнению с обычной сталью более тонкие (рис. 121), что объясняется отсутствием выделения карбидной фазы вдоль границ зерен.

Двойной вакуумный переплав (ВИП + ВДП) благоприятно влияет на повышение свойств (табл. 40).

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ 0X18N ПОСЛЕ ПЛАВКИ И ПЕРЕПЛАВА В ВДП

$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_L$ , %	$\psi$ , %	$\sigma_H$ , кгс-м/см <sup>2</sup>
52,4	83,5	83,5	37,1
56,8	77,9	85,6	37,5
59,1	72,3	83,7	37,3
63,2	84,8	83,0	37,2

Примечание. Исходные механические свойства  $\sigma_B = 67$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $\delta_L = 54\%$ ;  $\psi = 64\%$ ;  $\sigma_H = 28,1$  кгс-м/см<sup>2</sup>.

Трубы с тонкой стенкой находят применение в реакторных теплообменниках, в радиоэлектронном приборостроении.

Для иллюстрации особой чистоты стали и высокой ее пластичности, а также для того, чтобы показать практическое использование такой стали, из выплавленных в вакууме слитков были прокатаны фольга и трубы. Из 5-кг слитков прокована сначала сундука толщиной 20 мм, затем получен промежуточный подкат ленты 0,1 мм с промежуточной термической обработкой — за-калкой.

Полученная заготовка была прокатана на двадцативальковом стане ЦНИИЧМ без промежуточных отжигов. Прокатку вели до минимально возможной толщины.

В табл. 41 представлены данные по химическому составу и свойствам полученной ленты.

В результате проката лента нержавеющей стали подвергается сильному наклепу, ее твердость возрастает в три раза, а также прочность в 2—3 раза.

Все образцы ленты были испытаны на плотность с помощью гелиевого теческатора. На диафрагму с отверстиями, подведенную к вакуумной системе теческатора, устанавливали круглый образец, вырезанный из ленты, и обдували его гелием. Ни один из проверенных образцов ленты, изготовленной из вакуумной стали, не пропускал гелия, т. е. был вакуумно плотным, в то время как значительно более толстые образцы из обычной стали оказались вакуумно неплотными. Из обычной стали просто не удавалось изготовить ленты подобной толщины из-за появления рванин, мелких надрывов или «оспинных» отверстий. Это объясняется тем, что при прокате на толщину в 10—20 мкм сечение ленты становится сравнимым с диаметром неметаллических включений, которые и являются причиной разрыва металлической пластичной основы.



Т а б л и ц а 41  
СВОЙСТВА ТОНКОЙ ЛЕНТЫ, ПРОКАТАННОЙ ИЗ СЛИТКОВ СТАЛИ, ВЫПЛАВЛЕННЫХ В ВАКУУМЕ (ВИП И ВДП)

Толщина ленты, мм	$\sigma_{\text{в}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	HВ	Содержание, %				
			C	O	N	Mn	Si
0,012	131,0	329	0,020	—	—	—	—
0,012	—	345	0,026	0,0228	0,023	2,00	0,60
0,012	124,5	313	0,038	—	—	—	—
0,010	115,0	285	0,020	0,0130	0,033	1,56	0,31
0,011	—	309	0,026	0,0140	0,014	1,71	0,81
0,015	134,5	241	0,022	0,0085	0,010	2,30	0,71

Пр и м е ч а н и е. Твердость стали HВ в исходном состоянии после закалки 100 — 120 HВ,  $\sigma_{\text{в}} = 50 \div 60$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $\delta_1$  до 80%. Наиболее чистую нержавеющей сталь в настоящее время удалось получить дуплекс-процессом ВИП—ЭЛП. Сталь после такого способа плавки имела включения размером не более 7—10 мкм по сравнению с 20—30 мкм при плавке только в ВИП (по данным Л. Г. Алоповниковой).

Из вакуумной стали была получена лента толщиной около 0,01 и в отдельных случаях 0,008 мм.

Помимо ленты из круглой трубной заготовки вакуумной нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 и наружным 12,5 мм, были прокатаны тонкие трубки с толщиной стенки 0,05 мм.

### З а к л ю ч е н и е

В ближайшие годы количество и размеры вакуумных индукционных печей будут увеличиваться. Появятся печи емкостью в десятки тонн. Вопросы производительности этих крупных агрегатов должны быть в центре внимания. Эти печи необходимы для выплавки крупных слитков как для последующего передела обработкой давлением, так и для производства электродов или заготовок для переплава в вакуумных дуговых, электроннолучевых или электрошлаковых печах. Для повышения эффективности крупных печей вместо твердой шихты должна использоваться жидкая, выплавляемая в обычном сталеплавильном агрегате. В крупной вакуумной индукционной печи должно производиться только рафинирование металла и доведение его до окончательного химического состава.

Еще более важное значение получит применение вакуумных индукционных печей в литейном деле, в производстве чистых металлов или сплавов на их основе. Все большее распространение получит вакуумная индукционная плавка как метод предварительной металлургической подготовки материалов для последую-

щих переплавов с высокой степенью рафинирования, например электроннолучевого.

Для дальнейшего совершенствования процесса плавки весьма целесообразной является обработка металла окислительными, нейтральными и восстановительными газами в зависимости от назначения металла и от технологии процесса. Окислительные газы, например кислород или смесь кислорода с аргоном, могут быть использованы для ускорения процесса обезуглероживания и получения низкоуглеродистых сталей и сплавов с использованием относительно недорогих шихтовых материалов. Применение нейтральных и восстановительных газов позволит обеспечить максимальную полноту раскисления металла и его дегазации, а также удаление неметаллических включений. В зависимости от технологии процесса плавки обработка металла в вакууме газами может осуществляться путем обдувки поверхности ванны, продувки сверху через фурму или продувки снизу через пористую пробку, вставленную в дно тигля, а возможно и через пористое дно тигля.

В проектируемых вакуумных индукционных печах должны быть предусмотрены устройства для применения шлаковых реакентов с целью глубокой и быстрой десульфурации металла. В частности, необходимы устройства для очистки тигля и промежуточные емкости для заливки стали в изложницы. Использование шлаковых реакентов позволит получать очень чистые по сере и сульфидным включениям стали и сплавы без специального подбора низкосернистых исходных материалов.

В сортаменте сталей и сплавов, выплавляемых в вакуумных индукционных печах, важное место должны занять низкоуглеродистые стали и сплавы. Ни в одном другом сталеплавильном агрегате не может быть обеспечена выплавка низкоуглеродистых сталей с высокими экономическими показателями. Сталь, выплавляемая в этих печах, должна обеспечить потребности радиоэлектронной, ядерной, химической и авиационной техники в создании новых приборов и устройств.

При разработке новых технологических процессов плавки в вакууме и усовершенствовании существующих необходимо исходить из того, что максимальная раскислительная способность углерода, растворенного в металле, обеспечивается уже при давлении в печи порядка нескольких миллиметров ртутного столба. Поэтому при заливке в печь жидкой шихты и при расплавлении твердой шихты можно поддерживать давление в камере печи порядка нескольких миллиметров ртутного столба.

Для эффективного удаления из металла водорода, азота, примесей летучих цветных металлов (таких, как медь, свинец, олово, висмут и др.) необходимо вести процесс при высокой температуре, низком давлении и неглубокой ванне, обеспечивая при этом интенсивное перемешивание металла, путем применения устройств электромагнитного перемешивания или тока низкой частоты. Зна-



чительно ускоряет протекание рафинирования продувка ванны газом. Для получения низких содержаний кислорода в вакууме необходимо использовать сильные металлургические раскислители.

Важнейшей проблемой вакуумной индукционной плавки считается стойкость огнеупорной футеровки, от которой зависит производительность установок и чистота выплавляемого металла. Стойкость огнеупорных тиглей, используемых в настоящее время, невелика. Очевидно, для крупных печей футеровку тиглей целесообразно выполнять блоками или огнеупорным кирпичом. Для печей небольшого размера необходимо совершенствовать подбор огнеупорных масс по химическому и фракционному составу, улучшать способ их подготовки для футеровки тигля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самарин А. М., Карасев Р. А. — ДАН СССР, 1958, т. 119, № 5, с. 990—992 с ил.
2. Дагмага Ф. N. Huntington I. S., Mash-Lip E. S. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1959, v. 190, № 3, p. 266—271.
3. Веппет Н. I., Protheroe H. T., Ward G. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1960, v. 195, № 2, p. 174—179.
4. Соболевский А. Л., Линчевский Б. В. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1968, № 11, с. 60—63 с ил.
5. Линчевский Б. В., Соболевский А. Л., Шипшикин М. А., Тараканов Ю. В. Взаимодействие металлов и газов в сталеплавильных процессах. М., «Металлургия», 1973 (МИСИС. Сб. 79), с. 225—230.
6. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М., Изд-во АН СССР, 1956. 160 с. с ил.
7. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1967. 792 с. с ил.
8. Richardson F. D., Dennis W. E. — «Trans. Faraday Soc.», 1953, v. 49, p. 171—182.
9. Wridt H. A., Chirman J. — «J. Met.», 1956, № 9, p. 1195—1199.
10. Sato K., Wajia S., Matoba S. — «Tetsu-to-Hagane. Overs.», 1963, v. 3, № 3, p. 184—189.
11. Слюй Цзен Цзи, Поляков А. Ю., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо», 1961, № 1, с. 31—38 с ил.
12. Аверин В. В., Черкасов П. А. — В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. М., «Металлургия», 1964. с. 79—85 с ил.
13. Сапатап А. М., (Самарин А. Н.), Карасев Р. А. (Карасев Р. А.). — «Trans. Vacuum Met. Symp.», N. Y., 1958, p. 151—158.
14. Филипп Г. И., Бурцев В. Т., Поляков А. Ю., Самарин А. М. — В кн.: «Процессы восстановления и плавения железа». М., «Наука», 1965, с. 87—96 с ил.
15. Бурцев В. Т., Карасев Р. А., Поляков А. Ю., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1965, № 1, с. 55—58 с ил.
16. Сапирос С. М. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 7, с. 688—697 с ил.
17. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Т. 2. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1966. 703 с. с ил.
18. Шалимов Ал. Г., Окороков Г. Н., Бояринов В. А. — «Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело», 1964, № 5, с. 35—44 с ил.
19. Поляков А. Ю., Самарин А. М. — В кн.: Исследование металлов в жидком и твердом состояниях. М., «Наука», 1964, с. 28—39, с ил.
20. Олен К. Р., Сопапо L. S., Неск Е. Е. — «J. of Met.», 1970, v. 22, № 7, p. 36—41, с ил.
21. Линчевский Б. В., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 2, с. 9—18 с ил.
22. Поляков А. Ю. — В кн.: Вакуумная металлургия. М., Металлургиядат, 1962, с. 7—75 с ил.



23. Линчевский Б. В., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. ОТН» 1953, № 5, с. 691—704 с ил.
24. Вишкарёв А. Ф., Конодаков В. В. — В кн.: Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 230—242 с ил.
25. Филиппов М. М. — В кн.: Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 60—62 с ил.
26. Чипман Дж., Эллиотт Дж. — В кн.: Производство стали в электропечах. Пер. с англ. Под ред. В. А. Григоряна. М., «Металлургия», 1965, с. 92—166 с ил.
27. Meadowcroft T. R. — «Industr. Heat», 1966, v. 33, № 8, p. 1485—1492.
28. Антипов В. М., Окороков Г. Н. — «Производство и свойства стали и сплавов», М., «Металлургия», 1967 (ЦНИИЧМ. Сб. № 55), с. 106—111 с ил.
29. Антипов В. М., Окороков Г. Н., Шалимов Ал. Г. и др. — «Сталь», 1968, № 2, с. 130—136 с ил.
30. Чигата Г., Фукуи К., Шioda Т. — «Tetsu to Hagane», 1968, v. 54, № 4, p. 340—345.
31. Nadley R. L., Bianchi L. M. — «Vacuum Metallurgy Symp. Electrochem. Soc.», 1954, v. 10, № 6—7, p. 106—112.
32. Ито К., Сапо К. — «J. Jap. Inst. Met.», 1965, v. 29, № 6, p. 626—630.
33. Красных В. И., Соколов В. М. — «Сталь», 1965, № 3, с. 236—238 с ил.
34. Vogt E. G., Robertshaw T. L. — «Vacuum Symp. Trans. Boston, Mass.», 1956, p. 42—44.
35. Meussop N., Rist A. — «Rev. Met.», 1965, v. 62, № 2, p. 121—135.
36. Моогеву, I. of Met., 1963, v. 15, № 12, p. 918—921.
37. Самарин А. М. — В кн.: Вакуумная металлургия. М., Металлургияздат, 1962, с. 267—289 с ил.
38. Николаев Б. Д., Линчевский Б. В., Еднерал Ф. П. и др. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1966, № 5, с. 61—65 с ил.
39. Николаев Б. Д., Линчевский Б. В., Еднерал Ф. П. и др. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1966, № 5, с. 51—55 с ил.
40. Глиненый Я., Аверин В. В., Самарин А. М. — В кн.: Физико-химические основы производства стали». М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 27—32 с ил.
41. Елютин О. П., Красных В. И., Попов Б. Н. — «Прецизионные сплавы», М., «Металлургия», 1968 (ЦНИИЧМ Сб. 64), с. 21—30 с ил.
42. Тапкинс Е. С., Гоксен Н. А., Велтон Г. Р. — «Trans. AIME», 1964, v. 230, № 4, p. 820—827.
43. Гокен Н. А., Ширтап Дж. — «J. Metals», 1953, v. 197, p. 173—78.
44. Кинне Г., Вишкарёв А. Ф., Явойский В. И. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1962, № 9, с. 92—98 с ил. 1963, № 6, с. 65—70 с ил.
45. Ширтап Дж. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1955, v. 180, № 6, p. 2, p. 97—106.
46. Релікер, Еліотте Дж. — «Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 1088—1101.
47. Бармотин И. П. — «Сталь», 1969, № 1, с. 24—29 с ил.
48. Веддге Дж., Машан Д—М., Дулотт Дж. — «Vacuum Met Conf. Trans.», 1963, p. 273—281.
49. Линчевский Б. В., Тараканов Ю. В. — «Современные проблемы качества стали», М., «Металлургия», 1971 (МИСиС. Сб. № 61), с. 213—216 с ил.
50. Левин Е. С., Курочкин К. Т., Умрихин П. В. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1963, № 6, с. 58—67 с ил.
51. Ширтап Дж., Мурху Д. — «Trans. AIME», 1935, v. 116, p. 179—186.
52. Ecklund L. — «Jernkontorets Ann.», 1939, v. 123, p. 545—558.
53. Релікер, Еліотте Дж. — «Trans. AIME», 1963, v. 227, № 4, p. 844—855.
54. Морозов А. И., Карнаухов М. М. — «Изв. АН СССР, ОТН», 1947, № 6, с. 34—39 с ил.
55. Brotzmann K. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, Bd 31, № 2, S. 67—81.
56. Knüppel H., Oeters F. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1962, v. 33, S. 729—743.

57. Соболевский А. Л., Линчевский Б. В. — «Производство стали и стального литья», М., «Металлургия», 1968 (МВМИ. Сб. № 6), с. 69—75 с ил.
58. Нитберг Т. Дж., Еллиотт Дж. — «Trans. AIME», 1961, v. 218, № 6, p. 1076—1088.
59. Иванов Е. Г., Стомахин А. Я., Филиппов А. Ф. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1956, № 9, с. 57—61 с ил.
60. Макашва С., Накагава Ю., Tetsu to Hagane. J. Iron and Steel Inst. Jарап, 1959, v. 45, № 3, p. 255—257.
61. Черкасов П. А., Аверин В. В., Самарин А. М. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1968, с. 269—272 с ил.
62. Vogland L., Dick N., Strank J. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1958, Bd 29, № 4, S. 329—335.
63. Fischer W. A., Hoffman A. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, Bd 31, № 4, S. 215—219.
64. Schenck H., Froberg M., Graf H. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1959, Bd 30, № 9, S. 533—537.
65. Релікер, Еліотте Дж. — «Trans. AIME», 1963, v. 227, № 4, p. 844—855.
66. Шалимов Ал. Г., Окороков Г. Н. — «Теория металлургических процессов», М., «Металлургия», 1968 (ЦНИИЧМ. Сб. № 61), с. 54—59 с ил.
67. Антипов В. М., Окороков Г. Н., Бояринов В. А. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1968, с. 224—227 с ил.
68. Федорченко В. И., Аверин В. В., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 1, с. 102—111 с ил.
69. Раглен А., Лее Дж. Ю. — «High Temp. Sci.», 1972, 4, № 2, p. 147—159.
70. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавлен железа. М., «Наука», 1969, 279 с ил.
71. Ватлин Н. А., Есино А., Востряков А. А. — «Физика металлов и металловедение», 1963, т. 16, № 5, с. 675—681 с ил.
72. Романов А. А., Кочегаров В. Г. — «Физика металлов и металловедение», 1964, т. 18, № 6, с. 869—876 с ил.
73. Иодковский С. А., Шумский В. Г., Крещановский Н. С. — В кн.: Литейные свойства сплавов. Ч. I. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 134—141 с ил.
74. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1968. 520 с с ил.
75. Левин В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е. М., «Физматгиз», 1959. 699 с с ил.
76. Almqvist St. — «Jernkontorets Ann.», 1960, v. 150, № 4, p. 43—51.
77. Машин Е. — «Trans. AIME», 1960, v. 218, № 2, p. 314—325.
78. Левин Е. С., Курочкин К. Т., Умрихин П. В. — В кн.: Теория и практика интенсификации процессов в конвертерах и мартеновских печах. М., «Металлургия», 1965, с. 354—362 с ил.
79. Линчевский Б. В., Тараканов Ю. В. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1972, № 5, с. 26—30 с ил.
80. Schenck H., Wippsch H. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1961, Bd 32, № 11, S. 779—790.
81. Сапомо М., Нагасаки К., Кадоки К. — «J. Japan Inst. Metals», 1967, v. 31, № 6, p. 729—734.
82. Елітаіоб М. Н. — Раглен Н. А. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1967, v. 239, № 12, p. 2010—2011.
83. Аверин В. В., Поляков А. Ю., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 8, с. 120—122 с ил.
84. Белов Б. Ф., Новохатский М. А., Лобанов Ю. А. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 3, с. 53—62 с ил.
85. Pfeiffer A. — «Z. Metallkunde», 1958, Bd 49, № 9, S. 455—460.
86. Нахтиб Н. Х. — В кн.: Жидкие металлы и их затвердевание. М., Металлургияздат, 1962, с. 64—73 с ил.



121. Лейканд М. С. Вакуумные электрические печи. М., «Энергия», 1968. 326 с. с ил.

122. Olsson R. — «Clean Steel», Stokholm, 1971, v. 1, p. 28—38.

123. Adams J. I., Schaefer G. H. — «Iron a. Steel Engineer», 1965, v. 42, № 1, p. 105—112.

124. Поташников М. Д. — В кн.: Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 22—26 с ил.

125. Фролов А. В., Гречин В. П. — «Сталь», 1960, № 6, с. 47—51 с ил.

126. Антипов В. М., Окороков Г. Н. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 6, с. 38—44 с ил.

127. Hadley R. L., Vianchi L. M. — «Vacuum Met. Symp. Electrochem. Soc.», 1954, № 1—7, p. 106—115.

128. Шалимов Ал. Г. — «Теория металлургических процессов». М., «Металлургия», 1967 (ЦНИИЧМ. Сб. № 56), с. 59—66 с ил.

129. Халыкин М. В., Тулин Н. А., Шалимов Ал. Г. и др. — «Сталь», 1968, № 3, с. 229—231 с ил.

130. Гарнык Г. А. В кн.: Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 27—37 с ил.

131. Горлач И. А., Квасов Е. И., Лапкин Н. И. — «Груды Урал-НИИчермет». Сб. № 2. Свердловск, Средне-Уральское книжное изд-во, 1963, с. 219—230 с ил.

132. Калинин Э. М., Гражданкин С. Н., Швед Ф. И. — «Теория и практика». Челябинск, Южно-Уральское книжное изд-во, 1967 (НИИМ. Сб. № 9), с. 188—194 с ил.

133. Олсеп К. М. — «Metal Progress», 1957, № 9, p. 105—112.

134. Матвеев Ю. А., Ейльман Л. С. Никель и его сплавы вакуумной плавки. М., «Металлургия», 1969. 176 с. с ил.

135. Fischer W. A., Hoffmann A. — «Stahl und Eisen», 1960, Bd 80, № 22, S. 1497—1501.

136. Нам Б. П., Белевский Л. Я. — «Цветные металлы», 1969, № 11, с. 59—64 с ил.

137. Белевский Л. Я. — «Цветные металлы», 1974, № 2 с. 52—53 с ил.

138. Антипов В. М., Окороков Г. И., Бояринов В. А. и др. — «Сталь», 1968, № 2, с. 130—134 с ил.

139. Волков С. Е., Линчевский Б. В., Поляков П. Ю. и др. Спобы десульфурации металла. Авт. свид. № 186526. 1966, № 19.

140. Волков С. Е., Бекезин К. П., Войновский Е. В. и др. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 2, с. 10—13.

141. Бармотин И. П., Водениктов И. Г., Дудавский И. Е. и др. «Огнепурья», 1967, № 1, с. 11—14 с ил.

142. Шалимов Ал. Г., Окороков Г. Н. — «Теория металлургических процессов». М., «Металлургия», 1968 (ЦНИИЧМ. Сб. 61), с. 54—58 с ил.

143. Производство стали и сплавов в вакуумных индукционных печах. М., «Металлургия», 1972. 190 с. с ил. Авт.: Г. Н. Окороков, Ал. Г. Шалимов, В. М. Антипов, Н. А. Тулин.

144. De Haven R. R. — «Trans. Vacuum Met. Conf.», 1970, p. 533—548.

145. Dargatzis F. — «Trans. Vacuum Met. Conf.», N. Y., 1967, p. 415—428.

146. Акой М. — В кн.: Вакуумная металлургия. Пер. с англ. М., ИЛ, 1959, с. 199—212 с ил.

147. Child H. C., Harris G. T. — «Blast Furnace a. Steel Plant», 1959, v. 47, № 4, p. 384—392.

148. Repke A., Walter M. G. — «J. of Met.», 1965, v. 17, № 7, p. 678—689.

149. Laphier V. R. — «Metal Progress», 1966, v. 90, № 2, p. 91—92.

150. Spindlow H. R., Servi J. S., Fritzen G. A. — «Trans. Vacuum Met. Conf.», 1955, p. 145—153.

151. Der Technische Bericht, 1969, v. 9, № 2, p. 64—65.

152. Чуприн К. К., Гречин В. П., Дробышев А. И. — В кн.: Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 14—21 с ил.

87. Козлов В. И., Вишкарев А. Ф., Явойский В. И. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1961, № 11, с. 32—37 с ил.

88. Новохацкий М. А., Ершов Т. С. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1968, с. 33—35 с ил.

89. Nittge R. Selected values of Thermodynamic properties, of metals a. alloys, 1963, N—Y., 653 p.

90. Эллиотт Дж., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1969. 252 с. с ил.

91. Fischer W. A., Hoffmann A. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1959, Bd 30, № 4, S. 199—204.

92. Olette M., Vacuum distillation of minor elements from liquid ferrous alloys, Inst. de Recherches de Siderurgie, Paris, 1959, p. 111.

93. Чистые и спеченные металлы. М., «Металлургия», 1965, 263 с. с ил. Авт.: В. Е. Иванов, И. И. Папиров, Т. Ф. Тихвинский, В. М. Амоненко.

94. Ward R. G., J. Iron and Steel Inst., 1963, v. 201, № 1, p. 11—19.

95. Ohno R., Ishida I., J. Iron a. Steel Inst., 1968, v. 206, № 9, p. 904—908.

96. Aкіга J., Kadzано J. J. Mining Metallurg. Inst. Jap., 1969, v. 85, № 969, p. 39—45.

97. Антипов В. М., Окороков Г. Н. — «Теория металлургических процессов». М., «Металлургия», 1967 (ЦНИИЧМ. Сб. № 56), с. 67—71 с ил.

98. Впгадт К., Sushgovsky H. — «Stahl u. Eisen», 1956, Bd 76, № 10, S. 1040—1054.

99. Закова Н. — «Prace Inst. Minist. Hutn.», 1956, № 8, S. 207—212.

100. Окороков Г. Н., Шалимов Ал. Г., Антипов В. М. и др. — «Теория металлургических процессов». М., «Металлургия», 1971 (ЦНИИЧМ. Сб. № 74), с. 52—52 с ил.

101. Чернов Б. Г., Агеев П. Я. — «Сталь», 1969, № 6, с. 521.

102. Туллиоп Р. — «Trans. Vacuum Met. Conf.», 1963, p. 88—95.

103. Obradovic N. D., Venpet G. — «J. Inst. of Met.», 1969, v. 97, № 6, p. 186—190.

104. Ohno R., Ishida T. — J. of Jap. Inst. Met., 1967, v. 31, № 10, p. 1164—1169.

105. Нотта М. — «J. Jap. Inst. of Met.», 1966, v. 30, № 6, p. 515—520.

106. Sehgai V. G., Mitschei A. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1964, v. 202, № 3, p. 216—220.

107. Бурцев В. Т., Корбман Ю. И., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело», 1964, № 3, с. 58—63 с ил.

108. Sehgai V. D. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1969, v. 207, № 11, p. 1507—1511.

109. Sehgai V. D. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1970, v. 208, № 4, p. 382—386.

110. Катое, Фукубе Ю. — «Tetsu to Hagene», 1969, v. 55, № 6, p. 445—453.

111. Fruehan R. H., Turkdogan E. T. — «Metallurg. Trans.», 1971, № 3, v. 2, p. 895—902.

112. Sehgai V. D. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1971, v. 209, № 1, p. 44—49.

113. Григорян В. А. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1964, с. 249—258 с ил.

114. Никитин Ю. П., Есин О. А., Сотников А. И. — В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. М., «Металлургия», 1964, с. 190—196 с ил.

115. Россар, Грант — «J. Trans. AIME», 1951, v. 209, № 4, p. 319—330.

116. Бурцев В. Т., Лебедевский В. Г., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1965, № 6, с. 24—28 с ил.

117. Линчевский Б. В. — «Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело», 1963, № 2, с. 28—32 с ил.

118. Поляков А. Ю., Волков С. Е., Кашинов В. И. и др. — «Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело», 1964, № 3, с. 52—57 с ил.

119. Stawisky W. — «Giesserei», 1966, Bd. 53, № 8, S. 229—234.

120. Reichert K. — «Techn. Rundschau», 1963, Bd 55, № 30, S. 17—20.