

УДК 669.245

В.Е. Ригин<sup>1</sup>, В.В. Сидоров<sup>1</sup>, В.Т. Бурцев<sup>2</sup>**УДАЛЕНИЕ АЗОТА ИЗ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ  
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ИХ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-10-16

*Установлено, что в процессе обезуглероживания сложнолегированных никелевых расплавов совместно с углеродом в виде соединения СО происходит удаление азота. По мере повышения степени легирования расплава эффективность его деазотации снижается.*

*Интенсификации процесса деазотации в процессе обезуглероживания расплава способствует переход реакции  $[C]+[O]=CO_{\text{газ}}$  в пузырьковый режим (процесс «углеродного кипа»), что достигается за счет предварительного введения в расплав углерода и соответствующего увеличения количества вводимого оксида никеля.*

**Ключевые слова:** деазотация, оксид никеля, обезуглероживание, «углеродный кип».

*It is found that in the process of decarburization of complex-alloyed nickel melts nitrogen is released together with the carbon to form the CO compound. As a melt alloying increases the denitride effect decreases.*

*The intensity of denitride process during melt decarboning favours transition of  $[C]+[O]=CO_g$  reaction in bubble mode («carbon boiling process»), that achieved by preliminary introduction carbon in melt and corresponding increase of nickel oxide quantity.*

**Keywords:** denitration, nickel oxide, decarbonization, carbon piles.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук [Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baykova of Russian academy of sciences] E-mail: imet@imet.ac.ru

**Введение**

В настоящее время наиболее перспективным направлением в создании авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) пятого и шестого поколений является применение рабочих лопаток и других деталей горячего тракта ГТД с монокристаллической структурой. В целях максимальной реализации потенциальных возможностей монокристаллической структуры в ВИАМ был создан целый ряд безуглеродистых никелевых жаропрочных сплавов для монокристаллического литья: как дисперсноупрочняемых (ЖС36, ЖС40, ВЖМ4, ВЖМ5 и др.), так и интерметаллидных (ВКНА-1В, ВКНА-4У, ВКНА-25 и др.), которые нашли широкое применение в авиационном двигателестроении. Применение разработанных материалов при изготовлении деталей горячего тракта ГТД с монокристаллической структурой и, в частности, рабочих лопаток обеспечило повышение температуры рабочего газа перед турбиной до 2000–2200 К. Это позволило существенно повысить КПД газотурбинных двигателей и стабильность структуры разработанных сплавов при рабочих температурах и тем самым обеспечить высокий ресурс и надежность двигателей. Однако безуглеродистые никелевые жаропрочные сплавы для монокристаллического литья весьма чувствительны к вредным примесям, таким как Pb, Bi, S, O, P и другим, и, в частности, к азоту [1–7].

В работах [8–16] вредное влияние азота на качество и эксплуатационные характеристики изделий с монокристаллической структурой связывают с образованием в сплаве нитридов и карбонитридов. Эти соединения, являясь тугоплавкими, во-первых, становятся центрами зарождения равноосных зерен, нарушая тем самым монокристаллическое строение изделия, во-вторых – закрывая каналы междендритных пространств, нитриды и карбонитриды препятствуют поступлению жидкого металла и способствуют образованию микропор в монокристалле, а в-третьих – образовавшиеся в отливках нитридные включения существенно снижают механические свойства сплавов.

Согласно закону Сивертса:  $[N, \%] = k_{N_2} \sqrt{P_{N_2}}$ , понижение парциального давления азота над металлом ( $P_{N_2}$ ) должно привести к уменьшению содержания азота в металле ( $[N], \%$ ). Однако, как отмечено в работах [17–20], при плавке в вакууме равновесная растворимость азота в расплавах не достигается. Причиной этого является кинетический фактор процесса деазотации расплава.

Следуя современным представлениям, процесс удаления растворенных в металле газов в процессе вакуумирования разделяют на следующие стадии [21]:

- диффузия атомов к границе раздела «газ–металл»;
- адсорбция атомов на поверхности раздела «газ–металл»;
- ассоциация в молекулы;
- десорбция молекул;
- диффузия в газовой фазе.

В вакууме этот процесс может лимитироваться либо диффузией атомов к границе раздела «газ–металл» (внутренний массоперенос), либо химико-десорбционным звеном, либо проходить в смешанном режиме [22].

Обобщая опубликованные данные, уравнение скорости удаления газов (в частности, азота) будет иметь вид:

$$\frac{dC}{dt} = B \cdot \frac{S_{\text{pac}} (1 - \Theta)}{V_{\text{pac}}} \cdot \left( \frac{D}{\nu} \right)^{0.75} \cdot (C - C_p),$$

где  $B$  – константа;  $S_{\text{pac}}$  – поверхность раздела «металл–газ»;  $V_{\text{pac}}$  – объем расплава;  $\Theta$  – доля поверхности, заблокированная поверхностно-активными элементами (ПАЭ);  $D$  – коэффициент диффузии;  $\nu$  – кинематическая вязкость расплава;  $C_p$  и  $C$  – равновесная и текущая концентрация газа соответственно.

На основании установленной закономерности интенсификация процесса дегазации в вакууме может быть достигнута путем:

- увеличения поверхности раздела «металл–газ» ( $S_{\text{pac}}$ );
- уменьшения доли заблокированной поверхности ( $\Theta$ ) за счет снижения концентрации ПАЭ в металле;
- увеличения коэффициента диффузии ( $D$ ) благодаря повышению турбулентности расплава;
- снижения кинематической вязкости расплава ( $\nu$ ).

Эффективным способом повышения скорости дегазации и, в частности, деазотации металлического расплава, как указывается в работах [19, 20], является продувка расплава инертными или восстановительными газами через пористую вставку, смонтированную в днище плавильного тигля. Повышение скорости при этом происходит вследствие существенного увеличения поверхности раздела ( $S_{\text{pac}}$ ), повышения турбулентной составляющей ( $D_{\text{турб}}$ ) и коэффициента диффузии ( $D$ ) в целом. Продувка восстановитель-

ными газами приводит также к снижению содержания кислорода в расплаве и, как следствие, к уменьшению доли поверхности, заблокированной ПАЭ (Θ).

Несмотря на явные преимущества организация продувки металлического расплава газами через пористую вставку в днище плавильного тигля в вакуумной индукционной печи в целях его деазотации требует внесения существенных изменений в конструкцию плавильного агрегата, что весьма проблематично осуществить в условиях металлургического предприятия. Кроме этого, нарушение монолитности плавильного тигля за счет пористой вставки в его днище существенно снижает безопасность эксплуатации как самого тигля, так и плавильной установки в целом.

Одним из путей решения проблемы деазотации сложнолегированных никелевых расплавов в вакуумных индукционных печах является интенсификация процесса обезуглероживания расплава [23, 24], при которой выделение продукта реакции должно проходить в пузырьковом режиме, что явилось бы аналогом продувки расплава монооксидом углерода (СО). В дальнейшем данный процесс будет именоваться «углеродным кипом».

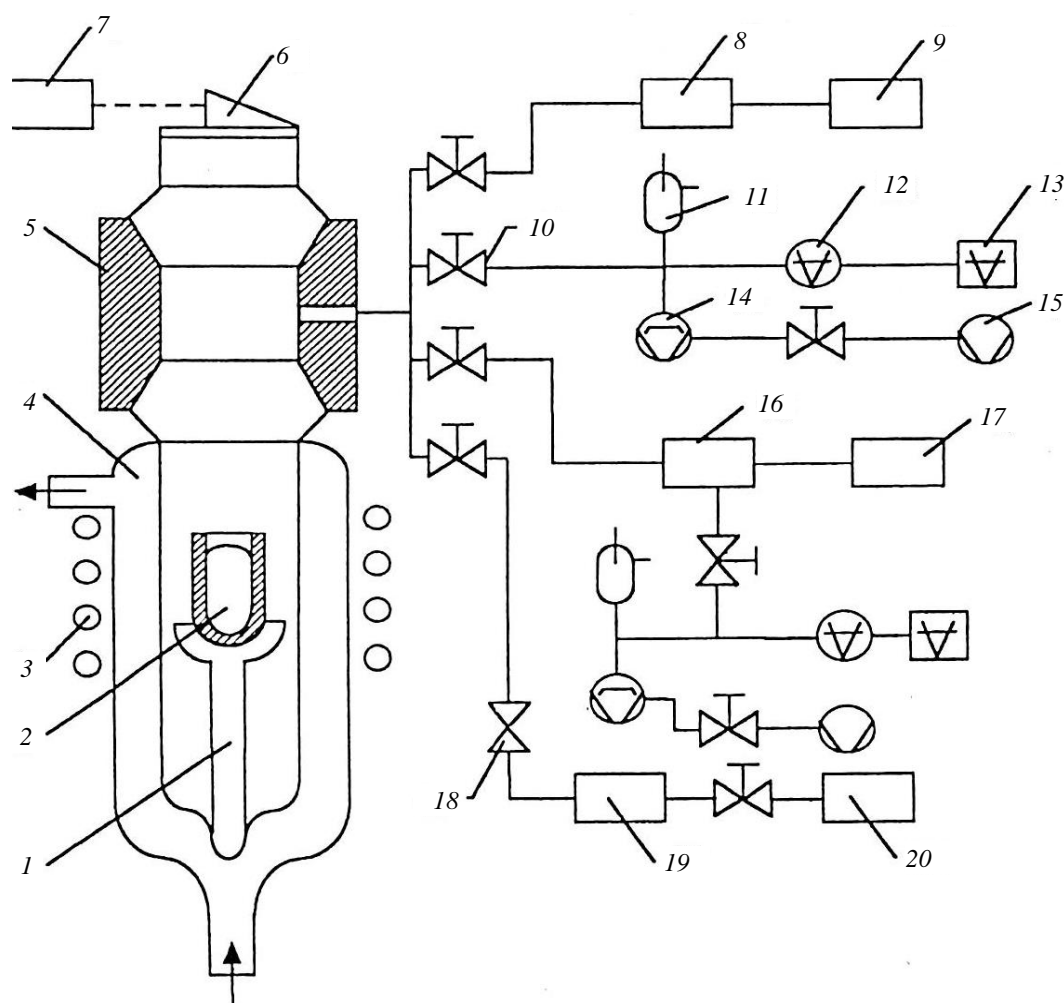


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – кварцевая подставка; 2 – тигель с металлом; 3 – индуктор ВЧ генератора; 4 – водоохлаждаемая колба; 5 – металлический шлиф; 6 – призма; 7 – оптический пирометр; 8 – магнитный масс-спектрометр; 9 – измерительная стойка масс-спектрометра; 10 – вакуумный кран; 11 – высоковакуумная ловушка; 12 – вакуумная измерительная лампа; 13 – вакуумметр; 14 – диффузионный насос; 15 – форвакуумный насос; 16 – датчик времяпролетного масс-спектрометра; 17 – измерительная стойка прибора; 18 – электромагнитный клапан; 19 – калиброванная емкость; 20 – баллон со сжатым газом

В условиях ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН на установке, схематически представленной на рис. 1, методом фиксации парциального давления газов, выделяющихся в процессе деазотации расплавов на основе никеля в вакууме методом «углеродного кипа», с помощью масс-спектрального анализа изучали процесс десорбции монооксида углерода и азота.

### Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны системы: Ni–3W–3,5Mo (типа ВКНА-1В), Ni–8W–5Mo (типа ЖС40), Ni–12W–1Mo–5,5Co–4Cr–2Re, Ni–12W–1Mo–5,5Co–2Re (типа ЖС36). Для реализации процесса «углеродного кипа» в расплав заранее вводили углерод в количестве 0,05% (по массе) по расчету, который впоследствии удаляли путем присадки соответствующего количества твердого окислителя (оксида никеля). Более высокое, чем при обычном обезуглероживании, содержание исходных реагентов (углерода и оксида никеля) обеспечило интенсификацию реакции  $[C]+[O]=CO_{\text{газ}}$  и выделение продукта реакции в пузырьковом режиме. В процессе экспериментов фиксировали выделение 28 массы, которая соответствует как молекуле CO, так и молекуле N<sub>2</sub>. В целях разделения этих молекул фиксировали также выделение 12 и 14 масс, соответствующих ионам C<sup>+</sup> и N<sup>+</sup>, поскольку их концентрация постоянна и составляет 7 и 5% от молекулярного содержания CO и N<sub>2</sub> соответственно [25]. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

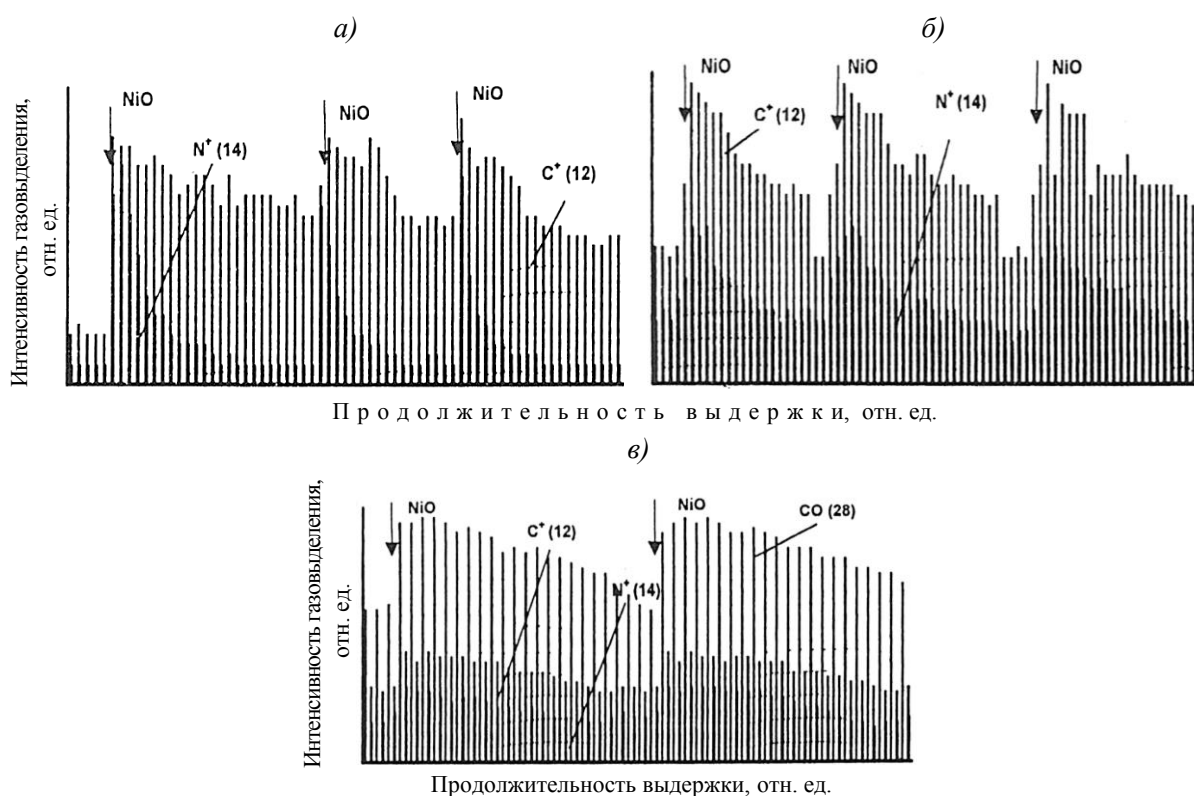


Рис. 2. Влияние интенсивности обезуглероживания расплава («углеродного кипа») на процесс деазотации сплавов типа ВКНА-1В (а), ЖС40 (б) и ЖС36 (в)

По представленным экспериментальным данным явно прослеживается совместное удаление монооксида углерода и азота в процессе обезуглероживающего рафинирования, при этом возрастание интенсивности выделения CO приводит к более интенсивному удалению азота, что наглядно представлено на рис. 2, а (деазотация сплава типа

ВКНА-1В). На сплаве типа ЖС40 этот эффект проявляется в меньшей степени (рис. 2, б) и совсем незначителен при проведении «углеродного кипа» в сплаве типа ЖС36 (рис. 2, в), хотя наличие пиков 14 массы наблюдается и в этом случае. Снижение эффективности рафинирования расплавов от азота, по-видимому, связано с увеличением степени легирования металла: наименее легирован сплав типа ВКНА-1В, наиболее – сплав типа ЖС36, сплав типа ЖС40 занимает промежуточное положение.

#### Влияние интенсивности обезуглероживания на содержание азота в сплаве типа ЖС36

Условный номер плавки	Температура расплава, °С	Выдержка после присадки NiO, мин	Содержание добавок, % (по массе)				
			расчетное		полученное		
			[C]	NiO	[N]	[O]	[C]
1	1610	10	0,04	–	0,0024	0,0011	0,017
2	1640	10	0,04	1,5	0,0014	0,0014	0,003
3	1610	10	0,06	–	0,0043	0,0013	0,029
4	1620	10	0,06	2,25	0,0007	0,0020	0,002
5	1620	–*	0,06	1,5	0,0009	0,0012	0,004

\* Введение добавок (% по массе): 0,5NiO, выдержка в течение 7 мин, затем 0,06С, выдержка в течение 5 мин и 1NiO, выдержка в течение 10 мин.

В дальнейшем вопросы деазотации сложнолегированных расплавов на основе никеля изучали в условиях ВИАМ в процессе их выплавки в вакуумной индукционной печи ВИАМ–2002, описание которой приведено в работе [26]. В качестве объекта исследования выбран сплав системы Ni–12W–2Mo–6Co–2Re (типа ЖС36) как наиболее легированный и сложный для процесса деазотации. Масса исследуемого металла составляла 10 кг, заливку осуществляли в медный кокиль диаметром 70 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице.

#### Результаты

Результаты исследования влияния «углеродного кипа» на содержание азота в сплаве типа ЖС36, представленные в таблице, показывают, что максимальный эффект деазотации расплава был достигнут при условии предварительного введения в расплав углерода из расчета 0,06% (по массе) и последующей присадки на зеркало металла оксида никеля в количестве 2,25% (по массе) по расчету (плавка 4). После выдержки расплава в течение 10 мин в вакууме при температуре 1620°С (с момента присадки NiO), достигнута концентрация азота в расплаве, равная 0,0007% (по массе), а кислорода: 0,0020% (по массе). Введение комбинированной присадки: 0,5NiO, выдержка в течение 7 мин, затем 0,06С, выдержка в течение 5 мин и 1NiO, выдержка в течение 10 мин (плавка 5), показало несколько худший результат по содержанию азота:  $[N]_{\text{кон}}=0,0009\%$  (по массе) при  $[O]_{\text{кон}}=0,0012\%$  (по массе). По-видимому, продолжительность выдержки расплава после присадки углерода и оксида никеля оказалась недостаточной для полного протекания процесса деазотации. Наихудшие результаты были получены при плавке 2 – предварительное введение  $[C]_{\text{расч}}=0,04\%$  (по массе) и последующее введение  $[NiO]_{\text{расч}}=1,5\%$  (по массе): получено  $[N]_{\text{кон}}=0,0014\%$  (по массе) при  $[O]_{\text{кон}}=0,0014\%$  (по массе) при исходных содержаниях  $[N]=0,0024\%$  (по массе) и  $[O]=0,0011\%$  (по массе). Таким образом, интенсификация процесса обезуглероживания расплава инициирует процесс его деазотации. Следует отметить, что при визуальном наблюдении за процессом плавки интенсивное кипение металла было отмечено только при плавке 5 после присадки углерода, вторая порция оксида никеля кипения не вызвала. Следует также отметить, что при введении оксида никеля в расплав, несмотря на расчетное количество, его конечное содержание в металле не превысило 0,005% (по массе), что исключает образование карбидов в монокристалле.

### Обсуждение и заключения

Установлено, что в процессе обезуглероживания сложнолегированных никелевых расплавов параллельно с удалением углерода в виде соединения СО происходит удаление азота. По мере повышения степени легирования расплава эффективность его деазотации снижается.

Интенсификации процесса деазотации в процессе обезуглероживания расплава способствует переход реакции  $[C]+[O]=CO|_{\text{газ}}$  в пузырьковый режим (процесс «углеродного кипа»), что достигается за счет предварительного введения в расплав углерода и соответственного увеличения количества вводимого оксида никеля. При этом содержание углерода на плавках с «углеродным кипом» не превышает 0,005% (по массе).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Обеспечение ультравысокой чистоты металла – гарантия качества литейных жаропрочных сплавов // *Металлы*. 2000. №6. С. 40–46.
2. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Перспективные материалы*. 2001. №1. С. 23–34.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Производство литых прутковых (шихтовых) заготовок из современных литейных высокожаропрочных сплавов. Екатеринбург: Издательский дом «ИздатНаукаСервис», 2011. С. 31–38.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разлива современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP2. С. 68–78.
5. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 97–105.
6. Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 20–25.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
8. Meethan G.W. Trace elements in superalloys-an overview // *Metals Technol.* 1984. V. 11. №10. P. 414–418.
9. Strangman T.E., Hoppin G.S., Phipps C.M. Development of exothermically cast single-crystal MAR-M247 and derivative alloys / In: *Superalloys*. 1980. P. 215–224.
10. Durber G., Osgerby S. Effect of small amounts of nitrogen and silicon on microstructure and properties of MAR-M200 nickel-base superalloys // *Metals Technol.* 1984. V. 11. №4. P. 129–137.
11. Quested P.N., Gibbon T.B., Durber G.L.R. Nickel-base superalloys: physical metallurgy of recycling // *Proc. AGARD Conf. «Materials substitution and recycling»*. Vimerio. 1983. P. 389–402.
12. Mitchel A., Tripp D.W. High temperature materials for power engineering 1990. Part II // *Proceedings of a Conference held in Lie'ge, Belgium*. 1990. P. 1665–1673.
13. Erickson G.L. The development and application of CMSX-10 / Presented at the of the Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRJCM-2), occurring, Kyongyu. 1995.
14. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 32–36.
15. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ // *МиТОМ*. 2013. №8. С. 3–7.

16. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Закономерности поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и его влияние на эксплуатационные свойства // МиТОМ. 2014. №1. С. 8–12.
17. Линчевский Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов. М.: Металлургия. 1970. 258 с.
18. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. 272 с.
19. Соболевский А.Л. Раскисление и дегазация нержавеющей стали при вакуумной плавке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МВМИ, 1968. 16 с.
20. Буцкий Е.В. Исследование поведения азота в жаропрочных сплавах на никелевой основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1975. 24 с.
21. Федорченко В.И. Кинетика и термодинамика взаимодействия азота с расплавами на основе железа и никеля: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ИМЕТ, 1969. 22 с.
22. Белянчиков Л.Н., Вален П. и др. Определение лимитирующего звена процесса деазотации никелевых расплавов в вакууме // Известия вузов. Сер. «Черная металлургия». 1986. №9. С. 31–19.
23. Сидоров В.В., Бурцев В.Т., Ригин В.Е. Исследование процессов обезуглероживания сложнотермостойких никелевых расплавов в вакууме / В сб. науч. тр. «Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов». М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. С. 364–370.
24. Сидоров В.В., Ригин В.Е. Исследование технологического процесса обезуглероживания многокомпонентных расплавов на основе никеля / В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. «Технология производства авиационных металлических материалов». М.: ВИАМ, 2002. С. 108–115.
25. Аверин В.В., Ревякин А.В. и др. Взаимодействие азота с металлическими расплавами / В сб. науч. тр. «Физико-химические основы металлургических процессов». М.: Наука, 1973. С. 201–210.
26. Каблов Е.Н. и др. Вакуумная индукционная плавильно-разливочная установка ВИАМ–2002 для получения высококачественных спецсплавов // Электromеталлургия. 2004. №5. С. 24–26.