

УДК 543.51; 669.1

А.В. Алексеев¹, Г.Ю. Растегаева¹, Т.Н. Пахомкина¹

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА, СЕРЫ, КИСЛОРОДА И АЗОТА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ НА ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ ФИРМЫ LECO

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-3-3

Проведено исследование возможности определения массовой доли углерода и серы в сплаве на основе Nb методом сжигания в индукционной печи газоанализатора CS-444 фирмы Leco с последующим детектированием в инфракрасной ячейке спектрометра. Выбран катализатор, со специально подобранным составом, позволяющий добиться полного извлечения углерода и серы из анализируемого материала. Определение содержания массовой доли кислорода и азота в сплаве на основе Nb проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота в кондуктометрической ячейке газоанализатора TC-600 фирмы Leco. Подобраны катализаторы, необходимые для полного извлечения указанных элементов из сплава на основе Nb.

Ключевые слова: *сплавы на основе Nb, определение углерода, определение серы, определение кислорода, определение азота, метод инфракрасно-абсорбционной спектроскопии, метод плавления в токе инертного газа-носителя.*

A.V. Alekseev¹, G.Yu. Rastegaeva¹, T.N. Pahomkina¹

EXPERIENCE OF THE DETERMINATION OF CARBON, SULFUR, OXYGEN AND NITROGEN IN ALLOYS BASED ON NIOBIUM ON THE GAS-ANALYZERS OF THE LECO FIRM

A study was made of the possibility of determining the mass fraction of carbon and sulfur in an alloy based on Nb by burning in an induction furnace a gas analyzer CS-444 from Leco, followed by detection in an infrared cell of a spectrometer. A catalyst is selected, with a specially selected composition, which allows full recovery of carbon and sulfur from the analyzed material. Determination of the content of the oxygen and nitrogen mass fraction in the Nb-based alloy was carried out by reductive melting in a stream of an inert carrier gas, followed by detection of oxygen in an infrared cell and nitrogen in a conductometric cell of a TC-600 from Leco gas analyzer. The catalysts required for the complete extraction of these elements from an Nb-based alloy were selected

Keywords: *alloys based on Nb, determination of carbon, determination of sulfur, determination of oxygen, determination of nitrogen, method of infrared absorption spectroscopy, melting method in a current of an inert carrier gas.*

¹Федеральное 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

Введение

Для изготовления современных газотурбинных двигателей используются различные типы сплавов, в том числе жаропрочные никелевые сплавы, позволяющие достигать в двигателе высоких эксплуатационных температур при больших силовых

нагрузках. Изделия, изготавливаемые из никелевых сплавов, возможно использовать при температурах не выше 1100–1150°C, что в настоящее время уже недостаточно [1–6]. Повышение температур работы газотурбинных двигателей позволит увеличить КПД, улучшить эффективность охлаждения, уменьшить общую массу всей системы и сделает двигатель более надежным. Для решения данной проблемы во многих странах мира ведется поиск новых материалов, способных работать при более высоких температурах [7–10].

Каждое новое поколение жаропрочных сплавов позволяло поднимать рабочую температуру на 30°C. Большим недостатком данных сплавов остается их высокая стоимость, обусловленная применением при производстве дорогостоящих добавок рения и рутения. Недостатками также являются повышенная плотность и образование топологических плотноупакованных (ТПУ) фаз. В настоящее время наиболее перспективными материалами для замены жаропрочных никелевых сплавов являются ниобиевые естественно-композиционные сплавы с рабочей температурой 1350°C, что на 200°C больше эксплуатационной температуры никелевых сплавов. Стоимость данных сплавов также меньше стоимости никелевых сплавов за счет использования при их производстве менее дефицитных и дорогостоящих компонентов. Плотность ниобиевых сплавов меньше плотности никелевых сплавов, что уменьшает массу всего газотурбинного двигателя и увеличивает его ресурс [11–13].

Качество выплавленного высокотемпературного жаропрочного композиционного материала на основе ниобия напрямую зависит от его химического состава и в первую очередь от содержания вредных примесей: углерода, серы, кислорода и азота. Присутствие данных элементов приводит к ухудшению физических и механических свойств материала, что в конечном итоге приводит к разрушению двигателя и катастрофе. Причиной ухудшения свойств жаропрочных материалов является образование легкоплавких соединений в присутствии вредных примесей. Таким образом, при производстве ниобиевых сплавов важной задачей является контроль содержания вредных газообразующих примесей – углерода, серы, кислорода и азота [13, 14].

В настоящее время для определения углерода и серы используют современные газоанализаторы, имеющие индукционную печь и инфракрасную ячейку детектирования. В индукционной печи углерод в пробе окисляется до диоксида углерода (CO_2), в то время как сера переходит в диоксид серы (SO_2). Соединения CO_2 и SO_2 могут быть затем определены с помощью инфракрасной ячейки. Ранее использовали метод сжигания с применением резисторных печей нагрева, но с середины XX века они были заменены высокочастотными индукционными нагревательными печами для увеличения скорости и точности анализа.

В большинстве случаев сжигание неорганических материалов может быть ускорено при использовании катализаторов (акселераторов), которые применяются для поджигания и поддержания горения пробы. Можно также добавить флюс для разрушения каких-либо оксидных пленок, чтобы сделать расплав совершенно жидким. Полностью жидкий расплав – это необходимое условие для окисления углерода и серы в пробе за наименьшее время.

Использование индукционной печи – предпочтительный метод нагрева и сжигания металла для определения углерода и серы. В такой печи индуцированный электрический ток нагревает пробу и катализатор, а передача энергии связана с воздействием на металл электрического поля. Большинство металлов хорошо проводят электрический ток, а большинство оксидов – нет. В процессе сжигания и трансформирования металлов в оксиды, температура сжигания будет падать значительно, что приведет к слабому извлечению примесей. Некоторые металлы, такие как железо, медь, также как и их оксиды, будут электропроводны в индукционной печи, в связи с этим поддерживается достаточно высокая температура, позволяющая полностью окислить углерод и серу, находящиеся в пробе.

Некоторые металлы продолжительное время применялись в качестве катализаторов, однако только немногие из них удалось адаптировать для повседневного использования. Отдельные преимущества имеет каждый катализатор, и во многих случаях их комбинируют для оптимального использования. При проведении анализа непроводящих материалов, таких как керамика, и многочисленных неметаллических материалов необходимо использовать катализатор (такой как железо) с хорошей проводимостью. В качестве катализатора при определении углерода и серы в металлах и сплавах используют: медную или железную стружку, вольфрам, олово, V_2O_5 .

Для определения кислорода и азота используют метод плавления пробы в инертном газе, в качестве которого чаще всего применяют гелий высокой чистоты. Первоначально данный метод был создан для анализа стали и железа. Газоанализатор для определения кислорода и азота в металлах и сплавах управляется компьютером и состоит из двух основных компонентов – электродная (импульсная печь) с охлаждаемыми водой электродами с медными наконечниками и измерительная часть, которая содержит блок электроники, детекторы и микрокомпьютер или процессор. Некоторые модели содержат печь и измерительную часть в одном корпусе. Принцип работы основан на плавлении пробы в высокочистом графитовом тигле при температуре до или в несколько раз $>3000^\circ\text{C}$ в инертном газе. Кислород в пробе реагирует с углеродом из тигля, переходя в форму оксида углерода (CO), азот выделяется в форме молекулярного азота (N_2). Кислород определяют либо как диоксид углерода (CO_2), либо как CO, в обеих формах используется инфракрасная ячейка детектирования. Азот определяют с использованием ячейки теплопроводности. В некоторых случаях, особенно для тугоплавких материалов, таких как титан, может использоваться плавень (флюс), способствующий выделению кислорода и азота из пробы.

Для облегчения автоматического режима анализа флюс может также применяться для порошковых проб в капсулах, которым плавень может быть не нужен для выделения соответствующего элемента. Ранее использовали металлическую платину как очень эффективный плавень для тугоплавких и химически активных материалов. Достоинства платинового флюса снижаются из-за достаточно дорогого исходного материала. В большинстве случаев для замены платины используется ультрачистый никель, который не такой действенный, как платина, но более приемлем по цене. Для анализа порошков и мелкой стружки могут применяться оловянные капсулы. В некоторых случаях оловянные капсулы используют вместе с никелевыми капсулами [15].

В настоящее время методики контроля содержания массовой доли углерода, серы, кислорода и азота в сплаве на основе ниобия в России не существует.

Таким образом, цель данной работы состояла в определении газов (кислорода, азота) и газообразующих примесей (углерода, серы) в сплаве на основе ниобия путем подбора составов катализатора и массы навески пробы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Серу и углерод в образцах ниобиевого сплава определяли с помощью газоанализатора. Данный прибор оснащен инфракрасной ячейкой детектирования. Инструментальные параметры и расход потока газа окислителя (кислорода) устанавливали в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения углерода и серы.

Устанавливали следующие настройки прибора:	
Время задержки анализа, с	2
Мощность печи, %	100
Уровень компаратора, %	2
Время продувки прибора перед анализом, с	10
Рабочий газ	Кислород высокой чистоты

Для размещения пробы и катализатора при определении серы и углерода используют керамические тигли, а для уменьшения разбрызгивания жидкого металла при нагреве применяют керамические крышки. Материал тигля может вносить добавки, влияющие на аналитические результаты определения состава, если они (тигли) не подготовлены должным образом. В методике ASTM [15] рекомендуется предварительно нагревать или отжигать тигли. Это обычно делают в муфеле или трубчатой печи при температуре не менее 1000°C в течение 2 ч или >1250°C – не менее 15 мин. После этого тигли удаляют из области нагрева, охлаждают на поддоне и помещают в эксикатор, затем каждый тигель по отдельности удаляют из эксикатора пинцетом, но тигли не должны оставаться длительное время на открытом воздухе, так как материал может загрязняться пылью.

Катализаторы важны для правильного сгорания материала в индукционной печи, а также важны их чистота и однородность. Катализатор должен иметь низкое содержание как углерода, так и серы, которые равномерно распределены по всему объему образца, – это будет соответствующий «холостой» образец катализатора.

Для получения правильных результатов должна быть проанализирована предварительная проба. В индукционной печи анализаторов углерода и серы можно сжигать пробы в виде небольших твердых кусочков стружки или порошка. Это делает отбор проб менее трудоемким процессом. Однако существует два важных момента: поверхностное загрязнение при определении ультранизкого содержания углерода и определении углерода и серы в чугунах. В первом случае пробы с большой поверхностью, такие как стружка, могут вносить нестабильность в результаты анализа из-за поверхностного загрязнения, поэтому твердые пробы более предпочтительны. Во втором случае чугун имеет включения углерода в виде графита, которые отделяются от пробы во время сверления, помола, разлома. Твердые пробы могут быть зачищены гладким напильником или с помощью шлифовально-полировальных станков.

Измерение массовой доли кислорода и азота в анализируемых образцах проводили на газоанализаторе ТС-600 (фирма Leco, США), оснащенном инфракрасной ячейкой для определения кислорода и кондуктометрической ячейкой для определения азота. Инструментальные параметры и расход потока газа-носителя (аргон высокой чистоты) устанавливали в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения кислорода и азота. Устанавливали следующие настройки прибора:

Время задержки анализа, с	30
Мощность печи, %	100
Уровень компаратора, %	1
Время продувки прибора перед анализом, с	15
Цикл дегазирования, с	1
Ток дегазирования, А	1100
Ток анализа, А	1000
Время охлаждения после дегазирования, с	5
Задержка интегрирования при определении кислорода, с	5
Минимальное время анализа при определении кислорода, с	35

Для размещения пробы во время анализа используют высокочистые графитовые тигли. Тигли – это углеродные резисторы, которые обеспечивают нагрев, необходимый для плавления пробы, а также углерод способствует изменению формы кислорода в пробе.

Вольфрам с оловом LECOCELPHR 502-173 использовали как катализатор для определения серы и углерода в ниобиевых сплавах, применяли также железные чешуйки HIGHPURITYIRON CHIPACCELERATOR 502-231. Никелевые капсулы NiBASKETS 502-344 использовали как катализатор для определения кислорода и азота в ниобиевых сплавах, применяли также графитовую пудру GRAPHITEPOWDER 501-073.

В качестве объектов анализа выбрали два экспериментальных образца ниобиевого сплава.

Результаты и обсуждение

Определение углерода и серы в ниобиевом сплаве

Для подбора наилучшего катализатора, позволяющего полностью извлечь углерод и серу из образца, выполнена серия экспериментов, результаты которой представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения массовой доли углерода и серы в сплаве на основе ниобия с использованием различных типов катализаторов

Состав катализатора (масса)	Масса образца, г		Массовая доля, % (по массе)			
			углерода		серы	
	в плавке с условным номером					
	15-88p	15-89p	15-88p	15-89p	15-88p	15-89p
LECOCELPHR (1 г)	0,414	0,206	0,075	0,013	Не выделяется	
	0,183	0,113	0,075	0,013	Не выделяется	
	0,212	0,158	0,077	0,014	Не выделяется	
	0,356	0,483	0,076	0,012	Не выделяется	
	0,531	0,318	0,077	0,014	Не выделяется	
	0,402	0,257	0,076	0,012	Не выделяется	
LECOCELPHR (1 г)+ +HPIRONCHIP (0,5 г)	0,276	0,612	0,077	0,013	0,0008	0,0010
	0,318	0,384	0,078	0,013	0,0006	0,0011
	0,446	0,156	0,078	0,012	0,0007	0,0010
	0,581	0,172	0,079	0,013	0,0010	0,0009
	0,180	0,423	0,077	0,014	0,0010	0,0008
	0,135	0,116	0,077	0,013	0,0008	0,0011

Из данных табл. 1 видно, что при использовании в качестве катализатора смеси LECOCELPHR (1 г)+HPIRONCHIP (0,5 г) происходит полное извлечение углерода и серы из сплава на основе Nb, о чем свидетельствует хорошая сходимости результатов параллельных измерений обеих плавок. При использовании катализатора LECOCELPHR (1 г) сера не выделяется. Следует также отметить, что масса анализируемого образца на результаты анализа не влияет.

Определение массовой доли кислорода в сплаве на основе ниобия

Осуществляли подбор катализаторов, необходимых для полного выделения кислорода и азота из сплава на основе Nb. Для этого проводили определение массовой доли газов в сплаве на основе Nb с использованием различных типов катализаторов. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты определения массовой доли кислорода и азота в сплаве на основе ниобия
с использованием различных типов катализаторов**

Состав катализатора (масса)	Масса образца, г		Массовая доля, % (по массе)			
			кислорода		азота	
	в плавке с условным номером					
	15-88р	15-89р	15-88р	15-89р	15-88р	15-89р
Без катализатора	0,218	0,102	0,022	0,111	Не выделяется	
	0,117	0,115	0,041	0,134	Не выделяется	
	0,311	0,316	0,034	0,096	Не выделяется	
	0,092	0,224	0,055	0,104	Не выделяется	
	0,099	0,098	0,058	0,142	Не выделяется	
	0,105	0,103	0,061	0,117	Не выделяется	
Никелевые капсулы NiBASKETS 502-344	0,194	0,098	0,066	0,163	Не выделяется	
	0,152	0,332	0,043	0,113	Не выделяется	
	0,124	0,234	0,048	0,134	Не выделяется	
	0,232	0,119	0,056	0,156	Не выделяется	
	0,106	0,094	0,028	0,180	Не выделяется	
	0,121	0,102	0,032	0,171	Не выделяется	
Никелевые капсулы NiBASKETS 502-344+ +графитовая пудра GRAPHITEPOWDER 501-073 (0,5 г)	0,112	0,312	0,084	0,187	0,0080	0,0043
	0,096	0,247	0,080	0,183	0,0078	0,0056
	0,214	0,090	0,082	0,182	0,0034	0,0084
	0,157	0,108	0,088	0,188	0,0062	0,0079
	0,122	0,113	0,081	0,192	0,0079	0,0080
	0,094	0,162	0,086	0,190	0,0083	0,0058

Как видно из данных табл. 2, при отсутствии катализатора, как и при использовании в качестве катализатора никелевых капсул NiBASKETS 502-344, не происходит полного выделения кислорода из исследуемых образцов, а азот не выделяется вообще. При использовании в качестве катализатора никелевых капсул NiBASKETS 502-344+0,5 г графитовой пудры GRAPHITEPOWDER 501-073 полное выделение кислорода и азота из анализируемых объектов происходит только при условии, что масса образца не превышает 0,12 г. Если навеска образца больше указанной, то азот выделяется не полностью.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- осуществлен подбор параметров настройки приборов (газоанализаторы CS-444 и ТС-600) для определения углерода, серы, кислорода и азота в сплавах на основе ниобия;
- для полного извлечения вышеозначенных элементов подобраны соответствующие катализаторы;
- повторяемость результатов параллельных измерений подтверждает правильность определения углерода, серы, кислорода и азота в сплавах на основе ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.

4. 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. №S. С. 97–105.
5. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. №SP2. С. 164–173.
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. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 8–13.
8. Светлов И.Л., Абузин Ю.А., Бабиц Б.Н. и др. Высокотемпературные Nb–Si композиты, упрочненные силицидами ниобия // *Журнал функциональных материалов*. 2007. Т. 1. №2. С. 48–52.
9. Bewlay V.P., Jackson M.R., Zhao H.C. et al. Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites // *Mrs. Bulletin. Spt.*, 2003. P. 646–653.
10. High Temperature Niobium alloy: pat. 7632455 US; publ. 15.12.09.
11. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 52–57.
12. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Особенности легирования и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №2. С. 3–8.
13. Алексеев А.В., Якимович П.В., Мин П.Г. Определение примесей в сплаве на основе Nb методом ИСП-МС. Часть I // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №6. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2017). DOI: 10.18557/2307-6046-2015-0-6-4-4.
14. Алексеев А.В., Якимович П.В., Мин П.Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Часть II // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №7. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2017). DOI: 10.18557/2307-6046-2015-0-7-3-3.
15. ASTM E1019-08. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques. 2008. 21 p.