

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»  
(НИТУ МИСИС)

*На правах рукописи*

КАТОЛИКОВ ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА РЕЖИМА АЗОТИРОВАНИЯ РАСПЛАВА НА ОСНОВЕ  
НИКЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МИКРОГРАНУЛ НА УСТАНОВКЕ  
ПЛАЗМЕННОГО ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Комолова Ольга Александровна

Москва – 2024

## Оглавление

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                    | 5  |
| Актуальность темы исследования .....                             | 5  |
| Степень научной разработанности темы исследования.....           | 6  |
| Цель и задачи исследования.....                                  | 7  |
| Научная новизна.....                                             | 8  |
| Практическая значимость.....                                     | 9  |
| Методология и методы исследования.....                           | 10 |
| Положения, выносимые на защиту .....                             | 10 |
| Степень достоверности.....                                       | 11 |
| Апробация работы.....                                            | 11 |
| Личный вклад автора .....                                        | 13 |
| Структура и объем работы .....                                   | 13 |
| Глава 1. Аналитический обзор литературы.....                     | 15 |
| 1.1. Обзор рынка азотированных сталей и сплавов .....            | 15 |
| 1.2. Азот – как легирующий элемент.....                          | 16 |
| 1.3. Азотирование в процессе ХТО .....                           | 21 |
| 1.3.1. Низкотемпературное азотирование в атмосфере аммиака ..... | 21 |
| 1.3.2. Азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование)..... | 23 |
| 1.4. Азотирование жидкого расплава .....                         | 27 |
| 1.4.1. Введение азота с помощью ферросплавов .....               | 27 |
| 1.4.2. Азотирование газообразным азотом .....                    | 28 |
| 1.4.3. Азотирование под давлением .....                          | 31 |
| 1.4.4. Азотирование металла при ПДП .....                        | 33 |
| 1.5. Физико-химические процессы, протекающие при ПДП.....        | 39 |

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5.1. Оценка концентраций различных форм азота при ПДП.....                                             | 44 |
| 1.6. Плазменное центробежное распыление.....                                                             | 46 |
| 1.7. Методы получения микрогранул.....                                                                   | 47 |
| Выводы по главе 1.....                                                                                   | 50 |
| Цель и задачи исследования.....                                                                          | 50 |
| Глава 2. Материалы, оборудование, методика исследования, проведение<br>полупромышленных плавов.....      | 52 |
| 2.1. Выплавка расходуемой заготовки.....                                                                 | 52 |
| 2.2. Методика азотирования расплава.....                                                                 | 55 |
| 2.3. Материал исследования, химический состав полученных образцов.....                                   | 60 |
| Выводы по главе 2.....                                                                                   | 67 |
| Глава 3. Физико-химические особенности взаимодействия расплава с азотом при<br>использовании плазмы..... | 68 |
| 3.1. Термодинамические особенности взаимодействия азота с расплавом<br>при ПДП.....                      | 68 |
| 3.1.1. Анализ механизмов, протекающих в плазмообразующем газе<br>при ПДП.....                            | 68 |
| 3.1.2. Оценка температуры расплава при ПДП в зоне взаимодействия с<br>плазменной дугой.....              | 73 |
| 3.1.3. Оценка растворимости азота в сплаве ЭП741НП при ПДП.....                                          | 78 |
| 3.2. Анализ кинетических особенностей взаимодействия азота с металлом при<br>переплаве на УПЦР.....      | 85 |
| Выводы по главе 3.....                                                                                   | 95 |
| Глава 4. Результаты экспериментальных плавов.....                                                        | 96 |
| 4.1. Растворимость азота в модельном сплаве.....                                                         | 96 |
| 4.2. Кинетические параметры процесса азотирования.....                                                   | 99 |

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.1. Время кристаллизации микрогранул .....                                                         | 104 |
| 4.3. Фракционный состав микрогранул.....                                                              | 108 |
| 4.3.1. Анализ влияния размера микрогранул на содержание азота при кристаллизации.....                 | 111 |
| Выводы по главе 4.....                                                                                | 114 |
| Глава 5. Исследование азотсодержащих микрогранул .....                                                | 116 |
| 5.1. Исследование микроструктуры полученных образцов .....                                            | 116 |
| 5.2. Исследование микротвердости образцов из сплава ЭП741НП .....                                     | 118 |
| 5.3. Практические рекомендации по азотированию расплава на стадии получения микрогранул на УПЦР ..... | 120 |
| Выводы по главе 5 .....                                                                               | 122 |
| Выводы по работе.....                                                                                 | 123 |
| Список использованных источников .....                                                                | 126 |
| Приложение А .....                                                                                    | 140 |

## **Введение**

### **Актуальность темы исследования**

Современный этап развития металлургической промышленности характеризуется существенным расширением сортамента металлопродукции. При этом вопросам качества стали, повышения механических показателей при уменьшении стоимости готовой продукции, экономии легирующих элементов уделяют большое значение. Особого внимания требуют прецизионные, коррозионностойкие и жаропрочные сплавы, используемые в приборостроении, а также применяемые в таких отраслях как судостроение, авиастроение, электротехника, медицина и т.д., которые зачастую являются многокомпонентными с большим количеством легирующих компонентов. При этом количество вводимых элементов, как правило, возрастает, по мере необходимости повышения механических свойств. С одной стороны, с повышением доли легирующих, увеличивается себестоимость готовой продукции. С другой стороны, с развитием техники и приборостроения возрастает потребность в новых и совершенствовании существующих марок стали и сплавов с заданным комплексом свойств. Принимая во внимание возрастающий дефицит и трудоемкость добычи важных и дорогостоящих легирующих элементов, актуальным является задача выплавки экономно легированных марок стали и сплавов без потери качества механических свойств или замены дорогостоящих дефицитных компонентов в многокомпонентных сплавах на более доступные.

Одним из легирующих элементов, активно применяющимся для повышения механических свойств различных марок стали и сплавов, является азот. Являясь элементом, способным стабилизировать аустенитную область, азот может применяться в качестве частичной замены таких ценных элементов как, например, никель или марганец. Положительный эффект азота как легирующего элемента заключается в повышении прочности без существенной потери

пластических свойств, увеличении коррозионностойких свойств стали [1], твёрдости, износостойкости [2].

Легирование расплава азотом можно осуществлять несколькими способами. Традиционными являются использование азотсодержащих ферросплавов, например, азотированный феррохром, ферромарганец или ферротитан и др., реже используют продувку расплава газообразным азотом. В процессах спецэлектрометаллургии легирование азотом можно осуществлять за счет использования азотсодержащей плазмы. Такой способ может быть осуществим и при получении металлических микрогранул за счет распыления расходуемой заготовки плазмой, которая состоит из смеси различных газов и азота. Однако легирование азотом таким способом представляет ряд трудностей, так как для того, чтобы оценить поведение азота на различных этапах процесса азотирования, необходимо располагать надежными данными о растворимости, скорости растворения и условиям взаимодействия азота с компонентами расплава.

В научно-технической литературе можно найти весьма большое количество работ и публикаций, посвященных изучению процесса насыщения жидкого металла азотом, в то же время анализу процесса азотирования при получении металлических микрогранул за счет воздействия азотсодержащей плазмы на расплав, практически нет. Ряд вопросов требуют дальнейшего анализа, разбора и исследования. В первую очередь необходимо исследовать термодинамические особенности процесса насыщения расплава азотом на установке плазменного центробежного распыления и кинетические параметры процесса азотирования, с учетом малого объема и ограниченного времени нахождения металла в жидком состоянии на торце оплавленной расходуемой заготовки.

## **Степень научной разработанности темы исследования**

Большой вклад в разработку теоретической базы и практических основ процесса азотирования внесли работы: А.М. Самарина, В.А. Григоряна, Н.П. Чижевского, А.А. Яскевич, Ю.М. Лахтина, Я.Д. Когана, В.С. Емельянова, Л.Н.

Кац, Л.Г. Ригиной, В.С. Дуба, А.Я. Стомахина, Г.А. Свяжина, С.Н. Богданова, М.В. Костиной, Л.М. Симонян, А.В. Лактионова, С.В. Богданова, Г.И. Котельников и др. [1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 47, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 28, 29].

Термодинамические и кинетические параметры протекания процессов – вот основные ключи при выборе технологии производства азотистых сталей и сплавов. Изучением данных процессов занимались и зарубежные ученые: J. Chipman, D.W. Murphy, R.D. Pehlke, J.F. Elliot, H.D. Kunze [31, 32, 33] и др., однако большинство данных исследований было посвящено вопросам взаимодействия азота и расплава при атмосферном давлении, когда растворимость газов подчиняется и согласуется с законом Сивертса.

## **Цель и задачи исследования**

Целью работы является исследование процесса азотирования расплава за счет азотсодержащей плазмы, в частности изучение термодинамических и кинетических особенностей насыщения азотом расплава на базе никеля на установке плазменного центробежного распыления, с использованием методов математического моделирования.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Теоретически обосновать возможность и описать механизм азотирования сложнолегированного расплава на базе никеля на установке плазменного центробежного распыления во время взаимодействия с азотсодержащей плазмой;
2. Проанализировать процесс взаимодействия расплава с азотсодержащей плазмой на установке плазменного центробежного распыления с помощью методов математического моделирования;
3. Оценить влияние парциального давления азота в плазмообразующем газе на конечное содержание азота в микрогранулах. Оценить влияние частоты вращения расходуемой заготовки на кинетические параметры процесса;

4. Установить основные параметры процесса азотирования сплава на базе никеля в промышленных условиях;

5. Разработать технологические рекомендации по созданию технологии азотирования расплава в процессе получения микрогранул на установке плазменного центробежного распыления за счет азотсодержащей плазмы, для получения заданного количества азота в сплаве.

## **Научная новизна**

1. Впервые опробован метод азотирования расплава при получении металлических микрогранул на установке плазменного центробежного распыления расходуемого электрода из сплава на базе никеля. Получены микрогранулы с содержанием азота до 0,035 %;

2. Изучен процесс взаимодействия расплава с азотсодержащей плазмой при получении микрогранул и установлено, что насыщение его азотом происходит на двух стадиях: 1 – при контакте жидкой пленки металла на торце расходуемого, оплаваемого электрода, и 2 – при взаимодействии жидкой капли расплава после отрыва от оплаваемого электрода с кроной азотсодержащей плазмы. Установлено, что усвоение расплавом азота из плазмообразующего газа, составляет от 25 до 50 % в зависимости от содержания азота в плазмообразующем газе. Уровень легирования расплава составляет от 20 до 55 % предела растворимости азота в расплаве равновесном с параметрами азотсодержащей плазмы. Лимитирующим звеном насыщения расплава азотом является конвективный массоперенос атомов азота в расплаве;

3. Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать содержание азота в микрогранулах при распылении заготовки с использованием азотсодержащей плазмы, с учетом химического состава сплава, парциального давления азота в плазмообразующем газе, скорости вращения расходуемой заготовки, времени контакта жидкой пленки металла с азотсодержащей плазмой на торце вращающегося электрода, температуры протекания процесса. Результаты

расчета по модели сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при парциальном давлении азота в плазмообразующем газе 0,15 атм. и 0,20 атм. и частоте вращения расходуемого электрода 15 и 20 тыс. об/мин, и подтверждают адекватность предложенной модели;

4. Определены и обоснованы технологические параметры процесса азотирования модельного сплава на базе никеля на установке плазменного центробежного распыления, включающие парциальное давление азота в плазмообразующем газе, скорость вращения расходуемого электрода, температуру процесса. Например, для получения азота в микрогранулах на уровне 0,035 % необходимо выдержать следующие параметры: парциальное давление азота в плазмообразующем газе не ниже 0,4 атм., скорость вращения заготовки не менее 20000 об/мин.

## **Практическая значимость**

Предложен и опробован способ легирования азотом расплава, позволяющий получать микрогранулы сплава на базе никеля типа ЭП741НП на установке плазменного центробежного распыления, включающий использование азотсодержащей плазмы в качестве источника нагрева и азотирования.

Результаты исследования, полученные при выполнении диссертационной работы, позволили сформировать ряд рекомендаций по разработке технологии азотирования расплава на основе никеля на установке плазменного центробежного распыления при получении микрогранул. Рекомендации, согласно Акту, представленному АО «Композит», будут использованы при реализации промышленной технологии азотирования расплава при получении микрогранул на установке плазменного центробежного распыления, что подтверждено соответствующим актом.

## **Методология и методы исследования**

Для исследования процесса азотирования расплава при получении металлических микрогранул использованы современные методы оптической и электронной микроскопии, установки специальной электрометаллургии. Разработка гипотезы о процессе насыщения расплава и жидкой микрогранулы азотом, способов и методов управления данным процессом выполнена с использованием общенаучных методов. Проверка выдвинутой гипотезы осуществлялась методом математической статистики, а именно регрессионным анализом и описательной статистикой.

Для решения задачи по определению условий и механизма азотирования расплава были применены методы термодинамического прогнозирования процесса взаимодействия азота с расплавом.

Распыление расходуемой заготовки осуществлялось на установка центробежного распыления УЦР-2 с использованием азота в качестве плазмообразующего газа. Исследования химического состава образцов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku Primus ZSXII. Металлографическое изучение образцов проводили с помощью оптического микроскопа Olympus PME-3 при увеличениях 100-500. Исследование структуры гранулированных образцов проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega 3 SB с ускоряющим напряжением 30 кВ. Анализ содержания азота в образцах проводили в газоанализаторе фирмы Leco TC-600. Анализ микротвердости осуществили на микротвердомере LecoM-400-H по методу Виккерса.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Анализ термодинамических и кинетических параметров процесса насыщения металлического расплава азотом на стадии получения микрогранул на установке плазменного центробежного распыления;

2. Результаты экспериментов по азотированию расплава на установке плазменного центробежного распыления при получении азотсодержащих микрогранул, включая результаты исследования влияния технологических параметров установки на процесс азотирования;

3. Результаты определения лимитирующих кинетических параметров, влияющих на скорость азотирования, полученные и обработанные после проведения полупромышленных экспериментов на установке плазменного центробежного распыления.

## **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплексного подхода к решению поставленных задач с учетом основных закономерностей физико-химических процессов, использованием современных методов и методик исследования. Результаты экспериментов, представленные в работе, получены с использованием современного исследовательского оборудования, применением автоматизированных методов обработки данных.

## **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на профильных конгрессах и конференциях:

1. 25-й Международной промышленной выставке «Металл-Экспо»;
2. Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина», 2019 г.;
3. XVI Международном Конгрессе Сталеплавыльщиков и производителей металла ISCON – 2021 г.;
4. Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина», 2022 г.;

5. XVII Международном Конгрессе сталеплавильщиков и производителей металла «От руды до стали» ISCON – 2023 г;

6. Международной конференции «Научно-практическая школа для молодых металлургов» посвященная 85-летию ИМЕТ РАН, 2023 г.

Результаты исследования опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, а также включенных в РИНЦ:

1. Католиков В.Д., Щукина Л.Е., Семин А.Е., Логачев И.А. Исследование процесса азотирования сплавов на никелевой основе в условиях плазменно-дугового переплава. Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина. 2019. С. 107.

2. Католиков В.Д., Логачев А.И., Щукина Л.Е., Семин А.Е. Термодинамика растворимости азота в сплавах на базе никеля в условиях плазменно-дугового переплава // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. №3-4. С. 231-237.

3. Католиков В.Д., Логачев А.И., Комолова О.А., Семин А.Е. Азотирование металла при производстве металлических порошков за счет использования азотсодержащей плазмы. Сборник трудов XVI международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металлов. 2021. С. 57-60.

4. Католиков В.Д., Логачев А.И., Комолова О.А., Железный М.В., Семин А.Е. Процесс азотирования при получении порошка и исследование структуры сплава ЭП741НП легированного азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Том 64. № 1. С. 59-67.

5. Католиков В.Д., Семин А.Е. Исследование влияния технологических параметров процесса азотирования металла азотсодержащей плазмой с целью получения металлических порошков, легированных азотом. Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина. 2022. С. 527-529.

6. Католиков В.Д., Семин А.Е., Комолова О.А., Логачев И.А., Бочериков Р.Е., Лакиза В.А. Исследование влияния технологических параметров на скорость азотирования при получении металлических порошков методом плазменного центробежного распыления // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2022. Том 65. №7. С. 494-503.

7. Католиков В.Д., Семин А.Е., Комолова О.А., Логачев И.А. Исследование процесса азотирования металла азотсодержащей плазмой при производстве металлических порошков. Сборник трудов XVII международный конгресс сталеплавателей и производителей металлов. 2023. С. 317-321.

Работа «Исследование процесса азотирования сплавов на основе никеля легированием азотсодержащей плазмой» стала лауреатом на конкурсе научных работ «Молодые ученые 2019» в рамках выставки Металл-Экспо 2019 г.

## **Личный вклад автора**

Непосредственное участие в проведении полупромышленных экспериментов, сбор, обработка, анализ данных, обобщение полученных результатов, выполнение физико-химических расчетов, подготовка научных публикаций и представление докладов на конференциях.

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 5 основных глав, выводов, списка использованных источников из 133 наименований и одного приложения. Общий объем работы составляет 140 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка и 17 таблиц.

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту доктору технических наук, профессору, профессору СТИ НИТУ МИСИС Семину Александру Евгеньевичу за консультации, ценные советы и рекомендации по ряду вопросов при подготовке публикаций и написании диссертационной работы.

## **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

### **1.1. Обзор рынка азотированных сталей и сплавов**

Согласно данным International Stainless Steel Forum (ISSF) в 2020 году в мире было произведено 50,89 млн. т. нержавеющей стали, что составляет 2,75 % от общего объема произведенной стали и на 1,27 млн. т. стали меньше, чем в 2019, эксперты связывают данный спад непосредственно с эпидемиологической обстановкой в мире. Более половины (59,2 %) мирового производства коррозионностойкой стали приходится на долю Китая.

Основной рынок нержавеющей стали представлен: никельсодержащей коррозионностойкой сталью аустенитного класса, азотсодержащей аустенитной сталью и сталью ферритного класса.

Согласно данным работы [34], авторы которой исследовали динамику производства нержавеющей стали, легированной никелем и марганцем, при сохранении динамики в сторону увеличения выплавки нержавеющей стали, пик ее производства придется на 2055 г., после чего пойдет спад в данной области. Снижение общей выплавки нержавеющей стали, связывают со снижением добычи таких металлов как: марганец, хром и никель.

Помимо этого, стали и сплавы с добавлением никеля применяются в качестве различных имплантатов в медицине, основным преимуществом данных сплавов является их низкая стоимость, хорошие механические свойства и простота в изготовлении. В то же время никель известен как потенциально вредный элемент в медицине, так как ионы никеля могут вызывать аллергическую реакцию (различные кожные воспаления, отеки и т. п.).

Азот является сильным аустенитообразующим элементом, повышающим механические свойства и коррозионную стойкость сталей и сплавов. В пользу азота говорит его относительная дешевизна, на фоне растущих цен на никель, а также неограниченный запас в природе.

Все вышеописанные факты приводят к тому, что современный подход к производству нержавеющей сталей постепенно меняется и все больший спрос появляется на азотсодержащие аустенитные стали и стали ферритного класса.

Согласно данным [35], в конце 1990-х начале 2000-х общий объем азотсодержащих сталей и сплавов составлял порядка 5 % от общего производства стали североамериканского рынка. Производство азотсодержащей стали в Китае возросло с 5 % в 2001 г. до 22 % в 2004 г. и составляло более 1 млн. т. в год [36]. Но если за рубежом азотированные и высокоазотированные марки сталей (ВАС) разрабатываются (коррозионностойкие, кислотостойкие, высокопрочные жаростойкие, коррозионностойкие немагнитные) и применяются весьма активно [7], то в РФ ВАС разрабатываются и производятся на узкоспециализированных предприятиях, а объемы выплавленного металла не достигают и 1 % от общего производства стали.

В связи с возрастающим спросом на азотсодержащие марки стали и сплавов, развитие производства данного класса сталей в России у металлургов, должно занимать особое место. На данный момент отечественные металлурги выплавляют весьма ограниченный ряд марок стали легированных азотом [37], что уступает зарубежным металлургам, как по сортаменту, так и по общему объему производства азотсодержащей стали.

## **1.2. Азот – как легирующий элемент**

Текущий уровень развития техники определяется физико-механическими параметрами производимых сталей и сплавов, свойства которых зависят от ввода различных легирующих компонентов и модификаторов. Одним из таких легирующих элементов, весьма активно применяемом в последние годы, является азот.

Азот является сильным стабилизатором аустенитной структуры стали, снижает склонность стали к образованию феррита при высоких температурах. Растворенный в металле азот в междоузлиях решетки, повышает прочностные

качества аустенитной стали, а также способствует повышению стойкости в агрессивных средах [38]. Однако полезный потенциал азота как легирующего элемента ограничен из-за его низкой растворимости в жидкой стали, концентрация азота в расплаве зависит от ряда факторов, в том числе: температуры протекания процесса, парциального давления азота в системе и состава выплавляемого сплава.

При производстве сталей и сплавов с заданным содержанием азота возникает ряд следующих проблем:

1. Как получить заданное содержание азота в плотном металле без дефектов усадочного характера;
2. Как сохранить концентрацию азота во время кристаллизации.

На рисунке 1 [39], приведена схема, показывающая основные методы введения азота в металлические расплавы и готовые изделия. Схема хорошо отображает методы поверхностного азотирования и, к сожалению, практически не затрагивает процессы насыщения азотом жидких расплавов таких как:

- Проведение открытой плавки в атмосфере азота;
- Использование в качестве шихтовых материалов азотированных ферросплавов (ферромарганец, феррохром);
- Введение азота в жидкий металл за счет применения верхней или донной продувки азотсодержащими газами;
- Кристаллизация слитков в атмосфере азота.

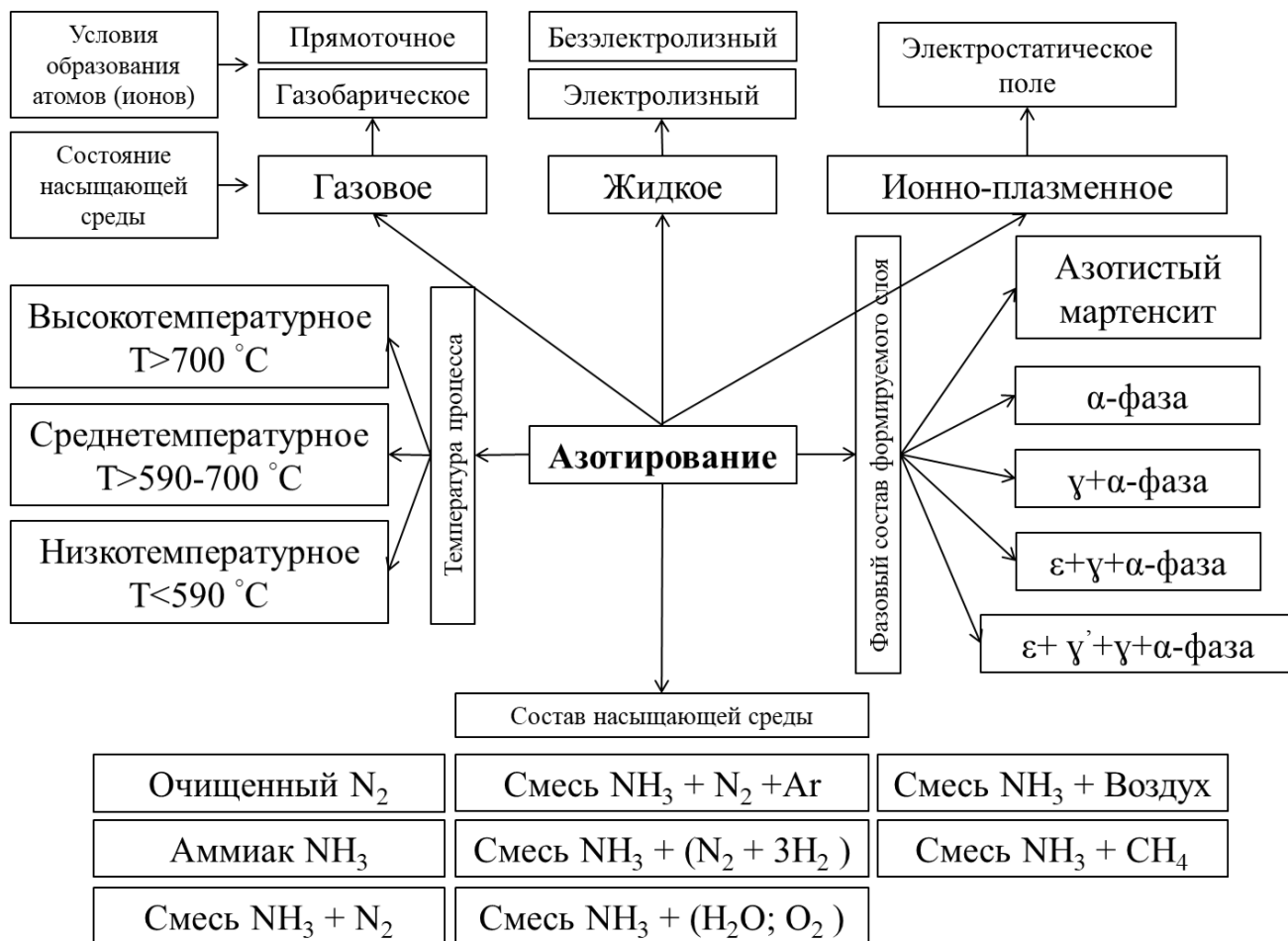


Рисунок 1 – Классификация процессов азотирования

Процессы насыщения металла азотом могут происходить как из газовой, так и из твердой фазы, азот может поступать в жидкий расплав из ферросплавов и азотсодержащих лигатур, или в газообразном состоянии. Получению повышенных концентраций азота в жидком расплаве, способствует проведение плавки при повышенном давлении (атмосферы азота), наличие электрической или плазменной дуги.

Различают низкотемпературное азотирование в твердом состоянии, проводится при температурах процесса до  $600^\circ\text{C}$ , и высокотемпературное свыше  $700^\circ\text{C}$ . Процессы низкотемпературного азотирования можно осуществлять в газовых и жидких средах. Газовое азотирование чаще всего осуществляют с применением аммиака и азота, реже с добавлением в газовую смесь природного газа. При таком способе азотирования, не зависимо от среды, осуществляется преимущественно поверхностное насыщение металла азотом, так как при данных

способах азотирования, металл или деталь находятся в твердом состоянии. Высокотемпературное азотирование осуществляется в атмосфере аммиака и азота, разбавленных водородом или инертными газами.

Для большинства сталей и сплавов азот является вредной примесью, его повышенное содержание приводит к снижению пластичности металла, повышению хрупкости, уменьшению ударной вязкости, ухудшению структуры слитка и т.д. Механизмы насыщения металла азотом, влияния азота на служебные свойства металла и способы его удаления из жидкого расплава рассмотрены в работах [17, 18, 19, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. С другой стороны, многочисленные результаты исследований служебных свойств сталей и сплавов, показывают, что азот может оказывать положительное влияние на свойства и физико-механические характеристики металла. Так, например, в работах [31, 32, 20, 46, 47, 48, 49, 50] отмечается, что введение азота способствует упрочнению границ зерен металла, повышению коэффициента деформационного упрочнения, повышению устойчивости к коррозии, увеличению прочности сплавов без снижения пластичности. Введение азота в жидкий расплав позволяет получать сплавы с более высокими служебными свойствами. Влияние азота на прочностные характеристики металла будет определяться формой его присутствия в металле.

На рисунке 2 приведен график [51], показывающий, что азот, введенный в сталь на стадии ее выплавки, оказывает более значительное воздействие на твердость стали, чем азотирование на стадии ХТО металла в азотсодержащей атмосфере.

Исходя из анализа выше представленного рисунка, видно, что более эффективным способом повышения механических свойств сплавов является легирование азотом металла в жидком состоянии, что обосновывает необходимость создания и отработку новых способов или совершенствование существующих методов введения азота в жидкий металл. Например, легирование металлических микрогранул азотом на стадии их получения.

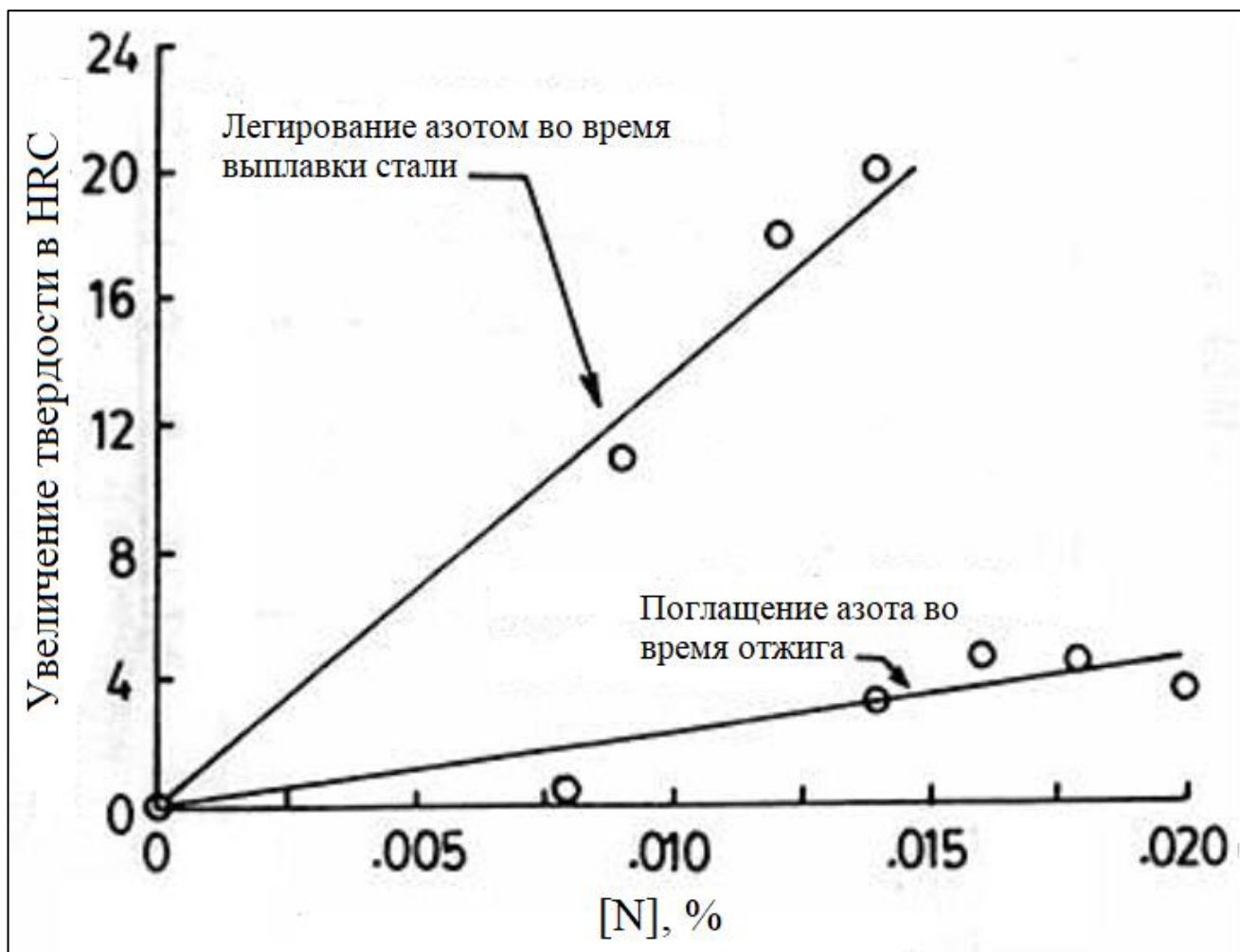


Рисунок 2 – График зависимости твердости листовой стали, раскисленной алюминием, в зависимости от содержания азота в расплаве

На сегодняшний день азот является перспективным и многообещающим легирующим элементом стали и сплавов, и, хотя применение азотированных металлов расширяется, все преимущества азота как легирующего элемента не используются полностью. Более широкое применение азота лимитируется весьма сложным процессом его введения и риском получения пористых слитков в результате газовыделения при кристаллизации.

Легированные азотом стали и сплавы различных марок применяются в:

- Автомобилестроении (при изготовлении шестерен, коленчатых валов, деталей клапанов, кузовов);
- Авиастроении (лопасти двигателей, посадочные части самолетов);

- Промышленном оборудовании предприятий (режущие машины, реакторы, детали манипуляторов);
- Строительстве;
- Оборонной и космической промышленности;
- Медицине, в качестве сплавов, используемых в медицине, являются сплавы на никелевой основе или легированные никелем, однако около 10 % людей земного шара имеют аллергию на никель. В качестве альтернативного элемента, способного заменить никель без потери свойства сплава – является азот.

Можно выделить несколько основных методов азотирования:

1. В процессе ХТО;
2. Классические способы (дуговая сталеплавильная печь (ДСП), индукционная тигельная печь (ИТП)), с использованием азотсодержащих ферросплавов;
3. Продувка металла газообразными азотсодержащими смесями в процессе выплавки стали;
4. Применение методов спецэлектрометаллургии: электрошлаковый переплав под давлением (ЭШПД), вакуумная индукционная плавка под давлением; плазменно-дуговой переплав заготовки [52].

### **1.3. Азотирование в процессе ХТО**

#### **1.3.1. Низкотемпературное азотирование в атмосфере аммиака**

Данный способ включает подачу аммиака в рабочее пространство печи при температуре процесса порядка 500–700 °С, степень диссоциации составляет порядка 20–70 %.

Изделия, подвергаемые азотированию в атмосфере газообразного аммиака, загружают в рабочее пространство печи, металл стараются укладывать таким образом, чтобы детали, подвергаемые азотированию, не соприкасались, между

собой и стенками печи, с целью увеличения площади контакта газа и металла. После загрузки печь закрывают и продувают инертным газом или аммиаком до полного удаления воздуха, после чего включают подачу аммиака. Скорость подачи аммиака регулируется в зависимости от установленной степени диссоциации и температуры протекания процесса.

Процесс насыщения поверхности металла азотом, можно описать уравнением (1):



Образующийся атомарный азот, диффундирует в поверхностный слой детали, упрочняя его. В сплавах на базе железа можно наблюдать следующие образующиеся фазы:

- $\alpha$ -фаза, азотистый феррит с ОЦК решеткой;
- $\gamma$ -фаза или азотистый аустенит, с ГЦК решеткой, образует износостойкий слой;
- $\epsilon$ -фаза ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) с ромбической решеткой, образует коррозионностойкий слой;
- $\xi$ -фаза ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ), имеющая ромбическую решетку с упорядоченно распределенными атомами азота.

Результаты исследования азотирования металла с использованием аммиака можно найти как в зарубежной [53, 54, 55] так и в отечественной [21, 56, 57] литературе. Объектом исследований в приведенных работах являлось определение оптимальной технологии азотирования различных сталей в атмосфере смеси газов и аммиака, изучение особенностей фазового состава диффузионных слоев, кинетики роста диффузионного слоя, механических свойств образцов. Показано, что азотирование с использованием  $\text{NH}_3$  повышает коррозионностойкие и механические характеристики исследуемых образцов.

Данный способ азотирования сталей и сплавов применяется с целью образования тонкой пленки на поверхности образца, состоящей из нитридов,

вследствие чего улучшается износостойкость деталей и повышается коррозионная стойкость.

К недостаткам данного метода можно отнести нестабильность получения качественного изделия, так как достижение оптимальных свойств не зависит от величины азотированного слоя. При несоблюдении технологического режима продувки толщина азотированного слоя постепенно возрастает, увеличение происходит за счет образующихся нитридов на поверхности металла, в результате чего повышается хрупкость изделия, снижается предел выносливости, возможно изменение формы и размеров готового изделия в результате процесса коробления. С целью снижения хрупкости азотированного слоя, аммиак разбавляют инертными газами или чистым азотом.

### **1.3.2. Азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование)**

Суть процесса азотирования в тлеющем разряде заключается в следующем:

- в разряженной атмосфере между деталью, выполняющей роль катода, и анодом возбуждается тлеющий разряд (электрический разряд);
- молекулы газа диссоциируют на ионы и атомы и диффундируют через поверхность детали, при этом нагревая ее до температуры  $\approx 600^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса может составлять от нескольких минут до двадцати четырех часов.

Отличием ионного азотирования от газового является химически активный азот, который образуется в разрядной зоне (катодном слое) и его массоперенос осуществляется в виде активных частиц – ионов и атомов [58]. Объем азота, диффундирующего в металл, определяется степенью повышения твердости поверхностного слоя, различие показаний твердости центральной части и поверхностного слоя можно объяснить неоднородностью химического состава.

Активность азота при данном способе азотирования зависит от следующих факторов:

- состава газовой составляющей, а именно соотношение азота с другими компонентами, составляющими газовую смесь;
- параметров электрического разряда, в частности плотности тока;
- давления газа;
- температуры процесса;
- формы азота (молекула, атом, ион).

Образование атомов азота происходит:

- путем диссоциации молекулы азота в зоне высоких температур
- в результате диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов на поверхности катода.

В процессе ионного азотирования происходит насыщение металла азотом, который условно можно разделить на стадии:

1. Воздействие электрического поля на молекулы и атомы азота с образованием ионов;
2. Обработка поверхности детали (катода) ионами, при ударе, кинетическая энергия ионов преобразуется и переходит в тепловую, нагревая поверхность детали, а также идет на отрыв электронов;
3. Образовавшиеся ионы азота соединяются с атомами основы сплава детали, образуется нитрид, который выделяется на поверхности катода в виде равномерного слоя;
4. Распад нитридного слоя до низших нитридов;
5. Внутреннее азотирование за счет диффузии азота, образовавшегося в результате распада нитрида;
6. Понижение градиента концентрации, вследствие уменьшения диффузия азота, и концентрация азота, находящегося в газовой фазе в виде атомов, начинает возрастать.

На рисунке 3 схематично изображен процесс азотирования поверхности детали в тлеющем разряде. Ионы азота, обладающие высокой скоростью из-за действия электрического поля, сталкиваются с поверхностью катода. Высвободившаяся при ударе энергия из кинетической переходит в тепловую

энергию, которая идет на нагрев поверхности, и на отрыв электрона от атома железа. Образовавшиеся нитриды железа, вследствие взаимодействия атомов железа и азота, выделяются на поверхности катода равномерным слоем, образующийся слой нитридов под действием ионной бомбардировки разлагается, высвободившийся азот диффундирует в слой металла [6].

Оборудование, используемое в процессе азотирования в тлеющем разряде, должно обеспечивать стабильное поддержание вольт-амперных характеристик разряда. Основными конструктивными узлами являются: анодная и катодная системы; электропитание; вакуумная системы; система подачи газа; система измерения температуры.

К преимуществам данного процесса азотирования можно отнести:

- Высокую скорость насыщения поверхности детали азотом;
- Регулируемость процесса;
- Возможность получения поверхностных слоев металла заданного состава;
- В процессе азотирования деформация детали практически отсутствует;
- Экологичность процесса.

В результате процесса ионного азотирования наблюдается образование нитридных фаз на поверхности образцов, вследствие чего микротвердость стали возрастает [59]. Данный метод применяется для азотирования инструментальных, коррозионностойких, хромистых, мартенситно-стареющих и хромоникелевых сталей.

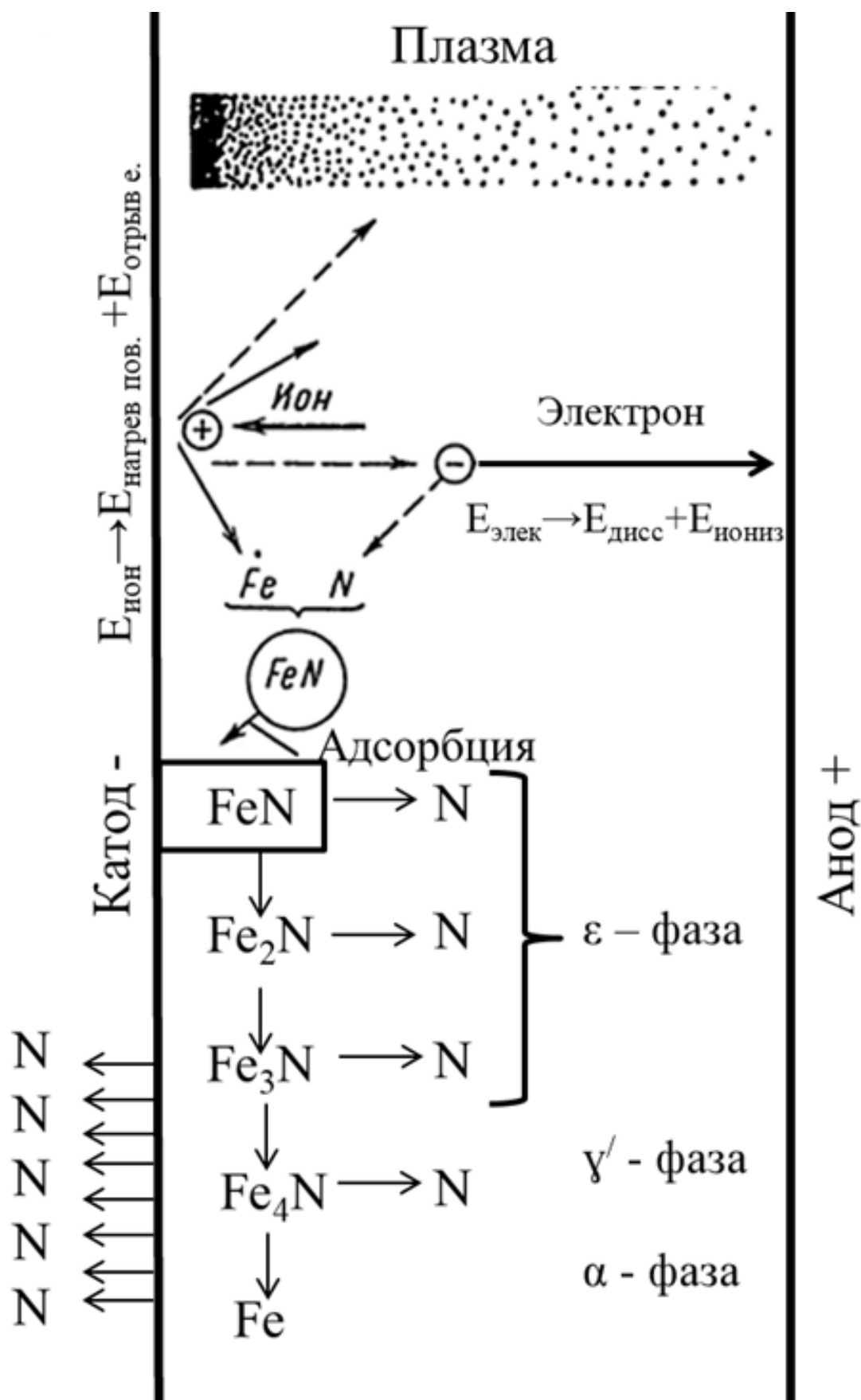


Рисунок 3 – Процессы на поверхности катода и анода при ионном азотировании стали в тлеющем разряде

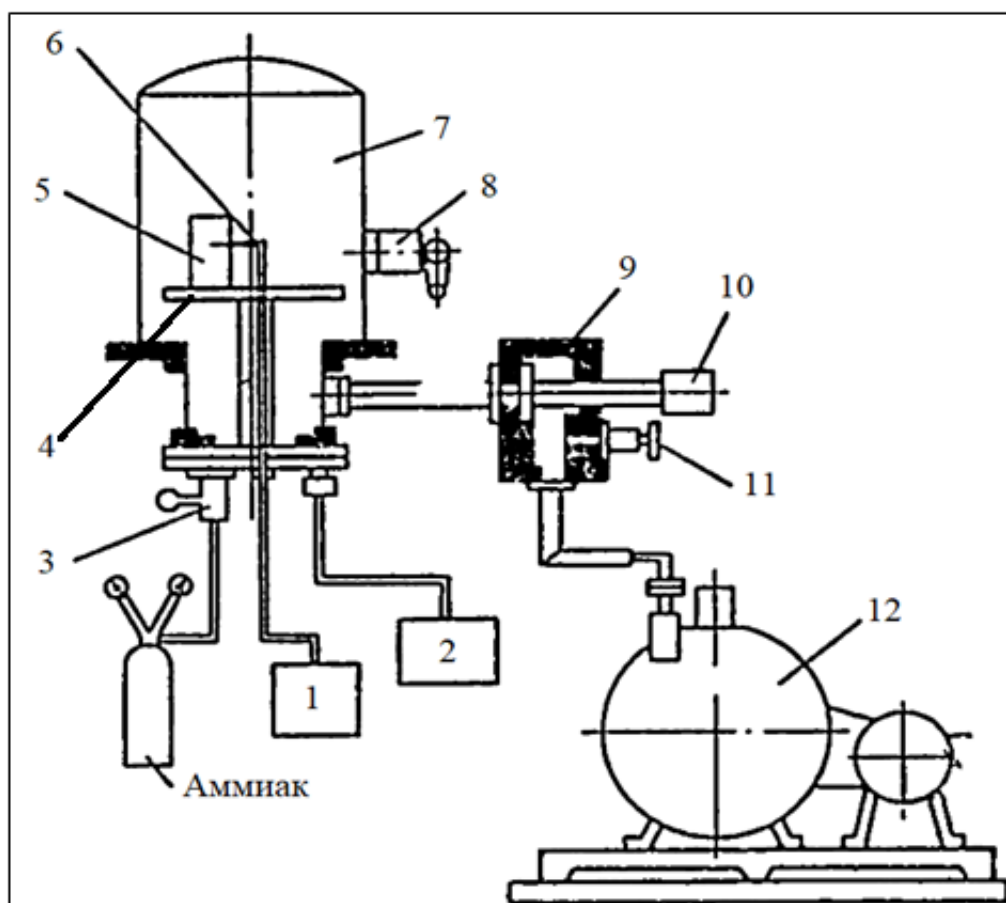


Рисунок 4 – Схема установки для азотирования в тлеющем разряде [6]

1 – автоматический потенциометр; 2 – вакуумметр; 3 – игольчатый натекатель; 4 – рабочий стол; 5 – азотируемая деталь; 6 – термопара; 7 – камера; 8 – натекатель напуска воздуха; 9 – клапанная коробка; 10 – рукоятка клапана; 11 – магнитный натекатель; 12 – форвакуумный механический насос.

## 1.4. Азотирование жидкого расплава

### 1.4.1. Введение азота с помощью ферросплавов

Азот в сталь можно вводить различными способами, одним из первых и самых распространенных – азотирование ферросплавами [60]. Данный способ является классическим методом насыщения жидкого металла азотом при выплавке стали, например, в ДСП или ИТП. С целью насыщения металлического расплава азотом и его сохранения, ферросплавы подают в завершающем периоде

плавки (феррохром, ферромарганец). По данным работы [52], ферросплавы содержат до 10 % азота, а степень усвоения азота составляет 70 % и зависит от следующих факторов: состава вводимого ферросплава (лигатуры), массы вводимого ферросплава, его фракционного состава, температуры металла [11, 12, 61, 62]. К факторам, влияющим на коэффициент усвоения азота металлом, можно отнести концентрацию кислорода в расплаве. При повышенном содержании кислорода (в зависимости от марки стали) степень усвоения азота из ферросплава снижается.

Из преимуществ данного метода можно выделить: удобство введения азота, так как вносится азот вместе с другими легирующими компонентами; не требует дополнительных материальных затрат, нет необходимости в применении специального оборудования.

В работах [5, 63] показано, что легирование жидкого расплава азотированными ферросплавами и азотсодержащими лигатурами благоприятно сказывается на эксплуатационных свойствах сталей и сплавов, в частности наблюдается повышение абразивной износостойкости.

Однако, данный метод имеет ряд недостатков:

- Высокая себестоимость производства азотсодержащих ферросплавов;
- Загрязнение неметаллическими включениями;
- Наличие в слитках дефектов ликвационного и усадочного происхождения;
- Возможность возникновения азотного кипа металла вследствие отдачи большой порции азотсодержащих ферросплавов за один раз, в результате нарушения технологии плавки.

#### **1.4.2. Азотирование газообразным азотом**

Данный способ можно применять как при производстве стали в конвертере, так и при внепечной обработке стали в ковше [25, 64]. Процесс отличают его

простота и экономичность, а также возможность прогнозирования концентрации азота в расплаве.

Способ включает продувку металла потоком газообразного азота в ковше снизу через пористые вставки и потоком струй сверху через сопла фурмы, в результате обеспечивается повышение степени азотирования жидкой стали и повышение качества стальных отливок [65]. На рисунке 5 приведена одна из схем данного способа азотирования. Необходимо отметить, что на усвоение азота жидким металлом значительное влияние оказывает гидродинамика жидкой ванны.

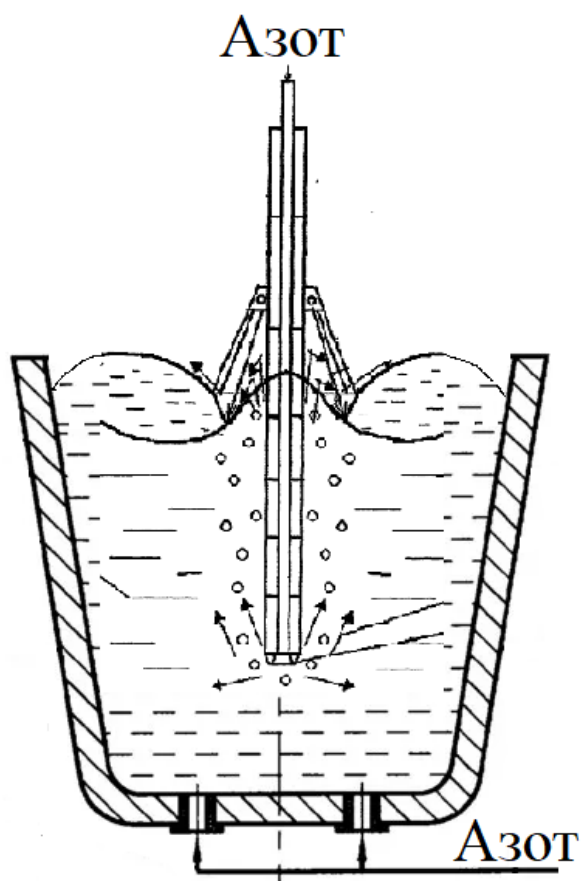


Рисунок 5 – Схема процесса азотирования металла в ковше

С целью контроля содержания азота в жидком расплаве необходимо иметь достоверные данные о его растворимости, условиях взаимодействия с элементами, входящими в состав сложнолегированного сплава, а также скорости

насыщения расплава и другие термодинамические и кинетические характеристики процесса [66].

Говоря о кинетике данного процесса азотирования, нельзя не отметить, что он протекает достаточно медленно, лимитирующей стадией данного процесса может являться адсорбция или диффузия через слой металла у границ раздела фаз. Для получения высоких концентраций азота необходимо затратить немало времени. Кроме того, концентрацию азота в жидком расплаве ограничивает стандартная растворимость газа в жидком металле.

Основным и наиболее распространенным недостатком данного метода азотирования является газовая пористость металла, образующаяся в процессе его кристаллизации при производстве слитков. Причинами ее возникновения могут быть:

- фазовые превращения, в результате чего растворимость азота в металле будет меняться;
- изменение термодинамики процесса кристаллизации слитка;
- нарушение в технологии раскисления;
- высокая влажность в цеховой атмосфере во время процесса кристаллизации;
- большая концентрация неметаллических включений и водорода;
- несоблюдение технологии разливки и т. д.

С целью повышения качества стали и сплавов, выплавленных традиционными методами и легированных азотом, проводят вторичный рафинирующий переплав, например, на установке электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД). Данный подход позволяет сохранить азот в металле, а за счет переплава на установке ЭШПД, обеспечить его равномерное распределение по высоте и сечению, а также получить радиально-осевую направленность структуры слитка. Использование метода ЭШПД позволяет не только сохранить все преимущества ЭШП, но и получать содержание азота в металле выше предела растворимости азота в стандартных условиях и обеспечивать экологичность процесса.

### 1.4.3. Азотирование под давлением

Металлургия сталей и сплавов с высоким содержанием азота, применяет различные сталеплавильные установки, позволяющие создавать повышенное давление в камере печи, и в 21-м веке закрепляется как одно из приоритетных направлений в области производства высококачественных сплавов. При разборе вопроса об азотировании под давлением необходимо рассматривать два различных способа введения азота в металл: в твердом состоянии и жидком состоянии.

Азотирование при высоких давлениях в твердом состоянии проводят аналогично процессам ХТО, при температуре процесса  $500 - 570\text{ }^{\circ}\text{C}$  и повышенном давлении  $5 - 55\text{ атм.}$  Азотируемые детали помещают в герметичный реактор, нагретый азотсодержащий газ (аммиак) поступает в реактор, создавая избыточное давление, в результате чего происходит поверхностное азотирование, время процесса составляет от нескольких часов до нескольких дней.

Не поддается сомнению тот факт, что качество металла, выплавляемого с использованием установок специальной электрометаллургии, превосходит качество металла большой металлургии. Вследствие чего высококачественные стали и сплавы подвергают вторичному переплаву, широко используются печи электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД) и вакуумные индукционные печи (ВИП) [33, 60, 67], позволяющие как сохранять, так и повышать концентрацию азота в расплаве, так как повышение парциального давления азота в газовой фазе, способствует росту растворимости азота в расплаве.

Вопросы кинетики и термодинамики процесса азотирования сплавов при ЭШП рассматриваются в работах [11, 22, 68, 23], использование установки ЭШП под давлением позволяет получать стали и сплавы с содержанием азота, превышающим его равновесную концентрацию при атмосферном давлении. Помимо этого, металл, полученный под избыточным давлением, обладает меньшей пористостью. Авторами работы [69] были проведены исследования стали «Диевар» (аналог стали H13), с целью уменьшения крупных карбидов,

проводили замену части углерода на азот, при переплаве на установке ЭШП в атмосфере азота. Полученный слиток обладает плотной, однородной структурой без дефектов усадочного характера, азот распределен по всему объему металла.

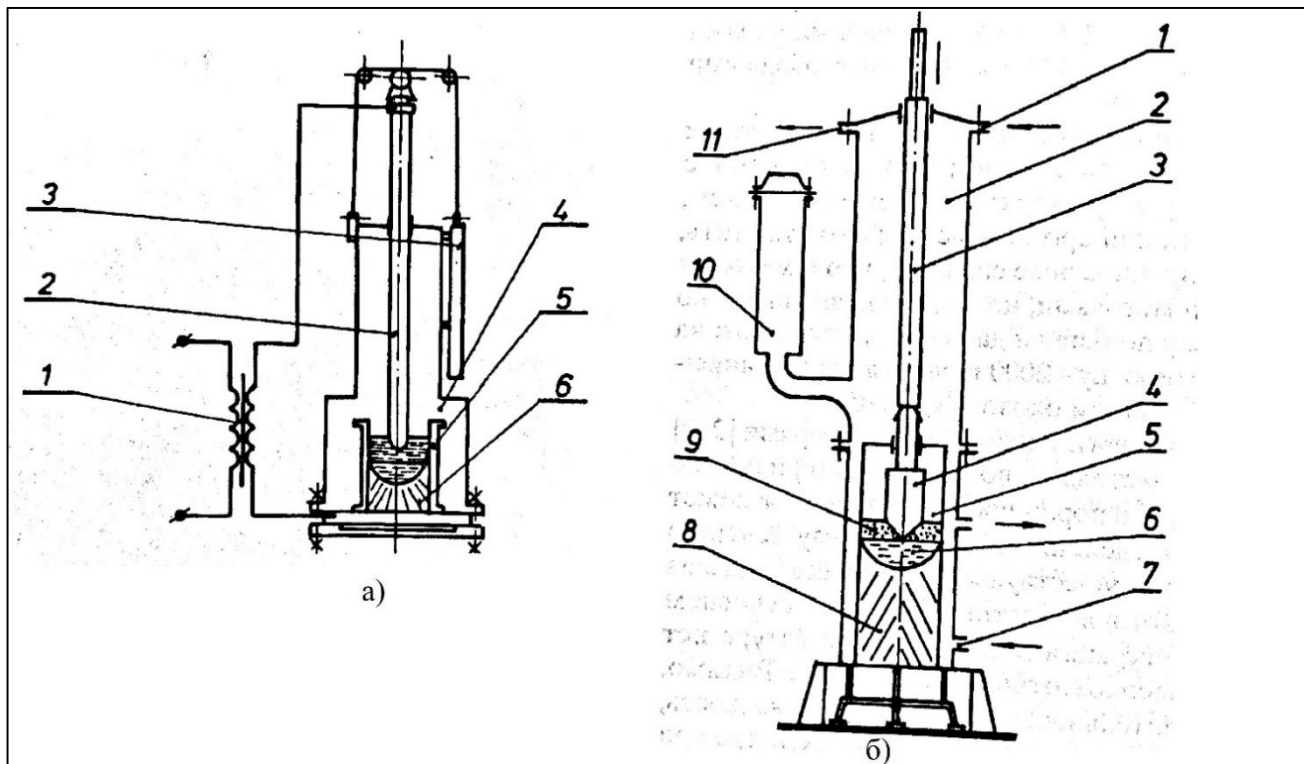


Рисунок 6 – а) Схема установки электрошлакового переплава под давлением. 1 – трансформатор; 2- переплавляемый высокоазотистый электрод; 3 – устройство с газовым противодавлением для балансировки выталкивающей силы, действующей на электрод; 4 – корпус под давлением; 5 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 6 – слиток ВАС. б) Схема печи компрессионного электрошлакового переплава. 1 – выход для газа; 2 – корпус под давлением; 3 – держатель электрода; 4 – электрод; 5 – кристаллизатор; 6 – металлическая ванна; 7 – охлаждающая вода; 8 – слиток; 9 – шлак; 10 – контейнер для порошковых азотоносителей; 11 – выход газа. [7]

Основными преимуществами метода ЭШПД можно назвать:

- Возможность производства сплавов с содержанием азота превышающие равновесную концентрацию (стандартные условия);
- Возможность получения слитков большой массы;

- Плотная и однородная структура выплавляемого слитка;
- Низкая дендритная ликвация;
- Низкое содержание неметаллических включений;
- Низкий угар легирующих элементов;
- Высокая экологичность производства.

Металл, полученный методом ЭШПД, обладает плотной с радиально-осевой направленностью структурой, без дефектов усадочного характера, осевой пористости и практически без наличия усадочной раковины.

#### 1.4.4. Азотирование металла при ПДП

Основным источником энергии в процессе плазменно-дугового переплава (ПДП) является плазма. В широком смысле плазма – представляет ионизированную газовую систему с одинаковой концентрацией положительных и отрицательных зарядов, состоящую из электронов и ионов. В отличие от газов, плазма обладает теплопроводностью, теплоемкостью и электрической проводимостью [70]. Различают высокотемпературную плазму с температурой порядка  $10^5$  К и степенью ионизации, стремящейся к единице и низкотемпературную плазму, степень ионизации такой плазмы составляет 1 %, а температура составляет порядка  $10^4$  К, применяющуюся в металлургических процессах.

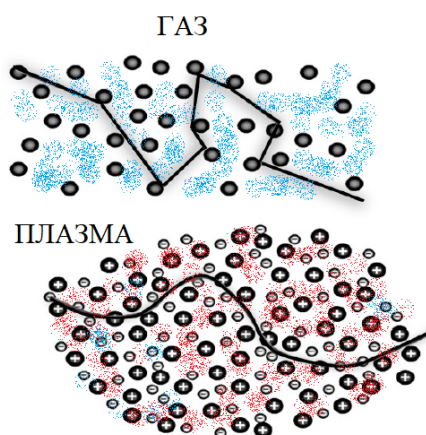


Рисунок 7 – Движения частиц газа и плазмы

Используемую в металлургии низкотемпературную плазму получают путем нагрева газа до высоких температур за счет использования электрического заряда, создаваемого между двумя (или более) электродами с использованием постоянного или переменного тока. Частицы газа, обладающие большой кинетической энергией, сталкиваются с нейтральными атомами, в результате удара атомы теряют электроны с внешнего энергетического уровня, образуются атомы, положительно заряженные ионы и отрицательно заряженные – электроны, газ ионизируется и возникает плазма [71].

На рисунке 8 представлен график, показывающий преобладающее состояние плазмообразующего газа азота в зависимости от температуры протекания процесса. На графике видно, что с повышением температуры, в процессе ионизации газа, преобладающий молекулярный азот, переходит в атомарную и ионную формы.

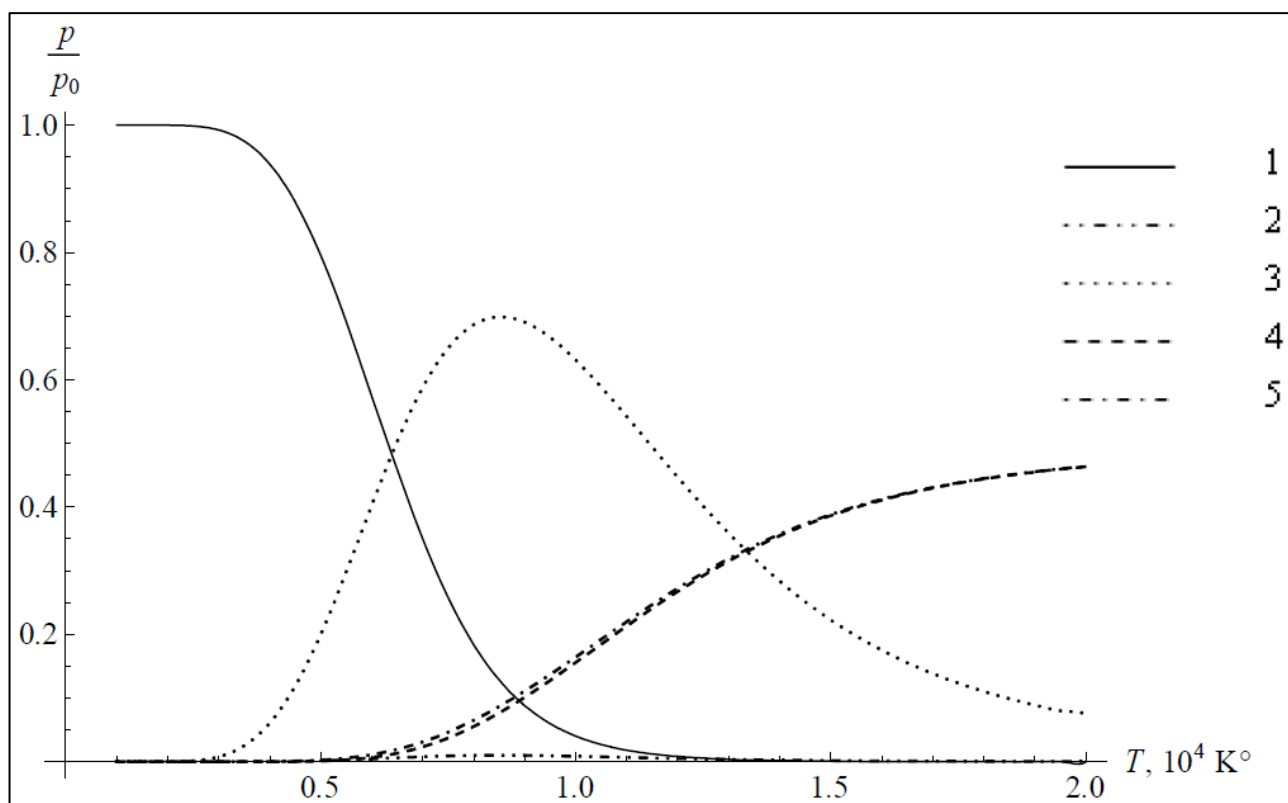


Рисунок 8 – Зависимость молярной доли компонентов плазмы азота от Stein G температуры. 1 –  $P(N_2)$ , 2 –  $P(N_2^+)$ , 3 –  $P(N)$ , 4 –  $P(N^+)$ , 5 –  $P(e)$  [33]

К достоинствам плазменного переплава можно отнести:

- Возможность обработки металла газом в «возбужденном» состоянии;
- Возможность управления давлением в широком диапазоне;
- Контролируемость атмосферы в объеме печи;
- Высокая удельная мощность.

В качестве плазмообразующих газов применяют:

- аргон и ксенон (одноатомные газы);
- азот, водород, кислород (двухатомные);
- метан, аммиак, оксид углерода II и т. п. (многоатомные).

От выбора газа зависит среда, создаваемая в печи: окислительная, восстановительная, нейтральная.

При выборе плазмообразующего газа оценивают:

- Использование газа как реагента и теплоносителя;
- Удельную энтальпию;
- Максимальную температуру нагрева;
- Чистоту;
- Возможность образования побочных продуктов;
- Теплофизические свойства (плотность, вязкость, теплоемкость, теплопроводность).

В таблице 1 приведены относительные изменения температуры (Т), плотности ( $\rho$ ), теплопроводности ( $\lambda$ ), вязкости ( $\eta$ ) и теплоемкости (С) азота при давлении 1 атм. [72].

Таблица 1 – Относительное изменение теплофизических свойств азота.

| T, K | $\frac{T}{T_0}$ | $\frac{\rho}{\rho_0}$ | $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\frac{C_p}{C_{p0}}$ |
|------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1    | 2               | 3                     | 4                           | 5                     | 6                    |
| 1000 | 3,67            | 0,26                  | 2,65                        | 2,42                  | 1,13                 |
| 2000 | 7,34            | 0,13                  | 5,15                        | 3,58                  | 1,12                 |
| 3000 | 11,00           | 0,09                  | 7,37                        | 5,55                  | 1,16                 |

Продолжение таблицы 1

| 1    | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    |
|------|-------|------|------|------|------|
| 4000 | 14,65 | 0,07 | 10,5 | 6,95 | 1,19 |
| 5000 | 18,35 | 0,05 | 27,0 | 8,35 | 1,33 |
| 6000 | 22,00 | 0,04 | 95,0 | 9,7  | 1,9  |

Общая схема плазменно-дугового переплава представлена на рисунке 9.

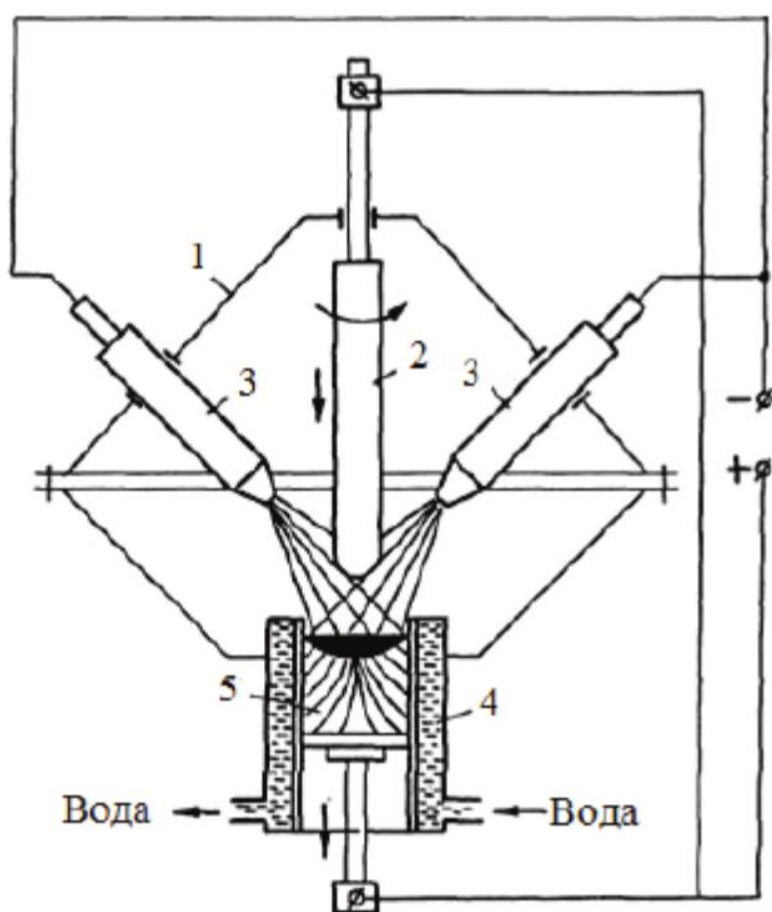


Рисунок 9 – Схема плазменно-дугового нагрева. 1 – плавильная камера; 2 – переплавляемый электрод; 3 – плазмотроны; 4 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 5 – наплавляемый слиток.

Формирование плазмы осуществляется за счет прохождения электрического тока и газа между положительным анодом и отрицательным катодом.

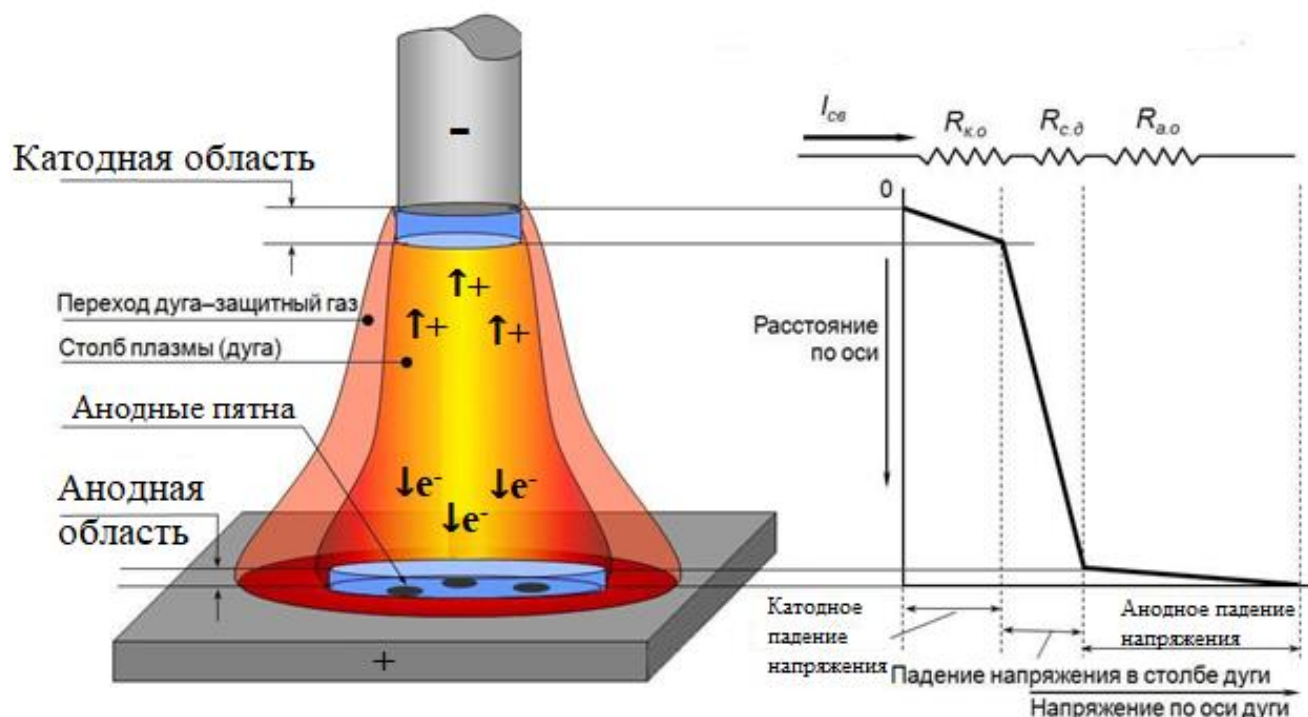


Рисунок 10 – Схематичное изображение плазменной дуги

На аноде образуется так называемое анодное пятно, температура пятна возрастает до значений, когда возможно начало термической эмиссии, происходит ускорение электронов в электрическом поле, в результате соударений электронов с атомами и молекулами газа происходит ионизация. В электрической дуге принято различать три области: анодную и катодную области, и столб дуги.

В катодной области возможны два граничных случая:

- Эмиссия электронов осуществляется самим катодом, в таком случае ток образуется за счет электронов;
- Эмиссия электронов катодом не осуществляется, тогда ток проходит через положительно заряженные ионы.

Величина катодного падения напряжения зависит от газа, формы и материала катода, и не зависит от расстояния между электродами, величины тока.

Часть термической плазмы, образованная между областями электродного падения потенциалов – столб электрической дуги. Обычно принимают, что плазма обладает квазинейтральными свойствами, так как процессы, происходящие непосредственно у электродов, не нарушают термического

равновесия в столбе. Существование термического равновесия показывает то, что энергия газа равномерно распределяется между всеми степенями свободы различных частиц дуги. Однако в реальности, температура плазмы по всему сечению столба изменяется, и добиться термического равновесия во всей дуге не удастся, поэтому можно говорить только о локальном термическом равновесии, который достигается в точке близкой к точке существования равновесия между электронами, положительными ионами и нейтральными частицами. В столбе дуги происходит процесс термической ионизации и рекомбинация – нейтрализация заряженных частиц, вследствие соединения двух частиц с противоположными зарядами.

Существует несколько разновидностей рекомбинации:

Рекомбинация двух ионов с образованием нейтральной молекулы и излучением энергии [70]:



Соединение двух электронов с образованием двух возбужденных атомов:



Образование нейтральной молекулы, при рекомбинации двух ионов при участии химически нейтральной частицы (инертный газ), и передача высвободившейся энергии третьей частице:



В области катодного пятна происходит образование наибольшего количества положительно заряженных ионов, которые вследствие анодного падения движутся с высокой скоростью, вследствие чего в прианодной области

происходит процесс наиболее интенсивной передачи энергии, ионы путем диффузии премещаются к катоду.

Падение анодного потенциала происходит вследствие того, что протекание электрического тока обеспечивается только электронами, образуется некомпенсированный отрицательный заряд, что приводит к падению потенциала.

Тепло на аноде, образованное излучением и теплопроводностью столба дуги, а также электронами, расходуется на тепловое излучение и передачу тепла холодным участкам анода [70, 73].

### **1.5. Физико-химические процессы, протекающие при ПДП**

Равновесные концентрации азота в жидком металле при бездуговом нагреве можно рассчитать используя закон Сиверста, при дуговом нагреве, данное правило соблюдается только при малом парциальном давлении азота [74].

$$[N] = \frac{K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}}{f_N} \quad (5)$$

При достижении некоторого парциального давления, происходит пересыщение жидкого металла азотом, в результате возможно возникновение азотного кипа металла. Это отчетливо видно на графиках рисунка 11, где представлены зависимости содержания азота в металла от его парциального давления полученные в условиях ПДП с азотсодержащей плазмой [73]. Общеизвестно, что металлургические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, проходят при температурах порядка  $3 \cdot 10^3 - 10^4$  К, при ПДП наблюдается активация газовых частиц азота, вследствие чего происходит значительное увеличение растворимости азота по сравнению с его стандартной растворимостью, что позволяет говорить о сверхравновесной концентрации азота в расплаве при плазменно-дуговом нагреве.

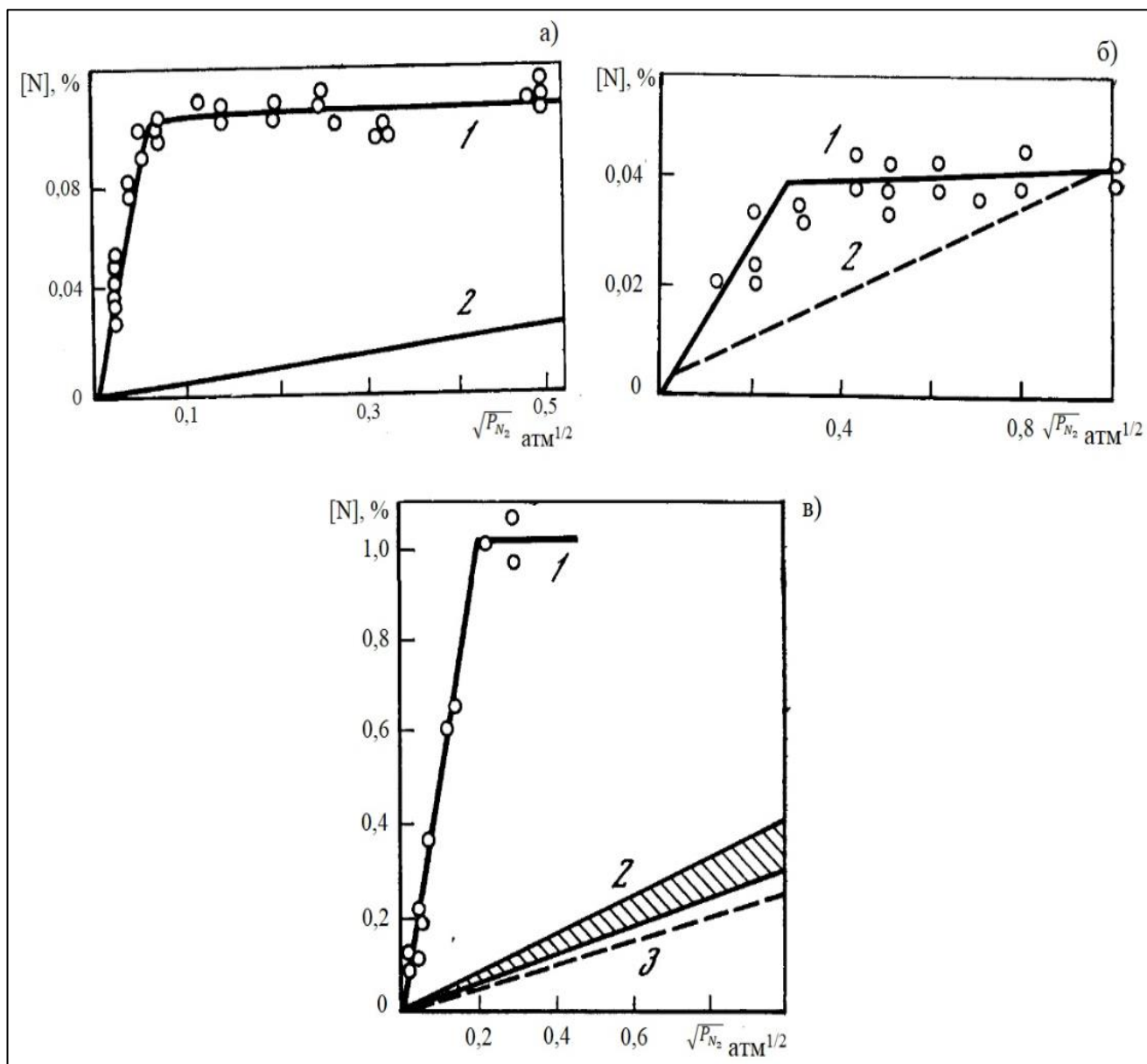


Рисунок 11 – Зависимость содержания азота в металле от парциального давления.

а) Стационарные концентрации азота в армко-железе в зависимости от парциального давления азота. 1 – опытная кривая; 2 – стандартная растворимость азота при 1873 К.

б) Зависимость содержания азота в армко-железе от парциального давления при переплаве на шестиплазмотронной установке ИЭС. 1 – опытная кривая; 2 – стандартная растворимость азота при 1873 К.

в) Зависимость содержания азота в стали ЭИ835 от парциального давления 1 – опыт на малых ваннах; 2 – переплав на установке ИЭС; 3 – стандартная растворимость при 1873 К.

Фактически, с увеличением концентрации азота в плазме, повышается и температура расплава, следовательно разные точки на графиках относятся к различным температурам. Высокие температуры газа в столбе дуги интенсифицируют процессы диссоциации и ионизации газа, в результате металл взаимодействует с более активной формой газа. Степень насыщения металла газом становится выше, по мере увеличения концентрации газа в металле над его равновесной растворимостью при данной температуре и давлении. По мере перенасыщения жидкого металла газом, возможно выделение газа из металла (кипение ванны жидкого металла).

Другим объяснением получения сверхравновесных концентраций азота в металле при ПДП может быть модель, согласно которой между высокотемпературной плазмой и холодным металлом образуется пограничная зона, в которой происходит образование возбужденных молекул, атомов, положительных ионов и электронов, в результате химический потенциал газа возрастает [74]. Для оценки данного процесса используют критерий Дамкелера:

$$D_e = \frac{t_p}{t_d} \quad (6)$$

Где  $t_p = (C_t - C_0)/(dC/dt)$  – характеристическое время рекомбинации атомов;

$t_d = \delta^2/D$  – характеристическое время переноса атомов через пограничный слой;

$\delta$  – толщина пограничного слоя, см;

$C_t; C_0$  – текущая и начальная концентрация атомов.

Однако механизм азотирования жидкого расплава до конца не изучен, существуют разные точки зрения происходящего процесса:

- Взаимодействие металла происходит с атомами и ионами газа, которые образуются в результате процесса диссоциации молекул;
- Взаимодействие происходит между металлом и возбужденными молекулами, то есть в момент когда процесс рекомбинации полностью завершен.

Как было сказано ранее во время процесса ПДП с азотсодержащей плазмой происходит не только поглощение газа металлом, но и возможен процесс десорбции в результате которого активный газ покидает расплав. В литературных данных [9, 22, 70, 73, 74, 75, 24, 76] отмечено, что поглощение азота происходит в зоне абсорбции, которая располагается непосредственно под потоком плазмы, данная зона носит название: плазма-металл, а выделение происходит на остальной поверхности: металл-атмосфера.

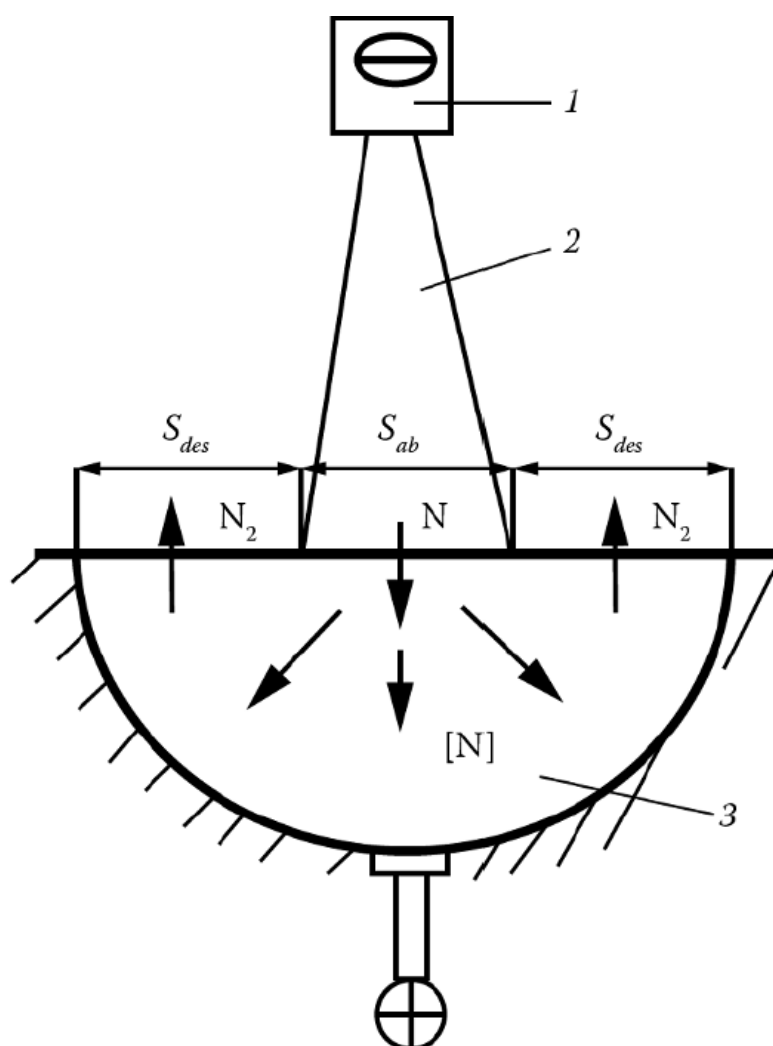


Рисунок 12 – Схема абсорбции – десорбции азота.  $S_{ab}$  – зона абсорбции;  $S_{des}$  – зона десорбции. 1 – Катод; 2 – Плазменная дуга; 3 – Металл.

Тогда уравнение состояния равновесия потоков абсорбции и десорбции согласно выше приведенным литературным данным можно записать в виде следующего уравнения [75]:

$$\beta'_N \cdot S_{ab} \cdot \Delta\mu_{\text{пл-мет}} = \beta''_N \cdot S_{des} \cdot \Delta\mu_{\text{мет-атм}} \quad (7)$$

Где  $\beta'_N; \beta''_N$  – Коэффициенты скорости массопередачи в зонах абсорбции и десорбции соответственно;

$S_{ab}; S_{des}$  – площади зон абсорбции и десорбции;

$\Delta\mu_{\text{пл-мет}}; \Delta\mu_{\text{мет-атм}}$  – разность химических потенциалов азота

Из равенства видно, что из-за разности площадей зоны поглощения и выделения азота, скорость процесса абсорбции должна превышать десорбцию, следовательно величина химического потенциала растворенного азота  $\mu_{[N]_{\text{пл-мет}}}$  будет стремиться к равенству с химическим потенциалом азота в пограничном слое плазмы  $\mu_{[N]_{\text{мет-атм}}}$ . Из этого следует что мгновенная – стационарная концентрация азота при ПДП в металле будет выше его равновесной, возникает состояние квазиравновесия.

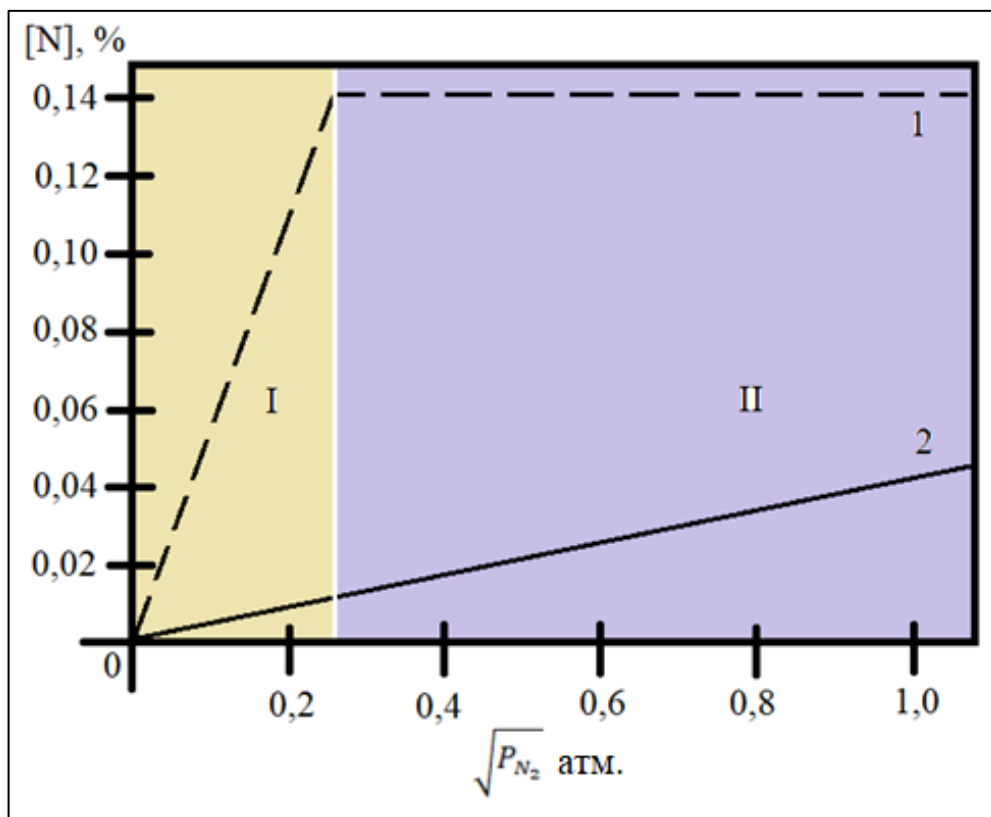


Рисунок 13 – Зависимость концентрации азота в жидком металле от парциального давления. 1 – ПДП; 2 – открытая (бездуговая) плавка. I – состояние квазиравновесия; II – азотный кип.

Выделение пузырьков газа из ванны жидкого металла обуславливается степенью насыщения металла азотом, при достижении некоторых концентраций азота в сплаве, происходит пересыщения жидкого металла и начинается процесс десорбции азота. Из графика на рисунке 13 видно, что при достижении определенного давления азота при ПДП, концентрация азота перестает повышаться. Первый участок на графике показывает зависимость концентрации азота в металле от квадратного корня из парциального давления газа, данная зависимость говорит о состоянии системы близкой к квазиравновесному. На втором участке, повышения азота в расплаве жидкого металла не наблюдается, что может свидетельствовать о начале азотного кипа, с этого момента концентрация азота в металле зависит от температуры металла и газа.

### 1.5.1. Оценка концентраций различных форм азота при ПДП

Известно, что реакционная способность газов находящихся в молекулярном состоянии меньше, чем у газов пребывающих атомарном состоянии. Реакцию диссоциации любого молекулярного газа можно представить в виде:



Например, для азота, процесс диссоциации начинается при температурах выше 3000 К и заканчивается около 12000 К, а для водорода 2000 – 12000 К [74]. Константа равновесия приведенной выше реакции будет иметь вид:

$$K_{P(d)} = \frac{P_{\Gamma}^2}{P_{(\Gamma_2)}} \quad (9)$$

Где  $P_N$  – парциальное давление атомов газа;

$P_{(\Gamma_2)}$  – парциальное давление молекул.

В результате процесса ионизации, образованный атом, теряет электрон с внешнего электронного уровня и образуется положительно заряженный ион:

$$\{\Gamma\}=\{\Gamma\}^{+}+e \quad (10)$$

Константа равновесия реакции ионизации:

$$K_{P(i)}=\frac{P_{(\Gamma^{+})}+P_e}{P_{(\Gamma)}} \quad (11)$$

Где  $P_{(\Gamma^{+})}$  – парциальное давление ионов газа;

$P_e$  – парциальное давление электронов.

Для процессов плазменной металлургии важное значение имеют процессы диссоциации и ионизации газа. В общем случае под степенью ионизации понимают отношение количества ионизированных атомов (ионов) к общему числу атомов. Запишем данные реакции для азота, согласно данным приведенным в работах В. Дембовского.

$$\alpha_d=\sqrt{K_{P_d,N_2}/(K_{P,N_2}+4\cdot P)} \quad (12)$$

Где  $\alpha_d$  – степень диссоциации;

$P$  – общее давление системы азотной плазмы;

$K_{P,N_2}$  – константа равновесия реакции диссоциации молекулярного азота.

Степень ионизации азота:

$$\alpha_i=\sqrt{K_{P_i,N_2}/(K_{P_i,N_2}+P)} \quad (13)$$

Степень ионизации высокотемпературной плазмы, температура которой составляет примерно  $10^5 - 10^7$  К, стремится к 100 %. В технических процессах

металлурги применяют низкотемпературную плазму, степень ионизации которой составляет примерно 1 %. Одновременно с процессами диссоциации и ионизации протекают процессы: рекомбинации, о которых говорилось выше, возбуждения и диффузии (данный процесс протекает весьма ограничено вследствие наличия электронов и ионов).

### 1.6. Плазменное центробежное распыление

Установка плазменного центробежного распыления (УПЦР) расходуемой заготовки позволяет получать металлические микрогранулы сложнолегированных сплавов фракцией от нескольких десятков до сотен микрон. Известно, что увеличение доли легирующих компонентов в составе сплавов приводит к усилению дендритной и зональной неоднородности слитка, в следствие чего повышается риск возникновения трещин и пор на поверхности. УПЦР позволяет получать мелкодисперстные гранулы однородные по химическому составу, схема установки приведена на рисунке 14.

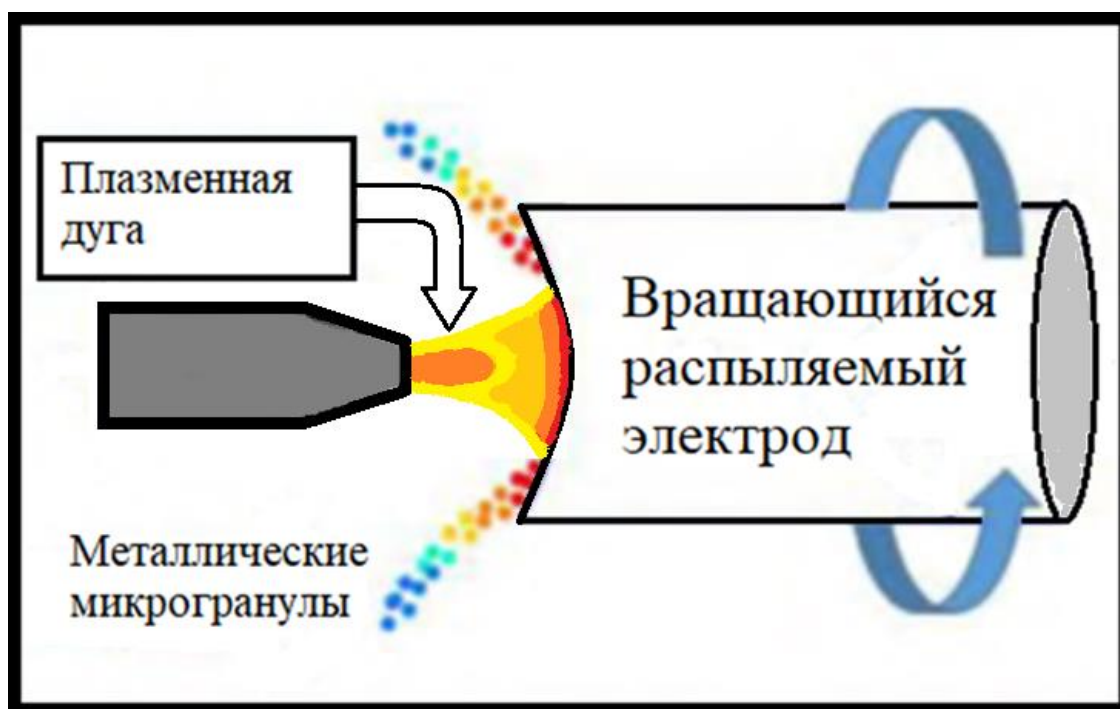


Рисунок 14 – Технологическая схема получения металлических гранул на установке плазменного центробежного распыления

Оплавление заготовки осуществляется во время ее вращения одним плазмотороном. Закристаллизовавшиеся порошинки собираются в бункере накопителе. Источник тока подключен к плазмотрону и переплавляемому слитку.

Данный процесс может быть применим для исследования процесса азотирования при изготовлении металлических микрогранул с заданным содержанием азота, из которых в последствие возможно изготовление готовых изделий. Ранее было отмечено, что исследованию поведения азота при его вводе жидкий расплав посвящено большое количество работ, однако процессам насыщения металла азотом в процессе изготовления металлопорошков посвящено ощутимо меньшее количество исследований.

## **1.7. Методы получения микрогранул**

Как правило, повышение механических и эксплуатационных характеристик деталей, полученных из жидкого металла, добиваются за счет легирования редкими и дорогостоящими элементами, ввод которых позволяет проводить модифицирование сплава [78], тем самым повышая его рабочие характеристики. Увеличение доли и количества модификаторов в выплавляемых сплавах, привело к созданию так называемых суперсплавов [79, 80]. Однако получить высококачественное штампованное или литое изделие из данных сплавов весьма затруднительно, увеличение легирующих компонентов неизбежно ведет к потере пластичности металла, ухудшению его деформируемости, появлению дендритной и зональной ликваций. В итоге создание высококачественной детали из сложнолегированного сплава приводит к увеличению трудоемкости и как следствие себестоимости продукта.

В последние десятилетия все большее признание получает аддитивное производство – метод, позволяющий «выращивать» деталь путем послойного нанесения и спекания микрогранул. Изделия, полученные из металлических порошков с помощью методов аддитивного производства, находят широкое применение в производстве сложных деталей для медицинской и

аэрокосмической промышленности [81]. Одними из ключевых факторов быстрого развития данной технологии за рубежом является гибкость процесса и широкий спектр доступных металлических материалов.

Наиболее известными и широко распространенными являются такие методы производства как: селективное лазерное спекание (СЛС), электронно – лучевая сварка (ЭЛС), лазерная наплавка, горячее изостатическое прессование (ГИП), прямое лазерное выращивание (ПЛВ), селективное электронно – лучевое сплавление (СЭЛС) [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93]. Методы порошковой металлургии обладают как несомненными преимуществами перед большой и специальной металлургией. Так и недостатками, а именно, предъявляются высокие требования к используемым металлическим порошкам, сложность конструкции и дороговизна установок [94, 95].

Основные свойства, которыми характеризуются металлические микрогранулы, являются:

- Содержание основы сплава, легирующих компонентов, примесных элементов, способность к самовозгоранию;
- Микротвердость, истинная плотность, форма и размер;
- Формуемость и прессуемость, насыпная плотность и уплотняемость.

Данные характеристики зависят не только от химического состава заготовки, но и от способа производства порошка, все известные мировой металлургии способы условно подразделяют на два метода: механический и физико – химический.

#### **Механические методы получения микрогранул:**

- Измельчение;
- Обработка металлов резанием, в ходе которой получают металлическую стружку или опилки;
- Измельчение ультразвуком;
- Диспергирование расплавов.

Диспергирование металла на металлопорошки обычно классифицируют в зависимости от:

- источника нагрева расплава: электрическая дуга, плазма, электронный или индукционный нагрев;
- механического воздействия на заготовку: использование сил гравитации, центробежное распыление, применение газовых, водяных и парогазовых струй, магнитные силы;
- среды, в которой протекает процесс: восстановительная, окислительная, инертная, вакуум.

Наиболее широкое распространение получили следующие методы диспергирования расплавов [96, 97]:

1. Распыление металлической струи газовым потоком;
2. Распыление металлической струи потоком воды;
3. Распыление расплава под действием центробежных сил;
4. Распыление расплава бесконтактными методами.

#### **Физико-химические методы получения металлических порошков**

Действие данных методов основано на изменении химического состава исходного сплава, в результате чего происходит изменение физико-химических свойств. В отличие от механических способов физико-химические методы [98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105] являются более универсальными, однако в промышленных масштабах, используются гораздо реже, чем механические, к таким методам относятся:

- Восстановление химических соединений.
- Электролиз водных растворов и расплавов.
- Термическая диссоциации карбониллов металлов.
- Термодиффузионное насыщение.
- Метод испарения – конденсации.
- Получение с применением межкристаллитной коррозии.

## **Выводы по главе 1**

1. Использование азота в качестве легирующего элемента способствует повышению механических свойств сплавов.

2. Основными способами азотирования являются: использование азотсодержащих ферросплавов; продувка расплава в ковше газообразным азотом; диффузионное насыщение твердого металла азотом – ХТО; выплавка стали в индукционных и электрошлаковых печах с разливкой под давлением; методы плазменной металлургии.

3. Анализ научно-технической литературы показывает, что методы плазменной металлургии являются наиболее гибкими и перспективными, обладающие рядом преимуществ:

- Процесс азотирования происходит за счет газа (смеси газов), что позволяет отказаться от дорогостоящих ферросплавов содержащих азот;
- Получать заданную концентрацию азота в расплаве;
- Обеспечивает создание новых экономнолегированных марок сталей и сплавов с использованием азота как аустенитообразующего элемента;
- Общее повышение качества выплавляемого металла.

4. Анализ отечественной и зарубежной литературы, показал, что информация о процессе азотирования при получении металлических микрогранул за счет воздействия плазмы, содержащей азот весьма ограничена. Это показывает актуальность исследования процесса азотирования расплава при получении микрогранул на установке плазменного центробежного распыления.

## **Цель и задачи исследования**

В связи с вышеизложенным основной целью является исследование процесса азотирования расплава за счет азотсодержащей плазмы, в частности изучение термодинамических и кинетических особенностей насыщения азотом

расплава на базе никеля на установке плазменного центробежного распыления, с использованием методов математического моделирования.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

1. Теоретически обосновать возможность и описать механизм азотирования сложнолегированного расплава на базе никеля на установке плазменного центробежного распыления во время взаимодействия с азотсодержащей плазмой;
2. Проанализировать процесс взаимодействия расплава с азотсодержащей плазмой на установке плазменного центробежного распыления с помощью методов математического моделирования;
3. Оценить влияние парциального давления азота в плазмообразующем газе на конечное содержание азота в микрогранулах. Оценить влияние частоты вращения расходуемой заготовки на кинетические параметры процесса;
4. Установить основные параметры процесса азотирования сплава на базе никеля в промышленных условиях;
5. Разработать технологические рекомендации по созданию технологии азотирования расплава в процессе получения микрогранул на установке плазменного центробежного распыления за счет азотсодержащей плазмы, для получения заданного количества азота в сплаве.

## **Глава 2. Материалы, оборудование, методика исследования, проведение полупромышленных плавов**

В данной главе рассматриваются используемые материалы, оборудование, методика исследования, выплавка расходуемой заготовки и исследование процесса азотирования расплава в процессе получения металлических микрогранул с заданным содержанием азота на установке плазменного центробежного распыления (УПЦР) за счет нагрева торца вращающегося электрода низкотемпературной плазмой. В качестве плазмообразующего газа используется смесь газов, состоящая из азота, аргона и гелия. Целью проведения полупромышленных экспериментов является исследование процесса азотирования, оценка термодинамических и кинетических особенностей процесса при получении металлических порошков за счет азотсодержащей плазмы на стадии их производства.

### **2.1. Выплавка расходуемой заготовки**

В качестве сплава, для которого проводилось исследование процесса азотирования на стадии получения металлического порошка, является никелевый жаропрочный сплав ЭП741НП, химический состав которого представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав сплава ЭП741НП, % масс. ГОСТ 52802–2007

|         |      |           |          |         |         |         |         |           |         |      |
|---------|------|-----------|----------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|------|
| Элемент | Ni   | C         | Cr       | Ti      | Al      | Mo      | Nb      | Co        | W       | -    |
| ГОСТ    | Осн. | 0,02-0,06 | 8,0-10,0 | 1,6-2   | 4,8-5,3 | 3,5-4,2 | 2,4-2,8 | 15,0-16,5 | 5,2-5,9 | -    |
| Элемент | Mg   | B         | Ce       | Hf      | Zr      | Si      | Mn      | Fe        | S       | P    |
| ГОСТ    | 0,02 | 0,02      | 0,01     | 0,1-0,4 | 0,02    | 0,50    | 0,50    | 0,50      | 0,01    | 0,02 |

На первом этапе необходимо получить расходуемую заготовку в виде электрода с заданными геометрическими размерами. Для изготовления

расходуемой заготовки использовали вакуумную индукционную печь (ВИП). В качестве шихтовых материалов использовали материалы, соответствующие ГОСТу или ТУ, приведенными в таблице 3.

Таблица 3 – Перечень действующих стандартов на используемые материалы

| № п/п | Элемент  | Марка                        | ТУ или ГОСТ       |
|-------|----------|------------------------------|-------------------|
| 1     | Никель   | Катодный Н0, Н1 <sub>у</sub> | ГОСТ 849-97       |
| 2     | Хром     | Эрх-1                        | ТУ 14-22-164-2002 |
| 3     | Кобальт  | К1А                          | ГОСТ 123-2008     |
| 4     | Вольфрам | ШВЧ                          | ТУ 48-19-57-91    |
| 5     | Молибден | МШ-В                         | ТУ 48-19-73-86    |
| 6     | Титан    | Йодидный                     | ТУ 48-4-282-73    |
| 7     | Алюминий | А99                          | ГОСТ 11069-74     |
| 8     | Ниобий   | НБШ-0                        | ГОСТ 16100-79     |
| 9     | Бор      | Лигатура НБ-2                | ТУ 14-5-106-2004  |
| 10    | Цирконий | Йодидный                     | ТУ 9546-97        |
| 11    | Гафний   | Лигатура ГфН-15              | ТУ 48-4-419-80    |
| 12    | Углерод  | Электродный бой              | ГОСТ 4426-62      |
| 13    | Кремний  | Кр00                         | ГОСТ 2169-69      |

Исходя из коэффициента усвоения (или угара) компонентов, использующих при выплавке сплава ЭП741НП, производили расчет химического состава шихтовых и легирующих материалов. Коэффициенты усвоения элементов, использующихся в качестве шихтовых материалов приведены в таблице 4 и рассчитаны согласно ретроспективным данным.

Таблица 4 – Коэффициенты усвоения элементов в используемых шихтовых материалах в условиях вакуумной индукционной плавки

| № п/п | Элемент | К <sub>усвоения</sub> , % |
|-------|---------|---------------------------|
| 1     | 2       | 3                         |
| 1     | Никель  | 97                        |
| 2     | Хром    | 90                        |
| 3     | Кобальт | 100                       |

Продолжение таблицы 4

| 1  | 2        | 3   |
|----|----------|-----|
| 4  | Вольфрам | 100 |
| 5  | Молибден | 100 |
| 6  | Титан    | 95  |
| 7  | Алюминий | 90  |
| 8  | Ниобий   | 100 |
| 9  | Кремний  | 90  |
| 10 | Бор      | 90  |
| 11 | Цирконий | 95  |
| 12 | Церий    | 70  |
| 13 | Гафний   | 70  |
| 14 | Углерод  | 70  |

Исходя из химического состава используемых шихтовых материалов проводили расчет примесных элементов, которые перейдут в расплав. При превышении доли примесей допустимого по марке значения необходимо заменить часть шихтовых материалов более чистыми.

Материалы, используемые для загрузки, а также подающиеся в печь на протяжении всего процесса плавки, должны быть очищены от ржавчины, песка, краски, и других возможных примесей, не должны содержать влаги и быть замасленными.

В процессе выплавки металла в ВИПе происходит рафинирование металла от газов, обеспечивается получение сплава однородного по химическому составу за счет хорошего перемешивания электромагнитными силами, создаваемые индуктором.

Шихтовые материалы загружаются в тигель печи таким образом, чтобы обеспечить максимальную плотность укладки без образования «мостов» в случае работы печи на максимальной мощности.

После подготовки печи закрывали камеру, включали вакуумную систему и создавали разреженную атмосферу с давлением порядка 1350 Па, после чего включали нагрев. Мощность увеличивали постепенно, для того чтобы исключить

резкий перепад температуры для тигля печи. В процессе нагрева происходит десорбция летучих примесей с поверхности шихтовых материалов. После образования жидкого расплава возможно кипение металла вследствие выделения газовых примесей, для предотвращения кипения перекрывали шиберный затвор вакуумной системы и напускали инертный газ аргон до давления 150 мм.рт.ст. После полного расплавления (температура металла составляла порядка 1650–1700 °С), проводили выдержку в течение 15 минут с целью растворения элементов, имеющих высокую температуру плавления. После чего проводили легирование расплава недостающими элементами через дозатор в атмосфере аргона, для исключения активного кипения металла. По окончании отдачи всех легирующих компонентов проводили выдержку в течение 5 минут. Разливку производили в кокиль диаметром 80 мм и высотой 750 мм. После затвердевания заготовки печь открывали, извлекали электрод, обрезали донную и головную части, подвергали грубой очистке при необходимости, готовили к последующей стадии переплава на УПЦР.

Электрод, полученный в ВИП, имел длину порядка 600-700 мм. Диаметр полученного расходуемого электрода, после грубой обточки, составлял 75 мм.

## **2.2. Методика азотирования расплава**

С целью исследования процесса азотирования металлических микрогранул на стадии их изготовления, распыление круглой заготовки вели в процессе плавки с использованием азотсодержащего плазмообразующего газа.

Лабораторные и полупромышленные эксперименты получения азотсодержащих металлических порошков осуществлялись на установке плазменного центробежного распыления (УПЦР), общий вид которой представлен на рисунке 15.

Расходуемая заготовка-электрод помещалась и закреплялась в камере печи. Закрывали корпус печи откачивали воздух до давления  $\sim 10^{-3}$  мм.рт.ст., после чего камеру печи заполняли рабочим газом (азотом/смесью аргона и азота/аргоном).

Рабочий ток на плазматроне составил 1,05 кА, напряжение – 90 В, мощность 94,5 кВт. Зазор между плазматроном и заготовкой 30 – 40 мм, частота вращения заготовки в экспериментах варьировалась и составляла 15000 и 20000 об/мин. Время переплава – порядка 20 минут.



Рисунок 15 – Установка плазменного центробежного распыления

Проведено восемь серий экспериментальных плавов с различным составом плазмообразующего газа, в частности по содержанию азота и различной частоте вращения расходуемой заготовки. Основные показатели приведены в таблице 5. Концентрацию азота в образцах измеряли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в печи сопротивления в токе инертного газа (гелия высокой чистоты Не 99,9995 ТУ 0271-001-45905715-2016) на газоанализаторе ТС-600 фирмы Лесо. Чувствительность измерения прибора по паспорту составляет 0,0001 %. Определение содержания азота в образце проводили по трем параллельным измерениям. От каждого образца отбирали по три навески, определяли содержание азота в каждой навеске, рассчитывали среднее и среднее квадратичное отклонение (СКО) по трем результатам измерений для каждого

образца металлических микрогранул, полученных при различном парциальном давлении азота и скорости вращения расходуемой заготовки.

В экспериментах, в качестве плазмобразующего газа использовали смесь аргона, гелия и азота особой чистоты с заявленной объемной долей кислорода не более 0,0005 % и объемной долей азота не менее 99,999 % согласно ГОСТ 9293-74. Схема образования азотсодержащей микрогранул представлена на рисунке 16 [127].

Таблица 5 – Технологические показатели полупромышленных экспериментов

| №   | P (N <sub>2</sub> ) в плазмобразующем газе, атм. | v, об/мин | [N] <sub>н</sub> , % | Среднее [N], % |
|-----|--------------------------------------------------|-----------|----------------------|----------------|
| 1.1 | 0,15                                             | 15000     | 0,0005               | 0,020          |
| 1.2 | 0,15                                             | 20000     |                      | 0,022          |
| 2.1 | 0,20                                             | 15000     |                      | 0,024          |
| 2.2 | 0,20                                             | 20000     |                      | 0,026          |
| 3.1 | 0,30                                             | 15000     |                      | 0,028          |
| 3.2 | 0,30                                             | 20000     |                      | 0,029          |
| 4.1 | 0,40                                             | 15000     |                      | 0,031          |
| 4.2 | 0,40                                             | 20000     |                      | 0,033          |

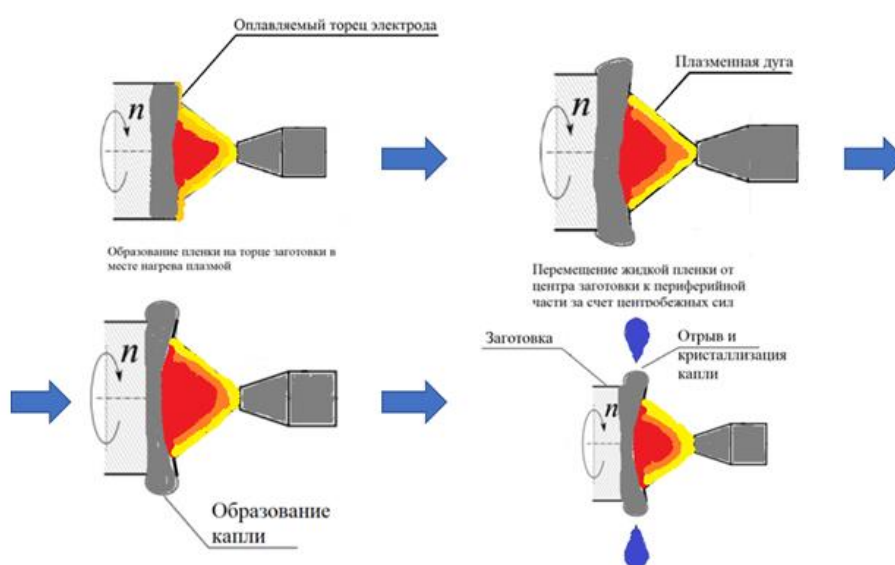


Рисунок 16 – Схема образования твердой азотсодержащей микрогранулы в процессе плазменного центробежного распыления

Эксперименты проводили на УПЦР, для этого меняли состав плазмообразующего газа, а также изменяли скорость вращения заготовки. Некоторые из полученных металлических микрогранул, приведены на рисунках ниже.

Таблица 6 – Состав плазмообразующего газа, атм.

| Элемент | He   | Ar   | N <sub>2</sub> |
|---------|------|------|----------------|
| а)      | 0,75 | 0,10 | 0,15           |
| б)      | 0,60 | 0,20 | 0,20           |

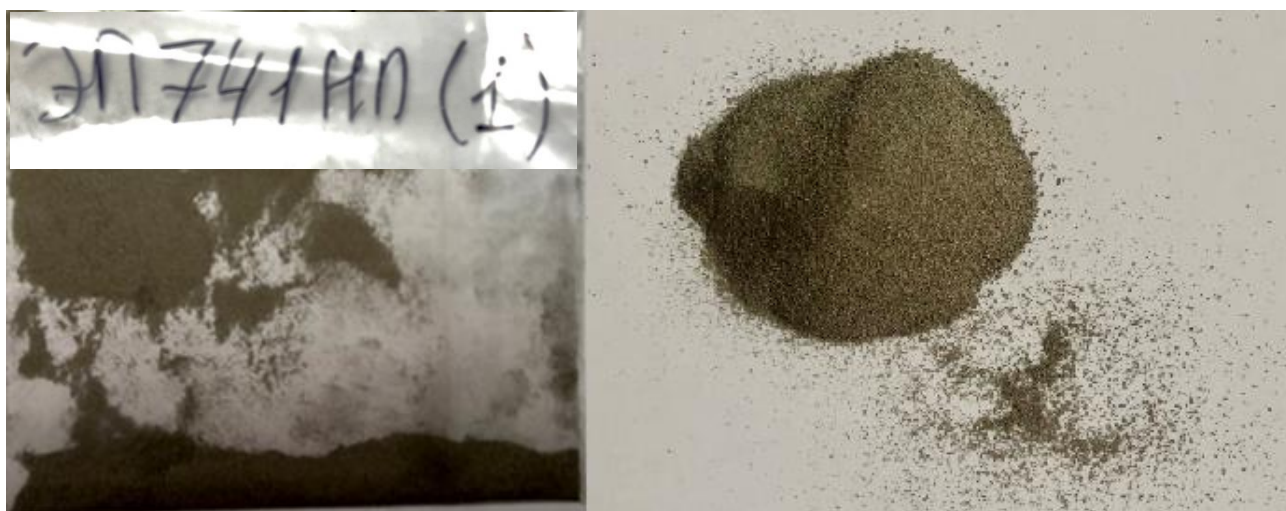


Рисунок 17 – Внешний вид, полученных микрогранул, с содержанием азота 0,020 %, состав плазмообразующего газа (а)



Рисунок 18 – Внешний вид, полученных микрогранул, с содержанием азота 0,026 %, состав плазмообразующего газа (б)

Результатом проведенных полупромышленных плавов являются азотсодержащие металлические микрогранулы, фракционный состав которых варьировался от 25 до 300 мкм., внешне отличительных признаков металлических порошков с различным содержанием азота не обнаружено.

Изготовленные металлически микрогранулы подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП), в результате были получены детали в форме цилиндра, внешний вид которых представлен на рисунках 19 и 20.



Рисунок 19 – Образец, полученный из микрогранул, с содержанием азота в плазмообразующем газе 0,15 атм.

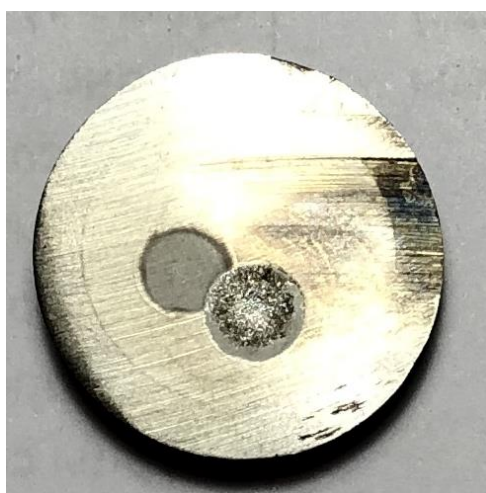


Рисунок 20 – Образец, полученный из микрогранул, с содержанием азота в плазмообразующем газе 0,20 атм.

### 2.3. Материал исследования, химический состав полученных образцов

В работе исследовано изменение химического состава полученных микрогранул, легированных азотом на УПЦР. Химический состав исследуемых образцов определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией Rigaku Primus ZSXII, рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK $\alpha$ -излучение), оснащенным 1D позиционно-чувствительным детектором D/teXUltra. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда с помощью программного обеспечения Rigaku PDXL 2 и базы данных фаз неорганических соединений ICDD PDF-2. Металлографическое изучение образцов проводили с помощью оптического микроскопа Olympus PME-3 при увеличении x100 – x500. Дополнительные исследования особенности структуры гранулированных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SB с ускоряющим напряжением 30 кВ, оснащённого приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments. Полученные результаты представлены в таблицах 7 и 8 и на рисунках 21 и 22.

Таблица 7 – Химический состав сплава ЭП741НП после УПЦР, % масс.

| Элемент | Ni      | C     | Cr    | Ti    | Al     | Mo    | Nb    | Co     | W     |       |
|---------|---------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 1) %    | 55,5959 | 0,045 | 9,211 | 1,851 | 5,136  | 3,609 | 2,581 | 15,9   | 5,801 |       |
| 2) %    | 55,5662 | 0,048 | 9,304 | 1,85  | 5,021  | 3,585 | 2,628 | 15,98  | 5,732 |       |
| Элемент | Mg      | B     | Ce    | Hf    | Zr     | Si    | Mn    | Fe     | S     | P     |
| 1) %    | 0,001   | 0,017 | 0,01  | 0,2   | 0,0075 | 0,01  | 0,01  | 0,0036 | 0,01  | 0,001 |
| 2) %    | 0,001   | 0,018 | 0,01  | 0,21  | 0,0083 | 0,01  | 0,01  | 0,0075 | 0,01  | 0,001 |

Для подтверждения однородности химического состава, исследуемых металлических гранул, были подвержен микрорентгеноспектральному анализу, по результатам которого элементный состав микрогранул отличался несущественно.

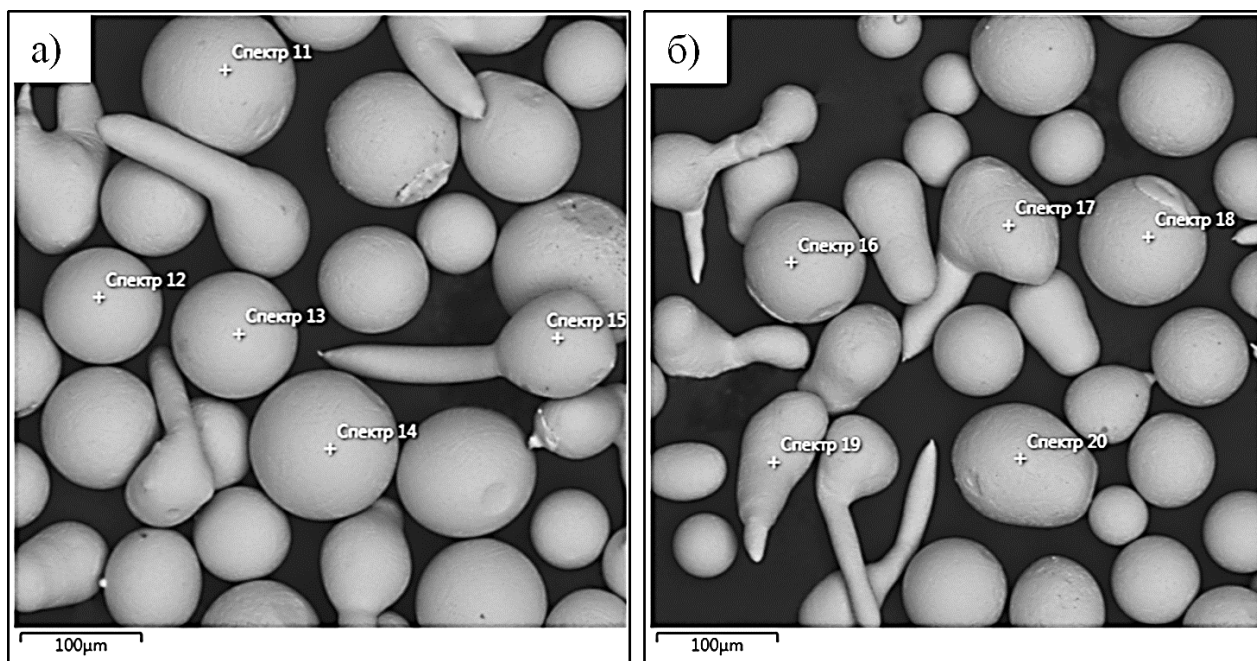
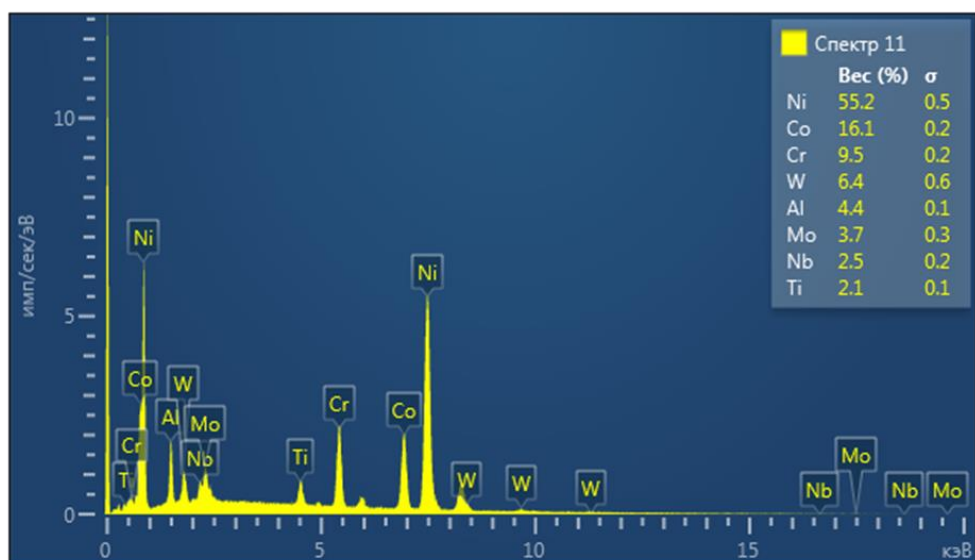


Рисунок 21 – Изображение в режиме отраженных электронов исследуемых металлопорошков и указание области МРСА

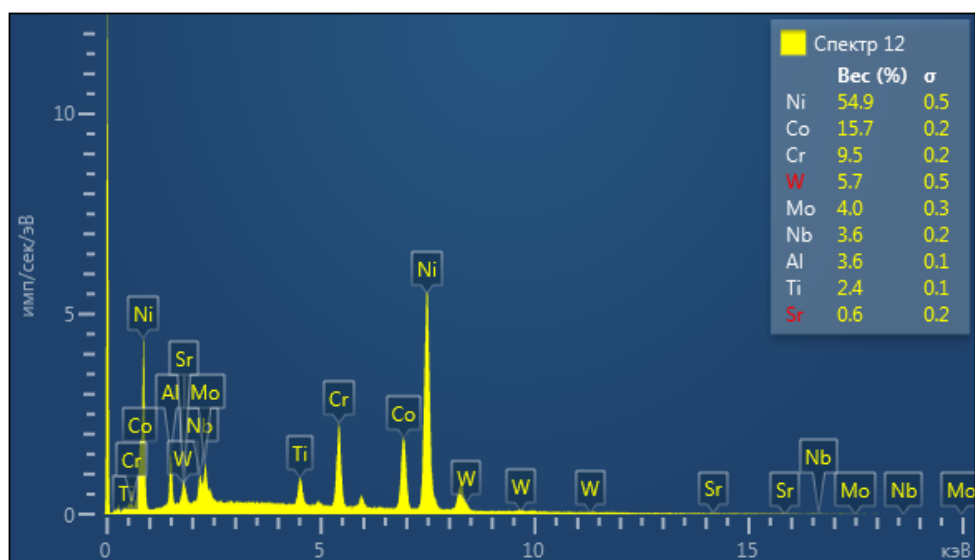
Таблица 8 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа, микрогранул порошка сплава ЭП741НП

| Элемент,<br>% масс. | Номер спектра |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                     | 11            | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   |
| Ni                  | 55,2          | 54,9 | 54,4 | 54,3 | 55,3 | 54,6 | 56,3 | 54,0 | 55,1 | 54,6 |
| Co                  | 16,1          | 15,7 | 16,7 | 16,1 | 16,5 | 16,3 | 16,5 | 14,8 | 16,4 | 16,1 |
| Cr                  | 9,5           | 9,5  | 9,6  | 9,7  | 9,7  | 9,7  | 9,5  | 9,5  | 9,6  | 9,7  |
| W                   | 6,4           | 5,7  | 6,7  | 6,0  | 6,7  | 6,2  | 6,8  | 4,4  | 6,7  | 7,1  |
| Al                  | 4,4           | 3,6  | 4,8  | 5,1  | 4,2  | 5,1  | 4,2  | 5,8  | 4,3  | 4,7  |
| Mo                  | 3,7           | 4,0  | 3,6  | 4,1  | 3,7  | 4,0  | 3,3  | 4,4  | 3,7  | 4,0  |
| Nb                  | 2,5           | 3,6  | 1,6  | 2,6  | 2,1  | 2,1  | 1,6  | 4,5  | 2,3  | 2,0  |
| Ti                  | 2,1           | 2,4  | 1,6  | 2,1  | 1,8  | 1,9  | 1,8  | 2,6  | 2,0  | 1,9  |

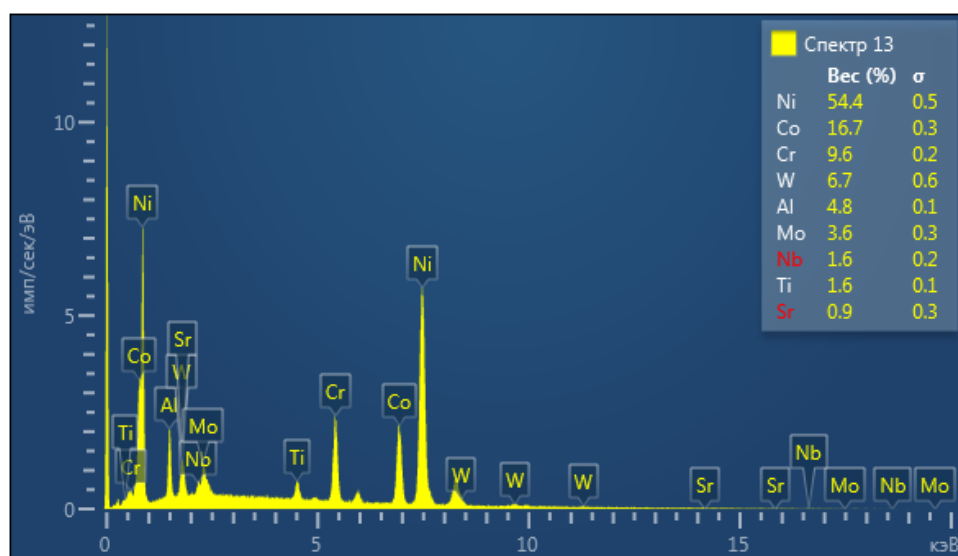
Ниже, на рисунке 22, представлены графики микрорентгеноспектрального анализа, подтверждающие результаты, представленные в таблице 8.



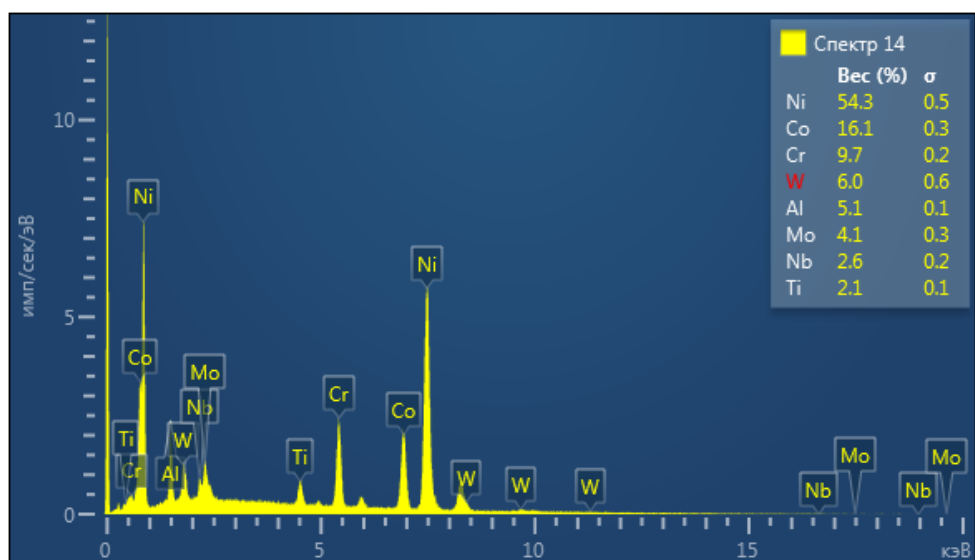
а)



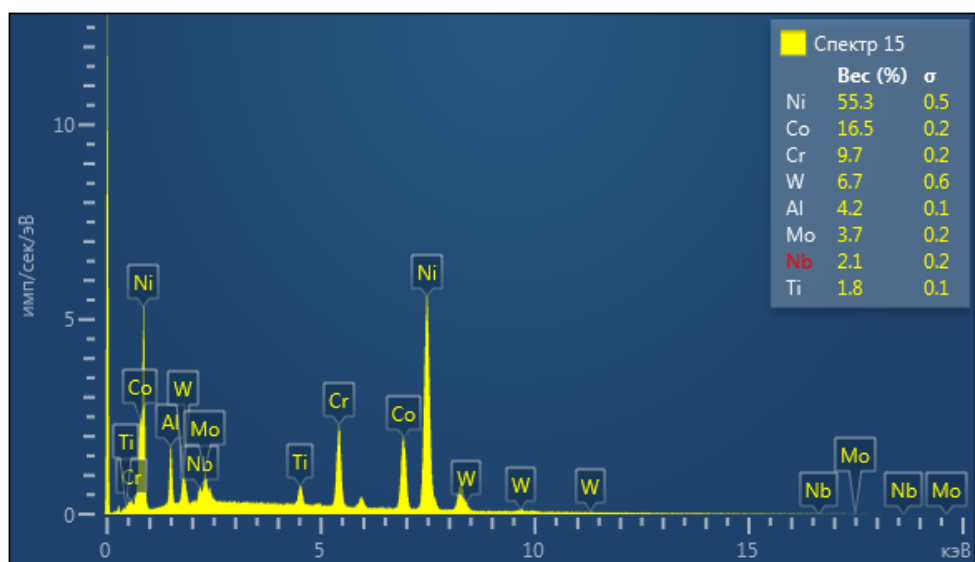
б)



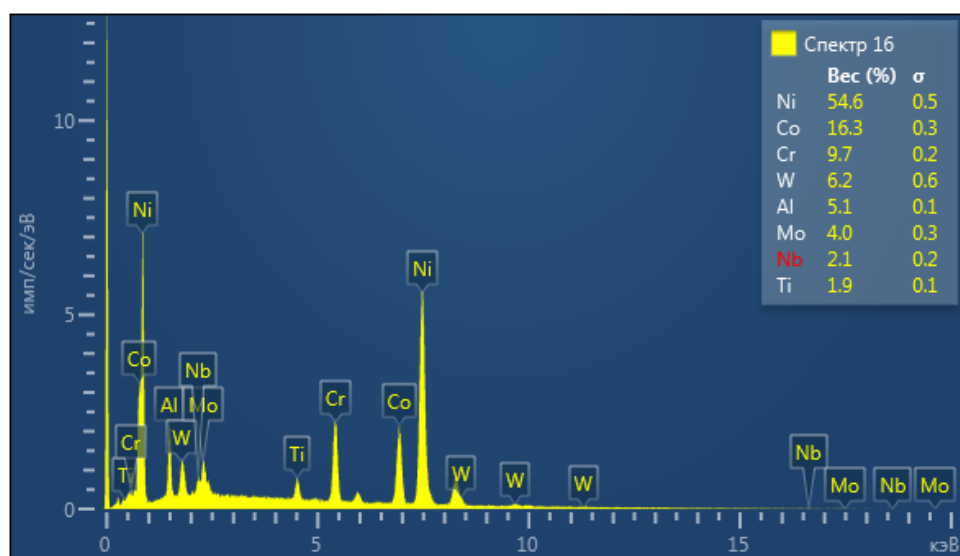
в)



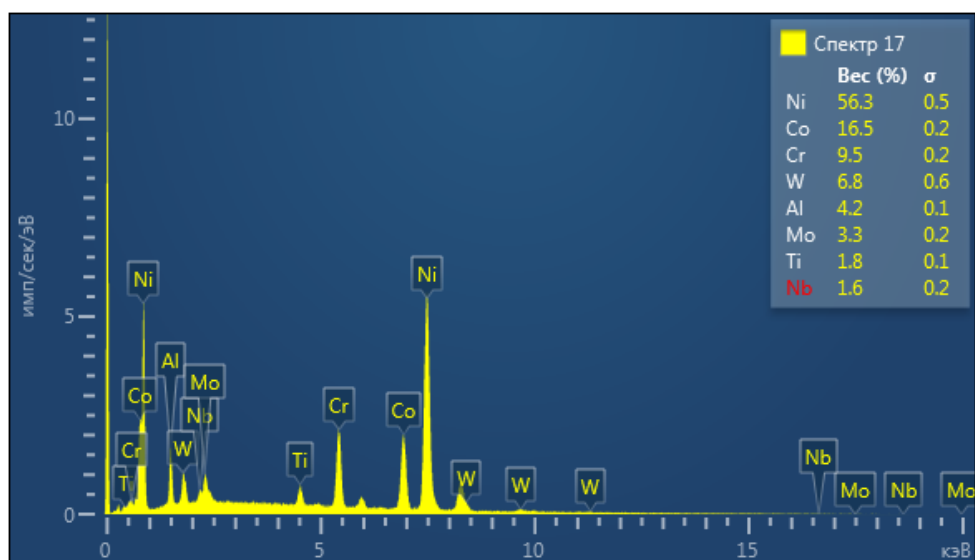
г)



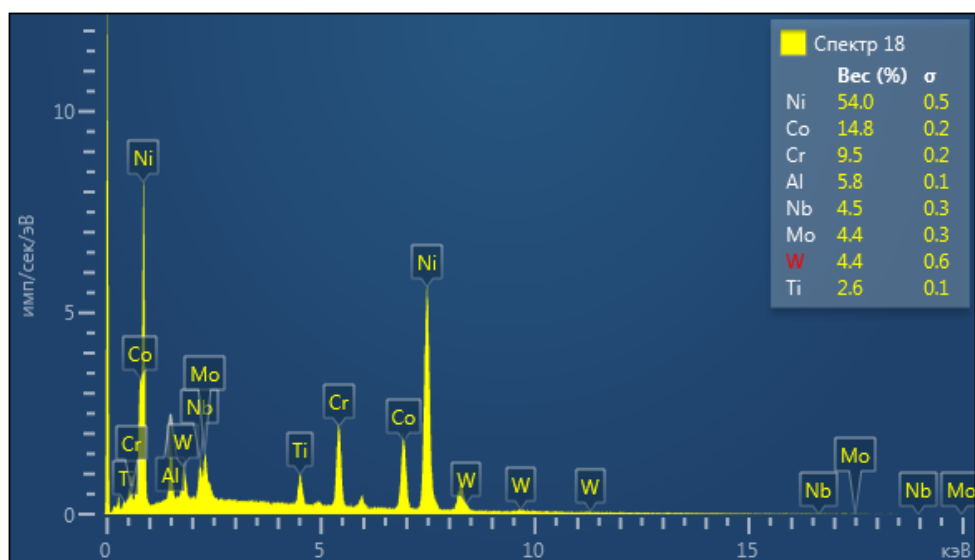
д)



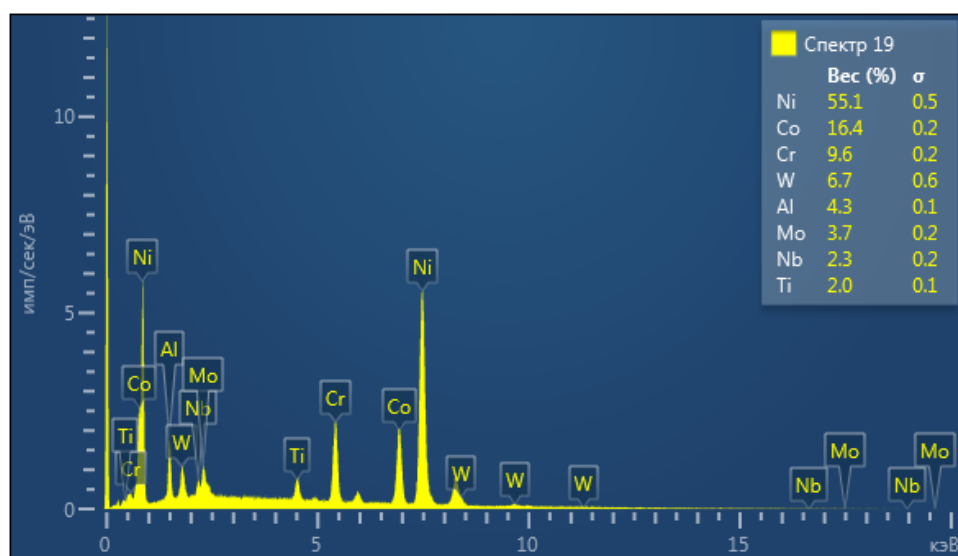
е)



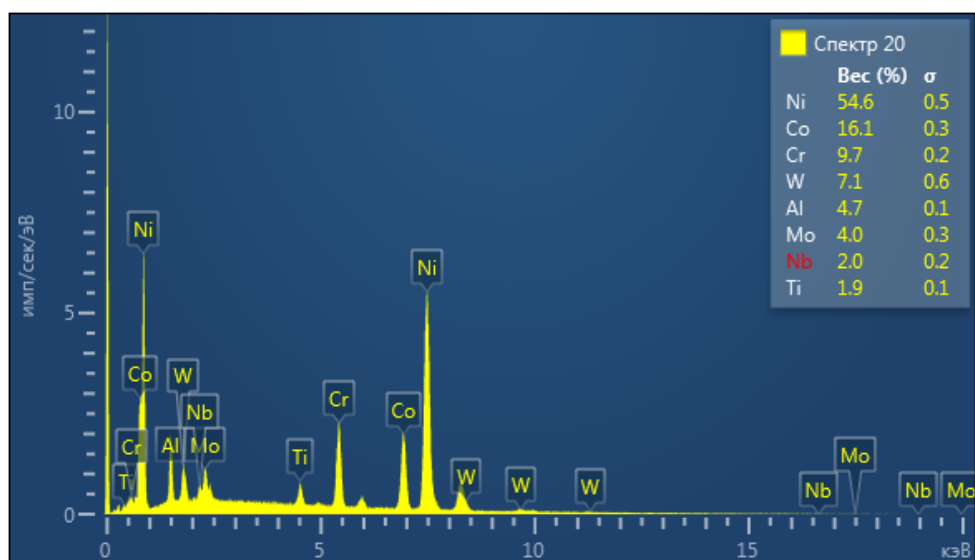
ж)



з)



и)



к)

Рисунок 22 – Графики спектров микрорентгенофлуоресцентного анализа, а – спектр 11, б – спектр 12, в – спектр 13, г – спектр 14, д – спектр 15, е – спектр 16, ж – спектр 17, з – спектр 18, и – спектр 19, к – спектр 20

Проводили химический анализ образцов, после горячего изостатического прессования, из ранее полученных металлических микрогранул, результаты представлены на рисунках 23 и 24. Химический анализ образцов после ГИП, как и химический состав микрогранул практически идентичен химическому составу расходимой заготовки по основным элементам.

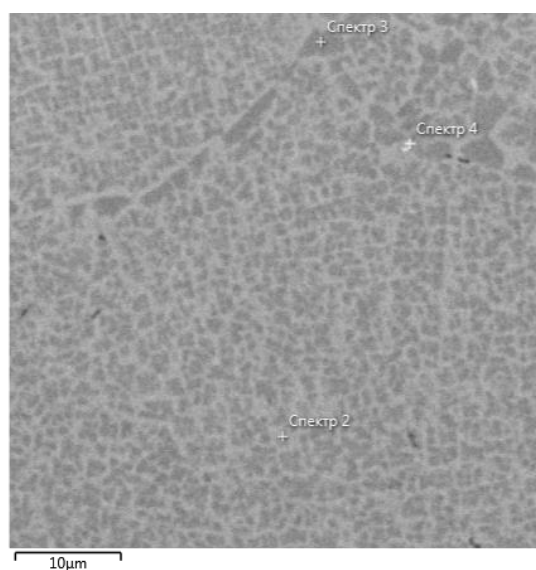
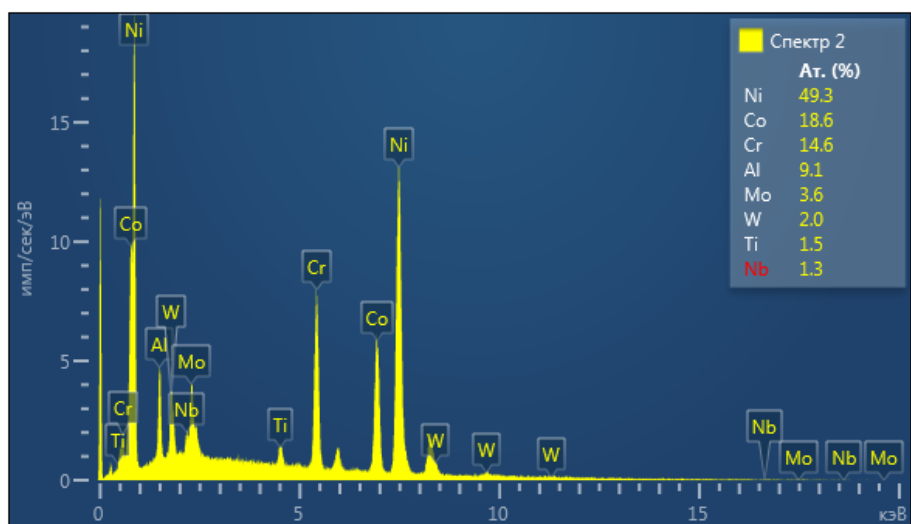
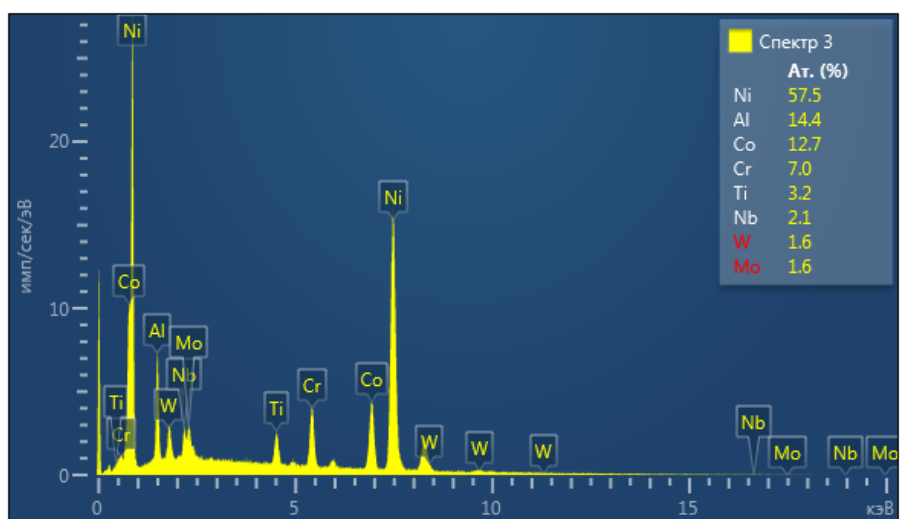


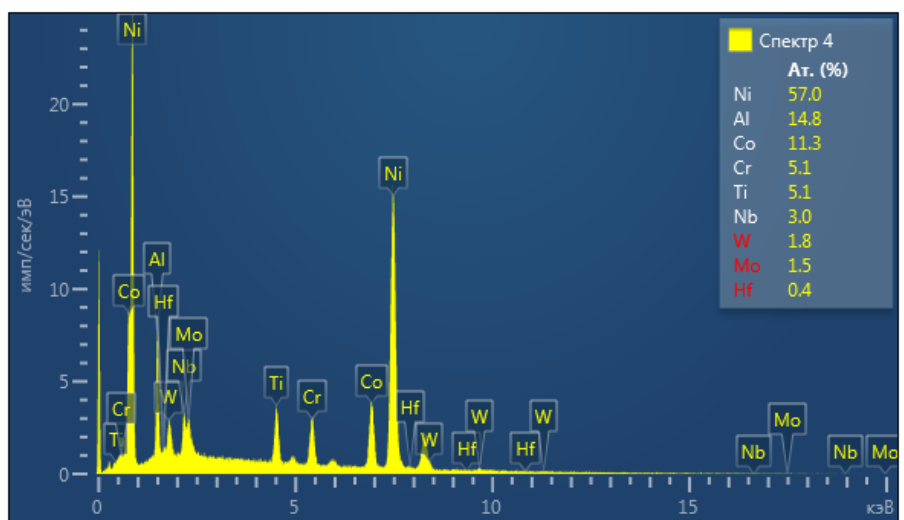
Рисунок 23 – Изображение микроструктуры образца после ГИП



а)



б)



в)

Рисунок 24 – Графики спектров микрорентгенофлуоресцентного анализа, а – спектр 2, б – спектр 3, в – спектр 4

## **Выводы по главе 2**

1. Проведена серия промышленных экспериментов, включающая получение расходуемой заготовки из сплава на базе никеля ЭП741НП в ВИП, распыление полученного электрода на УПЦР с использованием азота в качестве плазмообразующего газа.

2. При помощи газоанализатора Leco TC-600, установлена концентрация азота в микрогранулах. Например, при парциальном давлении азота в плазмообразующем газе 0,2 атм. среднее содержание азота в микрогранулах составило 0,026 %, при 0,4 атм. - 0,033 %;

3. Исследованы термодинамические и кинетические особенности процесса азотирования на УПЦР.

4. Разработаны и теоретически обоснованы основные технологические параметры процесса азотирования металла на стадии получения металлических микрогранул.

5. Результаты химического анализа полученных микрогранул показывают равномерное распределение азота без выделения ярко выраженных нитридных и карбонитридных включений на поверхности микрогранул.

6. Методом регрессионного статистического анализа и описательной статистики в программных средах MS Excel и Statistica, проведен анализ влияния основных технологических параметров предлагаемого и опробованного метода азотирования расплава на стадии получения микрогранул, обоснованные теоретическими проработками (о чем подробно изложено в последующих разделах работы), на содержание азота, что позволили рекомендовать режимы азотирования металла. Например, для получения азота в микрогранулах на уровне 0,035 % необходимо выдерживать следующие параметры: парциальное давление азота в плазмообразующем газе не ниже 0,4 атм., скорость вращения заготовки не менее 20000 об/мин.

### **Глава 3. Физико-химические особенности взаимодействия расплава с азотом при использовании плазмы**

В главе рассматривается ряд вопросов, посвященных исследованию взаимодействия расплава с плазмой, содержащей азот, как на торце оплаиваемой заготовки, так и после отрыва капли металла от расходного электрода с азотсодержащей кроной плазмы до момента начала ее кристаллизации. Подробно рассмотрены процессы, протекающие в плазмообразующем газе, содержащем азот. Показано, что азот может находиться одновременно в следующих формах: молекулярной, молекулярной ионизированной, атомарной и ионной.

Физико-химический анализ взаимодействия плазмы с модельным сплавом будет проведен с учетом состава газов, которые участвуют в формировании плазмы с содержанием азота, приведенного в Главе 2.

#### **3.1. Термодинамические особенности взаимодействия азота с расплавом при ПДП**

##### **3.1.1. Анализ механизмов, протекающих в плазмообразующем газе при ПДП**

Общие процессы, протекающие при ПДП, были описаны ранее. Проанализируем процессы ПДП, в которых плазмообразующим газом является азот и последовательно рассмотрим ряд процессов взаимодействия различных форм азота с металлическим расплавом. В ходе ПДП протекают процессы ионизации, диссоциации, возбуждения и рекомбинации, в результате чего азот может находиться в плазме в молекулярном, атомарном и ионном состояниях. Образование атомов происходит в результате процесса диссоциации молекулярного азота. Молекула газа поглощает энергию, которая преобразуется в колебательную энергию при этом, нарушается связь атомов в молекуле, она

распадается на меньшие частицы – атомы [70]. Процесс диссоциации молекул азота в дуге можно представить в виде формулы [74, 129]:

$$\frac{1}{2}\{N_2\} = \{N\} \quad (14)$$

$$G_1^\circ = 480016,5-66,8 \text{ Т (Дж/Моль)}$$

При энергетическом воздействии на атом газа, от него можно оторвать электрон, в результате образуется положительно заряженный ион и электрон, этот процесс называют ионизацией:

$$N^+ + e = N \quad (15)$$

$$G_2^\circ = -1451101+67,14 \text{ Т (Дж/Моль)}$$

В том случае, если подводимая к атому энергия будет недостаточной для протекания процесса ионизации, то атом будет поглощать энергию, повышая свою внутреннюю. Под действием накопленной энергии электроны атома способны переходить на его внешний энергетический уровень, внешнюю электронную оболочку, без отрыва электрона, этот процесс называют возбуждением атома [70]:

$$\{N_2\} = \{N_2\}^* \quad (16)$$

В пограничной области можно наблюдать за процессом рекомбинации атомов азота – это процесс взаимодействия двух разно заряженных частиц, положительного иона и отрицательного электрона, в результате образуется электро-нейтральный атом. В процессе рекомбинации выделяется количество энергии сопоставимое с энергией, выделяющейся при ионизации, температура поверхности металла при этом повышается. Рекомбинация может быть гетерогенная, протекающая на поверхности расплава ( $S_{me}$ ), с частичным растворением атомов в металле [74]:

$$\{N\} + \{N\} + S_{me} = \{N_2\} + S_{me} \quad (17)$$

$$\{N\} + S_{me} = [N]_{Me} + S_{me} \quad (18)$$

Рекомбинация также может протекать в прианодной области, выделяющаяся при этом энергия может поглощаться нейтральным атомом [74].



Как видно из приведенных реакций в процессе ПДП в плазме одновременно может протекать несколько процессов с выделением большого количества энергии, в результате чего температура плазмы по ее сечению будет неоднородной, а состояние газа будет определяться температурой процесса. Для определения зависимости мольной доли компонентов в плазме, содержащей азот от температуры, воспользовались программой Terra. Согласно опытно-промышленным экспериментам, приведенным в Главе 2, был выбран следующий состав плазмообразующего газа, приведенный в таблице 9. Общее давление смеси плазмообразующих газов в расчете принимали равным 1 атм.

Таблица 9 – Состав плазмообразующего газа, атм.

|    | He   | Ar   | N <sub>2</sub> |
|----|------|------|----------------|
| а) | 0,75 | 0,10 | 0,15           |
| б) | 0,60 | 0,20 | 0,20           |
| в) | 0,50 | 0,20 | 0,30           |
| г) | 0,40 | 0,20 | 0,40           |

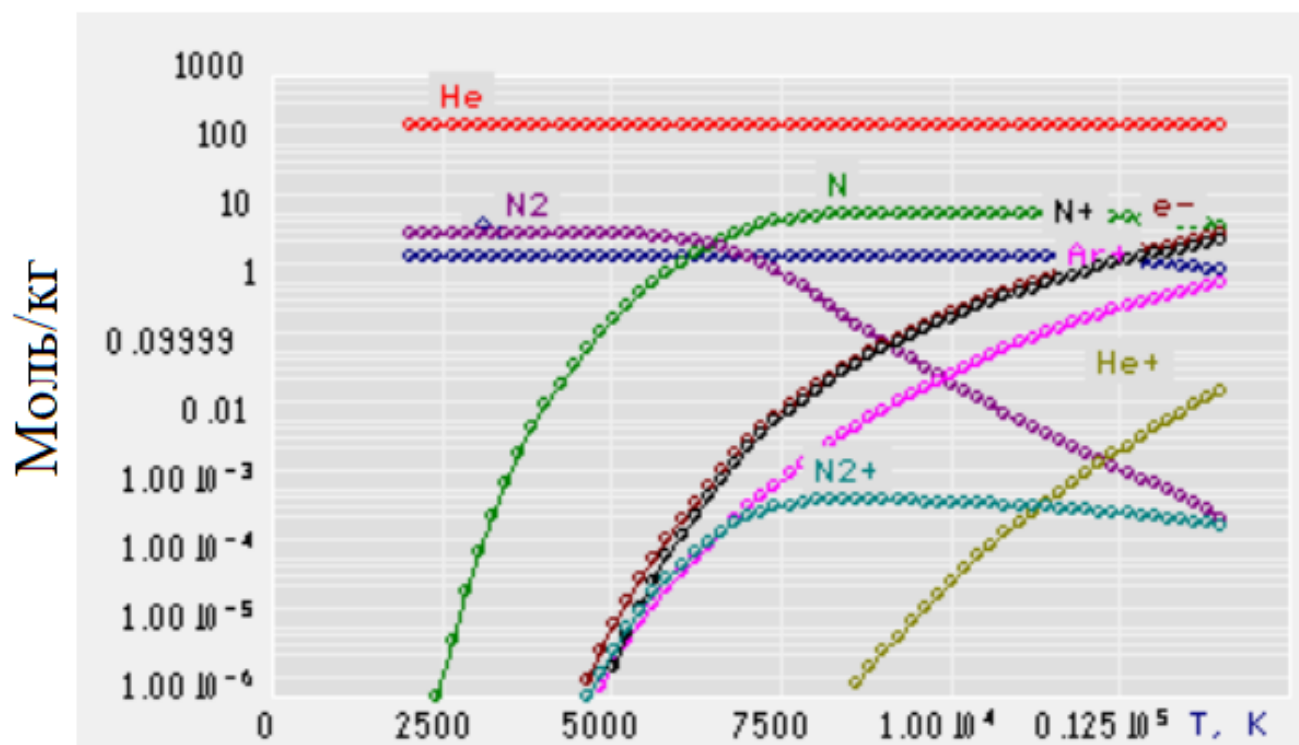


Рисунок 25 – Зависимость мольной доли компонентов плазмы от температуры и состава плазмообразующего газа (а)

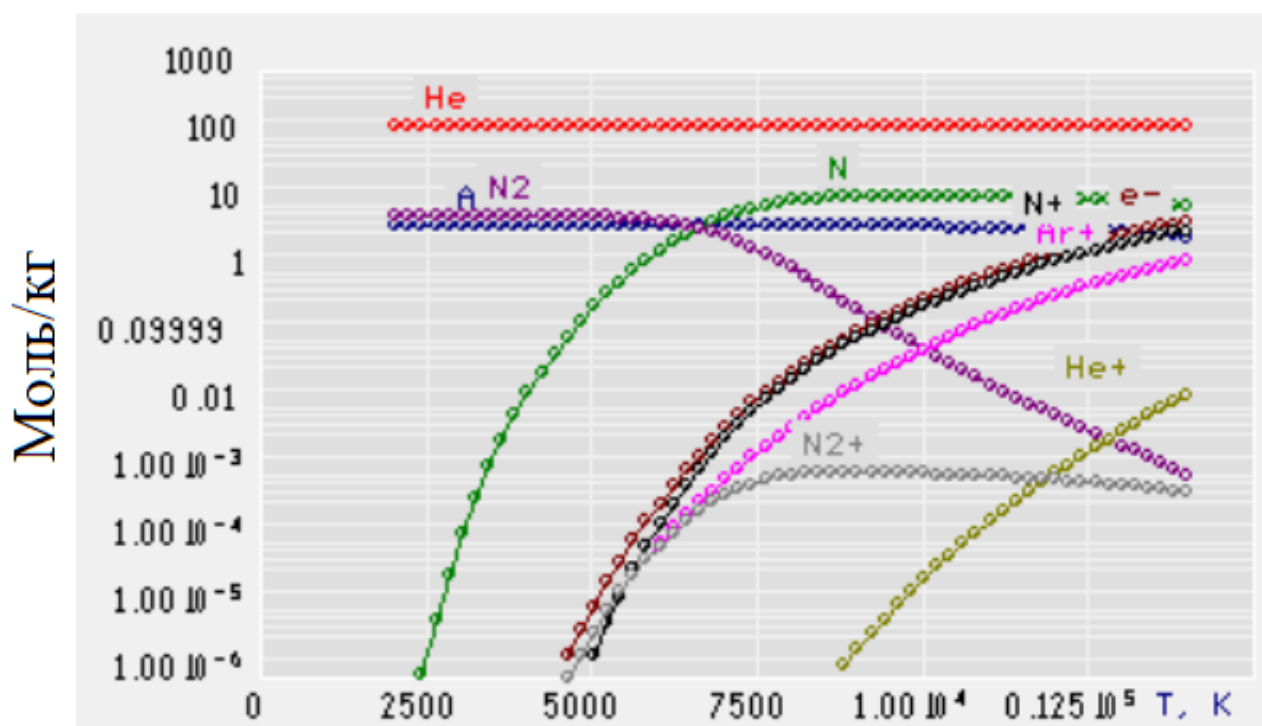


Рисунок 26 – Зависимость мольной доли компонентов плазмы от температуры и состава плазмообразующего газа (б)

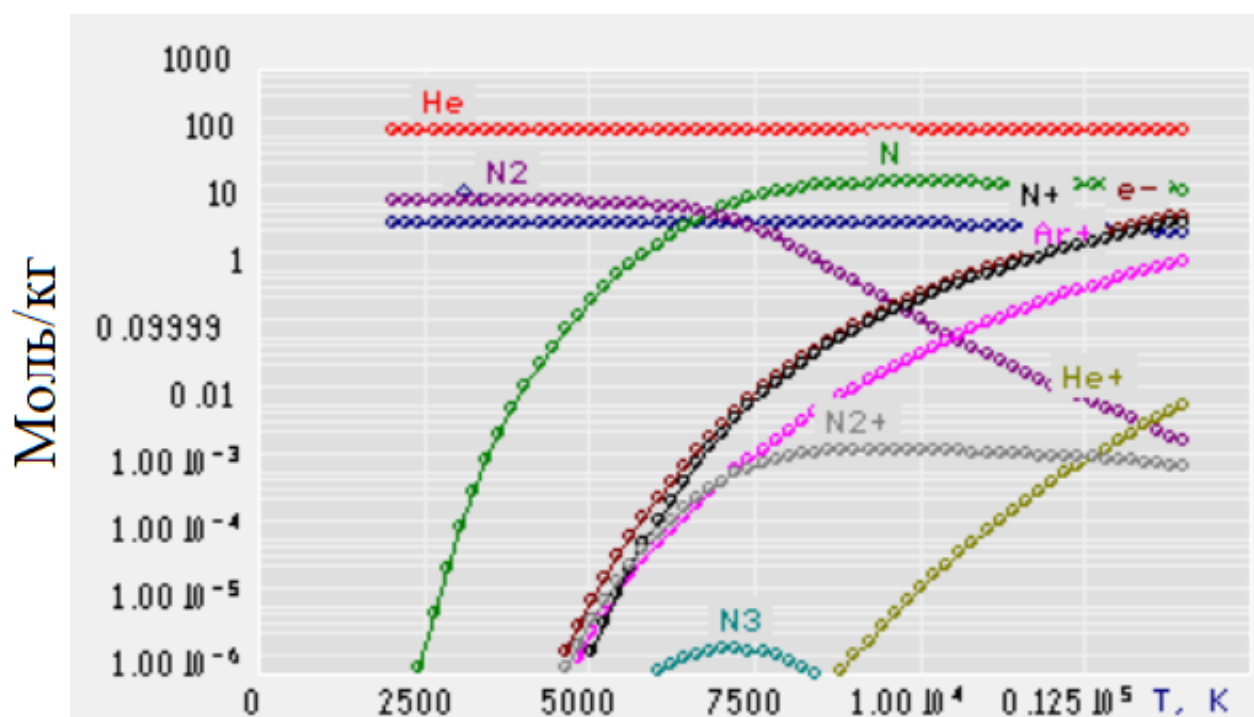


Рисунок 27 – Зависимость мольной доли компонентов плазмы от температуры и состава плазмообразующего газа (в)

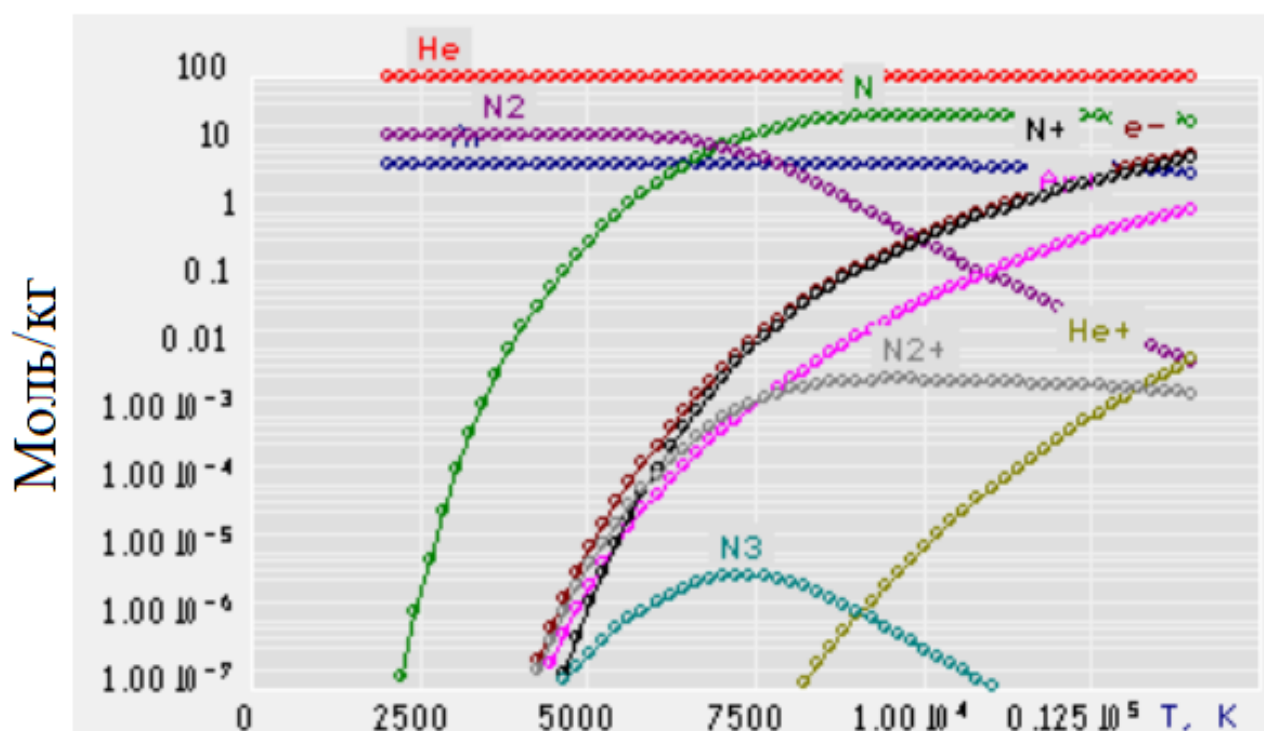


Рисунок 28 – Зависимость мольной доли компонентов плазмы от температуры и состава плазмообразующего газа (г)

Проведенный анализ, результаты которого представлены в виде графиков зависимости мольной доли компонентов от температуры плазмы показывает, что повышение температуры плазмы оказывает влияние на форму азота. Постепенно увеличивается доля атомарного и ионизированного азота. Полученные зависимости говорят о сложности протекания процесса взаимодействия азотсодержащей плазмы с жидким металлом в процессе ПДП. На приведенных графиках видно, что преобладающей формой азота до температуры 6500 К, является молекулярная форма, при дальнейшем повышении температуры, увеличивается атомарная форма азота. Исходя, из анализа графиков можно отметить, что доля азота в плазмообразующем газе имеет незначительное влияние на форму его присутствия в плазме.

Следует отметить, что одноатомные и многоатомные плазмообразующие газы обладают разным порогом диссоциации, это наглядно видно из графика, у гелия и аргона процесс диссоциации практически не происходит, в то время как азот практически полностью продиссоциировал, это свидетельствует о том, что температура плазмы у гелия и аргона выше, чем у азота. С другой стороны, при процессах ПДП необходимо обращать внимания не только на температуру. Например, энтальпия у азота более высокая, чем у гелия или аргона, поэтому в качестве плазмообразующего газа используют сразу смесь нескольких, что позволяет получить плазму с хорошими теплофизическими свойствами.

### **3.1.2. Оценка температуры расплава при ПДП в зоне взаимодействия с плазменной дугой**

Парциальное давление азота в плазмообразующем газе, химический состав сплава и температура в зоне взаимодействия с плазмой являются важными параметрами, оказывающими влияние на протекание процесса азотирования металла при ПДП. Для нахождения концентрации азота в расплаве при ПДП необходимо оценить максимальную температуру расплава в зоне взаимодействия с плазменной дугой. Знание температуры позволит оценить величину

химического потенциала азота в пограничной зоне плазмы и механизм насыщения металла азотом. Определить экспериментально температуру металла в зоне контакта с плазмой является крайне важной и одновременно очень сложной задачей, вследствие чего ее принимают равной 1900 – 2900 К [9, 70, 73, 75, 126].

Расчет максимальной температуры металла в зоне контакта с плазменным факелом был проведен по методике, на основании которой температура металла достигает точки кипения при начале интенсивного испарения компонентов расплава с площади пятна дуги.

Принимали, что общее давление над расплавом составляет 1 атм. (101325 Па), и находится по уравнению:

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i \quad (22)$$

Где  $P_i$  - равновесное давление пара компонента над расплавом заданного состава, Па.

Величину равновесного давления пара над расплавом определяли согласно закону Рауля [108]:

$$P_i = P_i^{\circ} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (23)$$

где  $P_i^{\circ}$  - давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом  $i$ ;

$x_i$  - мольная доля компонента  $i$  в сплаве;

$\gamma_i$  - коэффициент активности компонента.

Для оценки давления насыщенного пара элементов расплава ( $P_i^{\circ}$ ) при температуре плавки использовали рекомендованное в работе [109] выражение:

$$\lg P_i^{\circ} = \frac{A}{T} + B \cdot T + C \quad (24)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – постоянные величины.

Коэффициент активности  $\gamma_i$  в многокомпонентном растворе определяли по формуле [109]:

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \cdot \varphi_i \quad (25)$$

где  $\gamma_i^\infty$  - коэффициент активности элемента  $i$  в бинарном бесконечно разбавленном растворе;

$\varphi_i$  - коэффициент, учитывающий неразбавленность раствора и наличие в нем других компонентов сплава, определяли по формуле:

$$\ln \varphi_i = \sum \varepsilon_i^j \cdot X_j + \rho_i^j \cdot X_j^2 \quad (26)$$

где  $\varepsilon_i^j$ ;  $\rho_i^j$  - соответственно молярные параметры взаимодействия первого и второго порядков;

$X_j$ ;  $X_j^2$  - концентрация компонентов сплава, выраженная в мольных долях.

Для корректировки  $\ln \varphi_i$  от температуры сплава использовали теорию квазирегулярных растворов:

$$\ln \varphi_{i,T} = \frac{1873}{T} \cdot \frac{7000-T}{7000-1873} \cdot \ln \varphi_{i,1873} \quad (27)$$

где 7000 К – параметр теории квазирегулярных растворов

Для расчёта коэффициента активности  $\gamma_i$ , воспользовались данными работ [110, 111], в которых приводятся данные о коэффициенте активности элемента в бинарном бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_i^\infty$  при 1873 К, для перехода к температурам температур воспользовались выражением:

$$\ln \gamma_{i,T}^\infty = \left( \frac{2569}{T} - 0,3717 \right) \cdot \ln \gamma_{i,1873}^\infty \quad (28)$$

С учетом выше приведенных пояснений общее давление элементов над расплавом можно представить в виде выражения:

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{A}{T} + B \cdot T + C} \cdot X_i \cdot e^{\left(\frac{2569}{T} - 0,3717\right) \cdot \ln \gamma_{1873}^{\infty} \cdot \left(\frac{1873}{T} \cdot \frac{7000 - T}{7000 - 1873}\right) \cdot \ln \varphi_{1873}^{\infty}} = 101325 \text{ Па} \quad (29)$$

где n – количество элементов в системе

Используя вышеприведенную методику, оценили температуру расплава в зоне контакта с плазменной дугой. В качестве модельного был выбран жаропрочный сплав на базе никеля марки ЭП741НП.

Таблица 10 – Химический состав сплава ЭП741НП, % масс. ГОСТ 52802–2007

|          |       |           |          |         |         |         |         |           |         |      |
|----------|-------|-----------|----------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|------|
| Элемент  | Ni    | C         | Cr       | Ti      | Al      | Mo      | Nb      | Co        | W       | -    |
| ГОСТ     | Осн.  | 0,02-0,06 | 8,0-10,0 | 1,6-2   | 4,8-5,3 | 3,5-4,2 | 2,4-2,8 | 15,0-16,5 | 5,2-5,9 | -    |
| Исходный | 56,36 | 0,04      | 9        | 1,8     | 5       | 3,4     | 2,6     | 15,8      | 5,5     | -    |
| Элемент  | Mg    | B         | Ce       | Hf      | Zr      | Si      | Mn      | Fe        | S       | P    |
| ГОСТ     | 0,02  | 0,02      | 0,01     | 0,1-0,4 | 0,02    | 0,50    | 0,50    | 0,50      | 0,01    | 0,02 |
| Исходный | 0,02  | 0,02      | 0,01     | 0,3     | 0,02    | 0,04    | 0,04    | 0,03      | 0,01    | 0,01 |

В результате вычислений был получен интервал температур 3013–3134 К. Поскольку выбранный модельный сплав, является многокомпонентным, оценили влияние концентрации основных легирующих элементов на температуру металла в зоне взаимодействия с плазменной дугой. Проведенный расчет и приведенные на рисунках 29 и 30 графики показывают, что увеличение доли основных легирующих компонентов, при уменьшении доли основы сплава – никеля, ведет к снижению температуры в зоне контакта металл-плазма, только увеличение массовой доли кобальта способствует ее увеличению.

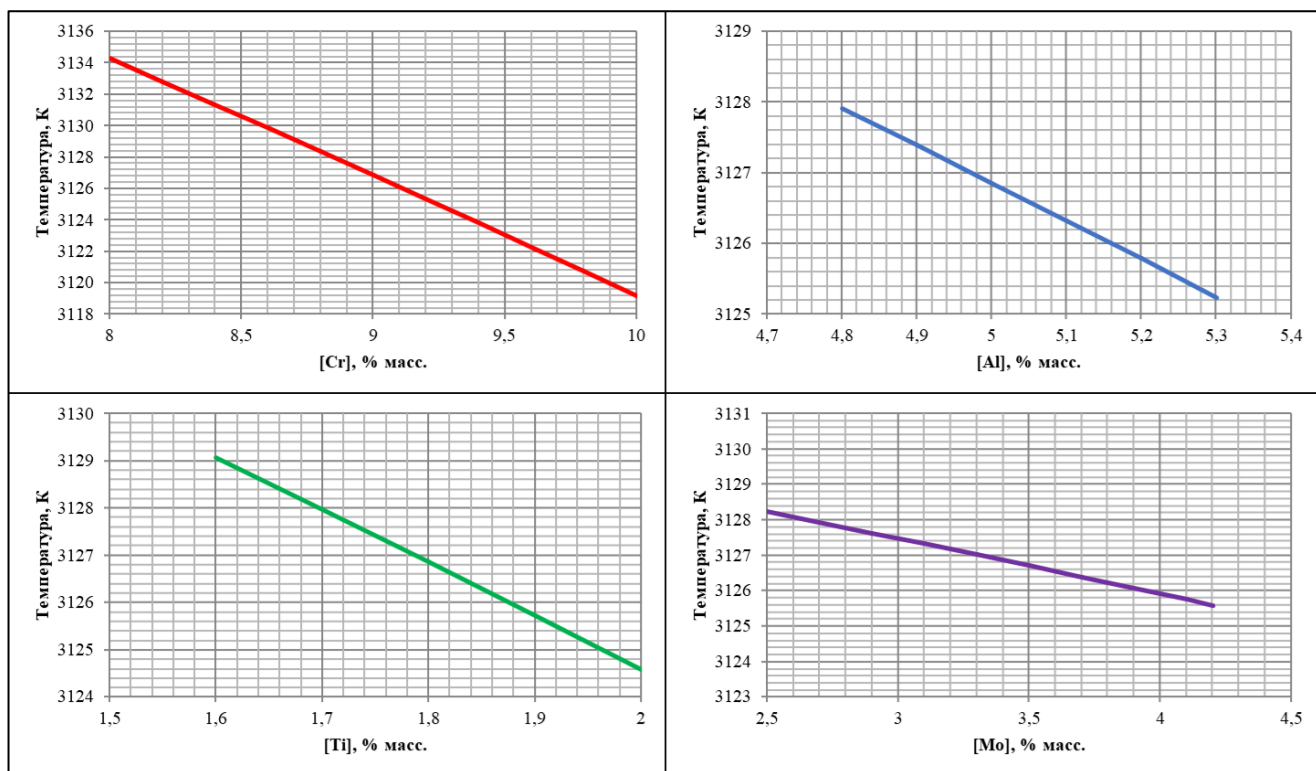


Рисунок 29 – Влияние концентрации хрома, алюминия, титана и молибдена на температуру металла в зоне контакта с плазмой

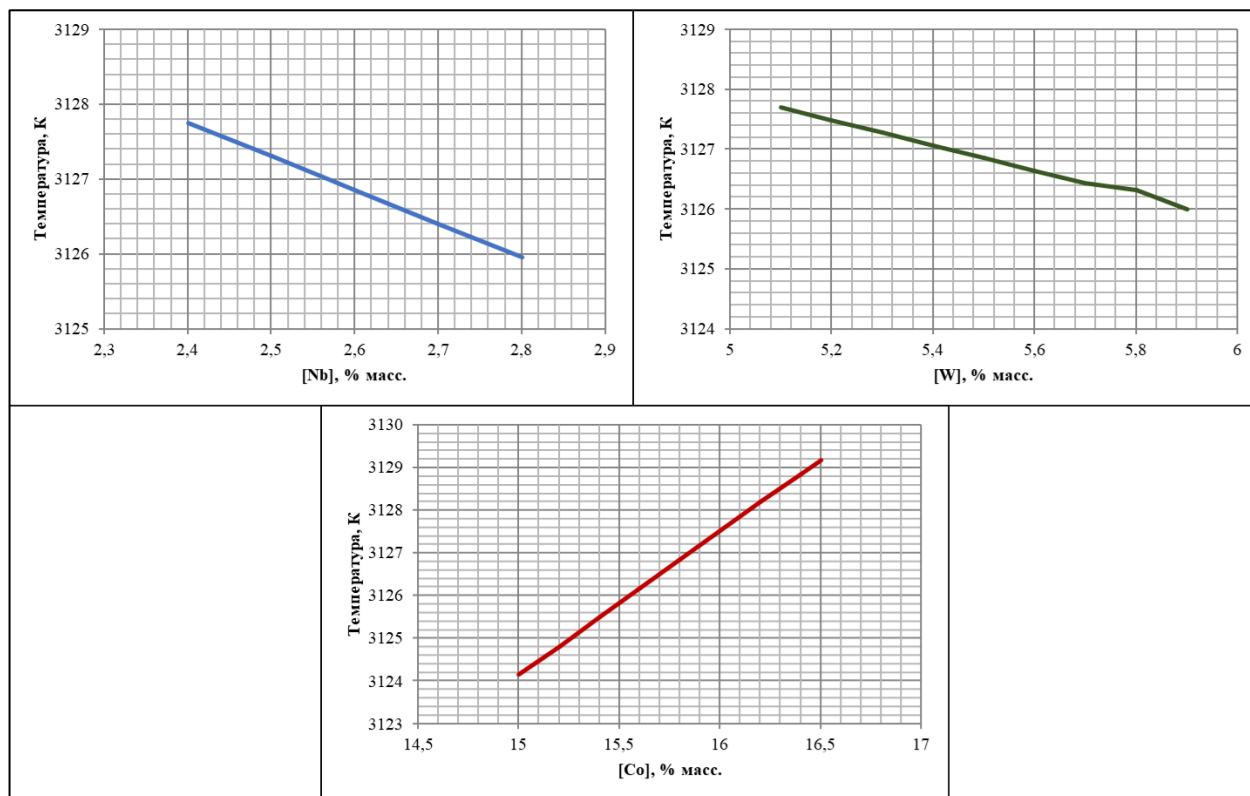


Рисунок 30 – Влияние ниобия, вольфрама и кобальта на температуру металла в зоне контакта с плазмой

### 3.1.3. Оценка растворимости азота в сплаве ЭП741НП при ПДП

Используя известные термодинамические данные и реакции взаимодействия азота с металлом, рассматриваемые в работах [114, 115], с учетом основы расплава, выполнили расчеты по растворимости азота. Необходимые термодинамические параметры, в частности параметры взаимодействия первого и второго порядка в жидком никеле при 1873 К, приняты согласно рекомендациям, приведенными в работах [116, 117]. Они представлены в таблице 11. Температурную зависимость массовых параметров взаимодействия провели согласно методике, приведенной в работе [116].

Таблица 11 – Массовые параметры взаимодействия первого и второго порядка в чистом никеле при 1873 К

| Массовые параметры взаимодействия первого порядка в никеле при 1873 К |        |        |         |         |            |          |          |           |         |        |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------|---------|---------|------------|----------|----------|-----------|---------|--------|
| j                                                                     | Ni     | C      | Cr      | Ti      | Al         | Mo       | Nb       | Co        | W       | Mg     |
| i                                                                     |        | -0,017 | -0,0528 | -0,21   | 0,00187    | -0,01766 | -0,0892  | -0,00414  | 0,00318 | -0,006 |
| j                                                                     | B      | Ce     | Hf      | Zr      | Si         | Mn       | Fe       | S         | P       | -      |
| i                                                                     | -0,019 | -0,9   | -0,3941 | -0,5296 | 0,019      | -0,0431  | -0,01335 | -0,004    | -0,004  | -      |
| Массовые параметры взаимодействия второго порядка в никеле при 1873К  |        |        |         |         |            |          |          |           |         |        |
| R                                                                     | Ni     | C      | Cr      | Ti      | Al         | Mo       | Nb       | Co        | W       | Mg     |
| I                                                                     | -      | -      | 0,00015 | 0,01705 | -0,0000765 | 0,000267 | 0,001369 | 0,0000341 | 0,00004 | -      |
| R                                                                     | B      | Ce     | Hf      | Zr      | Si         | Mn       | Fe       | S         | P       | -      |
| I                                                                     | -      | -      | -       | -       | -          | -        | 0,000274 | -         | -       | -      |

Согласно данным работы [115] растворимость азота в никеле, описывается реакцией (30):



$$\Delta G_1^\circ = 69000 + 18,26 \cdot T \text{ (Дж/моль)}$$

$$\lg[N, \%]_{Ni} = -\frac{3610}{T} - 0,973 + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} \quad (31)$$

Из приведенных уравнений следует, что при  $P_{N_2}=1$  атм., и температуре 1873 К растворимость азота в чистом никеле составляет 0,00126 %, что согласуется с литературными данными работы [119]. Большая теплота растворения азота в никеле, чем в железе говорит о более сильной температурной зависимости этого процесса. Также это указывает на то, что растворение азота в никеле энергетически затруднено в большей мере, чем в железе. При этом влияние легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на никелевой основе проявляется сильнее, чем в сплавах на основе железа.

Принимали, что активность азота в никеле и сплаве ЭП741НП будет равна [40]:

$$(f_N \cdot [N])_{Ni} = (f_N \cdot [N])_{ЭП741НП} \quad (32)$$

Стандартным состоянием при этом служит разбавленный 1 % раствор азота в никеле. Учитывая, что  $f_{N(Ni)}=1$ , получим:

$$\lg[N]_{ЭП741НП} = \lg[N]_{Ni} - \lg f_{N(ЭП741НП)} \quad (33)$$

$$\text{Где, } \lg f_{N(ЭП741НП)} = \sum_j e_N^j \cdot [j] + \sum_j r_N^j \cdot [j]^2$$

$e_N^j$ ;  $r_N^j$  - массовые параметры взаимодействия первого и второго порядка, учитывающие влияние элемента  $j$  на растворимость азота в никеле при 1873 К;

Воспользовавшись методикой, приведенной в работе [118], и рассчитали температуру ликвидус выбранного модельного сплава:

$$T_L = T_{L, \text{осн.}} + \sum (p_{L,i} \cdot x_{L,i}^2 \cdot 100 + q_{L,i} \cdot x_{L,i} \cdot 100) \quad (34)$$

Где  $T_{L, \text{осн.}}$  – температура ликвидуса основы сплава, К;

$p_{L,i}; q_{L,i}$  – коэффициенты регрессии в бинарной системе, принятые согласно литературным данным;

$x_{L,i}^2; x_{L,i}$  – мольные доли компонентов в сплаве.

Подставив данные, приведенные в таблице 12, в формулу (34) для расчета температуры ликвидус получили значение  $T_L = 1661$  К, примем перегрев металла согласно литературным данным 200 К.

Тогда растворимость азота в чистом никеле при контакте с газовой фазой, состоящей из молекулярного азота, при его различном парциальном давлении составит при  $P_1 = 0,15$  атм.  $[N], \% \text{ масс.} = 0,00047$ ; при  $P_2 = 0,2$  атм.  $[N], \% \text{ масс.} = 0,00054$ .

По выше приведенной методике оценим растворимость азота в сплаве ЭП741НП общее давление примем равным 1 атм., при температуре 1860 К, и его различном давлении в газовой фазе  $P_1 = 0,15$  атм.  $[N]_{\text{ЭП741НП}}, \% \text{ масс.} = 0,0084$ ;  $P_2 = 0,2$  атм.  $[N]_{\text{ЭП741НП}}, \% \text{ масс.} = 0,0097$ .

Таблица 12 – Химический состав сплава ЭП741НП, мольные доли и коэффициенты регрессии принятые в расчетах

|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Элемент   | Ni       | C        | Cr       | Ti       | Al       | Mo       | Nb       | Co       | W        | Mg       |
| %         | 56,63    | 0,04     | 9        | 1,8      | 5        | 3,4      | 2,6      | 15,8     | 5,5      | 0,02     |
|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Ar        | 58,71    | 12,01    | 51,99    | 47,9     | 26,98    | 95,94    | 92,91    | 58,93    | 183,85   | 24,31    |
| nR        | 0,96     | 0,0033   | 0,173    | 0,038    | 0,18     | 0,035    | 0,028    | 0,268    | 0,0299   | 0,0008   |
| xR        | 0,56     | 0,0019   | 0,099    | 0,022    | 0,11     | 0,020    | 0,016    | 0,155    | 0,0173   | 0,0005   |
|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $P_{L,i}$ |          | -0,2329  | -0,0014  | 0        | -0,0458  | -0,0671  | 0        | 0        | -0,3619  | 0        |
| $q_{L,i}$ |          | -11,1706 | -1,9259  | -10,33   | -1,6508  | -1,5071  | -11,7    | 0,4      | 8,981    | 0        |
|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Элемент   | B        | Ce       | Hf       | Zr       | Si       | Mn       | Fe       | S        | P        | $\Sigma$ |
| %         | 0,02     | 0,01     | 0,03     | 0,02     | 0,04     | 0,04     | 0,03     | 0,01     | 0,01     | 100,00   |
|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Ar        | 10,81    | 140,12   | 178,49   | 91,22    | 28,09    | 54,94    | 55,85    | 32,06    | 30,97    |          |
| nR        | 0,00185  | 7,14E-05 | 0,000168 | 0,000219 | 0,001424 | 0,000728 | 0,000537 | 0,000312 | 0,000323 | 1,731802 |
| xR        | 0,001068 | 4,12E-05 | 9,71E-05 | 0,000127 | 0,000822 | 0,00042  | 0,00031  | 0,00018  | 0,000186 |          |
|           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $P_{L,i}$ | 0        | -1,4302  | -0,9205  | 0        | -0,3925  | 0        | -0,014   | 0        | 0        |          |
| $q_{L,i}$ | -22,56   | -14,1283 | -12,8547 | -30,5    | -5,6187  | -7,25    | -0,93    | 0        | 0        |          |

При взаимодействии азота с металлом в условиях ПДП азот может находиться в молекулярном, молекулярном ионизированном, атомарном и ионном состояниях [112]. При этом степень диссоциации, парциальное давление различных форм азота зависит от температуры плазмы.

В результате протекания процессов ионизации, диссоциации, возбуждения и рекомбинации азот может взаимодействовать с металлом в различных формах [113].

Образование атомов происходит в результате диссоциации молекул азота через возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния [74]:

$$\frac{1}{2}\{N_2\} = \{N\} \quad (35)$$

$$\Delta G_{35}^{\circ} = -480016,5 + 66,8 \cdot T \text{ (Дж/моль)}$$

Процесс растворения азота в никеле проходит по реакции:

$$\frac{1}{2}N_2 = [N]_{Ni} \quad (36)$$

$$\Delta G_{36}^{\circ} = 69000 + 18,62 \cdot T \text{ (Дж/моль)}$$

$$K_{P,36} = \frac{[N] \cdot f_N}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (37)$$

где  $\sqrt{P_{N_2}}$  - парциальное давление молекулярного азота, атм.;

$f_N$  - коэффициент активности;

$K_{P,36}$  - константа равновесия реакции (36).

Для описания процесса растворения атома азота в сплавах на основе никеля необходимо совместно рассмотреть реакции (35) и (36), суммарное уравнение для нахождения концентрации азота в никеле будет иметь следующий вид:

$$\{N\} = [N] \quad (38)$$

$$\Delta G_{38}^{\circ} = -411016,5 + 85,42 \cdot T \text{ (Дж/моль)}$$

$$K_{P,38} = \frac{[N] \cdot f_N}{P_{\{N\}}} \quad (39)$$

$$[N] = \frac{K_{P,38} \cdot P_{\{N\}}}{f_N} \quad (40)$$

С учетом значений констант равновесия реакций (35) и (38), а также с учетом зависимости коэффициента активности азота от температуры, получили уравнение, позволяющее рассчитать возможное содержание азота в металле при контакте с азотсодержащей плазмой:

$$\begin{aligned} \lg[N] &= \lg K_{35} + \lg K_{38} + \frac{1}{2} \lg p_{N_2} - \left( \frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873} = \\ &= -\frac{G_{35}^0}{2,3RT_r} - \frac{G_{38}^0}{2,3RT_M} + \frac{1}{2} \lg p_{N_2} - \left( \frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873} \end{aligned} \quad (41)$$

где  $K_{35}$  – константа реакции 35 при температуре газа ( $T_r$ );

$K_{38}$  – константа реакции 38 при температуре металла ( $T_M$ ).

Расчетная зависимость концентрации азота в расплаве от парциального давления азота в смеси плазмообразующих газов приведена на рисунке 31. Как видно из представленных данных повышение давления азота в плазмообразующем газе способствует увеличению его концентрации в сплаве. Сравнение расчетных данных, полученных в условиях бездуговой плавки в атмосфере азота, и концентраций, рассчитанных для процесса ПДП, показывает, что азотирование в условиях ПДП с использованием азотсодержащей плазмы способствует повышению содержания азота в металле.

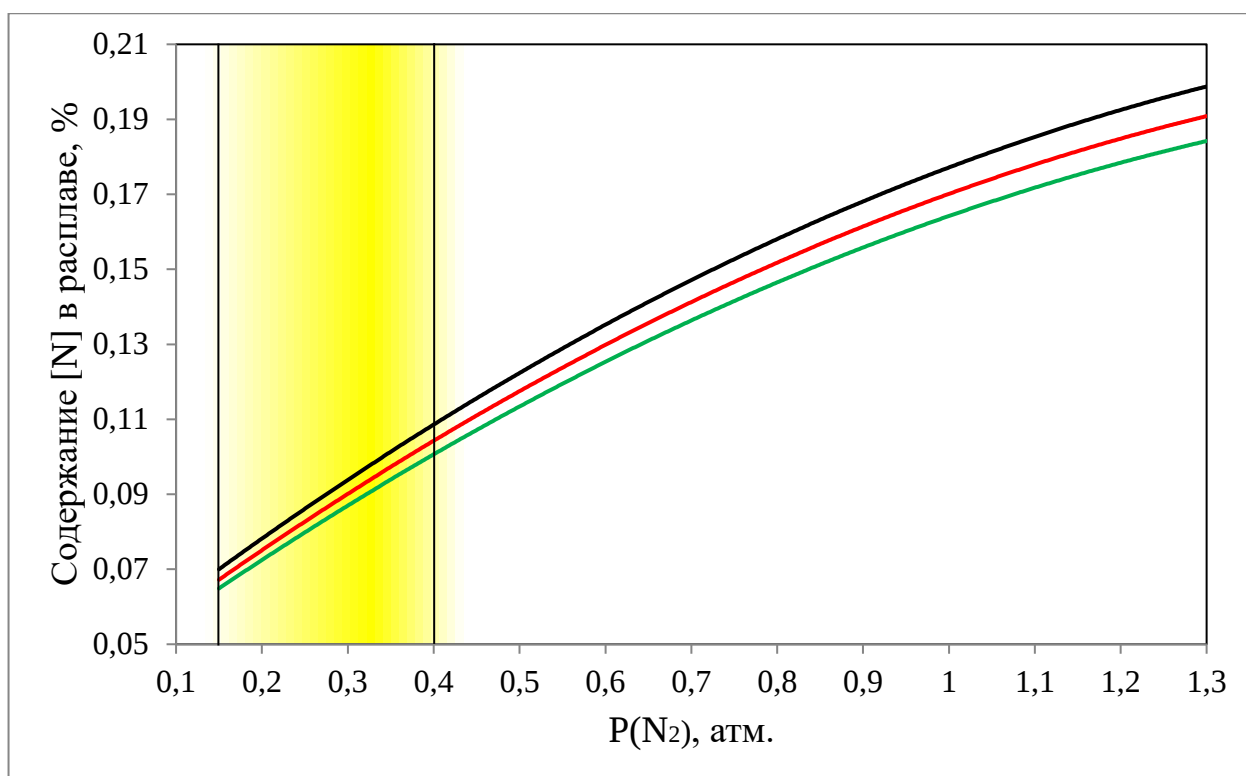


Рисунок 31 – Зависимость содержания азота в расплаве в зависимости от парциального давления азота в плазмообразующем газе при температуре металла в зоне контакта с плазменной дугой 3119 К (-); 3127 К (-); 3134 К (-)

На рисунке 31 показаны расчетные зависимости содержания азота в металле, от парциального давления азота в плазмообразующем газе. Принимали, что в качестве плазмообразующего газа используется только азот. Желтым на графике выделена рабочая область, для которой проведена серия экспериментов (левая часть графика). Из графика видно, что с повышением доли азота, его концентрация в сплаве возрастает. Расчеты показывают, что максимально возможная степень растворимости азота в данном расплаве находится на уровне 0,2 %, при парциальном давлении азота в плазмообразующем газе 1,3 атм. На процесс азотирования существенную роль оказывают температура плазмы, что влияет на степень диссоциации молекулярного азота, входящего в состав плазмообразующего газа. В связи с чем анализу температуры как плазмы, так и поверхности контакта расплав-плазма уделили особое внимание, что было сделано в диссертации предварительно в выше приведенных главах.

Ввиду того, что экспериментально определить данные параметры процесса весьма проблематично, температуру принимали согласно данным приведенным в научной литературе [70, 73, 74, 75]. Температуру плазменной дуги принимали равной 3300 К. Преимуществом выше приведенной и описанной методики является ее функциональность. Она позволяет на основании известных термодинамических параметров оценить ожидаемое содержание азота в расплавах на базе никеля любого состава, при заданной температуре. Используя алгоритм методики и соответствующие термодинамические коэффициенты, аналогичный расчет можно провести и для сплавов на основе железа.

Необходимо констатировать, что одна термодинамика не может дать ответа о максимально возможной концентрации азота в расплаве. Для полноценной оценки растворимости азота в сплавах на основе никеля помимо термодинамических химических реакций необходимо рассматривать кинетические параметры растворения азота, с целью определения лимитирующей стадии процесса азотирования и влияния технологических параметров на степень достижения равновесия.

### **3.2. Анализ кинетических особенностей взаимодействия азота с металлом при переплаве на УПЦР**

#### **Время нахождения жидкого расплава под плазменной дугой**

Как было сказано ранее и показано в литературных источниках [70, 73, 74, 75, 24] анализ только термодинамики в условиях ПДП не может дать полноценной оценки процесса насыщения расплава азотом. Процесс азотирования металла на УПЦР еще больше зависим от кинетических параметров, в частности от времени нахождения жидкого металла под потоком азотсодержащей плазмы, зон абсорбции и десорбции, а также скорости кристаллизации образующихся металлических микрогранул. Очевидно, что вследствие высокой скорости вращения заготовки, и получения мелкодисперсных гранул, время нахождения

расплава под плазменной дугой, как и время кристаллизации гораздо меньше, чем при традиционном ПДП.

Технологические особенности получения металлопорошков на установке плазменного центробежного распыления обусловлены, прежде всего геометрическими размерами исходного электрода, скоростью вращения заготовки, химическим составом сплава, временем переплава, температурой плазменной дуги.

Исследованиям плазменного переплава металла на установках ПДП посвящено немало теоретических [120, 121] и экспериментальных работ, проводимых в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, однако рассматриваемый процесс – получения порошкового материала является не настолько хорошо изученным. Анализ литературных данных [122] показывает, что процесс растворения азота в расплавляемом металле можно описать последовательными стадиями:

1. Конвективный массоперенос молекул азота к поверхности раздела расплав-газ, диссоциация у поверхности;
2. Абсорбция азота поверхностью жидкого металла;
3. Диссоциация молекулярного азота, перенос атомов металла через диффузионный пограничный слой и переход азота в раствор;
4. Диффузия атомов и ионов азота в слое жидкого металла;

Как правило, перенос молекул в газовой фазе к поверхности жидкого расплава является процессом, который можно регулировать, за счет изменения состава газовой атмосферы. Если легирование осуществляется газообразным азотом, то первую стадию, как стадию, лимитирующую процесс азотирования, можно не рассматривать, поскольку вся газовая фаза будет состоять из азота (и/или инертных газов). Ограничивающим звеном протекания процесса будет являться внутренняя диффузия молекул (атомов) или адсорбционно-кинетические параметры процесса.

Если процесс лимитирует химико-адсорбционное звено, то есть процесс диссоциации молекул азота на атомы, одновременно с хемосорбцией

образовавшихся атомов и растворением атомов в расплаве, то кинетическое уравнение согласно литературным данным [122] можно представить согласно формуле (42), которая отвечает зависимости скорости азотирования от ряда параметров:

$$\frac{d[N]}{d[\tau]} = \frac{S \cdot \rho \cdot k}{V_{\text{Me}} \cdot 100} \cdot ([N]_p^2 - [N]_{\text{п}}^2) \quad (42)$$

Где  $S$  – площадь межфазной поверхности,  $\text{м}^2$ ;

$V_{\text{Me}}$  – объем металла,  $\text{м}^3$ ;

$k$  – константа скорости поверхностной реакции,  $\text{см}^4 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$[N]_p$  – равновесная концентрация азота в металле, %;

$[N]_{\text{п}}$  – поверхностная концентрация азота в металле, %;

$\rho$  – плотность расплава,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Процесс диссоциации молекул азота на атомы и анализ концентраций различных состояний азота в столбе низкотемпературной плазменной дуги были рассмотрены ранее. И хотя степень ионизации такой плазмы составляет порядка 1 %, говорить о том, что это является лимитирующей стадией весьма сложно, поскольку даже при небольшом проценте ионизации количество активного – атомарного азота образуется в достаточном количестве, позволяющем получать концентрации азота в расплаве выше в сравнении с условиями для бездуговой плавки.

Если лимитирующей стадией является конвективная диффузия атомов азота в расплаве, то уравнение лимитирующей стадии можно записать:

$$\frac{d[N]}{d[\tau]} = \alpha \cdot ([N]_p - [N]) \quad (43)$$

Проинтегрировав вышеприведенное уравнение (43), получим:

$$\ln \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p - [N]} = \alpha \cdot \tau \quad (44)$$

Где  $\alpha = \alpha' \cdot S/V$  – константа скорости массопереноса, см/с;

$\alpha'$  – полуэмпирический параметр, определяющий скорость массопереноса, см<sup>2</sup>/с;

$[N]_p$  – концентрация азота в поверхностном слое границы металл-газ, близкая к равновесию с газовой фазой, %;

$[N]$  – концентрация азота в объеме металла в момент времени  $\tau$ , %;

$[N]_0$  – начальная концентрация азота в объеме металла. %;

Тогда уравнение для нахождения времени, когда металл насыщается азотом, можно рассчитать:

$$\tau = \frac{V_{Me} \cdot \ln \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p - [N]}}{\alpha' \cdot S_{Me}} \quad (45)$$

Где  $V_{Me}$  – объем металла, м<sup>3</sup>;

$S_{Me}$  – площадь поверхности контакта металл – газ, м<sup>2</sup>

Нагрев и оплавление торца расходуемого электрода осуществляется за счет джоулева тепла и тепла дуги, сделаем предположение, что наивысшая температура металла достигается в зоне анодного пятна на торце электрода, если бы переплавляемый электрод не вращался с высокой скоростью, то температура в этой точке должна была превышать температуру кипения расплавляемого металла.

Экспериментальное определение времени нахождения жидкого металла под плазмой в процессе нагрева, оплавления и распыления электрода, а также процесс отрыва капли металла и кристаллизации представляется весьма затруднительно. В связи с этим для исследования данного процесса целесообразно использовать

методы математического моделирования, позволяющие сделать ряд следующих допущений:

- Анодное пятно находится строго по центру торца расходуемого электрода;
- Нагрев и расплавление заготовки осуществляются за счет тепла, выделяемого плазменной дугой;
- Поглощение азота расплавом происходит только под столбом плазмы;
- Время насыщения расплава азотом принимаем за время азотирования расплава;
- Из-за высокой скорости кристаллизации капле расплава и условий проведения плавки в атмосфере смеси инертных газов и азота, десорбция азота с поверхности капли не протекает.

При передаче тепла плазменной дугой заготовке, начинается процесс расплавления металла, на торце электрода образуется некоторый объем жидкого металла, за счет сил центростремительного ускорения вращающейся заготовки, сил поверхностного натяжения и собственного веса, объем жидкого металла перемещается к периферийной части электрода, приобретая форму сферы. На образовавшуюся каплю металла оказывают воздействие:

- Давление плазменной дуги;
- Реактивные силы, возникающие при испарении металла;
- Гравитационные силы;
- Силы поверхностного натяжения;
- Электродинамические силы;
- Силы тяжести;

Условия для отрыва капли наступают тогда, когда усилие, создаваемое давлением потока плазмы, силы тяжести, электродинамической силы будут равны силе, удерживающей ее на торце электрода т.е. силе поверхностного натяжения, основной силе, удерживающей жидкую каплю металла на заготовке. В момент,

когда сумма остальных сил превышает силу поверхностного натяжения, происходит отрыв капли от вращающейся заготовки.

Условие нахождения капли на торце заготовки можно выразить в виде формулы [120]:

$$F_{\text{пн}} > F_{\text{т}} + F_{\text{эд}} + F_{\text{рд}} + F_{\text{дп}} + F_{\text{др}} \quad (46)$$

Где  $F_{\text{т}} = mg$  – сила тяжести;

$F_{\text{пн}} = \pi \cdot \sigma \cdot d_{\text{эл}}$  – сила поверхностного натяжения;

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения переплавляемого электрода при заданной температуре Дж/м<sup>2</sup>;

$d_{\text{эл}}$  – диаметр переплавляемого электрода, м;

$F_{\text{эд}}$  – электродинамическая сила;

$F_{\text{рд}}$  – сила реактивного давления испаряющегося металла и выделения газа;

$F_{\text{дп}} = M_{\text{пл}} \cdot v_{\text{пл}}$  – сила давления потоков плазмы;

$M_{\text{пл}}$  – масса потока плазмы, проходящего через заданное сечение за единицу времени, кг/с;

$v_{\text{пл}}$  – скорость потока плазмы в заданном сечении, м/с;

$F_{\text{др}}$  – другие силы.

Когда капля металла отрывается, она может иметь произвольную форму из-за высокой скорости вращения заготовки, в процессе полета под действием сил поверхностного натяжения металла происходит сфероидизация капли металла, а также ее кристаллизация.

Провести оценку времени нахождения жидкого металла от момента расплавления до отрыва капли от торца заготовки можно, основываясь на массовой скорости плавления установки, полученное время примем за время нахождения металла под плазмой, то есть временем, когда расплав поглощает атомы азота.

Для анализа данного параметра, оценим массовую скорость плавления, то есть массу расплавленного металла в единицу времени.

Массовая скорость переплава:

$$v = \frac{m_{\text{сплава}}}{t_{\text{переплава}}} \quad (47)$$

Сделаем предположение, что толщина жидкой пленки на торце электрода не больше диаметра средней фракции полученного порошка, следовательно, высота жидкого металла на торце оплавливаемой заготовки не превышает  $150 \cdot 10^{-6}$  м.

Теперь можно оценить мгновенный объем жидкого металла на торце электрода. Площадь торца переплавляемого электрода найдем по формуле:

$$S = \pi r^2 \quad (48)$$

Значит, одновременно жидкого металла на торце электрода находится не больше, чем:

$$V = S \cdot d \quad (49)$$

$S$  – площадь торца переплавляемого электрода;

$d$  – диаметр образовавшейся порошинки.

Тогда время пребывания жидкого металла под плазмой, учитывая массовую скорость переплава составит:

$$\tau = \frac{m_{\text{ж.Ме}}}{V_{\text{переплава}}} \quad (50)$$

Зная время нахождения жидкого металла под плазменной дугой, можно оценить полуэмпирический параметр, определяющий константу скорости массопереноса:

$$\alpha' = \frac{V_{Me} \cdot \ln \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p - [N]}}{\tau \cdot S_{Me}} \quad (51)$$

Положительным аспектом описанной модели является ее простота и возможность на основании одного или нескольких экспериментальных данных оценить скорость азотирования для модельного сплава при ином содержании азота в плазмообразующем газе. Помимо этого, используя данную методику и соответствующие термодинамические параметры (для вычисления равновесной концентрации азота), можно оценить константу скорости массопереноса для сплавов на различной основе.

#### **Анализ диаметра микрогранул**

В ходе проведенных экспериментов, описанных в главе 2, при определении растворимости азота расчётным методом, было сделано допущение, что насыщение металла азотом осуществляется только при оплавлении торца расходующего электрода азотсодержащей плазмой. Однако вследствие того, что образование, отрыв и кристаллизация металлических микрогранул протекает в среде аргона и азота, можно сделать следующее предположение: в процессе свободного полета и кристаллизации продолжает осуществляться насыщение капли металла азотом.

Ранее была приведена методика, позволяющая оценить константу скорости массопереноса при контакте расплав-плазма. Методика показывает, что на константу скорости массопереноса оказывает влияние отношение площади поверхности взаимодействия металл-плазма к ее объему. Эту же методику можно применить и при рассмотрении процесса насыщения капли металла азотом в процессе кристаллизации. С целью количественной оценки данного параметра необходимо оценить размер образующихся микрогранул, получаемых на УПЦР, взаимосвязь технологических показателей, оказывающих влияние на дисперсность получаемых частиц.

Для анализа показателей, устанавливающих взаимосвязь между технологическими параметрами процесса плазменного центробежного распыления расходуемого электрода и размером образующихся микрогранул, необходимо рассмотреть стадии формирования твердых металлических порошков при оплавлении торца вращающейся заготовки. Можно выделить основные этапы получения твердой микрогранулы на УПЦР, согласующиеся с литературными данными [124, 130]:

- Образование жидкой металлической пленки на торце заготовки;
- Скопление жидкой фазы и перемещение от центра заготовки к периферийной части электрода за счет центробежных сил;
- Формирование жидкой капли;
- Отрыв капли от заготовки в результате превышения сил центробежного ускорения над силами поверхностного натяжения;
- Кристаллизация капли в процессе свободного полета.

На УПЦР в процессе распыления на образующийся жидкий металл на торце заготовки воздействуют центробежные силы, в результате расплавленный металл перемещается на периферийную часть вращающейся заготовки. В момент, когда центробежные силы превышают силы поверхностного натяжения, происходит отрыв капли, при этом в момент отрыва между каплей и заготовкой образуется тонкий «мост», который под влиянием сил поверхностного натяжения принимает сферическую форму и кристаллизуется.

Для центробежного распыления характерна периодичность в образовании жидких гранул и траектория их полета, данная особенность практически исключает возможность столкновения еще жидких или кристаллизующихся гранул в процессе полета.

Основными параметрами, влияющими на процесс формирование гранулы и ее отрыв являются поверхностное натяжение металла и скорость вращения заготовки, далее идут плотность сплава в жидком состоянии, диаметр распыляемой заготовки и коэффициент отрыва, исходя из этого согласно

литературным данным [123, 124, 125, 130] можно воспользоваться следующей формулой (52), позволяющей рассчитать центробежную силу:

$$F_{ц} = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho \cdot \omega \cdot D}{6 \cdot 2} \quad (52)$$

Где  $d$  – диаметр капли, м;

$D$  – диаметр расходуемого электрода, м;

$\omega=2\pi n$  – угловая скорость вращения расходуемого электрода м/сек;

$n$  – частота вращения, об/сек;

$\eta$  – коэффициент отрыва;

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения расплава, Н/м;

$\rho$  – плотность сплава, кг/м<sup>3</sup>;

Силы поверхностно натяжения рассчитаем по формуле:

$$F_{п.н.} = \sigma \cdot \pi \cdot d_1 \quad (53)$$

где  $d_1$  – диаметр «моста» между заготовкой и каплей металла, м;

$$d_1 = \eta \cdot d \quad (54)$$

где  $\eta$  – коэффициент отрыва

Исходя из равенства сил поверхностного натяжения и центробежных сил получим, формулу для нахождения среднего диаметра капли:

$$d = \frac{2 \cdot \sqrt{3 \cdot \eta}}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot D}} \quad (55)$$

Представленное выше уравнение позволяет оценить размер получаемых частиц, зная угловую скорость заготовки.

### Выводы по главе 3

1. Проведен теоретический анализ процесса азотирования на стадии получения металлических микрогранул на УПЦР, показана возможность азотирования многокомпонентного сплава на базе никеля за счет использования плазмы, состоящей из смеси азота, аргона и гелия.

2. Проведена оценка температуры в зоне контакта металл – плазменная дуга. Полученные результаты были использованы для расчета технологических параметров при проведении плавки и на стадии получения микрогранул методом плазменного центробежного распыления. Например, при парциальном давлении азота в плазмообразующем газе равным 0,2 атм., содержание азота в металле может достигать 0,052 %.

3. Предложена и обоснована методика расчета, позволяющая получать заданное содержание азота в многокомпонентном сплаве на основе никеля за счет использования плазмы, состоящей из смеси плазмообразующих газов, при распылении расходуемого электрода. Предложенная модель учитывает парциальное давление азота в смеси плазмообразующих газов, температуру в зоне контакта металл-плазма.

4. Показано, что лимитирующей стадией процесса азотирования является диффузия атомов азота в расплаве. Получены конкретные значения, константы скорости массопереноса, позволяющие оценить скорость азотирования металла на стадии получения микрогранул.

## Глава 4. Результаты экспериментальных плавов

### 4.1. Растворимость азота в модельном сплаве

**Разработка модели управления процессом азотирования и технологических рекомендаций с целью получения заданного содержания азота в расплаве.**

В главе 2 была описана методика проведения серии экспериментов по получению азотсодержащих металлических порошков на УПЦР за счет использования плазмы, состоящей из смеси инертных газов и азота.

Объектом для исследования содержания газообразующих примесей в образцах сплава ЭП741НП выступали металлические порошки, полученные в результате плазменного центробежного распыления, результаты анализа представлены в таблицах 13 и 14.

Таблица 13 – Химический анализ исходной заготовки для распыления на содержание газообразных примесей, % масс.

| Образец | Водород | $S_d$ | Кислород | $S_d$  | Азот   | $S_d$  |
|---------|---------|-------|----------|--------|--------|--------|
| ЭП741НП | 0,00006 | -     | 0,0010   | 0,0005 | 0,0005 | 0,0001 |

$S_d$  – standard deviation – стандартное отклонение.

Таблица 14 – Результаты химического анализа образцов, полученных в результате плазменного центробежного распыления сплава ЭП741НП, полученные при различной доле азота плазмообразующем газе, % масс.

| №   | Массовая доля азота в плазмообразующем газе, атм. | Сод-е $N_2$ в сплаве, % |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------------|
| 1   | 2                                                 | 3                       |
| 1.1 | 0,15                                              | 0,020                   |
| 1.2 | 0,15                                              | 0,022                   |

Продолжение таблицы 14

| 1   | 2    | 3     |
|-----|------|-------|
| 2.1 | 0,20 | 0,024 |
| 2.2 | 0,20 | 0,026 |
| 3.1 | 0,30 | 0,028 |
| 3.2 | 0,30 | 0,029 |
| 4.1 | 0,40 | 0,031 |
| 4.2 | 0,40 | 0,033 |

Приведенные данные показывают, что использование УПЦР с азотсодержащей плазмой, позволяет получить концентрации в расплаве в 40–60 раз превышающее начальное содержание азота. Полученные результаты на практике согласуются с расчетными данными, опубликованными в работе [114] (расчетное содержание азота при обработке плазмообразующим газом 0,073 % при  $P_{N_2} = 0,4$  атм.). Это говорит о возможности проведения процесса азотирования расплава на стадии получения металлических микрогранул.

Используя методику, приведенную в Главе 3, с целью изучения влияния парциального давления азота в плазмообразующем газе на конечную концентрацию азота в готовом металле, провели расчет равновесной концентрации азота в выбранном модельном сплаве по формуле (41). Экспериментальные данные по конечному содержанию азота в металле сравнили с расчетными, приведенными в главе 3, результаты приведены на рисунке 32. Как видно из приведенных данных, экспериментальные данные обозначены точками, существенно ниже по сравнению с расчетными для условий использования азотсодержащей плазмы (верхняя зависимость). Однако примерно в два раза превышает значения если бы процесс азотирования был рассчитан при использовании молекулярного азота.

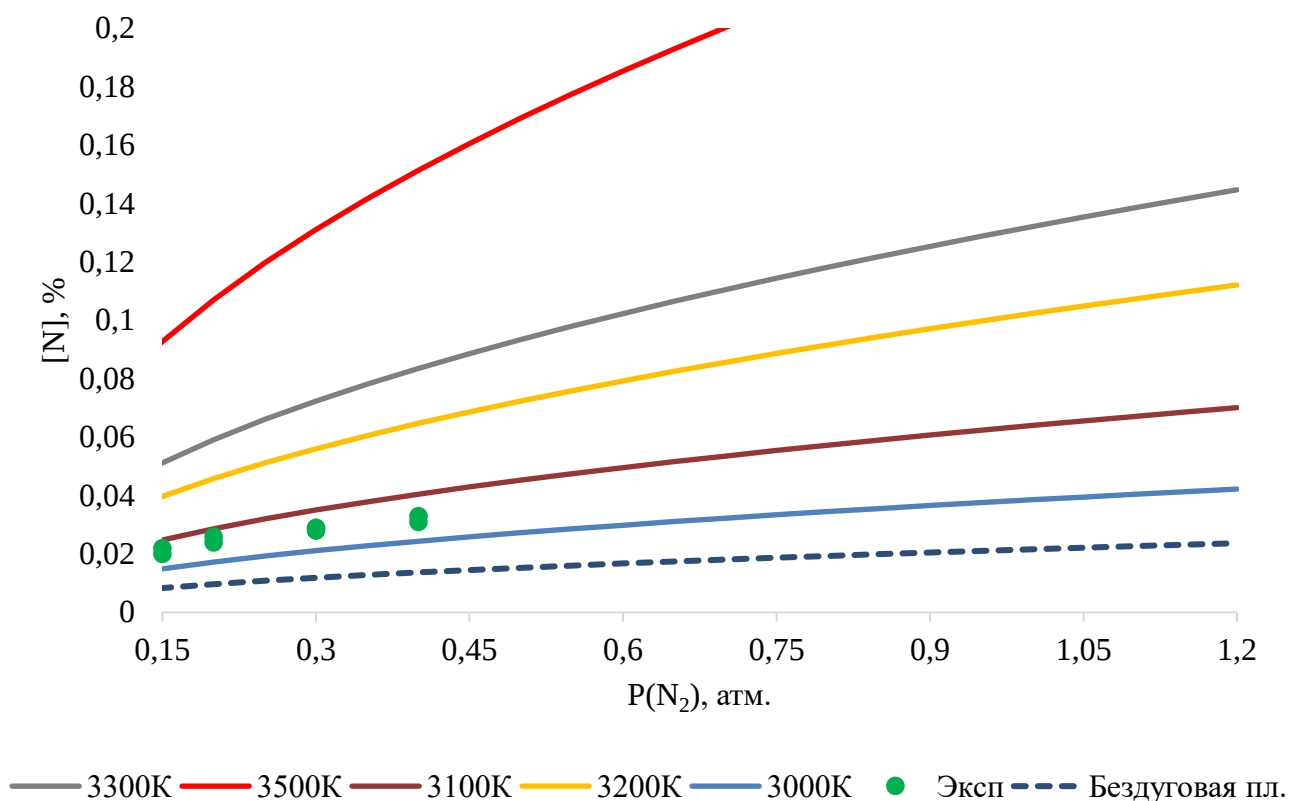


Рисунок 32 – Зависимость содержания азота в сплаве от парциального давления азота. Точки – экспериментальные данные; Линии – расчетная растворимость азота в условиях ПДП при различной температуре плазмы; --- Растворимость азота в условиях бездуговой плавки

При оценке растворимости азота в условиях ПДП принимали, что температура плазмы составляет 3300 К, а температура расплава в зоне взаимодействия с плазменной 3023 К, согласно расчетным данным.

Полученные и приведенные на рисунке 32 результаты показывают: что на УПЦР за счет использования азотсодержащей плазмы можно достичь повышенной концентрации азота, в сравнении с результатами расчетов, проведенных для условий открытой бездуговой плавки. Например, при парциальном давлении азота 0,2 атм., и общем давлении смеси плазмообразующих газов равное 1 атм., на практике было получено содержание азота 0,024 % и 0,026 %, в то время как расчетные данные для бездуговой плавки показывают значение 0,0097 %, что в 2,7 раза меньше.

Закономерно наблюдается повышение содержание азота в сплаве с увеличением парциального давления азота в плазме. Однако, если первоначальное повышение азота на 0,05 атм. с 0,15 до 0,2 атм., привело к росту концентрации азота на 0,005 %, то уже последующее повышение на 0,1 атм., приводит к повышению всего на 0,003 %. Это может свидетельствовать о замедлении процесса насыщения металла азотом, а также о влиянии иных факторов на процесс азотирования.

Полученные концентрации по содержанию азота в изготовленных металлических порошках выше расчетной концентрации, которую можно получить в условиях открытой бездуговой плавки, и закономерно ниже расчетных результатов для плавки в условиях ПДП. Такую разницу между практическими данными и расчетными равновесными величинами можно объяснить тем, что в реальных условиях весьма сложно добиться равновесных условий из-за малого и ограниченного времени контакта между азотсодержащей плазмой и жидким металлом. Получаемые значения растворимости азота будут определяться кинетическими параметрами процесса обработки металла на УПЦР.

При этом необходимо отметить, приведенная в Главе 3 методика оценки растворимости азота, выполняет непосредственную функцию и позволяет провести оценочный расчет концентрации азота в выбранном модельном сплаве и ответить на вопрос о возможности получения повышенных концентраций азота в сплаве.

## **4.2. Кинетические параметры процесса азотирования**

При анализе кинетических параметров важную роль имеет время взаимодействия жидкого металла с азотом. В процессе получения азотсодержащих металлических гранул насыщение расплава азотом может протекать как на торце оплаваемого электрода, так и в процессе кристаллизации микрогранулы, когда капля металла находится в состоянии свободного полета. Для анализа возможности протекания процесса азотирования, а также о скорости

процесса, необходимо оценить время, в течение которого возможно насыщение жидкого сплава азотом.

Как упоминалось ранее экспериментально оценить время азотирования, то есть время нахождения жидкого расплава под столбом азотсодержащей плазмы весьма сложно. Анализ собранных данных, полученных во время и после проведения полупромышленных экспериментов, а также предложенная в главе 3 методика расчета, позволили провести оценку времени контакта между жидким расплавом на торце расходуемой заготовки и азотсодержащей плазмой, результаты приведены в таблице 15. При проведении расчетов необходимо остановить внимание на константе скорости массопереноса, от которой зависит скорость азотирования. Согласно данным формулы (44) и (56) константа скорости массопереноса зависит от полуэмпирического коэффициента  $\alpha'$  и отношения площади поверхности жидкого металла к его объему на торце оплаваемого электрода. Воспользовавшись полученными на практике значениями концентрации азота, рассчитали полуэмпирический коэффициент  $\alpha'$ .

В соответствии с полученными рассчитанными данными, и сделав допущение в расчетах о том, что процесс азотирования протекает только на торце расходуемого электрода под столбом азотсодержащей плазмы, спрогнозировали скорость азотирования металла при распылении заготовки на УПЦР (Глава 3). Полученные результаты близки к результатам ряда работ, проводимых на установках ПДП, и представлены в таблице 15 и на рисунке 33.

Таблица 15 – Результаты расчетов

| Параметр                                        | Обозначение | Значение            |
|-------------------------------------------------|-------------|---------------------|
| Массовая скорость переплава, г/с                | $v$         | 16,9                |
| Площадь торца электрода, $m^2$                  | $S$         | $4,4 \cdot 10^{-3}$ |
| Объем металла на торце электрода, $m^3$         | $V$         | $6,6 \cdot 10^{-7}$ |
| Масса жидкого металла на торце, г               | $m_{ж.Ме}$  | 5,5                 |
| Время пребывания жидкого металла под плазмой, с | $\tau$      | 0,3                 |

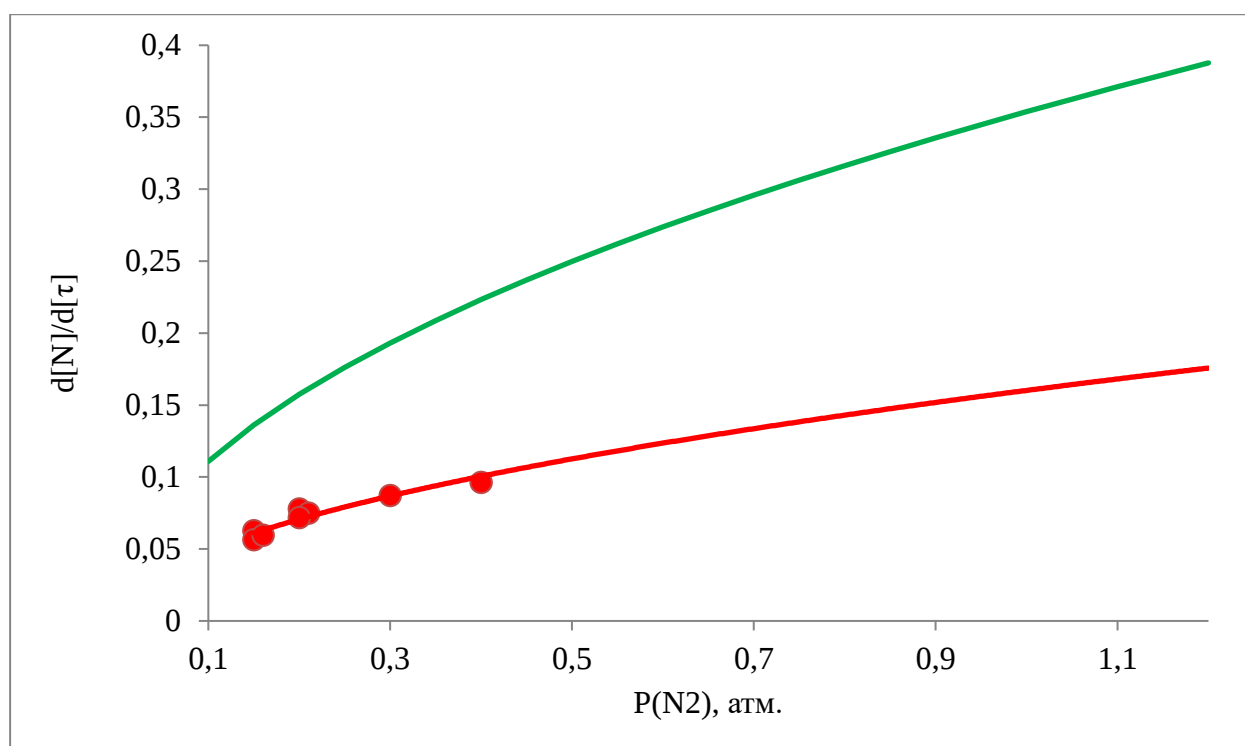


Рисунок 33 – Зависимость скорости азотирования от парциального давления азота в плазмообразующем газе. Точки – экспериментальные данные, - линия – расчетные данные, - линия, данные с учетом  $\alpha' = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ (см}^2\text{/с)}$

На рисунке 33 представлена зависимость скорости азотирования от парциального давления азота в плазмообразующем газе. Формально данную зависимость можно представить в другом виде, если выразить равновесное давление азота через парциальное давление азота, тогда формула (43) будет иметь вид:

$$\frac{dN}{d\tau} = \alpha' \cdot \frac{S_{\text{пов-ти}}}{V} \cdot (K_p \cdot \sqrt{P_{N_2}} - [N]) \quad (56)$$

Видно, что при увеличении парциального давления азота при неизменном значении иных параметров, должно способствовать повышению скорости азотирования.

При сравнении данных, приведенных на графике, видно, что увеличение парциального давления азота с 0,15 до 0,2 атм., способствует увеличению скорости в 1,37 раза.

Необходимо отметить, что возрастающим график, как это приведено на рисунке, будет не постоянно. Это может быть обосновано влиянием большого количества различных факторов на данный процесс. Так, например, при увеличении давления азота с 0,3 атм. до 0,4 атм., скорость азотирования увеличилась всего в 1,11 раз. Очевидно, начинает влиять само содержание азота в расплаве, так при достижении некоторой концентрации азота в расплаве, скорость азотирования будет уменьшаться, например, как показано на графике рисунка 34.

На графике рисунка 33 показано, что расчетные данные превышают экспериментальные, данное различие можно объяснить тем, что в работе не учтен ряд параметров, например, площадь заготовки, покрываемая азотсодержащей плазмой, роль атмосферы в самой рабочей камере, где происходит распыление металла. Это может быть предметом дальнейших исследований.

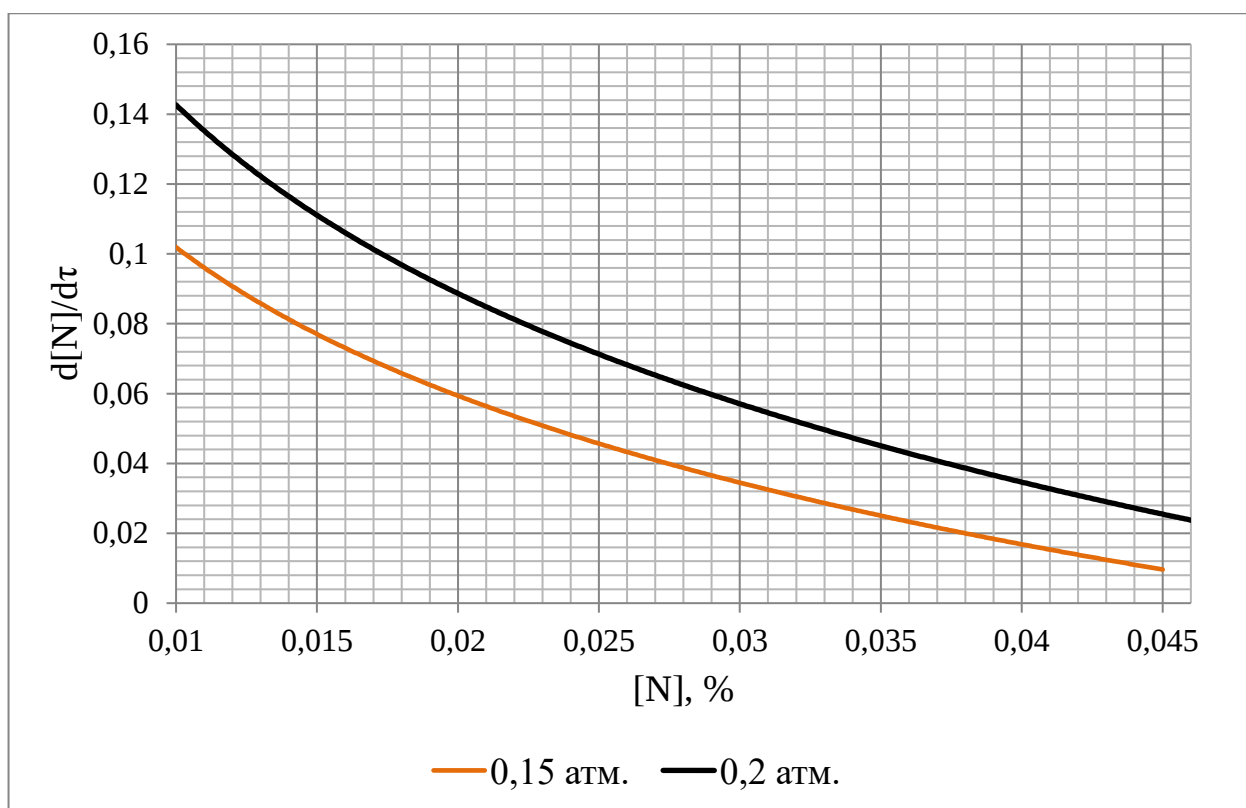


Рисунок 34 – Зависимость скорости азотирования от концентрации азота в расплаве

Приведенные на рисунке 34 график, показывает зависимость скорости азотирования от концентрации азота в жидком расплаве. Видно, что при достижении определенной концентрации азота в расплаве, дальнейшее повышение именно скорости азотирования весьма затруднительно и она начинает снижаться. Однако это не означает полное прекращение насыщения металла азотом. Азотирование будет осуществляться, однако для достижения установленной/необходимой концентрации азота, необходимо, например, увеличивать время нахождения металла под столбом азотсодержащей плазмы. Также для повышения скорости, можно увеличить долю азота в плазмообразующем газе, при прочих равных условиях это может способствовать повышению скорости азотирования. Приведенные расчетные графики, построены для выбранного модельного сплава ЭП741НП. В расчетах использовалась модель, приведенная в Главе 3, с помощью которой ранее теоретически оценили концентрацию азота в расплаве и скорость азотирования.

#### 4.2.1. Время кристаллизации микрогранул

Как было сказано ранее, для оценки времени контакта металл-азотсодержащая плазма и оценки скорости азотирования, были использованы методы математического моделирования и ряд допущений. Одним из таких было отсутствие протекания процесса десорбции азота в следствие азотсодержащей атмосферы в печи и высокой скорости кристаллизации. Оценим, как быстро металлические микropорошки могут кристаллизоваться.

Рассмотрим процесс образования порошинки и рассчитаем время от отрыва капли жидкого металла от заготовки до кристаллизации. Линейную скорость истечения расплава можно определить из уравнения:

$$V=\omega\cdot R \quad (57)$$

Где  $\omega=2\pi n$  – угловая скорость вращения заготовки;

$n$  – частота вращения заготовки;

$R$  – радиус заготовки.

Рассчитать объем жидкой капли можно по нижеприведенному уравнению:

$$V'=\frac{4}{3}\pi r^3 \quad (58)$$

$r$  – радиус капли

Массу жидкой капли можно найти по уравнению:

$$m=V'\cdot\rho \quad (59)$$

Время нахождения капли в жидком состоянии от момента отрыва до полной кристаллизации можно найти из уравнения:

$$\tau = \frac{C_p \cdot m_k}{\alpha \cdot S_k} \cdot \ln \frac{T_n - T_0}{T_{пл} - T_0} \quad (60)$$

Где  $C_p$  – удельная теплоемкость расплава, примем равной удельной теплоемкости никеля (500 Дж/(кг·K))

$S_k$  – удельная площадь поверхности капли жидкого металла

$$S_k = \pi d^2 \quad (61)$$

$T_n$  – температура капли в момент отрыва от электрода, примем равной температуре плавления сплава + 200 градусов перегрева (1860 K);

$T_0$  – температура полностью закристаллизовавшейся капли, примем равной 300 K;

$T_{пл}$  – температура плавления сплава (1660 K)

$\alpha$  – коэффициент теплообмена между каплей и окружающей атмосферой;

Коэффициент теплообмена можно найти из уравнения вынужденного конвективного теплообмена [122].

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_e}{d_k} \quad (62)$$

Где  $\lambda_e$  – коэффициент теплопроводности, для аргона найдем из уравнения [123], график зависимости от температуры приведен на Рисунок 35.

$$\lambda_e = (4,923 + 0,0465 \cdot T - 8,028 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot 10^{-3}$$

$Nu$  – критерий Нуссельта

$$Nu = 0,62 \cdot \sqrt{Re} \quad (63)$$

$Re$  – Число Рейнольдса

$$Re = \frac{V \cdot d_k}{\nu} \quad (64)$$

$\nu$  – коэффициент кинематической вязкости аргона [123], Рисунок 36.

Результаты расчетов приведены в Таблица 16.

Таблица 16 – Результаты расчетов

| Параметр                                                       | Обозначение | Значение             |
|----------------------------------------------------------------|-------------|----------------------|
| Линейная скорость истечения расплава м/сек                     | $V$         | 58,8                 |
| Объем капли, $m^3$                                             | $V'$        | $2,7 \cdot 10^{-13}$ |
| Масса жидкой капли, кг                                         | $m$         | $2,2 \cdot 10^{-9}$  |
| Площадь поверхности жидкой капли, $m^2$                        | $S_k$       | $2 \cdot 10^{-8}$    |
| Коэффициент теплообмена, Вт/( $m^2 \cdot K$ )                  | $\alpha$    | 2818,9               |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/( $m \cdot K$ )               | $\lambda_e$ | 0,02                 |
| Критерий Нуссельта                                             | $Nu$        | 5,3                  |
| Число Рейнольдса                                               | $Re$        | 294,4                |
| Время нахождения капли в жидком состоянии до кристаллизации, с | $\tau$      | $2,7 \cdot 10^{-3}$  |
| Диаметр капли, м                                               | $d_k$       | $70 \cdot 10^{-6}$   |

Полученное время кристаллизации, позволяет оценить скорость охлаждения образующихся микрогранул, а также подтвердить гипотезу, что основное насыщение металла происходит на торце расходуемого электрода под столбом азотсодержащей плазмы. Однако говорить о полном отсутствии механизма азотирования образующихся микрогранул в процессе кристаллизации некорректно. Малый размер жидких капель может способствовать данному процессу. Также параметр скорости охлаждения может быть полезен как при решении технической задачи, например модернизации оборудования и определения ее новых геометрических размеров, так и технологической, влияния на микроструктуру гранул.

Даже при незначительном времени существования межфазная поверхность жидкая капля – газовая фаза при уменьшении размера капли весьма развито. Это может повлиять на степень азотирования.

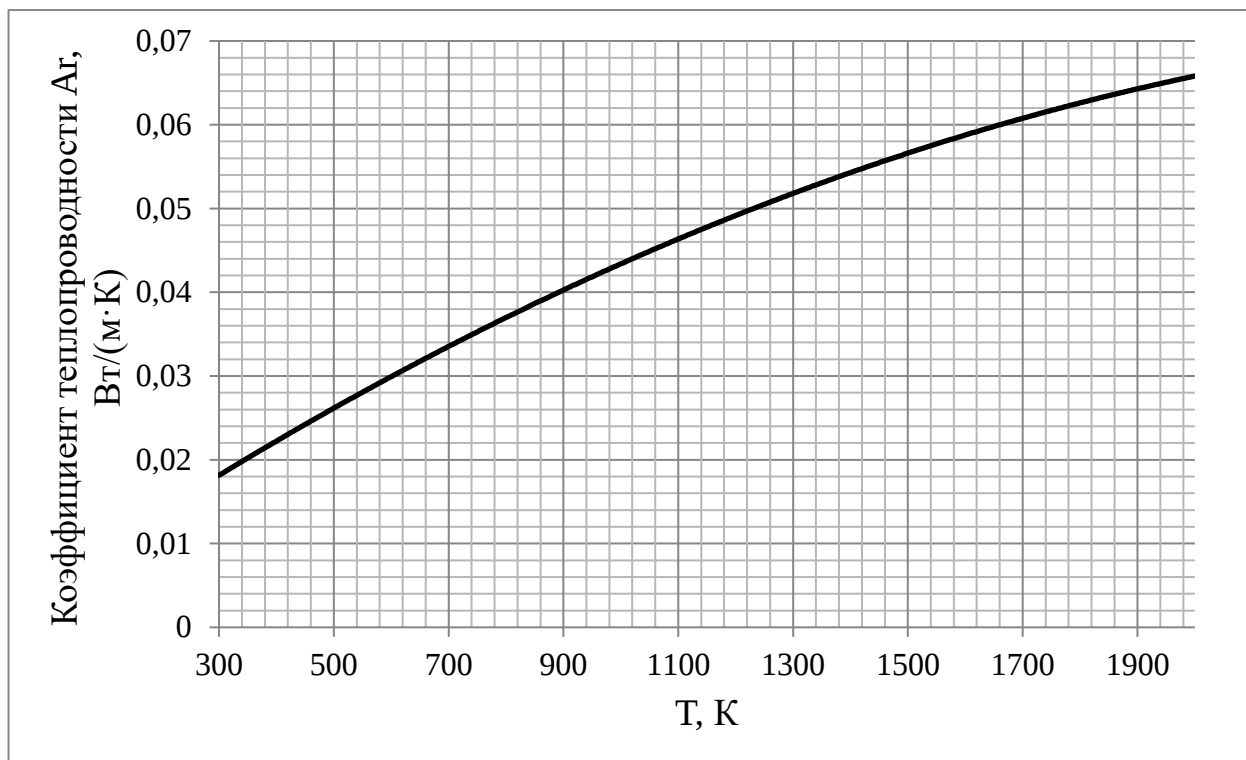


Рисунок 35 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности аргона при давлении 0,1 МПа

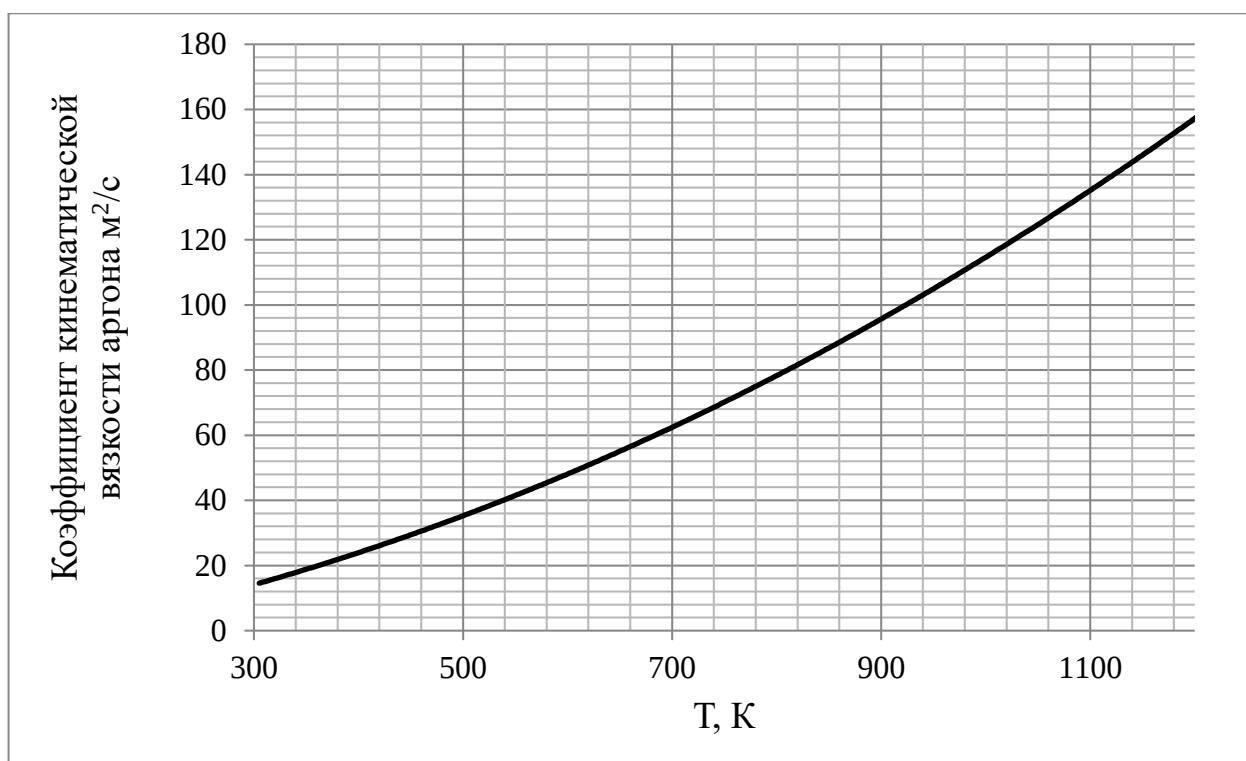


Рисунок 36 – Температурная зависимость коэффициента кинематической вязкости аргона при давлении 0,1 МПа

### 4.3. Фракционный состав микрогранул

Фракционный состав полученных металлических микрогранул определяли сухим просеиванием согласно ГОСТ 18318–94. Для этого осуществляли сборку набора сит в порядке уменьшения отверстий сверху вниз, затем проводили рассев порошка с использованием специализированного оборудования. Результаты гранулометрического анализа представлены на рисунке 37.

В Главе 3, приведена методика, согласно которой можно провести оценочный расчет фракционного состава, получаемых металлических гранул. Гранулометрический анализ микрогранул, полученных на УПЦР показал, что фракционный состав находится в пределах 50 – 300 мкм. Проведем сравнительный анализ приведенной методики и значений, полученных на практике.

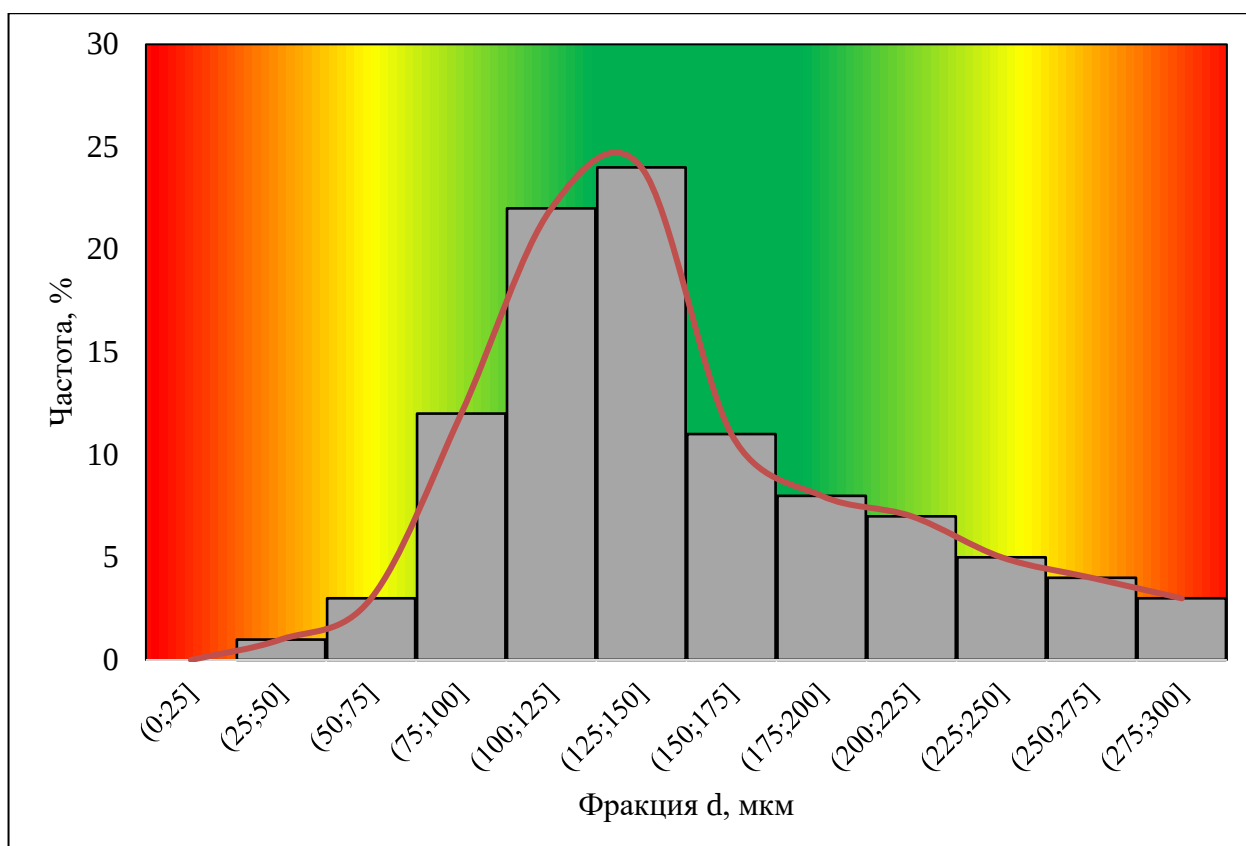


Рисунок 37 – Частотное распределение фракционного состава, полученных микрогранул

|                                   |                                   |                                  |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Высокая доля от общего количества | Средняя доля от общего количества | Низкая доля от общего количества |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|

При проведении полупромышленных плавок диаметр расходуемой заготовки, марку сплава, и, как следствие, плотность, поверхностное натяжение и коэффициент отрыва являлись постоянными величинами, откуда следует, что фракционный состав микрогранул зависел от угловой частоты вращения расходуемого электрода.

Проведенные эксперименты, с учетом данных о скорости вращения, массе и геометрических размерах расходуемого электрода, позволили провести анализ зависимости крупности фракции микрогранул от скорости вращения заготовки, результаты представлены на рисунке 38.

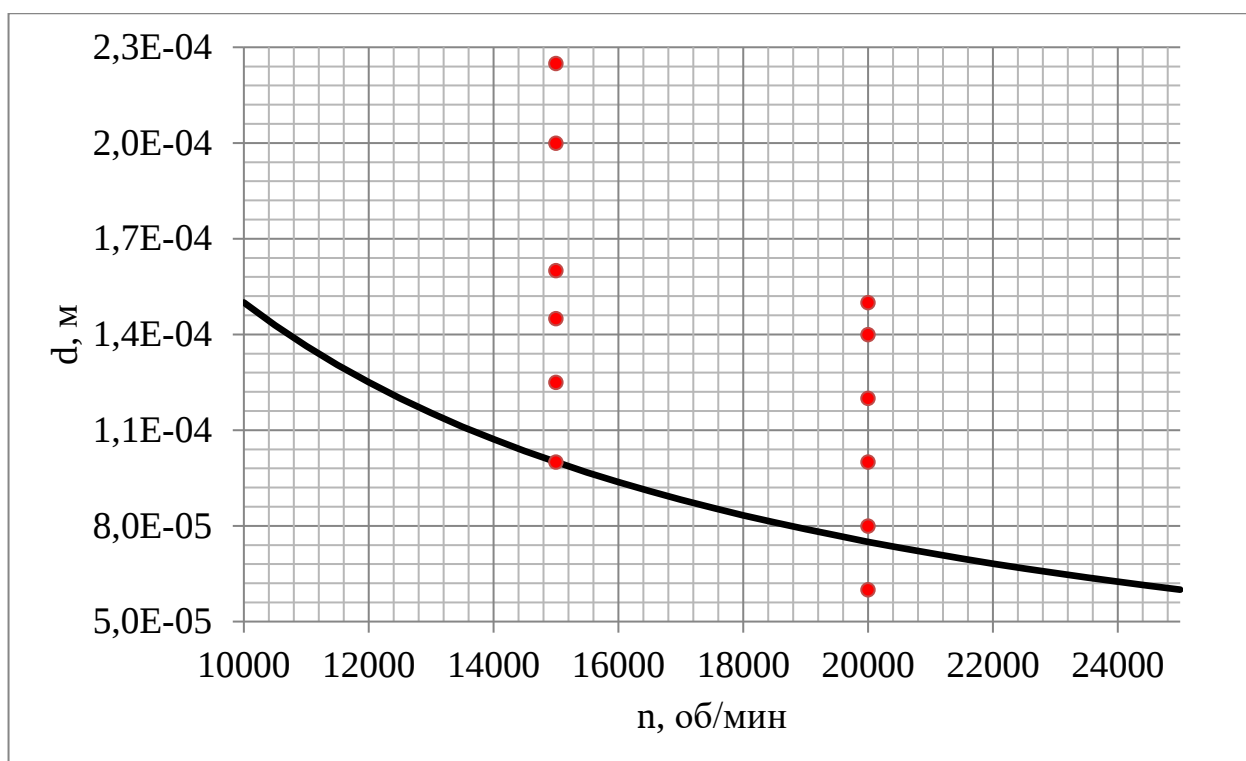


Рисунок 38 – Зависимость диаметра микрогранул от скорости вращения заготовки. Точки – экспериментальные данные, линия – расчетные данные.

На графике представлены расчетные результаты – линия, точками отмечена часть значений, полученных на практике. Проведенный анализ позволяет выбрать необходимую/оптимальную скорость вращения расходуемого электрода для получения микрогранул высокого качества.

Дисперсность полученных металлических порошков определяется следующими основными параметрами: центробежной силой, определяемой частотой вращения электрода и его диаметром; силой поверхностного натяжения, зависящей от коэффициента поверхностного натяжения сплава и температуры. Результаты расчетов условно согласуются с данными, полученными в ходе проведения полупромышленных испытаний на УПЦР. Отличие результатов обусловлено отсутствием в расчетах ряда сил, оказывающих влияние на размер капли, а также невозможностью точно оценить все физические параметры, используемые в расчетах. Однако расчетные данные и экспериментальные хорошо показывают, что при сохранении диаметра расходуемой заготовки, марки

сплава, а, следовательно, плотности, вязкости и коэффициента поверхностного натяжения, ключевым параметром остается частота вращения электрода.

#### **4.3.1. Анализ влияния размера микрогранул на содержание азота при кристаллизации**

Как было сказано и показано ранее одним из параметров, оказывающих влияние на скорость процесса азотирования, является константа скорости массопереноса. На величину значения константы скорости массопереноса оказывает влияние площадь поверхности порошинки, т. е. площадь контакта жидкого металла с газовой фазой и объем образующейся микрогранулы. Два приведенных параметра зависят от диаметра образующейся микрогранулы. Как было показано выше, на размер диаметра порошинки можно оказывать влияние путем изменения скорости вращения заготовки. Из этого следует, что скорость вращения заготовки, оказывая влияние на отношение  $S_k/V_k$ , может оказывать влияние как скорость азотирования, так и на саму концентрацию азота в стали. Это подтверждают и данные, полученные при проведении экспериментальных плавок, при увеличении скорости вращения заготовки, при неизменности других параметров, удается получить металл с более высоким содержанием азота, результаты приведена на рисунке 39.

С учетом полученных экспериментальных результатов, а также теоретически рассчитанных, на основании вышеизложенного, провели оценку зависимости концентрации азота в зависимости от отношения поверхности взаимодействия металл-газ к объему металлической порошинки. За содержание азота в микрогрануле принимали среднее значение, полученное по анализу на газоанализаторе. Полученные результаты приведены на рисунке 40. Видно, что с увеличением скорости вращения заготовки можно добиться более высоких концентраций азота в получаемом продукте.

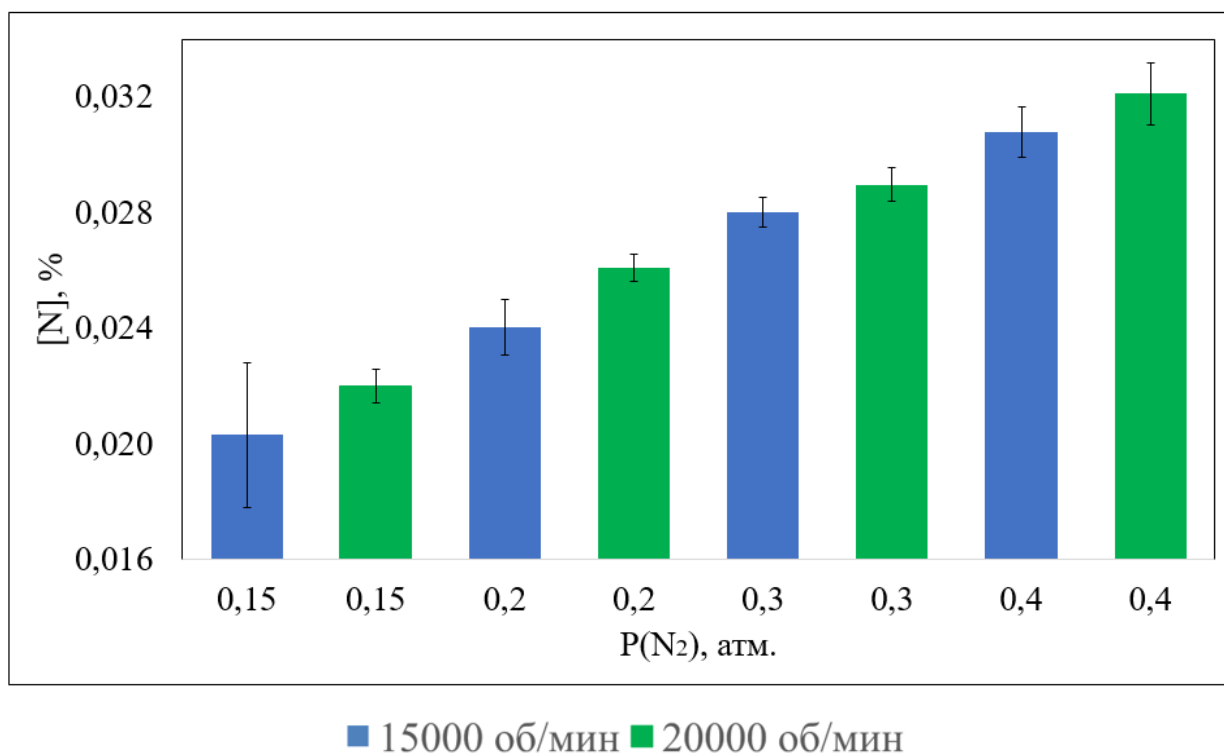


Рисунок 39 – Содержание азота в металле при различном парциальном давлении азота и скорости вращения расходуемой заготовки

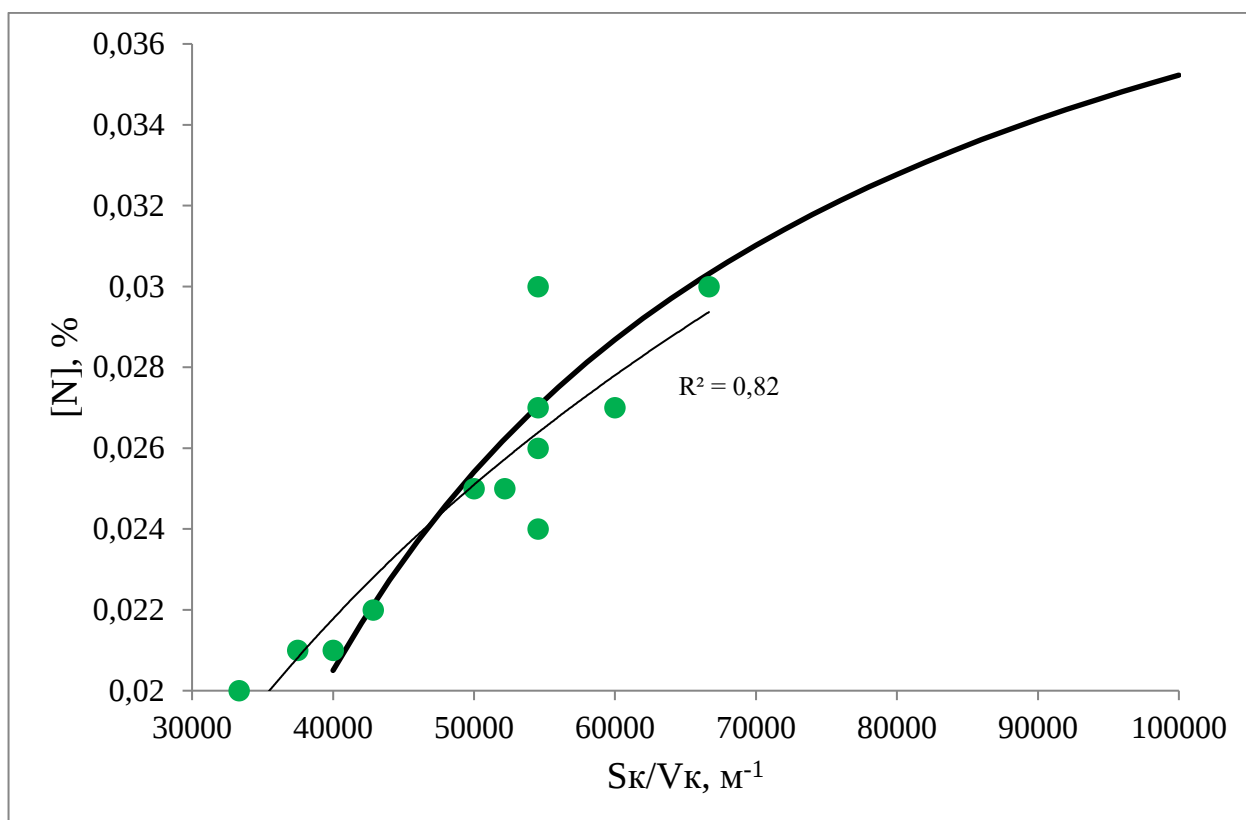


Рисунок 40 – Зависимость содержания азота от отношения поверхности взаимодействия металл-газ к объему микрогранулы. Точки – экспериментальные данные, линия – расчетные данные

На рисунке 40 представлена зависимость концентрации азота в зависимости от отношения площади поверхности микрогранулы к ее объему. И теоретически рассчитанные, и полученные на практике данные позволяют говорить о том, что при уменьшении размера металлических гранул, можно добиться повышения концентрации азота. В ходе проведения экспериментов при частоте вращения расходуемой заготовки равной 15000 об/мин, средний диаметр металлического порошка составлял 150 мкм, при этом концентрация азота составила в среднем 0,02 % при давлении азот 0,15 атм. При повышении числа оборотов до 20000 об/мин, с аналогичным давлением азота в плазмообразующем газе, концентрация азота составила 0,022 %.

Однако необходимо отметить, что постоянное увеличение скорости вращения заготовки, тем самым получения более мелкодисперсных гранул, приведет к ухудшению условий процесса азотирования из-за малой площади поверхности контакта металл-газ и малого времени азотирования, в следствие высокой скорости кристаллизации. Также необходимо уделить внимание механическим свойствам расходуемой заготовки, так как увеличение частоты вращения электрода, может привести к его растрескиванию в процессе получения микрогранул.

## Выводы по главе 4

1. Проведено исследование влияния на процесс азотирования при получении порошкового металла на установке плазменного центробежного распыления ряда кинетических параметров, а именно: 1) времени контакта азотсодержащей плазмы с жидкой фазой, образующейся на торце расходуемого электрода, 2) времени кристаллизации образующихся микрогранул, 3) скорости вращения переплавляемой заготовки и размера получаемых микрогранул.

2. Проведен сравнительный анализ концентраций азота, полученных в ходе производства азотсодержащих микрогранул, и результатов, полученных расчётным способом с использованием общепринятых термодинамических параметров.

3. Обосновано и показано, что на УПЦР за счет использования азота в качестве плазмообразующего газа можно получать концентрации азота, превышающие расчетные равновесные значения для условий бездуговой плавки. Например, значениям, полученным на практике при парциальном давлении азота равным 0,2 атм., соответствует содержанию азота в металле на уровне 0,025 %, что в 2,6 раза больше расчетных значений для условий открытой плавки – 0,0096 %.

4. Установлено, что основной процесс насыщения металла азотом происходит на торце оплавленного вращающегося электрода под столбом азотсодержащей плазмы. Установлено, что лимитирующей стадией процесса азотирования на УПЦР является диффузия атомов азота в расплаве жидкого металла, ввиду малого времени контакта расплав-плазма.

5. Уточнен полуэмпирический коэффициент, влияющий на скорость массопереноса, рассчитанный по результатам проведенных полупромышленных экспериментов. Например, в конкретных условиях, при частоте вращения заготовки 250 об/сек, полуэмпирический коэффициент  $\alpha'$  составил  $4,6 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

6. Обосновано влияние парциального давления азота в плазмообразующем газе и размера получаемых металлических частиц на концентрацию азота в получаемых металлических микрогранулах.

7. Установлено влияние частоты вращения расходуемого электрода на диаметр получаемых микрогранул, и как следствие на получаемую концентрацию азота в сплаве. Установлено, что при увеличении отношения площади контакта металла-плазма к объему самого расплава т.е. при увеличении скорости вращения заготовки при неизменном парциальном давлении азота в плазмообразующем газе, возможно получение более высоких концентраций азота.

8. Показано, что при скорости вращения расходуемой заготовки 15000 и 20000 об/мин и, для парциального давления азота в плазмообразующем газе 0,02 атм., можно получать металлические гранулы размером от 50 до 300 мкм и содержанием азота 0,02 и 0,022 % соответственно, наиболее часто регистрируемая фракция порошкового металла находится в диапазоне от 100 до 175 мкм и составляет 57 % от общей массы.

## Глава 5. Исследование азотсодержащих микрогранул

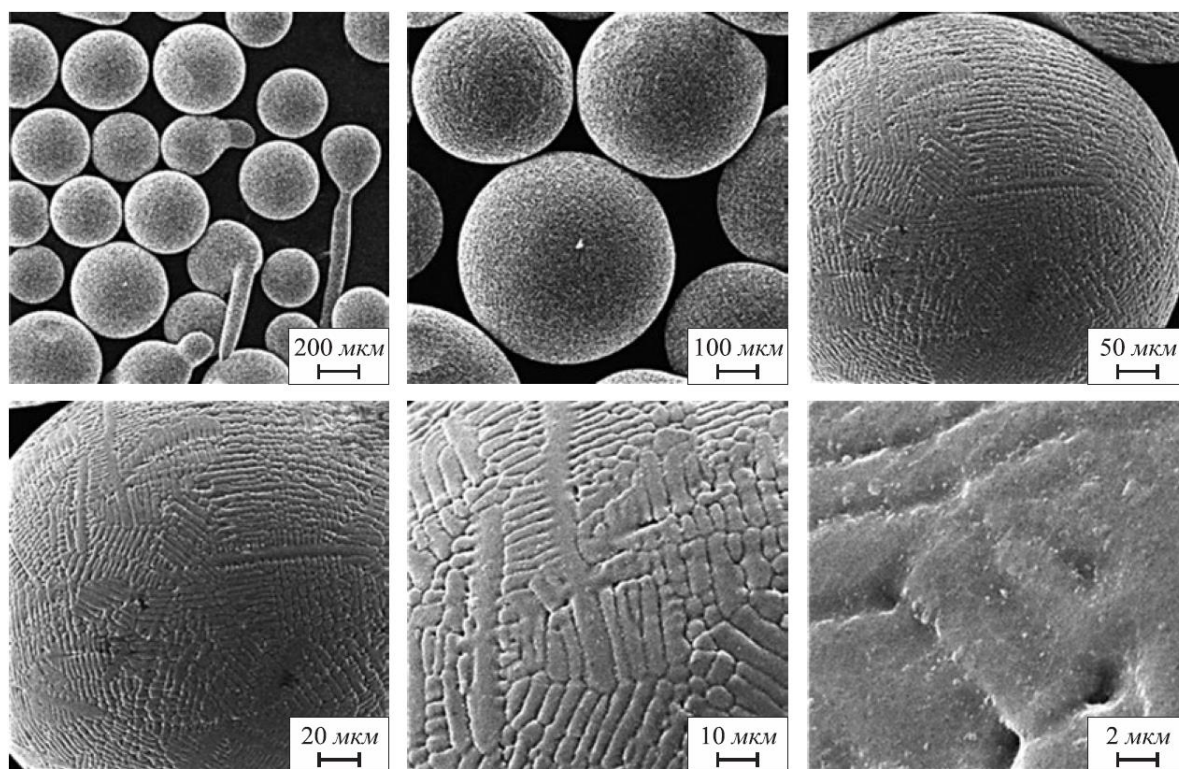
### 5.1. Исследование микроструктуры полученных образцов

Металлические микрогранулы получали методом плазменного центробежного распыления с различным составом плазмообразующего газа. В качестве примера на рисунке 41 приведены изображения металлических порошков при различном увеличении. Состав плазмообразующего газа приведен в таблице 17.

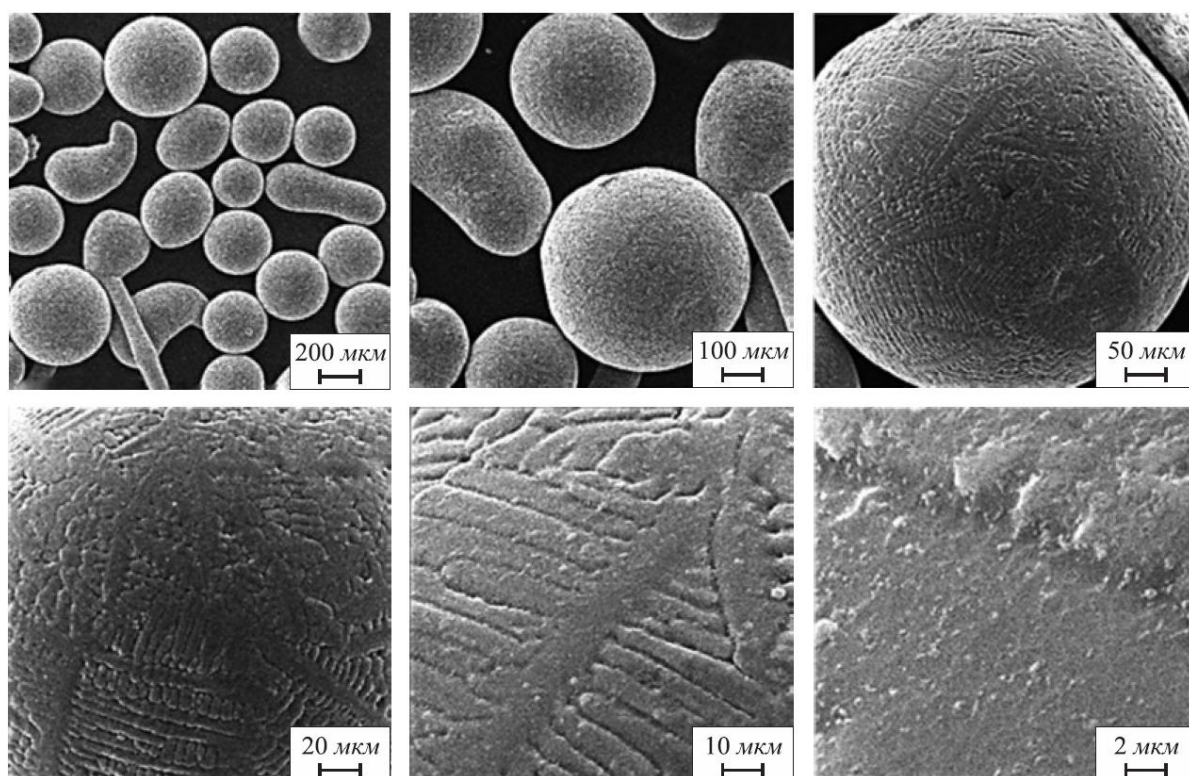
Металлографическое изучение образцов проводили с помощью оптического микроскопа Olympus PME-3 при увеличении  $\times 100$  –  $\times 500$ . Дополнительные исследования особенности структуры гранулированных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SB с ускоряющим напряжением 30 кВ, оснащённого приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments. Изображения гранул во вторичных электронах, получены с помощью сканирующего электронного микроскопа, отображают морфологию поверхности полученных порошинок. Как видно из представленного рисунка гранулы имеют сферическую форму с небольшим содержанием сателлитов. Исследование микроструктуры образцов из сплава ЭП741НП показывает наличие дендритной ликвации вблизи крупных зерен, это может быть связано с тем, что кристаллизация гранул протекает с высокой скоростью, а также большим количеством легирующих элементов.

Таблица 17 – Состав плазмообразующего газа, %

|    | He | Ar | N <sub>2</sub> |
|----|----|----|----------------|
| а) | 75 | 10 | 15             |
| б) | 60 | 20 | 20             |



*а*



*б*

Рисунок 41 – Изображение в режиме вторичных электронов поверхности металлических микрогранул сплава ЭП741НП, легированных азотом, полученных на установке плазменного центробежного распыления, содержание азота в плазме: а – 15 %, б – 20 %

На рисунке 42 представлены изображения микроструктуры образцов при различном увеличении, полученные на сканирующем электронном микроскопе в режиме отраженных электронов, после горячего изостатического прессования из металлических образцов с различным содержанием азота.

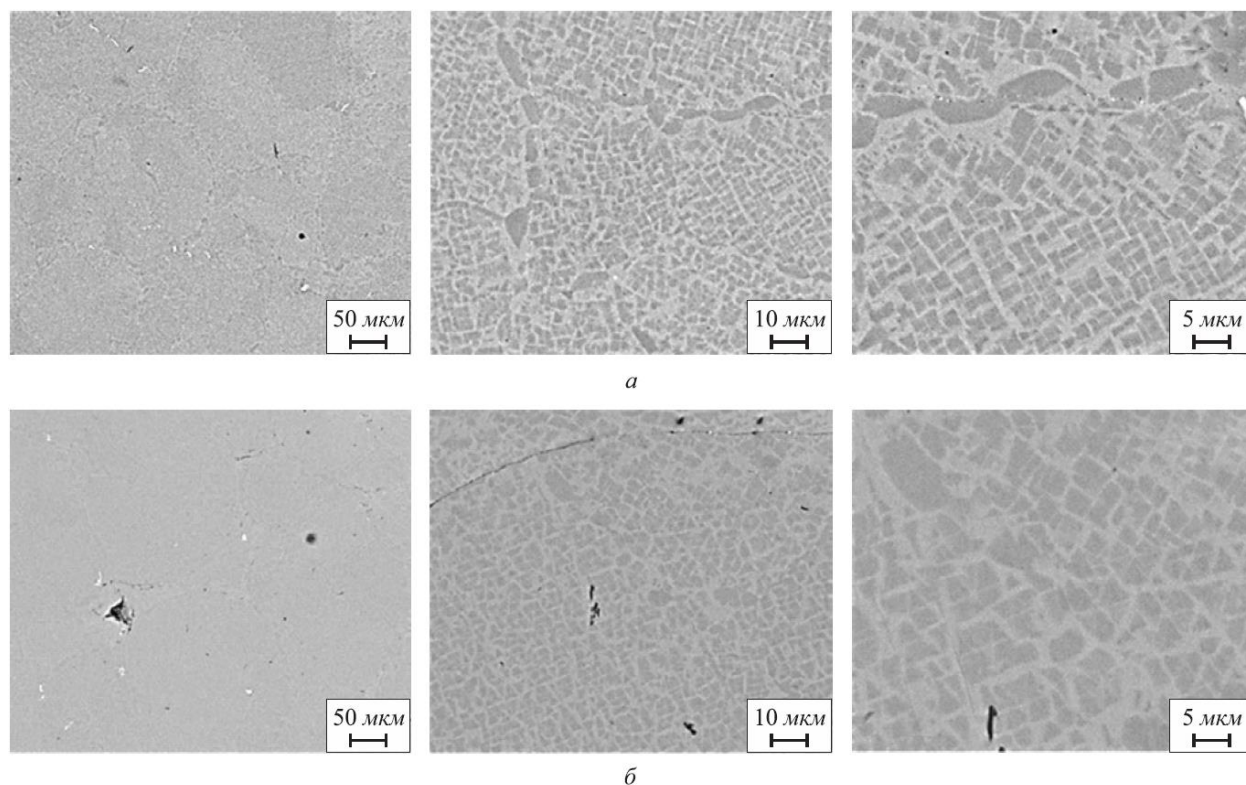


Рисунок 42 – Изображение в режиме отраженных электронов микроструктуры сплава ЭП741НП после ГИП, содержание азота в гранулах:  
а – 0,021 %, б – 0,026 %

## 5.2. Исследование микротвердости образцов из сплава ЭП741НП

В качестве исследуемого образца были выбраны азотсодержащие микрогранулы, полученные на УПЦР и образцы, полученные без использования азота в качестве плазмообразующего газа.

На рисунке 43 представлены результаты определения микротвердости (в единицах HV 0,01) исследованных образцов сплава ЭП741НП в различных

состояниях. Из представленной диаграммы видно, что микротвердость рассматриваемых металлических гранул с содержанием азота от 0,021 % до 0,033 % соответственно увеличилась по сравнению с исходным образцом. На диаграмме видно, что увеличение содержания азота приводит к повышению микротвердости на 10 % по сравнению со стандартным сплавом ЭП741НП.

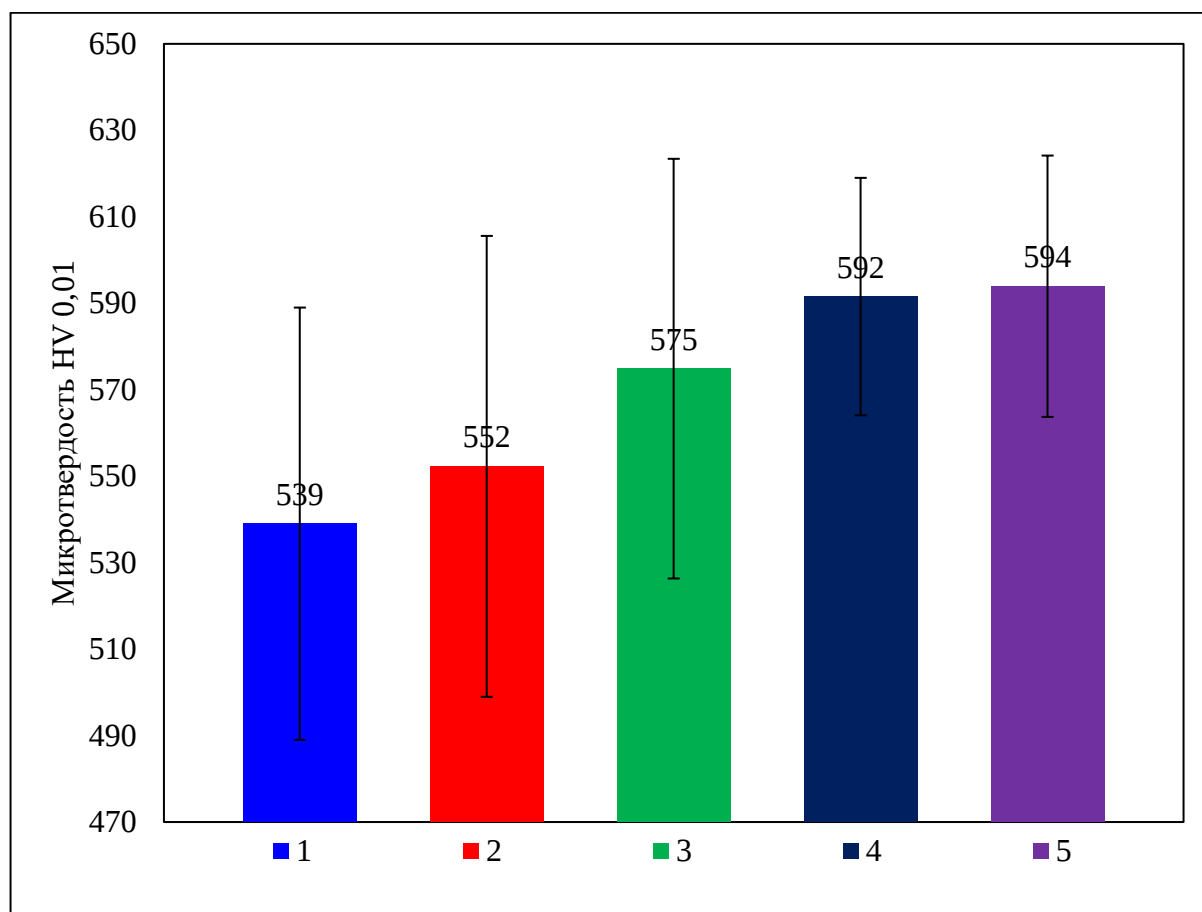


Рисунок 43 – Значение микротвердости образцов сплава ЭП741НП. 1 – исходный образец; 2 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,021 %; 3 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,026 %; 4 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,029 %; 5 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,033 %

### **5.3. Практические рекомендации по азотированию расплава на стадии получения микрогранул на УПЦР**

Проведенные исследования позволили сформулировать ряд рекомендаций по технологии азотирования порошкового металла ЭП741НП на стадии его получения.

1. При проведении азотирования расплава на УПЦР за счет азотсодержащей плазмы необходимо поддерживать парциальное давление азота в плазмообразующем газе, позволяющее получить требуемое содержание азота в металле. Это парциальное давление определяется исходя из термодинамических параметров, влияющих на растворимость азота в конкретном расплаве. В зависимости от состава плазмы в исследуемых пределах и режима работы плазмотрона, температура плазмы изменяется в незначительных интервалах, значит парциальное давление азота остается основным параметром, влияющим на насыщение азотом расплава. В качестве подтверждения данных рекомендаций можно привести конкретные результаты настоящей работы, а именно для сплава ЭП741НП, при парциальном давлении азота в плазмообразующем газе 0,15 атм. и общем давлении смеси плазмообразующих газов равном 1 атм., получено содержание азота в металле 0,02 %, что коррелирует с расчетными данными. Получение металла с более высоким содержанием азота требует соответствующего увеличения парциального давления азота в смеси плазмообразующих газов.

2. Для повышения эффективности азотирования сплава рабочую камеру следует заполнять азотом или смесью аргона и азота. Это приводит к нивелированию процесса десорбции азота.

3. Целесообразно обеспечить максимальный контакт торца переплавляемой заготовки с плазмой. Для этого необходимо согласовывать диаметр расходуемой заготовки с диаметром столба плазмы, покрывающей торец

переплавляемой заготовки. Диаметр распыляемой заготовки не должен превышать 10–20 % от данной величины.

4. Скорость вращения расходуемого электрода следует поддерживать на уровне 15000–25000 об/мин, что обеспечивает максимальное соотношение площади поверхности металлической микрогранулы ( $S_k$ ) к ее объему ( $V_k$ ). Данный параметр, соотношение  $S_k/V_k$  является одним из основных кинетических факторов, влияющих на скорость азотирования. В качестве фактора, подтверждающего рекомендуемые требования, можно привести данные работы при скорости вращения заготовки 20000 об/мин, получены более высокие значения по насыщению металла азотом, чем при 15000 об/мин.

## Выводы по главе 5

1. Установлено и показано, что повышение доли азота способствует повышению микротвердости у получаемых металлопорошков.
2. В работе проведено исследование химического состава полученных металлических микрогранул и образцов после горячего изостатического прессования из сплава ЭП741НП.
3. Показано, что по результатам микро рентгенофлюоресцентного анализа содержание основных химических элементов не изменяется в процессе получения металлического порошка из сплава ЭП741НП на УПЦР.
4. Показано, что по результатам анализа, содержание азота в процессе производства микрогранул на УПЦР увеличено до 0,033 % по сравнению с исходным содержанием азота в металле электрода.
5. Исследована микроструктура полученных металлических микрогранул, на исследуемых образцах. Отмечено наличие дендритной ликвации, образование которой может быть связано с высокой скоростью кристаллизации получаемых микропорошков. Отмечено отсутствие скоплений неметаллических включений и газовой пористости в микрогранулах.
6. Показано, что образцы, легированные азотом, обладают более высокой микротвердостью, превышающую начальную на 2,5 – 10,2 %.

## Выводы по работе

1. Проведено исследование влияния термодинамических и кинетических параметров на процесс насыщения жидкого металлического расплава на базе никеля отвечающего, марке сплава ЭП741НП, при получении микрогранул на установке плазменного центробежного распыления. Показана возможность и установлен ряд зависимостей, позволяющих корректировать процесс азотирования металла на стадии получения микрогранул: получена аналитическая зависимость содержания азота в микрогранулах от парциального давления в плазмообразующем газе; расчетным методом показано и экспериментально подтверждено, что изменение частоты вращения заготовки влияет на конечную концентрацию азота в сплаве;

2. Представлена методика, позволяющая оценить температуру в зоне контакта расплава с плазменной дугой, которая может быть адаптирована и применена для сплавов с различной основой и количеством легирующих компонентов. Аналитический расчет показал, что температура в зоне контакта металл-плазма для условий эксперимента составляет 3023 К. Полученное значение, в результате выполненного расчета по температуре, было использовано для теоретического анализа растворимости азота в выбранном модельном сплаве;

3. Проведена оценка состава смеси плазмообразующего газа и представлена зависимость мольной доли компонентов в плазме от температуры, что дало возможность оценить растворимость азота в сложнолегированном сплаве на базе никеля, при различном парциальном давлении азота в смеси плазмообразующего газа. Для условий эксперимента при температуре плазмы 3300 К и парциальном давлении азота 0,15 атм, она содержит: молекулы азота, парциальное давление которых составляет  $\sim 0,15$  атм., ионизированные молекулы азота  $0,51 \cdot 10^{-12}$  атм., атомарный азот с парциальным давлением  $0,14 \cdot 10^{-5}$  атм., ионизированный азот парциальное давление которого составляет  $0,95 \cdot 10^{-14}$  атм.;

4. Разработана математическая модель, позволяющая оценить среднюю концентрацию азота в микрогранулах учитывая: парциальное давление азота в смеси плазмообразующего газа; время пребывания пленки расплава под столбом

азотсодержащей плазмы; скорость вращения расходуемого электрода; температуру в зоне контакта металл-плазма; удельное отношение площади поверхности жидкой капли к ее объему. На основании расчета по модели установлено, для получения в готовом сплаве концентрации азота не менее 250 ppm, парциальное давление азота в смеси плазмообразующих газов должно составлять не менее 0,2 атм., при общем давлении 1 атм., а частоту вращения расходуемого электрода необходимо поддерживать на уровне 20000 об/мин, что подтверждено экспериментальными данными;

5. В результате проведения полупромышленных экспериментов установлено, что процесс азотирования протекает на двух стадиях: на первой стадии осуществляется взаимодействие азота (азотсодержащей плазмы) с расплавом на торце оплавленной заготовки, на второй – с микрокаплями при ее отрыве от расходуемого электрода до момента начала ее кристаллизации, при этом основной вклад в насыщение микрогранул азотом вносит именно первая стадия;

6. Экспериментально установлено, что при проведении процесса азотирования расплава на УПЦР с использованием азотсодержащей плазмы можно получать сплав с концентрацией азота, составляющей 20 – 55 % от предела растворимости, находящейся в равновесии с азотом в плазме в условиях ПДП для сплава ЭП741НП. Определено, что при увеличении парциального давления азота в плазмообразующем газе с 0,15 до 0,20 атм., скорость азотирования повышается на 0,015 % в секунду.;

7. Установлено, что лимитирующей стадией процесса насыщения сплава азотом на УПЦР является время контакта жидкого расплава с азотсодержащей плазмой и площадь поверхности его контакта с плазмой. Результаты, полученные в ходе проведения полупромышленных экспериментов, позволили определить полуэмпирический коэффициент, влияющий на скорость массопереноса. Например, в конкретных условиях, при частоте вращения заготовки 20000 об/мин, полуэмпирический коэффициент  $\alpha$  составил  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ;

8. Показано, что микротвердость, как один из параметров, характеризующих служебные свойства микрогранул, полученных в процессе азотирования при плазменном переплаве заготовки на установке плазменного центробежного распыления, возрастает до 50 единиц по сравнению с микротвердостью микрогранул без азота;

9. Разработан ряд технологических рекомендаций, направленных на повышение эффективности процесса насыщения расплава азотом на установке плазменного центробежного азотирования. Так для получения содержания азота в микрогранулах на уровне 200 ppm необходимо парциальное давление азота равное 0,15 атм. и частота вращения заготовки 15000 об/мин, при неизменности иных параметров, например, размеров переплавляемого электрода, мощности плазмотрона и т. д. Повышение парциального давления азота, как и увеличение скорости вращения заготовки способствует увеличению концентрации азота в готовом сплаве.

### Список использованных источников

1. Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Смарикина И.В., Бобков Т.В. Коррозионная стойкость в разных средах высокопрочной аустенитной азотистой хромникельмарганцевой стали // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Том 59. №9. С. 663 – 670.
2. Петрова Л.Г. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов: дисс. ... докт. техн. наук: 05.02.01: Москва, 2001. – 402 С.
3. Самарин А.М., Паисов И. Влияние азота на свойства нержавеющей стали // Известия Акад. Наук СССР. 1943. №5 С. 71 – 77.
4. Богданов С.В., Буцкий Е.В., Логинов В.Т., Григорья В.А. Условия образования нитридов и растворимость азота в жидком сплаве типа ЭП220 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1975. №9. С. 57 – 6.
5. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И., Козина Л.Н. Азот в металлах – М.: Металлургия, 1976. – 221 С.
6. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 С.
7. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН, 1995. – 268 С.
8. Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. Высокоазотистые стали // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. №7. С. 503 – 510.
9. Щукина Л.Е. Исследование и разработка процесса легирования металла азотом в агрегатах специальной электрометаллургии с целью повышения качества стали: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2018. – 116 С.
10. Самарин А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали // Известия АН СССР. 1944. №1-2. – С. 230.

11. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2005. – 143 С.
12. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С., Колпишон Э.Ю., Афанасьев С.Ю. Легирование стали азотом // Электromеталлургия, 2005. №2. С. 14 – 19.
13. Цветков Е.В., Базалеева К.О., Чекин И.С., Климова-Корсмик О.Г., Жидков А.С. Азотирование сталей различных структурных классов, полученных методами лазерных аддитивных технологий // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. №1. С. 63 – 70.
14. Лысенкова Е.В. Повышение точности расчетов растворимости азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2015. – 75 С.
15. Симонян Л.М., Еланский Д.Г., Стомахин А.Я. Поглощение азота железом при дуговой плавке в атмосферах  $Ar+N_2$  и  $Ar+NH_3$  // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1985. №1. С. 37 – 40.
16. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей, легированных азотом // Металловедение и термообработка. 2000. №12. С. 3 – 6.
17. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. №3. С. 173 – 187.
18. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. М.: Металлургиздат, 1961. – 163 С.
19. Лахтин М.Ю., Коган Я.Д., Шпис Г.И., Бёмер З. Теория и технология азотирования. М.: Металлургия, 1991. – 320 С.
20. Petrova L.G. Internal nitriding of high-temperature steels and alloys // Metal science and heat treatment. 2001. Vol. 43. No. 1-2. Pp. 11 – 17.
21. Sorokin Y.V., Minkevich A.N. Nitriding of steel in a mixture of nitrogen and ammonia // Metal science and heat treatment. 1966. No. 8. Pp. 404 – 407.

22. Лакомский В.В., Помарин Ю.М., Рябцев А.Д., Григоренко Г.М. Азотирование металла при ЭШП из газовой фазы // Современная электрометаллургия. 2006. №4. С. 3 – 5.
23. Лакомский В.В., Григоренко Г.М. Кинетика взаимодействия азота газовой фазы с металлом, покрытым жидким шлаком // Современная электрометаллургия. 2012. №3. С. 35 – 37.
24. Shablov I.P., Filippov G.A., Semin A.E., Shchukina L.E. Effect of liquid melt nitriding method on steel's nitrogen content // Metallurgist. Vol. 59. No. 1-2. Pp. 54 – 59.
25. Семин А.Е. Гладышев Г.Ф., Стомахин А.Я. Обезуглероживание и азотирование высокохромистых расплавов в конвертере путем продувки воздухом // Бюлл. Черметинформации. 1975. № 5. С. 32 – 33.
26. Католиков В.Д., Логачев И.А., Щукина Л.Е., Семин А.Е. Термодинамика растворимости азота в сплавах на базе никеля в условиях плазменно-дугового переплава // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 3-4. С 231 – 237.
27. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2005. №10. С. 36 – 46.
28. Котельников Г.И. Исследование процессов обработки стали аргонокислородными смесями и азотом: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 1979. – 195 С.
29. Котельников Г.И., Мовенко Д.А., Семин А.Е., Павлов А.В., Косырев К.Л., Титова К.О. Термодинамическая модель распределения азота в системе «шлак-газовая фаза» в условиях неоднородности химического потенциала кислорода // Электрометаллургия. 2013. №5. С. 29 – 40.
30. Рашев Ц.В. Производство легированной стали. пер. с болг. М.: Металлургия. 1981. 245 с.
31. Haruo Baba, Yasuyuki Katada, Hideo Kimura. Effect of nitrogen on crevice corrosion and pepassivation behavior of austenitic stainless steel // Journal of the Japan institute of metals and materials. 2007. Vol. 71. No. 7. Pp. 570 – 577.

32. Yashiro H., Hirayasu D., Kumagai N. Effect of nitrogen alloying on the pitting of type 310 stainless steel // ISIJ International. 2002. Vol. 42. No. 12. Pp. 1477 – 1482.
33. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels // Materials and manufacturing processes. 2004. Vol. 19. No. 1. Pp. 7 – 17.
34. Sverdrup H.U., Olafsdottir A.H. Assessing the long-term global sustainability of the production and supply for stainless steel // Biophysical Economics and Resource Quality. 2019. No. 4. Stein.
35. <https://www.sfsa.org/> дата обращения 09.10.2019.
36. Шитов Е.В. Повышение эффективности металлургического производства сталей с целью стабилизации их служебных характеристик: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Санкт-Петербург, 2007. – 148 С.
37. ГОСТ 977-88 Отливки стальные. Общие технические условия.
38. Reed R.P. Nitrogen in austenitic stainless steels // JOM. 1989. No. 41. Pp. 16 – 21.
39. <http://met-all.org/obrabotka/himicheskaya/azotirovanie-stali-metalla-ionnoe.html> дата обращения 9.10.2020.
40. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И., Пономаренко А.Г., Белянчиков Л.Н., Котельников Г.И., Островский О.И. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов // Сб. задач с решениями. М.: МИСиС, 2007. – 318 С.
41. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. – 272 С.
42. Harashima K., Mizoguchi S., Matsuo M., Kiyose A. Rates of nitrogen and carbon removal liquid iron in low content region under reduced pressures // ISIJ International. 1992. Vol. 32. No. 1. Pp. 111 – 119.
43. Riipli J., Fabritius T., Heikkinen E.P., Kupari P., Karna A. Behavior of nitrogen during AOD process // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 10. Pp. 1468 – 1473.
44. Семин А.Е., Алпатов А.В., Котельников Г.И. Современные проблемы металлургии и материаловедения. Практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 56 С.

45. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Большов Л.А. Расчеты по термодинамике растворов азота и водорода в металлах. Учебное пособие для упражнений и семинарских занятий. М.: Москва. 1973. – 63 С.
46. Капуткина Л.М., Медведев М.Г., Прокошкина В.Г., Смарикина И.В., Свяжин А.Г. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита стали типа X18H10 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014. Том 57. № 7. С. 43 – 50.
47. Католиков В.Д., Логачев И.А., Комолова О.А., Железный М.В., Семин А.Е. Процесс азотирования при получении порошка и исследование структуры сплава ЭП741НП, легированного азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Том 64. №1. С. 59 – 67.
48. Haruo Baba, Yasuyuki Katada. Effect of nitrogen on crevice corrosion and repassivation behavior of austenitic stainless steel // Materials Transaction. 2008. Vol. 49. No. 3. Pp. 579 – 586.
49. Gavriljuk V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 3 – 12.
50. Козлова О.Ю., Овсепян С.В., Помельникова А.С., Ахмедзянов М.В. Влияние высокотемпературного азотирования на структуру и свойства свариваемых жаропрочных никелевых сплавов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2016. №6. С. 33 – 42.
51. <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=202#> дата обращения 16.03.2021.
52. Костина М.В., Ригина Л.Г. Азотсодержащие стали и способы их производства // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 8. С. 606 – 622.
53. Hideyuki Kuwahara, Hiroaki Matsuoka, Jun Takada, Shiomi Kikuchi, Youichi Tomii, Toru Takayama. Ammonia gas nitriding of Fe18Cr9Ni alloy at lower than 823 K // Journal of materials science. 1990. No. 25. Pp. 4120 – 4124.

54. Cordier-Robert C., Foct J. Features of Surface Nitriding Revealed by Mossbauer Spectroscopy // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. Pp. 759 – 763.
55. Woo-Il Park, Sung-Mo Jung, Yasushi Sasaki. Fabrication of ultra high nitrogen austenitic stainless steel by  $\text{NH}_3$  solution nitriding // ISIJ international. 2010. Vol. 50. No. 11. Pp. 1546 – 1551.
56. Lakhtin Y.M. Control of the phase composition and nitrogen content in the nitride layer in the nitriding of the steel 38X2MЮА // Metal science and heat treatment. 1996. Vol. 38. No. 1. Pp. 6 – 11.
57. Soldatov V.I., Mezhonov A.E., Aleksandrov V.A., Bibikov S.I. Technology and plant for nitriding steels in an atmosphere of ammonia and air // Metal science and heat treatment. 1988. Vol. 30. Pp. 911 – 914.
58. Козлов А.А. Азотный потенциал при ионном азотировании в плазме тлеющего разряда // Наука и техника. 2015. №1. С. 79 – 90.
59. Zagonel L.F., Mittemeijer E.J., Alvarez F. Microstructure of tool steel after low temperature ion nitriding // Materials science and technology. 2009. Vol. 25. No. 6. Pp. 726 – 732.
60. Ghali S., Eissa M., Ahmed A., El-Faramawy H., Mishreky M.L., Mattar. Production and application of advanced nitrogen steel // Conference: International Conference on Science and Technology of Ironmaking and Steelmaking At: Jamshedpur, India. Vol. 1. November 2013.
61. И.В. Шейко, Григоренко Г.М., Шаповалов В.А. Легирование сталей и сплавов азотом из дуговой плазмы: теория и практика (Обзор. Часть 2) // Современная электрометаллургия. 2016. №2. С. 39 – 43.
62. И.В. Шейко, Григоренко Г.М., Шаповалов В.А. Легирование сталей и сплавов азотом из дуговой плазмы: теория и практика (Обзор. Часть 1) // Современная электрометаллургия. 2016. №1. С. 32 – 37.
63. Вдовин К.Н., Феоктисов Н.А., Горленко Д.А., Чернов В.П., Хренов И.Б. Исследование влияния легирования и термической обработки на абразивную и ударно-абразивную износостойкость высокомарганцевой стали // Известия

высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 11. С. 904 – 909.

64. Быков С.С., Столяров А.М. Изучение степени насыщения азотом полупродукта для получения нержавеющей азотистой стали. Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2007. №3. С. 40-43.

65. Пат. 2 369 644 RU. Способ азотирования жидкой стали в ковше / Меркер Э.Э., Тимофеев П.В., Семин А.Е., Харламов Д.А.; заявл. 05.10.2005; опубл. 10.10.2009. Бул. № 28.

66. Тимофеев П.В. Совершенствование технологии производства высоколегированной азотсодержащей стали с целью ресурсосбережения: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2006. – 140 С.

67. Penna C.D. Development of new nitrided nickel-base alloys for high temperature applications // Ninth International Symposium on Superalloys, 2000. С. 821-828.

68. Лакомский В.В., Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Козин Р.В. Механизм азотирования жидкого металла, покрытого шлаком, азотом из газовой фазы // Современная электрометаллургия. 2011. №3. С 31 – 33.

69. Митчел А., Фредериксон Х. Электрошлаковый переплав высокоазотистых сталей // Современная электрометаллургия. 2005. №1. С. 4 – 11.

70. Дембовский В. Плазменная металлургия. Прага. СНТЛ. Пер. с чешского. М.: Металлургия. 1981. 280 с.

71. Кашапов Н.Ф., Лучкин Р.Г. Моделирование состава низкотемпературной плазмы азота // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 24. С. 43 – 47.

72. Каренгин А.Г. Плазменные процессы и технологии. Часть 2: учебное пособие. Изд-ва Томского политехнического университета. 2009. С. 144.

73. Ерохин А.А. Закономерности плазменно-дугового легирования и рафинирования металлов. М.: Наука. 1984. 185 с.

74. Симонян Л.М., Семин А.Е., Кочетов А.И. Металлургия спецсталей. Теория и технология спецэлектрометаллургии. – М.: МИСиС. 2007. С. 180.

75. Симонян Л.М. Взаимодействие металлических расплавов с активной газовой фазой пограничной области разряда при плазменном нагреве: дисс. ... докт. техн. наук: 05.16.02 и 02.00.04: Москва, 1999. – 304 С.
76. Torkhov G.F., Latash Y.V., Fessler R.R., Clauer A.H., Fletcher E.E., Hoffmann A.L. Development of Melting and Thermomechanical Processing Parameters for a High-Nitrogen Stainless Steel Prepared by Plasma-Arc Remelting // JOM. 1978. No. 30. Pp. 20 – 27.
77. Л.Г. Ригина, Я.М. Васильев, В.С. Дуб и др. Легирование стали азотом // Электromеталлургия. 2005. №2. С. 14 – 21.
78. В.А. Голубцов, В.В. Лунев. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск. Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 С.
79. Kawagishi K., Sato A., Kobayashi T., Harada H. Oxidation properties for 2<sup>nd</sup>-5<sup>th</sup> generation Ni-base single-crystal superalloys at 1023, 1173 and 1373 K // Journal of the Japan institute of Metals and Materials. 2007. Vol. 71. No. 3. P. 313 – 319.
80. Yokokawa T., Koizumi Y., Kobayashi T., Harada H. Effect of Re and Ru additions to second generation Ni-base single crystal superalloy TMS-82+ // Journal of the Japan institute of Metals and Materials. 2006. Vol. 70. No. 8. P. 670 – 673.
81. Miura H. Direct laser forming of titanium alloy powders for medical and aerospace applications // KONA Powder and Practical journal. 2015. Vol. 32. P. 253 – 263.
82. Kusano M., Miyazaki S., Watanabe M., Kishimoto S., Yumoto A. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy prepared by selective laser melting // The proceedings of the materials and processing conference. 2016.
83. Alkahari M.R., Furumoto T., Ueda T., Hosokawa A. Consolidation characteristics of ferrous-based metal powder in additive manufacturing // Journal of mechanical design, systems and manufacturing. 2014. Vol. 8. No. 1.
84. Araki M., Kusakawa S., Nakamura K., Yonehara M., Ikedhoji Toshi-Taka, Kyogoku H. Parameter optimization on the fabrication of Al-10Si-0,4Mg alloy using selective laser melting process // Journal of the Japan society of powder and powder metallurgy. 2018. Vol. 65. No. 7. P. 383 – 388.

85. Spowart E.J., Gupta N., Lehmhus D. Additive manufacturing of composites and complex materials // JOM. 2018. Vol. 70. No. 3. P. 272 – 274.
86. Chen B., Moon S. K., Yao X., Bi G., Shen J., Umeda J., Kondoh K. Comparison study on additive manufacturing (AM) and powder metallurgy (PM) AlSi<sub>10</sub>Mg alloys // JOM. 2018. Vol. 70. No. 5. P. 644 – 649.
87. Qian M. Metal powder for additive manufacturing // JOM. 2015. Vol. 67. No. 3. P. 536 – 537.
88. Rock C., Lara-Curzio E., Ellis B., Ledford C., Donovan N. Leonard., Kannan R., Kirka M., Horn T. Additive manufacturing of pure Mo and Mo+TiC MMC alloy by electron beam powder bed fusion // JOM. 2020. Published 05 November.
89. Zhang Qi, Zheng-long Liang, Miao Cao, Zi-fan Liu, An-feng Zhang, Bing-heng Lu. Microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy prepared by selective laser melting combined with precision forging // Transactions of nonferrous metals society of China. 2017. Vol. 27. No. 5. P. 1036 – 1042.
90. Sato N., Nakano S., Nagahari T., Nagoya T., Kakehi K. Microstructure of Ni-based superalloy fabricated by selective laser melting in vacuum // Journal of the Japan society of powder and powder metallurgy. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 121 – 124.
91. Mihara R. Net Shape HIP technology for rocket engine parts // Journal of the Japan society of powder and powder metallurgy. 2019. Vol. 66. No. 8. P. 391 – 394.
92. Hirata T., Kimura T., Nakamoto T. Effect of hot isostatic pressing on Al-10%Si-0,4%Mg alloy fabricated by selective laser melting // Journal of the Japan society of powder and powder metallurgy. 2019. Vol. 66. No. 1. P. 29 – 36.
93. Watanabe K., New technology introduction of the HIP equipment // Journal of the Japan society of powder and powder metallurgy. 2019. Vol. 66. No. 1. P. 25 – 28.
94. Низовцев В.Е., Климов Д.А., Ступеньков М.И., Бредихина Е.Н. Преимущества аддитивных технологий в качестве альтернативы традиционным технологиям // В кн.: Аддитивные технологии: настоящее и будущее. Материалы IV Международной конференции 30 марта 2018 г., Москва, – ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2018. – 449 С.

95. Белова О.В. Перспективы применения аддитивных технологий для энергетического оборудования // В кн.: Аддитивные технологии: настоящее и будущее. Материалы III Международной научной конференции 23 марта 2017 г., Москва, – Всероссийский научно – исследовательский институт авиационных материалов, 2017. – 367 С.
96. Zhi-Yu Han, Ping-Xiang Zhang, Li-Ming Lei, Shu-Jin Liang, Qing-Xiang Wang, YunJin Lai, Jin-Shan Li. Morphology and particle analysis of the Ni3Al-based spherical powders manufactured by supreme-speed plasma rotating electrode process // Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9, Iss. 6. Pp. 13937-13944.
97. Жаров М. В. Сравнительный анализ особенностей технологий получения качественного сферического порошка алюминид никеля NiAl // Metallurg. 2022. № 11. С. 57-65.
98. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К., Кипарисов С.С., Костиков В.И., Крупин А.В., Кудинов В.В., Либенсон Г.А., Митин Б.С., Роман О.В. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для ВУЗов. – М.: Металлургия, 1987. – 792 С.
99. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д., Ковальченко М.С., Кислый П.С., Косолапова Т.Я., Май В.К., Щербань Н.И. Порошковая металлургия. Материалы, технология, области применения. Справочник. – Киев: Наук., 1985. – 624 С.
100. Дзнеладзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С., Рабинович Е.М., Борок Б.А. Порошковая металлургия сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. 264 С.
101. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. 385 С.
102. Correa E.O. E. Weldability of Iron Based Powder Metal Alloys Using Pulsed GTAW Process // Arc Welding. 2011. P. 110 – 126.
103. Singh D., Koria S.C., Dube R.K. Study of free fall gas atomization of liquid metals to powder // Powder Metallurgy. 2001. Vol. 44. No. 2. P. 177 – 184.

104. Leo V.M., Reddy A.G., Reddy R.G. Processes for production of high-purity metal powders // Journal of the Minerals Metals & Materials Society (JOM). 2003. Vol. 55. No. 3. P. 14 – 18.
105. Bestek E. Powder metallurgy processes and making metal powder // Materials and Manufacturing Technologies. 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.21469.84967.
106. Э. Гудремон. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1966. – 1275 С.
107. Хаткевич В.М. Структурные и механические свойства ферритных коррозионностойких сталей после высокотемпературного объемного азотирования: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01: Москва, 2017. – 129 С.
108. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 С.
109. Белянчиков Л.Н. Оценка возможности испарительного рафинирования никелевых сплавов от вредных цветных примесей в вакууме // Электрометаллургия. 2009. № 5. С. 24 – 32.
110. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
111. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть I. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.
112. Woo I., Kikuchi Y. Weldability of high nitrogen stainless steel // ISIJ International. 2002. Vol. 42. no. 12. pp. 1334 – 1343.
113. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T. Nitrogen activity determination in plasmas // Metallurgical Transactions B. 1992. Vol. 23. no. 2. pp. 207 – 214.
114. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // Metallurgical and Materials Transactions B. 2001. Vol. 32. no. 6. pp. 1095 – 1101.
115. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 С.

116. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электromеталлургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
117. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров Взаимодействия элементов в расплавах на основе никеля // Электromеталлургия. 2006. № 8. С. 29 – 37.
118. Зубарев К.А. Котельников Г.И. Титова К.О. Семин А.Е. Михайлов М.А. Прогнозирование температуры ликвидус сложнолегированных сплавов на основе никеля // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Том 59. № 9. С. 644 – 649.
119. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of Nitrogen in Liquid Nickel-Based Alloys // Metallurgical and Materials Transactions B. 2001. Vol. 32. Issue 6. Pp. 1103-1112.
120. Струков Н.Н., Белинин Д.С., Кучев П.С., Щицын Ю.Д. Регулирование размера частиц порошков при плазменном распылении пруткового материала // Вестник Пермского Государственного Технического Университета. Машиностроение, Материаловедение. 2011. Том 13. № 3. С. 117 – 121.
121. Абраменко А.Н., Калинин А.С., Кривошеев Ю.К., Воронин Е.А. Охлаждение и затвердевание капли расплава при ударном диспергировании // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2000. № 2. С 59 – 66.
122. Ивлев С.А. Исследование взаимодействия азота с расплавами на основе железа в системах с различной окисленностью и разработка методов регулирования его содержания: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2005. – 137 С.
123. Логачев И.А. Исследование режима легирования и процесса плавки жаропрочного сплава СТ6У с целью совершенствования технологии и повышения служебных характеристик готового изделия: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2014. – 150 С.

124. Мусиенко В.Т. Закономерности образования гранул при центробежном распылении вращающейся заготовки // *Металлургия гранул*. М.:ВИЛС. 1983. №1. С. 41 – 49.
125. Литвиненко А.И., Жудра А.П., Белый А.И. Анализ и кинетика процесса термоцентробежного распыления слитков из плавленных карбидов вольфрама // *Современная электрометаллургия*. 2013. № 2. С. 29 – 35.
126. Краснов А.Н., Зильберберг В.Г., Шаривкер С.Ю. Низкотемпературная плазма // *Изд-во «Металлургия»*. 1970. С. 216.
127. [https://www.plcsystems.ru/article/pdf/PREP\\_optimal\\_system.pdf](https://www.plcsystems.ru/article/pdf/PREP_optimal_system.pdf) дата обращения 12.04.2019.
128. Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Смарикина И.В., Бобков Т.В. Коррозионная стойкость в разных средах высокопрочной аустенитной азотистой хромникельмарганцевой стали // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2016. Том 59. №9. С. 663 – 670.
129. Лакомский В.И. Плазменно-дуговой переплав. Техника. 1974. 336 с.
130. Сентюрина Ж.А. Получение сферических порошков из сплавов на основе алюминда никеля NiAl для аддитивных технологий: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02: Москва, 2016. – 168 С.
131. Католиков В.Д., Семин А.Е., О.А. Комолова, И.А. Логачев, Р.Е. Бочерилов, В.А. Лакиза. Исследование влияния технологических параметров на скорость азотирования при получении металлических порошков методом плазменного центробежного распыления // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2022. Том 65. № 7. С 494 – 503.
132. Рудской А.И., Соколов Ю.А., Копаев В.Н. Особенности моделирования процесса получения гранул методом PREP // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2015. № 1 (214). С. 123-129. DOI: 10.5862/JEST.214.14.
133. Государственная служба стандартных справочных данных в области использования атомной энергии. База данных по теплофизическим свойствам

газов и их смесей, используемых в ЯЭУ. <https://gsssd-rosatom.mephi.ru/DB-tp-02/Ar.php>.

## Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора

АО «Композит»

М.С. Гусаков

2024 г.



### Акт опробования

В диссертационной работе В.Д. Католикова «Разработка режима азотирования расплава на основе никеля при получении микрогранул на установке плазменного центробежного распыления», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук рассмотрены вопросы, связанные с азотированием расплава на установке плазменного центробежного распыления. Показано, что насыщение азотом может протекать на двух стадиях: 1 – азот взаимодействует с жидкой пленкой на торце расходуемого электрода; 2 – крона азотсодержащей плазмы взаимодействует с каплей расплава, оторвавшейся от оплавляемой заготовки.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности реализации данного процесса на установке плазменного центробежного распыления с использованием азота в составе плазмообразующего газа. Этот процесс азотирования опробован на модельном сплаве ЭП741НП в условиях АО «Композит».

Разработанные технологические рекомендации по технологии азотирования расплава в процессе получения микрогранул на установке плазменного центробежного распыления с заданным содержанием азота, представленные в работе, планируются к использованию при необходимости получения металлических микрогранул, легированных азотом в условиях АО «Композит».

Начальник отдела металлических порошковых  
материалов и аддитивных технологий –

заместитель начальника отделения металлических  
материалов и металлургических технологий

И.А. Логачев

Начальник группы газовой атомизации  
и порошковой металлургии

А.В. Гейль