

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

КАТОЛИКОВ ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВИЧ

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

2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Кандидат технических наук, доцент  
Комолова Ольга Александровна

Москва – 2024

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы исследования.**

Современный этап развития металлургической промышленности характеризуется существенным увеличением сортамента металлопродукции. Прецизионные, коррозионностойкие и жаропрочные сплавы, используемые в таких отраслях как судостроение, авиастроение, электротехника, медицина и т. д., в большинстве, являются многокомпонентными с большим количеством дорогостоящих легирующих элементов. Количество вводимых компонентов, как правило, возрастает, по мере необходимости повышения физико-механических свойств сплавов. С одной стороны, с повышением доли легирующих составляющих увеличивается себестоимость готовой продукции. С другой стороны, развитие техники требует создания новых или совершенствования существующих марок стали и сплавов с заданным комплексом свойств. Принимая во внимание повышающийся дефицит и тяжесть добычи наиболее востребованных легирующих элементов, актуальным является вопрос выплавки экономно легированных марок стали и сплавов без потери качества механических свойств или замены дорогостоящих легирующих компонентов на менее дефицитные.

Одним из легирующих элементов, активно применяющимся для повышения эксплуатационных свойств жаропрочных и коррозионностойких марок сплавов, является азот. Являясь элементом, способным стабилизировать аустенитную область, он может использоваться в качестве частичной или полной замены таких ценных и дефицитных легирующих элементов как никель, марганец и т. п. Хорошо известен положительный эффект насыщения жидкого расплава азотом, который заключается в повышении прочности металла без существенной потери пластических свойств, увеличении времени работы деталей в агрессивных средах, что говорит о повышении коррозионностойких свойств.

Традиционными способами легирования являются применение азотсодержащих ферросплавов и продувка расплава газообразным азотом.

Однако, оба способа имеют существенные недостатки. В процессах спецэлектротметаллургии легирование можно осуществлять за счет использования азотсодержащей плазмы. Такой способ может быть осуществим и при получении металлических микрогранул за счет распыления заготовки плазмой, которая состоит из смеси различных газов и азота. Стоит заметить легирование таким способом представляет некоторые трудности, так как для того, чтобы оценить поведение азота на различных стадиях процесса азотирования, необходимо располагать надежными данными по растворимости, скорости растворения и условиям взаимодействия азота с компонентами расплава.

В научно-технической литературе можно найти достаточно большое количество публикаций о процессе насыщения жидкого металла азотом, в то же время анализу процесса азотирования при получении микрогранул за счет взаимодействия плазмы, содержащей азот, с расплавом 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.

В связи с ограниченной информацией по данному вопросу **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 работы**

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 работы**

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.

## **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на:

- 25-й Международной промышленной выставке «Металл-Экспо»;
- Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина», 2019 г.;
- XVI Международном Конгрессе Сталеплавателей и производителей металла ISCON – 2021 г.;
- Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина», 2022 г.;
- XVII Международном Конгрессе сталеплавателей и производителей металла «От руды до стали» ISCON – 2023 г.;
- Международной конференции «Научно-практическая школа для молодых металлургов» посвященная 85-летию ИМЕТ РАН, 2023 г.

## **На защиту выносятся**

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.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие в проведении полупромышленных экспериментов, сбор, обработка, анализ данных, обобщение полученных результатов, выполнение физико-химических расчетов, подготовка научных статей и представление докладов на конференциях.

**Достоверность результатов** подтверждается применением комплексного подхода к решению поставленных задач с учетом основных закономерностей физико-химических процессов. Использование современного исследовательского, экспериментального оборудования, применение автоматизированных методов обработки данных. Работа выполнена на современном оборудовании: установке центробежного распыления УЦР-2, газостате HIRP70/150-200-1300 фирмы ABRA. Исследования проведены на: рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku Primus ZSXII, оптическом микроскопе Olympus PME-3, электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega 3 SB, газоанализаторе Leco Rhen-602 и TC-600, микротвердомере LecoM-400-Н.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 3 работы в рекомендованных журналах из перечня ВАК РФ.

**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.

## Основное содержание работы

Во **введении** охарактеризована и показана проблема, обоснована актуальность научного исследования, сформулированы цели и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы.

**В первой главе** представлен аналитический обзор научно-технической литературы и публикаций по теме диссертационной работы.

Растворенный азот в междоузлиях решетки, может способствовать повышению прочности и коррозионной стойкости сплавов. Содержание азота в расплаве зависит от ряда термодинамических и кинетических параметров процесса. Большой вклад в разработку теоретической базы и практических основ процесса азотирования внесли работы: А.М. Самарина, Н.П. Чижевского, А.А. Яскевич, Ю.М. Лахтина, 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. Котельникова и др. Одними из главных задач при выплавке азотсодержащих сплавов являются: получение заданной концентрации азота в расплаве и его сохранение в процессе кристаллизации.

Наиболее широким комплексом средств обладает метод плазменно-дугового переплава (ПДП), дающий возможность:

- обработки металла газом, находящимся в «возбужденном» или ионном состояниях;
- контролировать атмосферу камеры печи;
- работать при высоких мощностях.

В качестве источника тепла используется низкотемпературная плазма. Вследствие активации молекул азота, а именно получения ионизированных молекул и атомарного азота, возникает возможность использования более активных его форм, в сравнении с молекулярной. Это позволяет достигать концентраций азота в расплаве, превышающие значения для бездуговой плавки.

При насыщении расплава азотом в процессе ПДП, начиная с некоторого парциального давления, нарушается пропорциональная зависимость между концентрацией азота и квадратным корнем из парциального давления. Ряд авторов отмечают, что по достижении предела растворимости, содержание азота в расплаве перестает напрямую зависеть от парциального давления, при этом необходимо учитывать особенности поведения азота при ПДП и его взаимодействия с расплавом. Для анализа концентраций азота в расплаве большое значение имеют: химический состав сплава; парциальное давление азота в плазмообразующем газе; температура плазмы; температура расплава в зоне контакта металл – газ, а также ряд термодинамических параметров. В условиях плазменного центробежного распыления большое влияние оказывает скорость вращения заготовки, так как время контакта расплава с плазмой, как и скорость кристаллизации микрогранулы очень малы. Для оценки содержания азота в расплаве необходимо рассматривать не только термодинамические параметры процесса, но и кинетические. Это послужило дополнительным стимулом для исследования процесса и разработки технологических рекомендаций по легированию расплава азотом на этапе получения металлических микрогранул на установке плазменного центробежного распыления (УПЦР).

**Вторая глава** посвящена экспериментальной и методической части. В качестве модельного сплава, для исследования физико-химических особенностей процесса азотирования на УПЦР, выбран сплав на основе никеля ЭП741НП. Данная марка сплава наиболее типична для производства микрогранул из жаропрочных сплавов, а также для предприятия, на котором осуществляется их производство. Полученные на практике, в ходе проведения плавок, технологические показатели, могут быть адаптированы к иным сплавам на основе никеля, подвергаемым легированию азотом. УПЦР была использована для исследования термодинамических и кинетических особенностей процесса азотирования при контакте жидкого металла с азотсодержащей плазмой.

Рассматривается методика выплавки расходуемой заготовки и азотирования расплава ЭП741НП на УПЦР за счет нагрева торца вращающегося расходуемого электрода низкотемпературной плазмой. В качестве плазмообразующего газа используется смесь газов, состоящая из азота, аргона и гелия. В условиях экспериментальных плавов стояла задача получить металл с заданным содержанием азота.

Расходуемую заготовку в виде электрода получали в вакуумной индукционной печи (ВИП). Для изготовления заготовки использовали чистые шихтовые материалы. Результатом является электрод длиной порядка 750 мм и диаметром порядка 80 мм. После срезки донной и головной части, а также механической обработки геометрические размеры расходуемого электрода составляли от 600 до 700 мм в длину и диаметром 75 мм.

Насыщение расплава азотом осуществляли на УПЦР при взаимодействии жидкой пленки расплава с плазмообразующим газом. Переплавляемый электрод помещался и закреплялся на установке, в камере печи. Рабочий ток плазмотрона составлял 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 составляло порядка 20 минут.

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 1. Концентрацию азота в образцах измеряли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в печи сопротивления в токе инертного газа (гелия высокой чистоты He 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 плазмообразующего 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.

Таблица 1 – Технологические показатели полупромышленных экспериментов

№	P (N <sub>2</sub> ) в плазмообразующем 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

**В третьей главе** рассмотрено взаимодействие расплава с плазмой, содержащей азот, как на торце оплаиваемой заготовки, так и после отрыва капли металла от расходуемого электрода с азотсодержащей кроной плазмы до момента начала ее кристаллизации.

Подробно рассмотрены процессы, протекающие в плазмообразующем газе. Показано, что азот в плазме может находиться одновременно в следующих формах: молекулярной, молекулярной «возбужденной», атомарной и ионной. Форма существования непосредственно зависит от температуры плазмы. Например, с помощью программы Terra, (рисунок 1) построен график, показывающий зависимость концентрации форм азота от температуры, для одного из составов плазмообразующего газа, используемого в полупромышленных экспериментах.

В соответствии с приведенным графиком на рисунке 1 с повышением температуры гелий практически не меняет свою форму и не переходит в возбужденное или ионное состояние. Атомы аргона в незначительном количестве переходят в возбужденное и диссоциированное состояние, тогда как азот с повышением температуры переходит в атомарное, возбужденное и ионное состояния. Например, при температуре 3300 К, азотсодержащая плазма содержит: молекулы азота парциальное давление которых составляет  $\sim 0,15$  атм., ионизированные молекулы азота  $0,51 \cdot 10^{-12}$  атм., атомарный азот  $0,14 \cdot 10^{-5}$  атм., ионизированный азот  $0,95 \cdot 10^{-14}$  атм. Полученные зависимости говорят о сложности процесса взаимодействия азотсодержащей плазмы с жидким металлом в процессе ПДП. Проведенный анализ, показывает, что температура плазмы является важным параметром процесса растворения азота в расплаве, влияющим на состояние азота в плазме, взаимодействующей с расплавом.

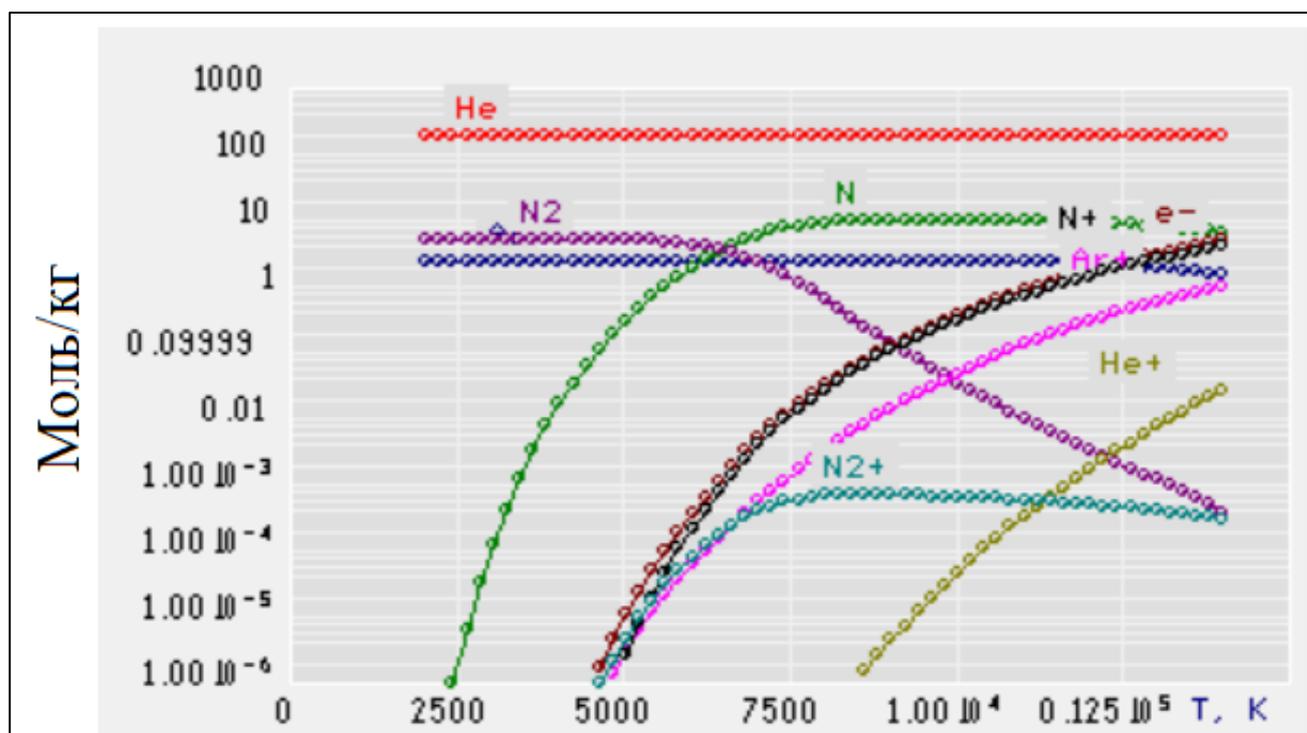


Рисунок 1 – Зависимость мольной доли компонентов в плазме от температуры, расчет проведен в программе Terra (He – 0,75 атм., Ar – 0,1 атм., N<sub>2</sub> – 0,15 атм.)

Для оценки температуры в зоне контакта расплав-плазма применена методика, в основе которой лежит представление о том, что температура расплава достигает точки кипения при начале интенсивного испарения его компонентов с площади пятна дуги. Оценена максимальная температура расплава в зоне взаимодействия с плазменной дугой. В расчетах принимали, что общее давление над поверхностью расплава составляет 1 атм. Результаты расчетов показали диапазон температур от 3013 до 3134 К в зоне контакта расплав-плазма.

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{A}{T} + B \cdot T + C} \cdot X_i \cdot e^{\left(\frac{2569}{T} - 0,3717\right) \cdot \ln \gamma_{i1873}^{\infty}} \cdot \left(\frac{1873}{T} \cdot \frac{7000 - T}{7000 - 1873}\right)^{\ln \phi_{i1873}^{\infty}} = 101325 \text{ Па} \quad (1)$$

где  $n$  – количество элементов в системе;

$X_i$  – мольная доля компонента  $i$  в сплаве;

$\gamma_i^{\infty}$  – коэффициент активности элемента  $i$  в бинарном бесконечно разбавленном растворе;

$A, B, C$  – константы, принятые согласно литературным данным, приведенным в работах Белянчикова Л.Н.;

$\phi_i$  – коэффициент, учитывающий неразбавленность раствора и наличие в нем других компонентов сплава;

$T$  – температура расплава в зоне контакта с дугой, К.

Отличительной чертой метода является возможность его применения для сплавов на различной основе, количество легирующих компонентов не ограничено, что позволяет оценить влияние изменения химического состава сплава на температуру в зоне контакта металл-плазменная дуга. При этом необходимо отметить сложность методики расчета и отсутствие единства значений, а также обширной базы термодинамических параметров и их значений.

Используя наиболее цитируемые термодинамические данные и параметры взаимодействия первого и второго порядка для никеля, в работе приведен расчет содержания молекулярного азота в модельном сплаве для условий бездуговой плавки в атмосфере азота. Принимали, что давление азота над расплавом

составляет 1 атм., температура расплава 1860 К. Концентрация азота при заданных условиях составила 0,0216 %.

Как отмечалось ранее, при взаимодействии азота с металлом в условиях ПДП, азот может находиться в молекулярном, ионизированном молекулярном, атомарном и ионном состояниях. Форма азота зависит от температуры плазмы. Учитывая это, можно заключить, что в результате протекания реакций в процессе ПДП, в реакцию с расплавом вступают различные формы азота, наиболее активной из которых является атомарная. В работе приведен способ оценки растворимости азота при ПДП в сложнолегированном никелевом сплаве. Для этого рассмотрели ряд последовательно протекающих процессов:

Образование атомов азота

в результате процесса диссоциации молекул:

$$\frac{1}{2}\{N_2\}=\{N\} \quad \Delta G_2^\circ=-480016,5+66,8\cdot T \text{ (Дж/моль)} \quad (2)$$

Процесс растворения

молекулярного азота в основе сплава:

$$\frac{1}{2}N_2=[N]_{Ni} \quad \Delta G_3^\circ=69000+18,62\cdot T \text{ (Дж/моль)} \quad (3)$$

Растворение атомов азота в сплаве:

$$\{N\}=[N] \quad \Delta G_4^\circ=-411016,5+85,42\cdot T \text{ (Дж/моль)} \quad (4)$$

Итоговое уравнение можно представить в следующем виде:

$$\lg[N]=\lg K_2+\lg K_4+\frac{1}{2}\lg p_{N_2}-\left(\frac{2569}{T_M}-0,3717\right)\lg f_N^{1873} \quad (5)$$

где  $K_2$  – константа равновесия реакции диссоциации молекулярного азота, протекающая в плазме (температура плазмы принята согласно литературным данным 3300 К);

$K_4$  – константа равновесия растворения атомов азота в жидком расплаве (температура в зоне контакта металл-плазма 3023 К).

Приведенная методика является многовариативной, дает возможность проведения расчета концентрации азота для сплавов разного химического состава и различной основы. К недостаткам стоит отнести необходимость понимания точного значения температур плазменной дуги и металла в зоне взаимодействия с плазмой.

Для оценки степени азотирования расплава необходимо рассматривать и кинетические параметры процесса азотирования с целью определения лимитирующей стадии и влияния технологических параметров на степень достижения равновесия.

Процесс насыщения расплава азотом на УПЦР сильно зависит от времени нахождения жидкого металла под столбом азотсодержащей плазмы, зон абсорбции и десорбции, а также скорости кристаллизации образующихся 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.

Экспериментально определить время насыщения расплава азотом, то есть длительность нахождения жидкой пленки на торце оплавленной заготовки под столбом азотсодержащей плазмы весьма сложно. Для исследования процесса азотирования при оплавлении торца заготовки целесообразно использовать методы математического моделирования. Модель основана на следующих допущениях:

- 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.

Время контакта пленки расплава с азотсодержащей плазмой было рассчитано с использованием массовой скорости плавления. Данное время можно выразить, используя уравнение лимитирующей стадии процесса азотирования. Процесс растворения азота в расплавляемом металле можно описать последовательными стадиями:

- Конвективный массоперенос молекул азота к поверхности раздела металл-газ, диссоциация у поверхности;
- Абсорбция азота поверхностью жидкого металла;
- Перенос атомов металла через диффузионный пограничный слой и переход азота в раствор;
- 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. Ограничивающим звеном протекания процесса будет являться диффузия атомов или адсорбционно-кинетические параметры процесса.

Хоть степень ионизации низкотемпературной плазмы составляет порядка 1 %, говорить о том, что это является лимитирующей стадией весьма сложно, поскольку даже при небольшом проценте ионизации образуется достаточное количество активного – атомарного азота, что позволяет получать концентрации азота в расплаве выше в сравнении с условиями для бездуговой плавки. Можно говорить, что лимитирующей стадией является конвективная диффузия атомов азота в расплаве, тогда уравнение лимитирующей стадии можно записать:

$$\frac{d[N]}{d[\tau]} = \alpha \cdot ([N]_p - [N]) \quad (6)$$

Проинтегрировав вышеприведенное уравнение (6), получим:

$$\ln \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p - [N]} = \alpha \cdot \tau \quad (7)$$

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

$\alpha'$  – полуэмпирический параметр, влияющий на 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 время насыщения расплава азотом можно рассчитать:

$$\tau = \frac{V_{Me} \cdot \ln \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p - [N]}}{\alpha' \cdot S_{Me}} \quad (8)$$

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

$S_{Me}$  – площадь поверхности контакта расплав – газ, см<sup>2</sup>.

**Четвертая глава** посвящена анализу и сравнению экспериментальных и теоретически рассчитанных данных по легированию азотом модельного сплава ЭП741НП в процессе плазменного центробежного распыления.

**Анализ растворимости азота в модельном сплаве.** С целью изучения влияния парциального давления азота в плазмообразующем газе на среднюю концентрацию азота в микрогранулах, провели сравнительную оценку равновесной концентрации азота, полученной расчетным методом, для условий

ПДП и бездуговой плавки с данными, полученными в ходе проведения полупромышленных экспериментов, результаты представлены на рисунке 2.

При оценке концентрации азота в расплаве в условиях ПДП принимали температуру плазмы, исходя из рекомендованных данных, приведенных в литературе 3300 К, температуру расплава в зоне взаимодействия с плазменной дугой принимали 3023 К.

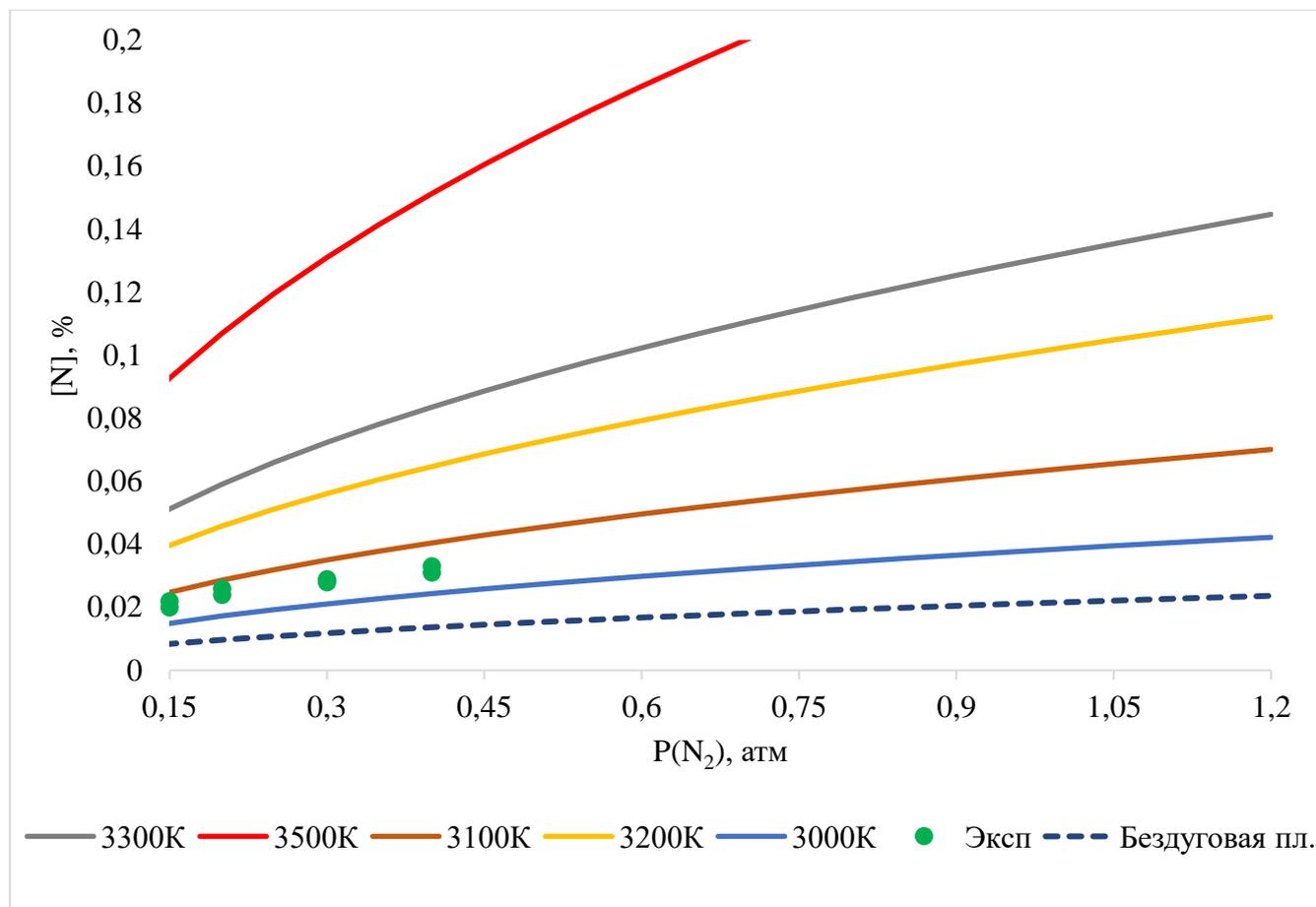


Рисунок 2 – Зависимость содержания азота в сплаве от парциального давления азота. Точки – экспериментальные данные; Линии – расчетная растворимость азота в условиях ПДП при различной температуре плазмы; --- Растворимость азота в условиях бездуговой плавки

Приведенные на рисунке 2 результаты расчета показывают, что на УПЦР за счет использования азотсодержащей плазмы можно достичь повышенной концентрации азота в сравнении с результатами расчетов, проведенных для

нормальных условий бездуговой плавки. Например, при парциальном давлении азота 0,2 атм., и общем давлении смеси плазмообразующих газов равное 1 атм., на практике были получено содержание азота 0,024 % и 0,026 % соответственно, в то время как расчетные значения для открытой бездуговой плавки равно 0,0097 %, что в 2,7 раза меньше.

**Анализ кинетических параметров.** При анализе кинетических параметров необходимо рассмотреть две области насыщения расплава азотом. Первая область расположена на торце оплавленной заготовки, насыщение азотом происходит под столбом азотсодержащей плазмы. В качестве второй области рассматривали каплю жидкого металла, оторвавшуюся от заготовки, но еще не закристаллизовавшуюся.

Уравнение, описывающее скорость азотирования жидкой пленки под столбом плазмы, можно представить в виде уравнения:

$$\frac{dN}{d\tau} = \alpha' \cdot \frac{S_{\text{пов-ти}}}{V} \cdot (K_p \cdot \sqrt{P_{N_2}} - [N]) \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что увеличение парциального давления азота, при неизменном значении иных параметров, должно способствовать повышению скорости азотирования. Константа скорости массопереноса представлена в виде произведения следующих множителей: полуэмпирического коэффициент  $\alpha'$  и отношения площади контакта металл-плазма к объему жидкого металла на торце оплавленной заготовки. Полуэмпирический коэффициент оценили, используя данные о скорости азотирования, полученные на практике. Время контакта жидкого металла с плазмой рассчитали исходя из массовой скорости плавления.

На рисунке 3 приведена зависимость скорости азотирования расплава от парциального давления азота в плазмообразующем газе. Экспериментальные данные показывают, что увеличение парциального давления азота в плазмообразующем газе с 0,15 до 0,2 атм., способствует повышению скорости азотирования в 1,37 раза.

Стоит отметить, что с повышением концентрации азота в расплаве, скорость азотирования будет уменьшаться.

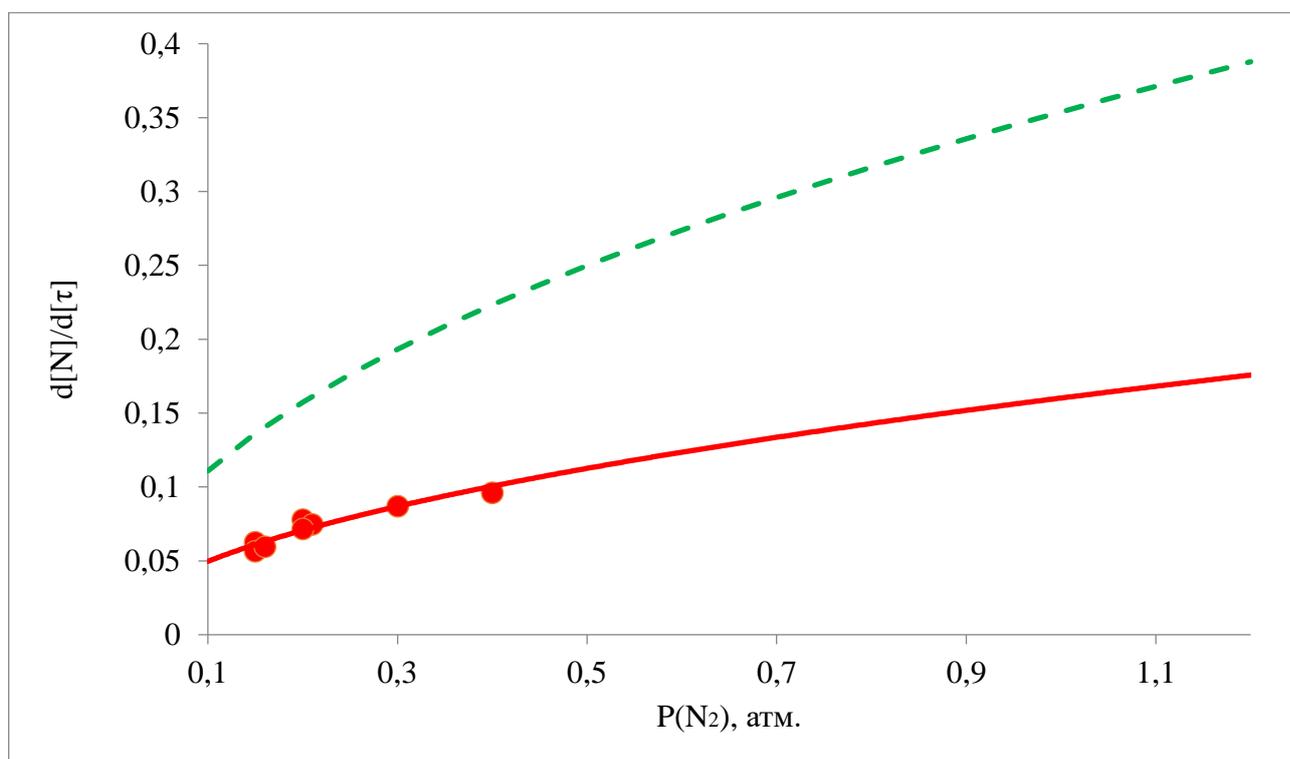


Рисунок 3 – Зависимость скорости азотирования от парциального давления азота в плазмообразующем газе. Точки – экспериментальные данные, --- линия – расчетные данные, - линия – расчетные данные с учетом  $\alpha' = 4,6 \cdot 10^{-4}$  (см<sup>2</sup>/с)

Для оценки возможности насыщения жидкой микрогранулы азотом в работе была проведена оценка времени кристаллизации капли в процессе свободного полета. Методика расчета основывалась на уравнении, учитывающем коэффициент теплообмена между жидкой микрогранулой и окружающей атмосферой, удельную теплоемкость расплава, среднюю массу и площадь удельной поверхности микрогранулы:

$$\tau = \frac{C_p \cdot m_k}{\gamma \cdot S_k} \cdot \ln \frac{T_H - T_0}{T_{пл} - T_0} \quad (10)$$

где,  $C_p$  – удельная теплоемкость расплава, примем равной удельной теплоемкости основы сплава (500 Дж/(кг·К));

$S_k$  – удельная площадь поверхности капли расплава,  $m^2$ ;

$T_n$  – 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);

$\gamma$  – коэффициент теплообмена между каплей и окружающей атмосферой.

Время кристаллизации, позволяет оценить скорость охлаждения образующихся капель, а также дает возможность понимания того, что процесс азотирования может протекать в процессе свободного полета капли до начала ее кристаллизации. При этом малый размер жидких капель может способствовать данному процессу. Даже при незначительном времени существования, межфазная поверхность жидкая капля – газовая фаза, при уменьшении размера капли, весьма развита. Это может повлиять на конечную концентрацию азота в микрогрануле. Однако, основное насыщение расплава происходит на торце оплаваемого электрода под столбом азотсодержащей плазмы.

С учетом полученных экспериментальных результатов, а также теоретически рассчитанных, на основании вышеизложенного, в работе была проведена оценка зависимости концентрации азота в зависимости от отношения поверхности взаимодействия жидкая капля-газ к объему микрогранулы. За содержание азота в микрогрануле принимали среднее значение, полученное по анализу на газоанализаторе. Полученные результаты приведены на рисунке 4.

На графике рисунка 4 представлена зависимость концентрации азота от отношения площади поверхности микрогранулы к ее объему. 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 микрогранул составлял 150 мкм, при этом концентрация азота составила в среднем 0,02 % при

давлении азота 0,15 атм. При повышении числа оборотов до 20000 об/мин, с аналогичным давлением азота в плазмообразующем газе, концентрация азота составила 0,022 %.

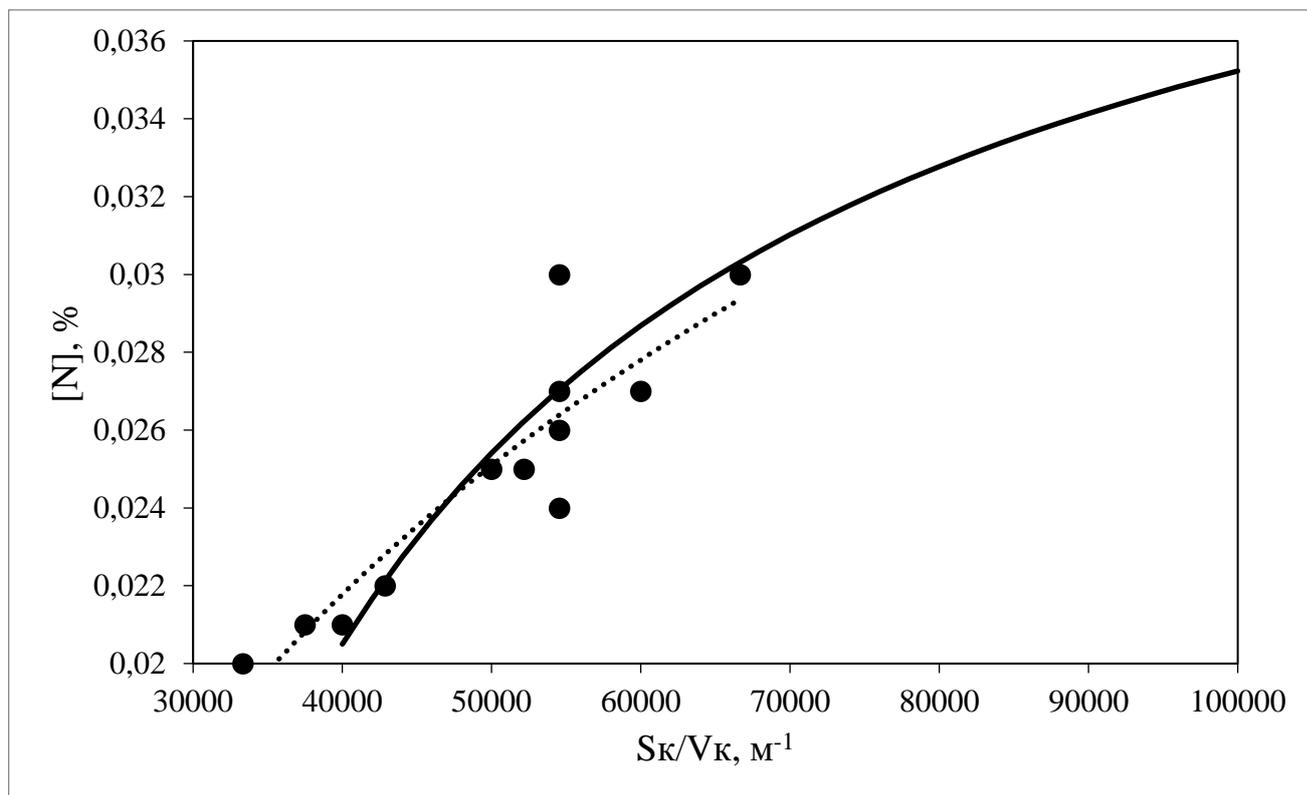


Рисунок 4 – Зависимость содержания азота от отношения поверхности взаимодействия металл-газ к объему микрогранулы. Точки – экспериментальные данные, линия – расчетные данные

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

**Пятая глава** посвящена сравнению микротвердости азотсодержащих микрогранул и практическим рекомендациям по азотированию расплава на стадии получения микрогранул на УПЦР.

В качестве исследуемого образца были выбраны микрогранулы, полученные с использованием азота в качестве плазмообразующего газа и без азота.

На Рисунок 5 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 0,021, 0,026, 0,029 и 0,032 % 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.

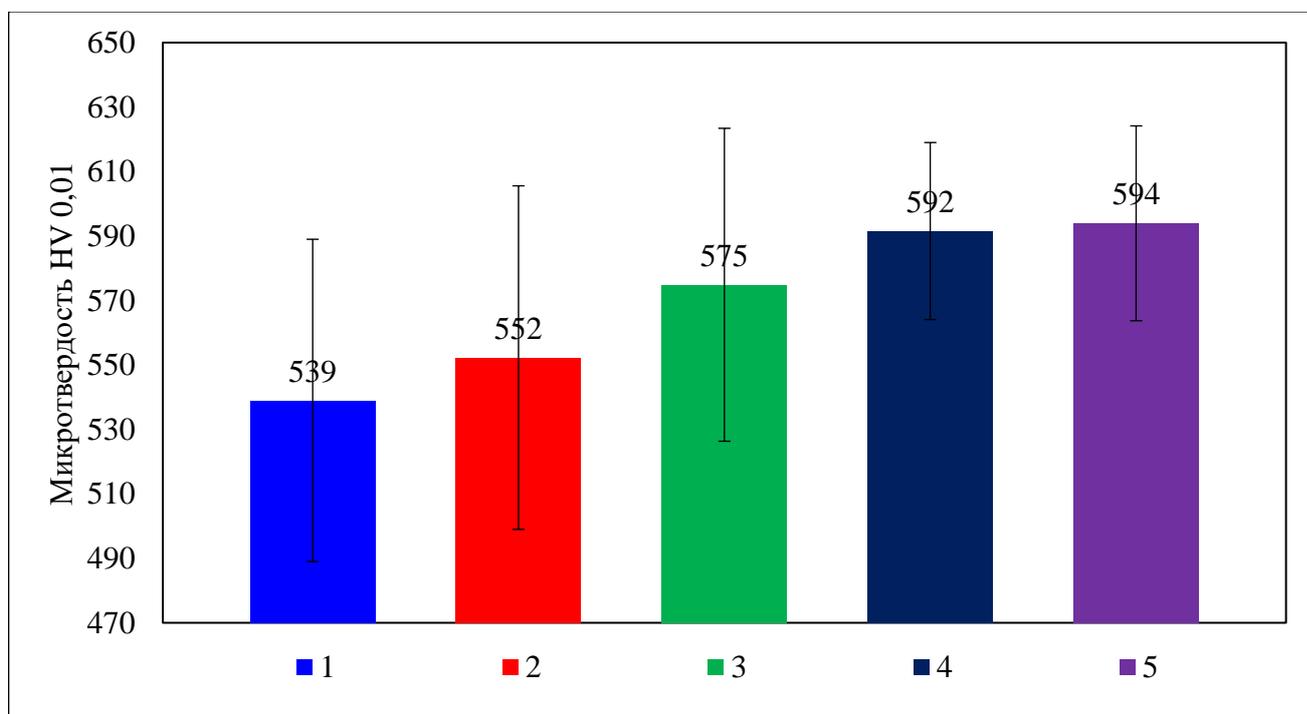


Рисунок 5 – Значение микротвердости образцов сплава ЭП741НП. 1 – исходный образец; 2 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,021 %; 3 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,026 %; 4 – металлические микрогранулы с содержанием азота 0,029 %; 5 – металлические микрогранулы с содержанием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

**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 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 оплаиваемой заготовки, на второй – с микрокаплей 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  $4,6 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/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 публикаций автора по теме диссертации**

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.

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.

Католиков В.Д., Семин А.Е., Комолова О.А., Логачев И.А., Бочерилов 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.