

УДК 544-971: 669.187.58

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВАХ НА БАЗЕ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

*Католиков В.Д.¹, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов (vdkatolikov@yandex.ru)*

*Логачев И.А.², к.т.н., заместитель начальника отделения «Металлические материалы
и металлургические технологии» (ivan@logachev.biz)*

Щукина Л.Е.³, к.т.н., главный специалист по макропрогнозированию (ludmilashchukina@yandex.ru)

*Семин А.Е.¹, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов (asemin2007@yandex.ru)*

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

²АО «Композит»
(141070, Россия, Московская обл., Королев, ул. Пионерская, 4)

³АО «ОМК»
(15184, Россия, Москва, Озерковская набережная, 28, стр. 2)

Аннотация. Жаропрочные сплавы на базе никеля нашли широкое применение в отечественном авиастроении, ракетостроении и приборостроении. Повышение основных механических и эксплуатационных характеристик металла достигается, в основном, за счет легирования основы различными элементами, такими как рений, рутений, гафний и др. Однако повышения эксплуатационных свойств можно также добиться за счет азотирования металла, в результате которого образуются твердые растворы внедрения (мелкодисперсные нитриды), повышающие прочность сплава. Работа посвящена изучению процесса азотирования сложнолегированных сплавов на никелевой основе. Рассматриваются различные варианты взаимодействия азота с расплавом в условиях проведения открытой плавки и при обработке низкотемпературной азотсодержащей плазмой. Применение плазменно-дугового переплава позволяет получать в плазменном факеле различные формы газа в виде атомов, ионов и молекул. Первые две формы намного активнее молекулярного азота, что приводит к получению в сплаве сверхравновесных концентраций. Проведен термодинамический анализ растворимости азота в расплаве на базе никеля при проведении открытой плавки и в условиях плазменно-дугового переплава. Рассчитана растворимость азота в модельном сплаве ЭП741НП в зависимости от парциального давления азота над поверхностью расплава и в плазмообразующем газе. Показано, что обработка расплава азотсодержащей плазмой позволяет получить в сплаве более высокое содержание азота. Проведена оценка температуры металла в зоне контакта с плазменной дугой с использованием методики, согласно которой испарение компонентов расплава с площади пятна дуги происходит при достижении точки кипения металла.

Ключевые слова: азот, плазменно-дуговой переплав, никелевые расплавы, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на никелевой основе широко используются для изготовления деталей ответственного назначения, применяемых в различных отраслях промышленности [1]. Особое место в этом рейтинге занимают жаропрочные сплавы на никелевой основе, которые чаще всего используют в качестве лопаток для газотурбинных двигателей. Одним из таких является наиболее распространенный гранульный сплав ЭП741НП [2], химический состав которого представлен в табл. 1. Данный сплав выбран в качестве модельного для дальнейших исследований.

Гранулы сплава получают на установке центробежного плазменного распыления (УЦР) как на отечественных, так и зарубежных предприятиях [3]. Заготовкой для распыления служит электрод, полученный мето-

дом переплава на установках вакуумной индукционной печи (ВИП) и вакуумно-дугового переплава (ВДП) [2]. Повышение механических и эксплуатационных свойств данных сплавов на базе никеля достигается за счет легирования различными элементами, а также микролегированием редкоземельными металлами [4 – 6]. Вместе с тем, повышения механических свойств можно также добиться за счет азотирования [7, 8]. Азотирование данных сплавов можно производить путем химико-термической обработки (ХТО) [7 – 9], а также на установках спецэлектрометаллургии, в частности с применением плазменно-дугового переплава (ПДП) за счет азотсодержащей плазмы [10, 11]. Азотированием сплавов на основе никеля и железа занимались как отечественные [12, 13], так и зарубежные исследователи [3, 14, 15]. Ими показано положительное влияние азота как легирующего элемента. Однако, как показы-

Таблица 1

**Химический состав сплава ЭП741НП,
ГОСТ 52802-2007, % (по массе)**

Table 1. Chemical composition of EP741NP alloy, % (mass.)
GOST 52802-2007

Элемент	ГОСТ	Расчетный
Ni	Осн.	56,36
C	0,02 – 0,06	0,04
Cr	8,0 – 10,0	9,00
Ti	1,6 – 2,0	1,80
Al	4,8 – 5,3	5,00
Mo	3,5 – 4,2	3,40
Nb	2,4 – 2,8	2,60
Co	15,0 – 16,5	15,80
W	5,2 – 5,9	5,50
Mg	0,02	0,02
B	0,02	0,02
Ce	0,01	0,01
Hf	0,10 – 0,40	0,3
Zr	0,02	0,02
Si	0,50	0,04
Mn	0,50	0,04
Fe	0,50	0,03
S	0,01	0,01
P	0,02	0,01

вает практика и большое количество работ для ряда сплавов [16 – 18], служебные свойства изделий из металла, полученного методами порошковой металлургии, существенно выше. Вследствие этого представляет интерес изучение процесса азотирования металлического порошка на стадии его производства.

В отечественной и зарубежной литературе приводятся данные о термодинамических зависимостях растворения азота в никеле, сплавах на основе никеля и легированных никелем [13, 15, 19 – 22]. Как известно, процесс легирования расплава азотом достаточно сложен, на его усвоение металлом влияет парциальное давление в газовой фазе, форма существования (атомная, молекулярная, ионная), время контакта газа с расплавом, температура расплава в месте контакта с газовой атмосферой, содержащей азот, и другие параметры.

На основании вышеизложенного, целью данной работы являлось теоретическое исследование на базе термодинамических зависимостей взаимодействия сложнoleгированного сплава на никелевой основе с азотсодержащей плазмой. В связи с этим в качестве основных задач ставились такие, как оценка влияния температуры плазмы, парциального давления азота в плазмообразующем газе и температуры в зоне контак-

та металла с плазмой на процесс азотирования применительно к сплаву на никелевой основе.

**ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВЕ ЭП741НП
В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРЫ АЗОТА**

Используя известные термодинамические данные и реакции взаимодействия азота с металлом, рассматриваемые в работах [21, 23], с учетом основы расплава на базе никеля выполнены расчеты по растворимости азота в модельном сплаве. Необходимые термодинамические параметры, в частности параметры взаимодействия первого и второго порядка в жидком никеле при 1873 К, приняты согласно рекомендациям, приведенными в работах [24, 25]. Они представлены в табл. 2. Пересчет массовых параметров взаимодействия на другую температуру выполнен согласно методике, приведенной в работе [24].

Температура ликвидус для модельного сплава была определена в соответствии с методикой, приведенной в работе [26], и составила 1860 К, коэффициент активности азота $f_N^{1860} = 0,0144$. Растворимость азота при данной температуре и различном парциальном давлении азота в газовой фазе составила: при $P_1 = 0,15$ атм $[N]_{ЭП741НП} = 0,0327$ % (по массе); при $P_2 = 0,2$ атм $[N]_{ЭП741НП} = 0,0378$ % (по массе).

**ОЦЕНКА И РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТАЛЛА В ЗОНЕ
КОНТАКТА С ПЛАЗМОЙ ПРИ ПДП**

Важными параметрами, влияющими на протекание процесса азотирования при ПДП с азотсодержащей плазмой, являются парциальное давление азота в плазмообразующем газе, химический состав сплава и температура металла в зоне контакта с дугой [10]. В связи с этим анализ растворимости азота в обозначенном сплаве начат с нахождения температуры в зоне взаимодействия с плазмой, что особенно важно для процессов плазменного переплава, в которых температура влияет на форму существования азота.

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

Принимали, что общее давление над расплавом составляет 1 атм (101 325 Па) и находится по уравнению

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i, \quad (1)$$

где P_i – равновесное давление пара компонента над расплавом заданного состава, Па.

Величину равновесного давления пара над расплавом определяли согласно закону Рауля [27]:

$$P_i = P_i^{\circ} x_i \gamma_i, \quad (2)$$

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

Table 2. Mass parameters of interaction of the first and second order in pure nickel at 1873 K

Массовые параметры взаимодействия первого порядка в никеле при 1873 К										
<i>j</i>	Ni	C	Cr	Ti	Al	Mo	Nb	Co	W	Mg
<i>i</i>	–	–0,017	–0,0528	–0,5362	0,00187	–0,01766	–0,0892	–0,00414	0,00318	–0,006
<i>j</i>	B	Ce	Hf	Zr	Si	Mn	Fe	S	P	–
<i>i</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 1873 К										
<i>r</i>	Ni	C	Cr	Ti	Al	Mo	Nb	Co	W	Mg
<i>i</i>	–	–	0,00015	0,01705	–0,0000765	0,000267	0,001369	0,0000341	0,00004	–
<i>r</i>	B	Ce	Hf	Zr	Si	Mn	Fe	S	P	–
<i>i</i>	–	–	–	–	–	–	0,000274	–	–	–

где P_i° – давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом i ; x_i – мольная доля компонента i в сплаве; γ_i – коэффициент активности компонента.

Для оценки давления насыщенного пара элементов расплава (P_i°) при температуре плавки использовали рекомендованное в работе [28] выражение

$$\lg P_i^\circ = \frac{A}{T} + BT + C, \quad (3)$$

где A, B, C – постоянные величины.

Коэффициент активности γ_i в многокомпонентном растворе определяли по формуле [28]

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \phi_i, \quad (4)$$

где γ_i^∞ – коэффициент активности элемента i в бинарном бесконечно разбавленном растворе; ϕ_i – коэффициент, учитывающий неразбавленность раствора и наличие в нем других компонентов сплава.

Данный коэффициент определяли по формуле

$$\ln \phi_i = \sum \varepsilon_i^j X_j + \rho_i^j X_j^2, \quad (5)$$

где $\varepsilon_i^j, \rho_i^j$ – молярные параметры взаимодействия первого и второго порядков соответственно; $X_j; X_j^2$ – концентрация компонентов сплава, выраженная в мольных долях.

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

$$\ln \phi_{i,T} = \frac{1873}{T} \frac{7000 - T}{7000 - 1873} \ln \phi_{i,1873}, \quad (6)$$

где 7000 К – параметр теории квазирегулярных растворов.

Для расчета коэффициента активности γ_i воспользовались данными работ Л.Н. Белянчикова [24, 29], в которых приводятся сведения о коэффициенте активности

элемента в бинарном бесконечно разбавленном растворе γ_i^∞ при 1873 К. Для других температур использовали выражение

$$\ln \gamma_{i,T}^\infty = \left(\frac{2569}{T} - 0,3717 \right) \ln \gamma_{i,1873}^\infty. \quad (7)$$

С учетом вышеприведенных пояснений общее давление элементов над расплавом можно представить в виде выражения

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{A}{T} + BT + C} \times X_i e^{\left(\frac{2569}{T} - 0,3717 \right) \ln \gamma_{i,1873}^\infty \left(\frac{1873}{T} \frac{7000 - T}{7000 - 1873} \right) \ln \phi_{i,1873}} = 101\,325 \text{ Па}, \quad (8)$$

где n – количество элементов в системе.

В результате вычислений получен интервал температур металла в зоне контакта металла с плазменной дугой, который составил 3119 – 3134 К.

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВЕ ЭП741НП ПРИ ПДП

При взаимодействии азота с металлом в условиях ПДП азот может находиться в молекулярном, атомном и ионном состояниях [30]. При этом степень диссоциации и парциальное давление различных форм азота зависят от температуры плазмы.

Азот в результате протекания процессов ионизации, диссоциации, возбуждения и рекомбинации может взаимодействовать с металлом в различных формах [31, 32].

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

$$\frac{1}{2} \{N_2\} = \{N\}; \quad (9)$$

$$\Delta G_0^\circ = 480\,016,5 - 66,8T, \text{ Дж/моль.}$$

Процесс растворения азота в никеле проходит по реакции



$$\Delta G_{10}^{\circ} = 69\,000 + 18,62T, \text{ Дж/моль};$$

$$K_{P,10} = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (11)$$

где $\sqrt{P_{N_2}}$ – парциальное давление молекулярного азота, атм; f_N – коэффициент активности; $K_{P,10}$ – константа равновесия реакции (10).

Для описания процесса растворения атома азота в сплавах на основе никеля необходимо совместно рассмотреть реакции (9) и (10). Суммарное уравнение для нахождения концентрации азота в никеле будет иметь следующий вид:



$$\Delta G_{12}^{\circ} = 411\,016,5 + 85,42T, \text{ Дж/моль};$$

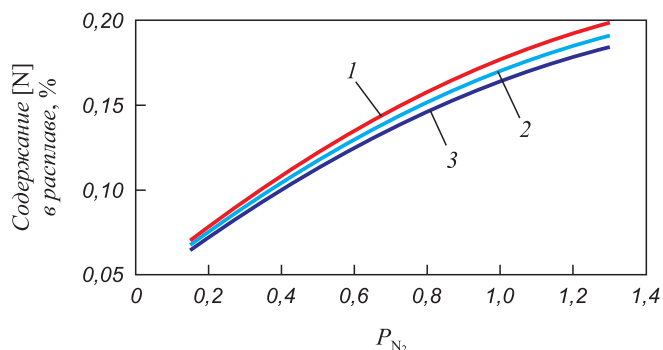
$$K_{P,12} = \frac{[N]f_N}{P_{\{N\}}}; \quad (13)$$

$$[N] = \frac{K_{P,12}P_{\{N\}}}{f_N}. \quad (14)$$

Для расчета концентрации азота в металле при ПДП использовали уравнения реакций (9) и (12). При этом приняли следующий ряд допущений:

- реакция (9) протекает в плазме, и ее температура соответствует температуре плазмообразующего газа;
- реакция (12) протекает при температуре сплава в месте контакта с дугой.

В расчетах принята температура плазмообразующего газа, равная 3350 К, температура металла найдена по методике, приведенной выше.



Содержание азота в расплаве в зависимости от парциального давления азота в плазмообразующем газе при температуре металла в зоне контакта с плазменной дугой, К:

1 – 3119; 2 – 3127; 3 – 3134

Dependence of nitrogen content in the melt on nitrogen pressure in plasma-forming gas at metal temperature in the zone of contact with plasma, K:

1 – 3119; 2 – 3127; 3 – 3134

С учетом значений констант равновесия реакций (9) и (12), а также с учетом зависимости коэффициента активности азота от температуры получили уравнение для нахождения растворимости азота в сплаве:

$$\lg [N] = \lg K_9 + \lg K_{12} + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \left(\frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873} = -\frac{G_9^{\circ}}{2,3RT_T} - \frac{G_{12}^{\circ}}{2,3RT_M} + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \left(\frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873}, \quad (15)$$

где K_9 – константа реакции (9) при температуре газа T_T ; K_{12} – константа реакции (12) при температуре металла T_M .

Расчетная зависимость концентрации азота в расплаве от парциального давления азота в плазмообразующем газе приведена на рисунке. Как видно из представленных данных, повышение давления азота способствует увеличению его концентрации в сплаве. Сравнение расчетных данных, полученных при обычной плавке, и концентраций, рассчитанных для процесса ПДП, показывает, что азотирование в условиях ПДП с использованием азотосодержащей плазмы способствует повышению содержания азота в металле в 2 – 3 раза.

Стоит отметить, что в реальных условиях достижение таких концентраций азота в сплавах на базе никеля маловероятно. Для полноценной оценки содержания азота в сплавах на основе никеля в ходе процесса азотирования, помимо термодинамических зависимостей, необходимо рассматривать и кинетические параметры растворения азота, а именно время нахождения заготовки под плазмой, а также зоны адсорбции и десорбции газа.

Выводы

Растворимость азота в чистом никеле ниже, чем в железе, однако в сложнoleгированных сплавах на никелевой основе можно достичь повышенных концентраций азота как за счет набора определенных легирующих элементов, так и за счет использования плазменных установок, где в качестве плазмообразующего газа используется азот.

Проведен термодинамический анализ растворимости азота на модельном сплаве при контакте расплава с азотом в молекулярной и атомарной форме. Определены конкретные концентрации азота в расплаве при обработке переплавляемого электрода плазмой с различным содержанием азота. Показано, что концентрация азота может быть доведена до 0,15 – 0,2 % при увеличении парциального давления азота в плазмообразующем газе до 0,8 – 1,0 атм. Наряду с парциальным давлением, в плазмообразующем газе на процесс азотирования

оказывает влияние температура в зоне контакта плазменной дуги с обрабатываемой поверхностью металла на торце оплавленной заготовки. Эта температура в соответствии с принятой методикой расчета установлена на уровне 3119 – 3134 К.

Приведенная методика может позволить провести термодинамическую оценку растворимости азота и в других сплавах на базе никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Esmaeili H., Mirsalehi S.E., Farzadi A. Effect of joining atmosphere in transient liquid phase bonding of Inconel 617 superalloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017. Vol. 48. No. 6. P. 3259 – 3269.
2. Жукова Т.Г., Логачева А.И. Формирование заданного комплекса свойств из гранулируемого никелевого сплава ЭП741НП. – В кн.: Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии // Матер. Всероссийской науч.-технич. конф. 7 – 10 апреля 2015 г., Москва. МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М.: ООО «КванторФорм», 2015. С. 205 – 213.
3. Wosch E., Feldhaus S., El Gammal T. Rapid solidification of steel droplets in the plasma-rotating-electrode-process // *ISIJ International*. 1995. Vol. 35. No. 6. P. 764 – 770.
4. Shou-ren G., He-ming F. Effect of rare-earth elements on the mechanical properties and chemical properties of Ni-Cr system heat resisting alloys // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 1987. No. 5 (1). P. 51 – 56.
5. Jian-ting G. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2011. Vol. 21. No. 3. P. 465 – 475.
6. Wen D., Liang-yue X., Jian-ting G. Zr and Si microdefects in Ni₃Al alloys // *Chinese Science Bulletin*. 1994. Vol. 12. No. 39. P. 993 – 996.
7. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
8. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
9. 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.
10. Torkhov G.F., Latash Yu.V., Fessler R.R. etc. Development of melting and thermomechanical-processing parameters for a high-nitrogen stainless steel prepared by plasma-arc remelting // *JOM, The journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 1978. Vol. 30. No. 12. P. 20 – 27.
11. Sinha O.P., Gupta R.C. Nitrogen absorption rate under plasma arc compared to resistance and induction melting // *ISIJ International*. 1994. Vol. 34. No. 3. P. 295 – 297.
12. 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.
13. Щукина Л.Е. Исследование и разработка процесса легирования металла азотом в агрегатах специальной металлургии с целью повышения качества стали: Дисс. ... канд. тех. наук. – М., 2018. – 116 с.
14. Sinha O.P., Gupta R.C. Fe-Cr melt nitrogenation when exposed to nitrogen plasma // *ISIJ International*. 1993. Vol. 33. No. 5. P. 567 – 576.
15. Kobayashi Y., Todoroki H., Shiga N., Ishii T. Solubility of nitrogen in Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel under a 1 atm N₂ gas atmosphere // *ISIJ International*. 2012. Vol. 52. No. 9. P. 1601 – 1606.
16. Fegredo D.M. Some tensile and fatigue properties of Zn–ZnO powder composites at various temperatures // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1973. Vol. 12. No. 4. P. 487 – 496.
17. Bhourri M., Mazali F. Study of Al 2017 alloy prepared by recycling method via powder metallurgy route // *Advances in Materials, Mechanics and Manufacturing: Proceedings of the Second International Conf. on Advanced Materials, Mechanics and Manufacturing (A3M'2018)*, December 17 – 19, 2018 Hammamet, Tunisia. 2018. P. 9 – 16.
18. Shen J., Chen B., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of a powder metallurgy Ti–Al–N alloy doped with ultrahigh nitrogen concentration // *JOM*. 2018. No. 70. P. 626 – 631.
19. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*. 1977. Vol. 16. No. 1. P. 104 – 110.
20. Siwka J., Hunty A. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels // *Metallurgija*. 2009. Vol. 48. No. 1. P. 23 – 27.
21. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1095 – 1101.
22. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1103 – 1112.
23. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
24. 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.
25. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия элементов в сплавах на основе никеля // *Электрометаллургия*. 2006. № 8. С. 29 – 37.
26. Зубарев К.А. Котельников Г.И. Титова К.О. и др. Прогнозирование температуры ликвидус сложнoleгированных сплавов на основе никеля // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 9. С. 644 – 649.
27. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
28. Белянчиков Л.Н. Оценка возможности испарительного рафинирования никелевых сплавов от вредных цветных примесей в вакууме // *Электрометаллургия*. 2009. № 5. С. 24 – 32.
29. 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.
30. Woo I., Kikuchi Y. Weldability of high nitrogen stainless steel // *ISIJ International*. 2002. Vol. 42. No. 12. P. 1334 – 1343.
31. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T. Nitrogen activity determination in plasmas // *Metallurgical Transactions B*. 1992. Vol. 23. No. 2. P. 207 – 214.
32. Шабалов И.П., Филиппов Г.А., Семин А.Е., Щукина Л.Е. Влияние способа азотирования жидкого расплава на содержание азота в стали // *Металлург*. 2015. № 1. С. 64 – 67.

Поступила в редакцию 17 февраля 2020 г.
После доработки 20 февраля 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

THERMODYNAMICS OF NITROGEN SOLUBILITY IN NICKEL-BASED ALLOYS AT PLASMA-ARC REMELTING

V.D. Katolikov¹, I.A. Logachev², L.E. Shchukina³, A.E. Semin¹

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

²JSC "Kompozit", Korolev, Moscow Region, Russia

³United Metallurgical Company (OMK), Moscow, Russia

Abstract. Heat-resistant nickel-based alloys are widely used in the domestic aircraft industry, rocket engineering, and instrument making. Increasing the basic mechanical and operational characteristics of the metal is achieved mainly by alloying the base with various elements such as rhenium, ruthenium, hafnium, etc. However, increasing the operational properties can also be achieved by metal nitriding, as a result of which interstitial solid solutions are formed (finely dispersed nitrides), which increase the strength of the alloy. The work is devoted to the study of nitriding process of nickel-based complex alloys. Various options of the interaction of nitrogen with the melt are considered under conditions of open melting and processing with low-temperature nitrogen-containing plasma. The use of plasma-arc remelting allows one to obtain various types of gas in form of atoms, ions and molecules in plasma. The first two forms are much more active than molecular nitrogen, which leads to super-equilibrium concentrations in the alloy. A thermodynamic analysis of nitrogen solubility in a nickel-based melt was performed during open melting and under plasma-arc remelting. The nitrogen solubility in model EP741NP alloy was calculated depending on the partial pressure of nitrogen above the melt surface and in the plasma-forming gas. It was shown that treatment of the melt with nitrogen-containing plasma makes it possible to obtain higher content of nitrogen in the alloy. In this work, temperature of the metal in the zone of contact with plasma arc was estimated using the technique according to which the evaporation of the melt components from the arc spot area occurs when the metal boiling point is reached.

Keywords: nitrogen, plasma-arc melting, nickel alloys, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237

REFERENCES

1. Esmaeili H., Mirsalehi S.E., Farzadi A. Effect of joining atmosphere in transient liquid phase bonding of Inconel 617 superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017, vol. 48, no. 6, pp. 3259–3269.
2. Zhukova T.G., Logacheva A.I. Formation of a given set of properties from granulated nickel alloy EP741NP. In: *Studencheskaya nauchnaya vesna: Mashinostroitel'nye tekhnologii. Materialy vsrossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii 7 – 10 aprelya 2015 g., Moskva, MGTU im. N.E. Baumana* [Student Scientific Spring: Engineering Technologies. Materials of the all-Russian Sci. and Tech. Conf., April 7 – 10, 2015, Moscow]. Moscow: Kvantor-Form, 2015, pp. 205-213. (In Russ.)
3. Wosch E., Feldhaus S., El Gammal T. Rapid solidification of steel droplets in the plasma-rotating-electrode-process. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 6, pp. 764–770.
4. Shou-ren G., He-ming F. Effect of rare-earth elements on the mechanical properties and chemical properties of Ni–Cr system heat resisting alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 1987, no. 5 (1), pp. 51–56.
5. Jian-ting G. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2011, vol. 21, no. 3, pp. 465–475.
6. Wen D., Liang-yue X., Jian-ting G. Zr and Si microdefects in Ni₃Al alloys. *Chinese Science Bulletin*. 1994, vol. 12, no. 39, pp. 993–996.
7. Prikhod'ko V.M., Petrova L.G., Chudina O.V. *Metallofizicheskie osnovy razrabotki uprochnyayushchikh tekhnologii* [Metallophysical basis for reinforcing technologies development]. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 384 p. (In Russ.)
8. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. *Struktura i prochnost' azotirovannykh splavov* [Structure and strength of nitride alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 176 p. (In Russ.)
9. Kozlova O.Yu., Ovsepyan S.V., Pomel'nikova A.S., Akhmedzyanov M.V. Effect of high-temperature nitriding on the structure and properties of weldable heat resistant nickel alloys. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Mashinostroenie*. 2016, no. 6, pp. 33–42. (In Russ.)
10. Torkhov G.F., Latash Yu.V., Fessler R.R., Clauer A.H., Fletcher E.E., Hoffmann A.L. Development of melting and thermo-mechanical-processing parameters for a high-nitrogen stainless steel prepared by plasma-arc remelting. *JOM, The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 1978, vol. 30, no. 12, pp. 20–27.
11. Sinha O.P., Gupta R.C. Nitrogen absorption rate under plasma arc compared to resistance and induction melting. *ISIJ International*. 1994, vol. 34, no. 3, pp. 295–297.
12. Bykov S.S., Stolyarov A.M. Degree of intermediate saturation with nitrogen to obtain stainless nitrogen steel. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2007, no. 3, pp. 40–43. (In Russ.)
13. Shchukina L.E. *Issledovanie i razrabotka protsessa legirovaniya metalla azotom v agregatakh spetsial'noi metallurgii s tsel'yu povysheniya kachestva stali: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Research and development of metal alloying with nitrogen in units of special metallurgy in order to improve the quality of steel: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 2018, 116 p. (In Russ.)
14. Sinha O.P., Gupta R.C. Fe–Cr melt nitrogenation when exposed to nitrogen plasma. *ISIJ International*. 1993, vol. 33, no. 5, pp. 567–576.
15. Kobayashi Y., Todoroki H., Shiga N., Ishii T. Solubility of nitrogen in Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel under a 1 atm N₂ gas atmosphere. *ISIJ International*. 2012, vol. 52, no. 9, pp. 1601–1606.
16. Fegredo D.M. Some tensile and fatigue properties of Zn–ZnO powder composites at various temperatures. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1973, vol. 12, no. 4, pp. 487–496.
17. Bhourri M., Mazali F. Study of Al 2017 alloy prepared by recycling method via powder metallurgy route. In: *Advances in Materials, Mechanics and Manufacturing: Proc. of the Second Int. Conf. on Advanced Materials, Mechanics and Manufacturing (A3M'2018), December 17–19, 2018 Hammamet, Tunisia*. 2018, pp. 9–16.
18. Shen J., Chen B., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of a powder metallurgy Ti–Al–N alloy doped with ultrahigh nitrogen concentration. *JOM*. 2018, no. 70, pp. 626–631.
19. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*. 1977, vol. 16, no. 1, pp. 104–110.
20. Siwka J., Hunty A. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels. *Metallurgija*. 2009, vol. 48, no. 1, pp. 23–27.
21. 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.
22. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1103–1112.
23. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical

- foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
24. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating the values of elements' interaction parameters from one base of the alloy to another using the theory of quasiregular solutions. Part II. Estimation of the interaction parameters of elements in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
 25. Belyanchikov L.N. Estimation of interaction parameters of elements in nickel-based melts. *Elektrometallurgiya*. 2006, no. 8, pp. 29–37. (In Russ.).
 26. Zubarev K.A. Kotel'nikov G.I. Titova K.O. Semin A.E. Mikhailov M.A. Prediction of liquidus temperature of nickel-based complex alloyed steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 9, pp. 644–649. (In Russ.).
 27. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press, 1967. (Russ.ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).
 28. Belyanchikov L.N. Assessment of the possibility of nickel alloys evaporative refining from harmful non-ferrous impurities in vacuum. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 5, pp. 24–32. (In Russ.).
 29. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating the values of elements' interaction parameters from one base of the alloy to another using the theory of quasiregular solutions. Part I. Theoretical foundations and adequacy of recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
 30. Woo I., Kikuchi Y. Weldability of high nitrogen stainless steel. *ISIJ International*. 2002, vol. 42, no. 12, pp. 1334–1343.
 31. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T. Nitrogen activity determination in plasmas. *Metallurgical Transactions B*. 1992, vol. 23, no. 2, pp. 207–214.
 32. Shabalov I.P., Filippov G.A., Semin A.E., Shchukina L.E. Effect of liquid melt nitriding method on steel's nitrogen content. *Metallurgist*. 2015, vol. 59, no. 1, article 007.

Information about the authors:

V.D. Katolikov, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

(vdkatolikov@yandex.ru)

I.A. Logachev, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Department "Metallic Materials and Metallurgical Technologies"

(ivan@logachev.biz)

L.E. Shchukina, Cand. Sci. (Eng.), Chief Specialist on Macroforecasting (ludmilashchukina@yandex.ru)

A.E. Semin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

(asemin2007@yandex.ru)

Received February 17, 2020

Revised February 20, 2020

Accepted March 3, 2020