

Термодинамический анализ фазового состояния азота при получении литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ 77-30569/377160

04, апрель 2012

Каблов Д. Е., Симонов В. Н., Алиева А. Р.

УДК 669.786.292

ФГУП «ВИАМ»
МГТУ им. Н.Э. Баумана
kablov_d@mail.ru
simonov_vn@mail.ru

Введение

Жаропрочные сплавы на никелевой основе типа ЖС содержат до 10 и более компонентов, необходимых для формирования фазового состава и структуры, обеспечивающих требуемый уровень эксплуатационных свойств, необходимый для надежной работы литых монокристаллических рабочих лопаток. В сплавах присутствует в качестве вредной примеси азот, нарушающий монокристалличность отливок.

Жесткие требования к содержанию вредных примесей требуют разработки технологии выплавки, позволяющей получить минимальное их количество.

Разработаны три метода термодинамических расчетов равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах. Наиболее распространенный метод (с помощью констант равновесия) основан на равенстве химического потенциала компонента во всех контактирующих фазах системы [1]. Метод удобен для расчета параметров равновесия в простых двух- трех компонентных системах. Из возможных реакций выбирается необходимая реакция, и проводится алгебраический расчет по известным формулам термодинамики с учетом материального баланса. В многокомпонентных гетерогенных системах реально протекает много параллельных реакций растворения и выделения газов, химического взаимодействия компонентов сплава между собой и с внешней средой с образованием карбидов, интерметаллидов, нитридов и др. Чтобы учесть их влияние на равновесие данной реакции, в выражение константы вводится термодинамическая активность, величина которой определяется через параметры взаимодействия. К сожалению, для много-

компонентных сплавов типа ЖС сведения о параметрах взаимодействия первого и второго порядка в жидком и твердом состоянии ограничены или отсутствуют, что снижает точность расчетов и достоинства способа [2].

Второй метод расчета равновесия основан на поиске состава реагирующей системы, отвечающей минимуму свободной энергии. Алгоритм расчетов симплекс-методом разработан Данцингом [3]. Однако распространения у нас он не получил.

Третий метод расчетов основан на поиске состава, отвечающего максимуму энтропии системы [4]. К достоинствам метода следует отнести возможность ввода до 20 компонентов гетерогенной системы в произвольных количествах, предусматриваемых решаемым заданием.

Методика расчетов

Расчеты выполняли по третьему методу с помощью компьютерной программы «Terra» [5].

Для проведения расчетов вводили следующие исходные данные: химический и массовый состав реагирующей системы, выраженный в молях, температуру и давление в системе. На выходе получали равновесное массовое количество продуктов взаимодействия в виде конденсированных и газообразных соединений. Полученные данные подвергали анализу и обрабатывали в виде таблиц и графиков.

Были выполнены расчеты влияния количества азота в исходной шихте, азота из остаточной атмосферы после вакуумирования рабочего пространства плавильной камеры и азота в результате натекания из - за не герметичности разъемных уплотнений на содержание нитридов, карбидов в сплаве ЖС30-ВИ. Рассчитывали минимально допустимое количество азота для устранения образования нитридов.

Обсуждение полученных результатов

Установлено, что содержание азота в исходной шихте 0,1351 моля/кг сплава является определяющим фактором, достаточным для образования нитридов титана и гафния в количествах, приводящих к нарушению процесса получения монокристаллов и образованию различных дефектов. Остаточным азотом в откакумированной до 5 мкм рт. ст. плавильной камере и за счет натекания 50 л·мкм рт.ст./с можно пренебречь по сравнению количеством азота из шихты.

Таблица 1

Расчетный состав шихты и содержание азота в сплаве ЖС30-ВИ в расчете на 1кг сплава.

	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Hf	Ni	N2 из шихты/ моль	N2 с учетом атмосферы и натекания,
%, мас	0,14	6,5	8,0	12,2	0,5	5,15	2,0	1,2	0,6	63,79	0,1351	0,1831

Установлено, что наряду с нитридом титана TiN, в сплаве присутствует нитрид гафния HfN при всех расчетных температурах. Имеют место также присутствие нитрида вольфрама и карбида ниобия. Для того, чтобы установить конкуренцию образования этих фаз, провели расчет термодинамической вероятности их образования в системе Ti-Hf-W-Nb- N-C эквивалентного состава. Табл. 2, рис. 1. Анализ полученных данных показал, что HfN существует при всех расчетных температурах, а нитрид титана не образуется выше 1700 °С.

Таблица 2

Вероятность образования карбидов и нитридов в системе N₂-C-W-Nb-Hf-Ti при T=1000..1700 °С при эквивалентном соотношении.

Температура, С	Фаза	Содержание, % масс
1000	N ₂	10,500
	C	13,400
	WC	17,700
	NbC	18,800
	TiN	21,500
	HfN	18,000
1127	N ₂	10,000
	WC	17,700
	NbC	18,800
	TiN	21,500
	HfN	17,900
1300	N ₂	10,500
	WC	17,750
	NbC	18,800
	TiN	21,5400
	HfN	18,000
1550	N ₂	10,485
	C	13,420
	WC	17,750
	NbC	18,820
	TiN	21,540
	HfN	17,970
1700	N ₂	15,360
	WC	17,750
	NbC	18,821
	HfN	17,970

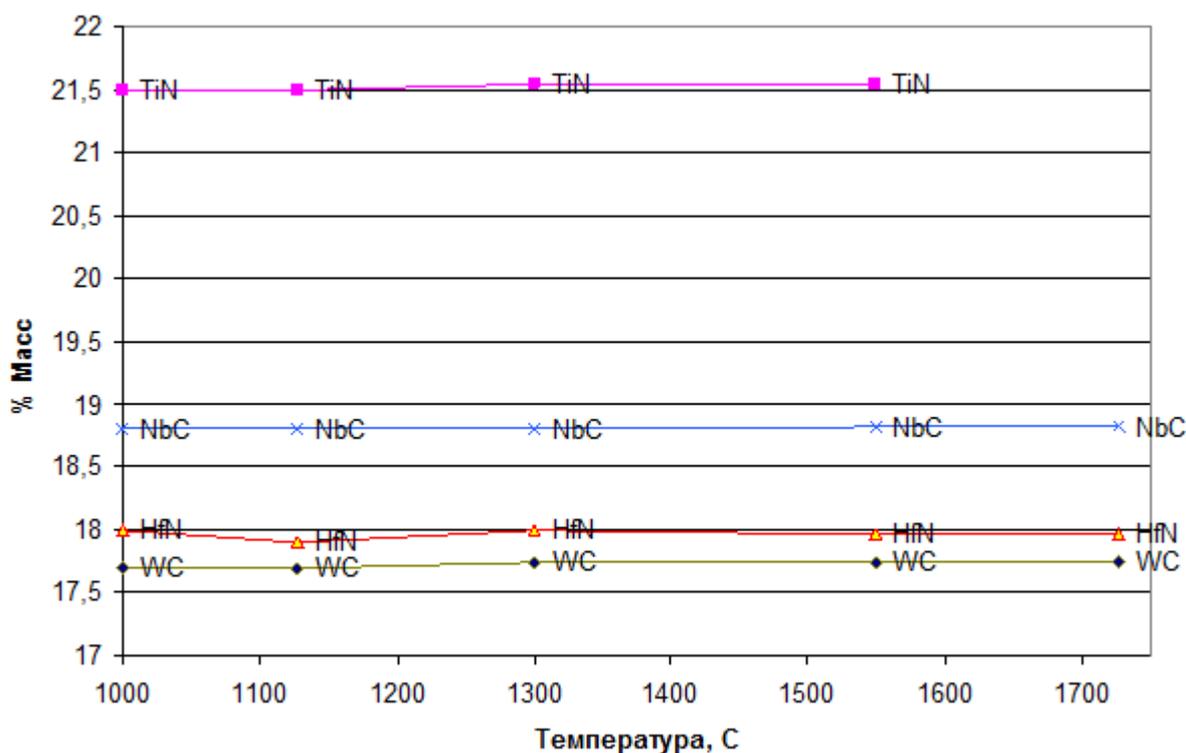


Рис. 1. Вероятность образования карбидов и нитридов в системе $N_2-C-W-Nb-Hf-Ti$ при 1000-1700°C при эквипотном соотношении.

Из расчетов следует при $T=1000..1700$ °C преобладает нитрид титана. Выше он не образуется. Во всем интервале расчетных температур возможно существование нитрида гафния, карбидов ниобия и вольфрама, как наиболее тугоплавких.

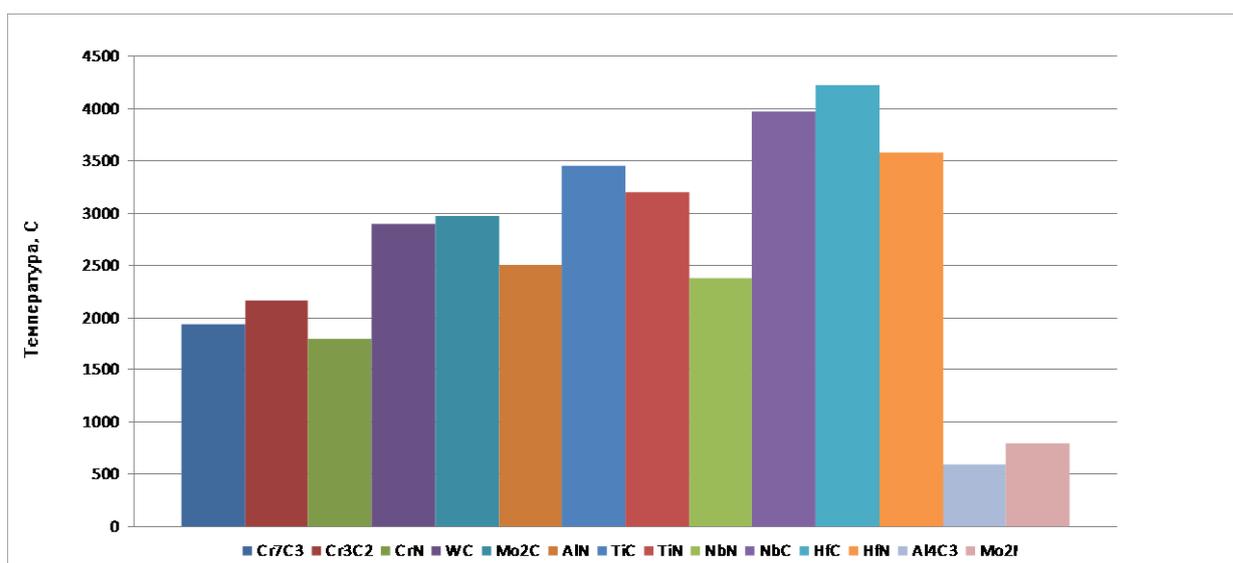


Рис. 2. Температуры плавления карбидов и нитридов

Рассчитана величина допустимой концентрации азота, не приводящая к образованию нитридов титана. Нитрид титана не образуется при содержании азота менее

0,0015% масс, а нитрид гафния образуется во всем интервале расчетного содержания азота. Его количество заметно уменьшается при содержании 0,005-0,0007 % масс азота. Нитрид гафния практически исчезает только при содержании 0,000001% масс азота.

Для проверки расчетов проведены экспериментальные исследования содержания азота при трех температурах рафинирования: 1560 °С, 1620 °С и 1680 °С. Полученные зависимости приведены на рис.3. Содержание азота снижается с увеличением временем обработки расплава. При температуре 1680 °С, % масс азота изменился от 0,005 до 0,0007. При температуре 1620 °С, содержание азота изменилось от 0,005 до 0,003 % масс. При температуре 1560 °С, содержание азота изменилось от 0,005 до 0,0032 % масс. Таким образом, повышение температуры рафинирования ускоряет процесс деазотирования.

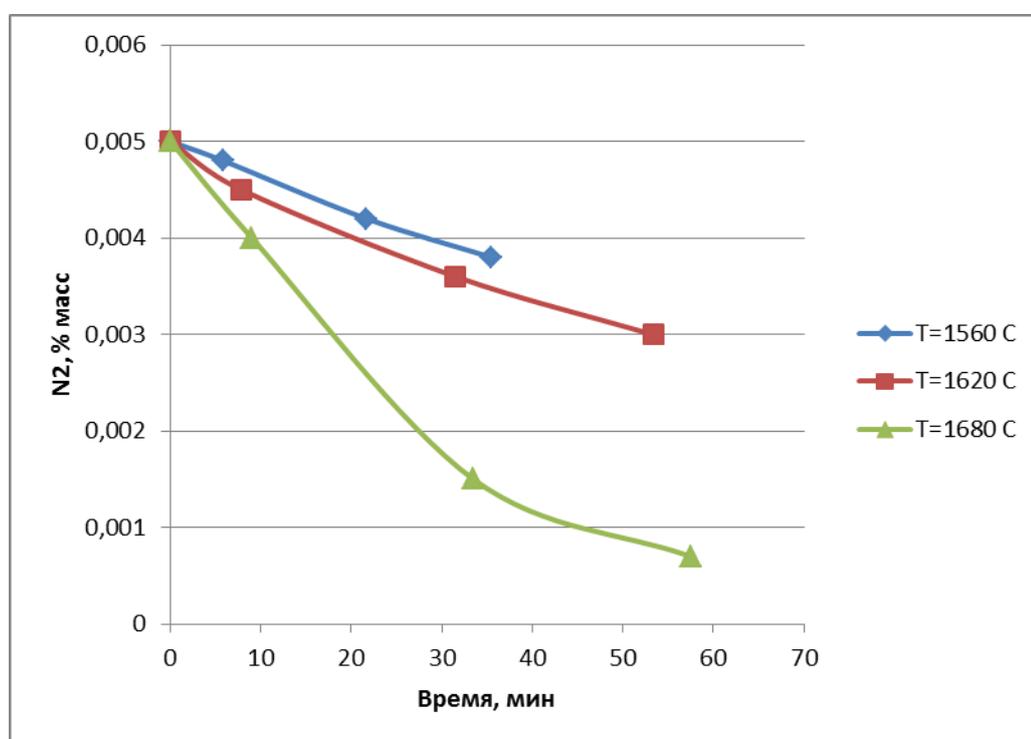


Рис. 3. Изменение содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ во время рафинирования расплава при разных температурах.

Далее было рассчитано содержание нитридов титана и гафния в зависимости от содержания азота в расплаве и температуры рафинирования. Данные расчета приведены в таблице 3 и на рисунке 4 для температуры 1560 °С, для 1620 °С в таблице 4 и на рисунке 4 и для температуры 1680 °С в таблице 5 и на рисунке 6. Расчетами установлено, что нитрид титана не образуется при содержании азота ниже 0,00375 % масс при температуре рафинирования 1620 °С и при содержании азота ниже 0,0015% масс при температуре рафинирования 1680 °С. В рассмотренном диапазоне концентраций азота при температуре

1560 °С, нитрид титана присутствует с тенденцией к уменьшению. Нитрид гафния присутствует в расплаве при рафинировании при всех полученных значениях содержания азота. Его количество уменьшается с 0,223 до 0,192 % масс при температуре 1560 °С, с 0,224 до 0,179 % масс при температуре 1620 °С и с 0,223 до 0,04190 % масс при температуре 1680 °С.

Расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами допустимого содержания азота, которое влияет на выход годной продукции при литье монокристаллических лопаток из сплава ЖС30-ВИ.

Таблица 3

Зависимость количества нитридов от содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ при температуре T=1560 °С

N ₂ , %масс	HfN, %масс	TiN, %масс
0,005	0,224	0,02381
0,0048	0,224	0,02055
0,0042	0,223	0,009035
0,0038	0,223	0,001140

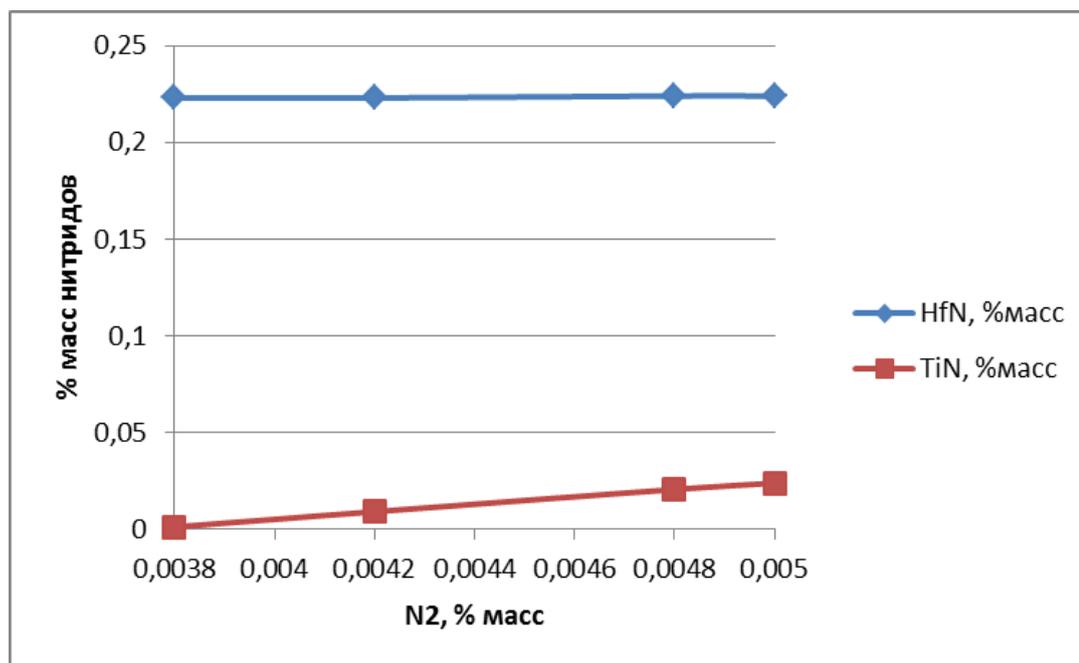


Рис. 4. Изменение количества нитридов в процессе рафинирования при температуре T=1560 °С.

Зависимость количества нитридов от содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ
при температуре $T=1620^{\circ}\text{C}$

N_2 , %масс	HfN, %масс	TiN, %масс
0,005	0,224	0,02430
0,0045	0,224	0,01425
0,00375	0,223	0,0004113
0,0036	0,215	0
0,003	0,179	0

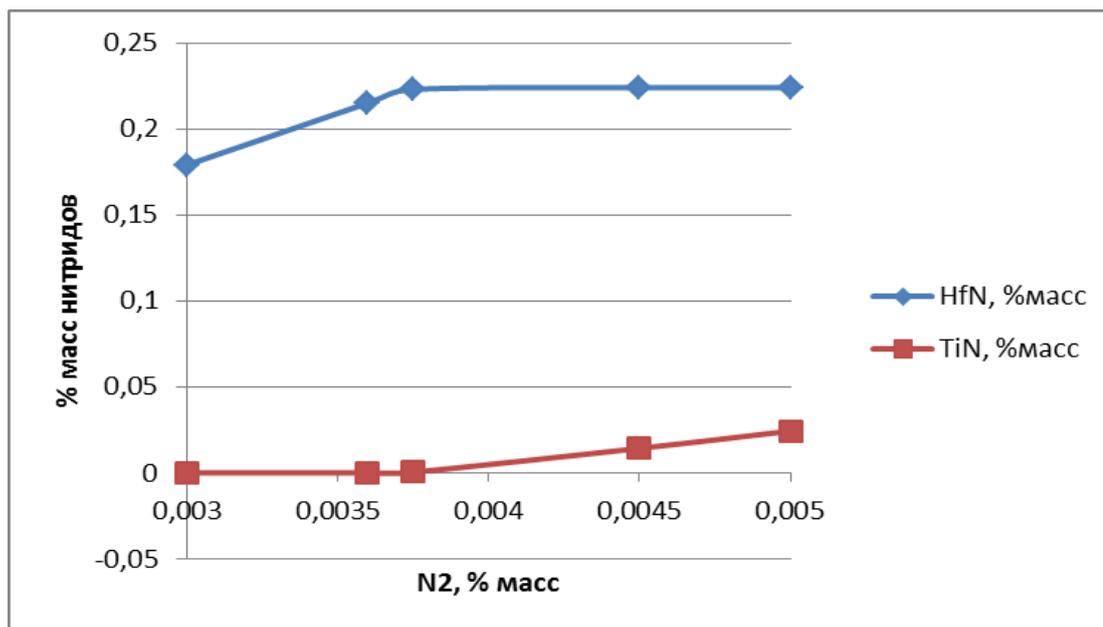


Рис. 5. Изменение количества нитридов в процессе рафинирования при температуре $T=1620^{\circ}\text{C}$.

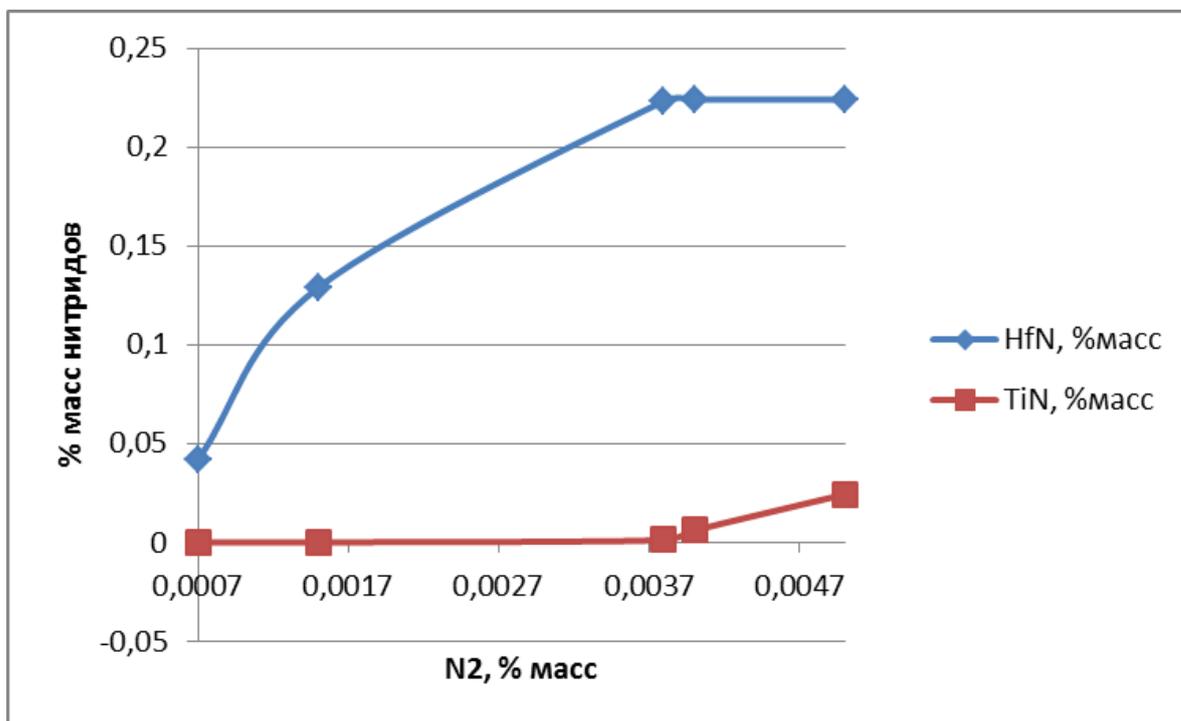


Рис. 6. Изменение количества нитридов в процессе рафинирования при температуре $T=1680^{\circ}\text{C}$.

Таблица 5.

Зависимость количества нитридов от содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ при температуре $T=1680^{\circ}\text{C}$

N ₂ , % масс	HfN, % масс	TiN, % масс
0,005	0,224	0,02428
0,004	0,224	0,006099
0,00379	0,223	0,001142
0,0015	0,129	0
0,0007	0,04203	0

Был рассмотрен вопрос существования в расплаве карбидов ниобия, нитридов вольфрама, титана и гафния выше температуры ликвидуса. По современным представлениям [6] области ближнего порядка в жидкости представляют собой структуры подобные твердому состоянию. Можно предположить, что в многокомпонентном расплаве в таких областях нанометрических размеров располагаются наиболее тугоплавкие карбиды и нитриды ниобия, вольфрама, титана и гафния.

На рисунках 7 и 8 представлено изменение содержания нитридов титана и гафния с течением времени в процессе рафинирования при температурах рафинирования 1560°C , 1620°C и 1680°C .

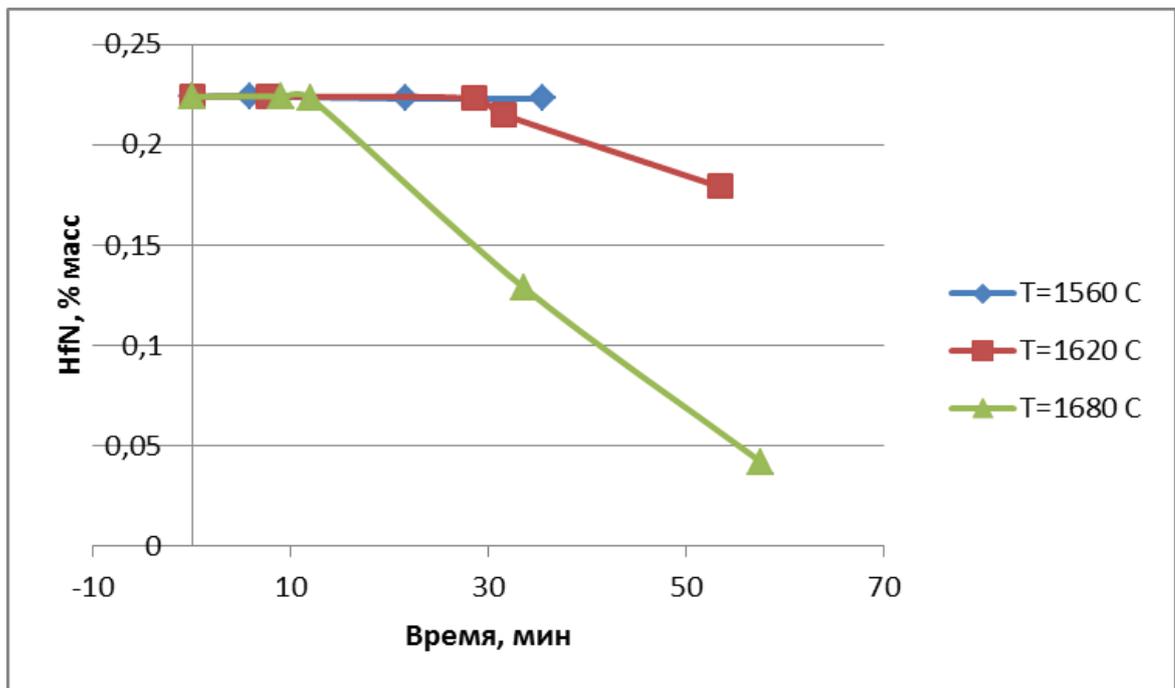


Рис. 7. Изменение содержания HfN в сплаве ЖС30-ВИ с течением времени при различных температурах.

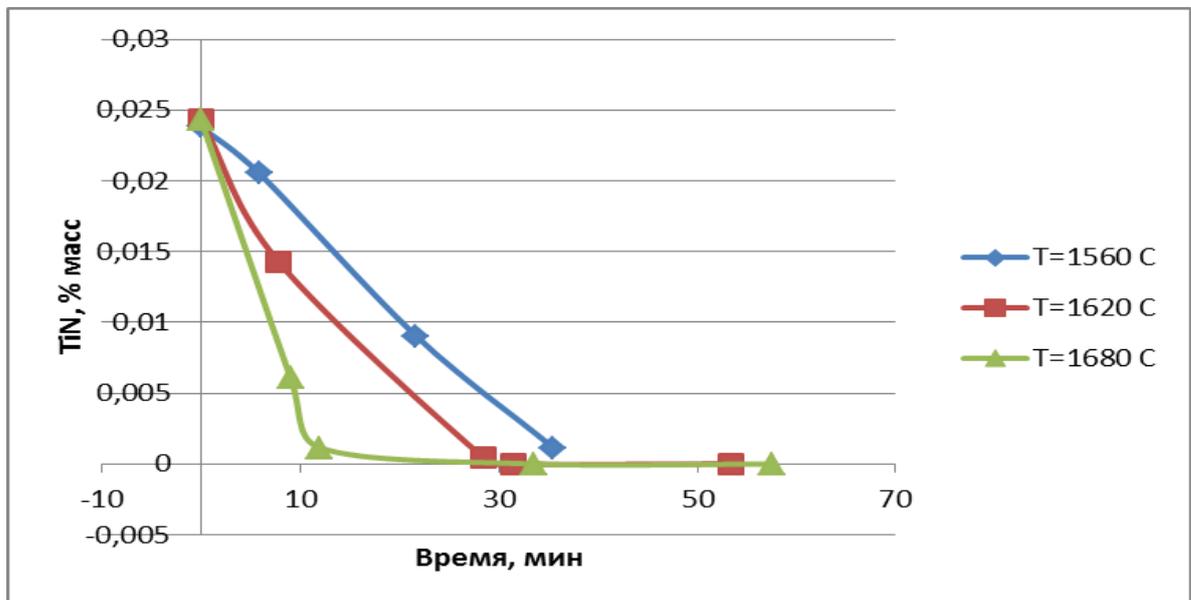
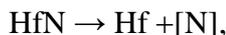
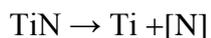


Рис. 8. Изменение содержания TiN в сплаве ЖС30-ВИ с течением времени при различных температурах.

По полученным экспериментальным результатам изменения содержания азота при рафинировании расплава и расчетным данным по содержанию нитридов рассчитана

средняя скорость деазотации расплава. Процесс деазотации включает стадию диссоциации нитридов титана и гафния по реакции:



массоперенос диффузией и конвекцией атомов азота на поверхность расплава и десорбцию их в газовую фазу.

Скорость деазотации составляет $0,07 \cdot 10^{-4}$ г/с при 1560°C , $0,12 \cdot 10^{-4}$ г/с при 1620°C и $0,26 \cdot 10^{-4}$ г/с при 1680°C . Таким образом, максимальная скорость деазотации повышается с температурой и при 1680°C составляет $0,26 \cdot 10^{-4}$ г/с. Скорость деазотации при температуре $T=1680^\circ\text{C}$ с достоверностью 99 % аппроксимируется следующей зависимостью:

$$\% \text{ масс } \text{N}_2 = 10^{-6} \cdot \tau^2 - 0,0001 \cdot \tau + 0,0051,$$

где τ - время [1/мин].

На рисунке 9 приведена зависимость скорости деазотации от времени рафинирования расплава ЖС30-ВИ при разных температурах.

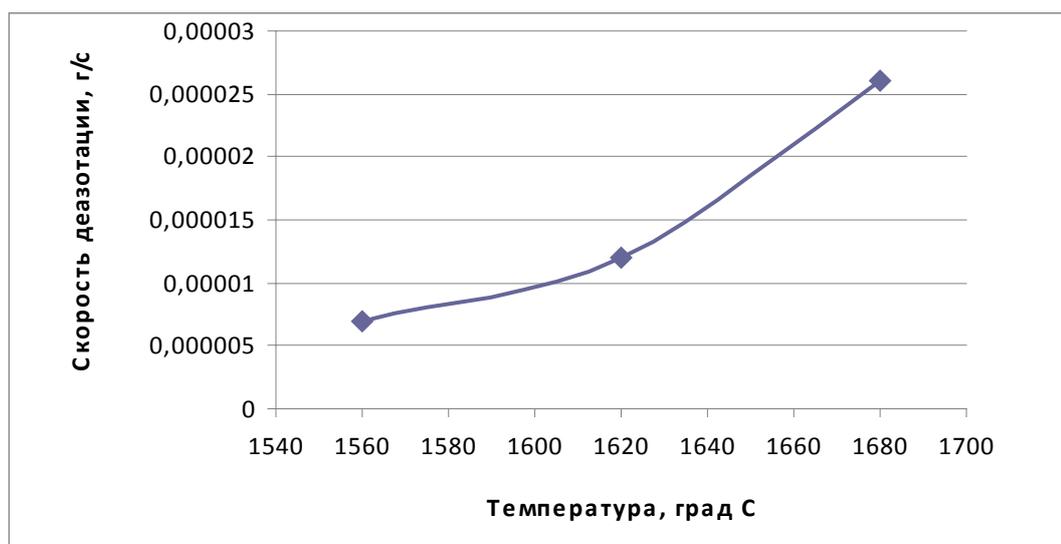


Рис. 9. Зависимость скорости деазотации от времени рафинирования расплава ЖС30-ВИ при разных температурах

С достоверностью 98,9 %, зависимость скорости деазотации от температуры рафинирования аппроксимируется зависимостью:

$$V = 3 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(0,0109 \cdot T),$$

где V -скорость деазотации [г/с], T - температура рафинирования [$^\circ\text{C}$].

Таким образом, экспериментальные данные согласуются с теорией, поскольку скорость термически активируемых процессов экспоненциально растет с увеличением температуры.

Выводы

1. Термодинамические расчеты позволили оценить фазовый состав расплава и закристаллизованного никелевого сплава ЖС30-ВИ на наличие в нем нитридов титана и гафния, а также присутствие карбидов в условиях равновесия.
2. Снижение количества азота до 0,0015 % полностью устраняет образование нитридов титана, но сохраняется некоторое количество нитридов гафния. При содержании азота в сплаве 0,0006-0,0007 % количество нитрида гафния составляет 0,04190 % масс.
3. Рассчитана скорость деазотации при рафинировании расплава. Скорость возрастает с увеличением температуры и составляет $0,26 \cdot 10^{-4}$ г/с при температуре 1680 °С. С достоверностью 99 %, содержание азота во времени уменьшается по зависимости:
$$\% \text{ масс } N_2 = 10^{-6} \cdot \tau^2 - 0,0001 \cdot \tau + 0,0051.$$
4. Установлена экспоненциальная зависимость скорости деазотации от температуры рафинирования и имеет вид:
$$V = 3 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(0,0109 \cdot T).$$
5. Наличие нитрида гафния оказывает положительное влияние на свойства сплава ЖС30-ВИ, поскольку частицы нитрида гафния являются центрами кристаллизации карбидов шарообразной формы.

Литература

1. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник / А. Л. Сурис. - М.: Металлургия, 1985. -568 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний / Б.Г. Трусов, С.А. Бадрак, В.П. Туров и др. // Применение математических методов для описания и изучения физико-механических равновесий. – Новосибирск, 1980. – Ч.11. – С. 301-305.
4. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Термодинамические расчеты сложных химических систем. – М.: МИФИ, 1987.-96 с.
5. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: МГУ, 1976. – 360 с.

6. Григорович К.В., Крылов А.С. Экспериментальные исследования и согласованное описание термодинамических свойств металлических расплавов на основе никеля // *Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов.*— М.: ИКЦ Академкнига, 2002. — С. 78-97.

Thermodynamic analysis of nitrogen phase state when producing hot-resistant casting alloy HA30-VI

77-30569/377160

04, April 2012

Kablov D.E., Simonov V.N., Alieva A.R.

Federal State Unitary Enterprise
«All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials»
Bauman Moscow State Technical University

kablov_d@mail.ru
simonov_vn@mail.ru

This article deals with the results of a thermodynamic analysis of nitrides phase state, their quantity in the alloy HA30-VI when the quantity of nitrogen varies in the initial furnace-charge at different melting stages. Thermodynamic calculations allow to estimate the phase composition of liquid melt and crystal nickel alloy HA30-VI. It was investigated whether titanium nitride, hafnium and carbides in equilibrium conditions were part of that alloy. Minimal permissible quantity of nitrogen required to eliminate the formation of nitrides was calculated.

Publications with keywords: [nitrides](#), [phase composition](#), [thermodynamic equilibrium](#), [deputation](#)

Publications with words: [nitrides](#), [phase composition](#), [thermodynamic equilibrium](#), [deputation](#)

References

1. Suris A.L. *Termodinamika vysokotemperaturnykh protsessov: Spravochnik* [Thermodynamics of high-temperature processes: a Handbook]. Moscow, Metallurgiya, 1985. 568 p.
2. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems]. Moscow, Metallurgiya, 1994. 352 p.
3. Trusov B.G., Badrak S.A., Turov V.P., et al. Avtomatizirovannaya sistema termodinamicheskikh dannykh i raschetov ravnovesnykh sostoianii [Automated system of thermodynamic data and calculations of equilibrium states]. *Primenenie matematicheskikh metodov dlia opisaniia i izucheniia fiziko-mekhanicheskikh ravnovesii* [Application of mathematical methods for description and investigation of physico-mechanical equilibrium]. Novosibirsk, 1980, Ch.11, pp. 301-305.

4. Gubin S.A., Odintsov V.V., Pepekin V.I. *Termodinamicheskie raschety slozhnykh khimicheskikh system* [Thermodynamic calculation of complex chemical systems]. Moscow, MIFI Publ., 1987. 96 p.
5. Stepanov N.F., Erlykina M.E., Filippov G.G. *Metody lineinoi algebry v fizicheskoi khimii* [Methods of linear algebra in physical chemistry]. Moscow, MSU Publ., 1976. 360 p.
6. Grigorovich K.V., Krylov A.S. Eksperimental'nye issledovaniia i soglasovannoe opisanie termodinamicheskikh svoistv metallicheskih rasplavov na osnove nikelia [Experimental study and agreed description of thermodynamic properties of metallic melts on the basis of Nickel]. *Fundamental'nye issledovaniia fiziko-khimii metallicheskih rasplavov* [Fundamental studies of physico-chemistry of metallic melts]. Moscow, IKTs Akademkniga, 2002, pp. 78-97.