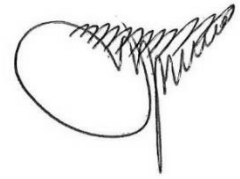


На правах рукописи



ТАРАНОВ Денис Васильевич

**РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРНЫХ И ЛИГАТУРНЫХ ВАНАДИЙ-  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ  
АЗОТА И УГЛЕРОДА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат технических наук  
Ларионов Алексей Валерьевич

Официальные оппоненты: Зиатдинов Мансур Хузиахметович,  
доктор технических наук,  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский  
государственный университет», ведущий научный  
сотрудник лаборатории высокоэнергетических  
материалов, г. Томск

Сулицин Андрей Владимирович,  
доктор технических наук, доцент,  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
профессор кафедры литейного производства и  
упрочняющих технологий, г. Екатеринбург

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»,  
г. Челябинск

Защита состоится «10» декабря 2021 года в 13:00 на заседании диссертационного  
совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В авиационной, космической и морской технике широко применяются титановые сплавы, легированные ванадием и алюминием. Для повышения прочностных свойств их дополнительно микролегируют азотом и углеродом. В России для этих целей используют лигатуры V-Al-N, V-Al-Ti-C и V-Al-N-C. Производство последней на АО «Уралредмет» – мировом лидере по объему производства лигатур для титановой промышленности – начато относительно недавно. Лигатуру V-Al-N-C выплавляют методом внепечного алюминотермического восстановления пентаоксида ванадия. В качестве азотсодержащего прекурсора в составе шихты плавки используют порошки промышленных сплавов V(84-45)-Al, азотированные методом СВС (СВС-азотатор), а в качестве углеродсодержащего прекурсора – тигельный графит (карбидизатор). Основной проблемой, с которой сталкивается производитель, является получение слитков лигатуры с содержанием кислорода менее 0,1 масс. %. Одной из причин повышенного содержания кислорода в слитках, может быть использование в составе шихты для ее выплавки элементного углерода – графита. Известно, что при взаимодействии  $Al_2O_3$  с нитридом алюминия, а также с углеродом или алюминием в воздушной атмосфере либо в среде азота образуются оксонитриды  $Al_xO_yN_z$ . Поскольку нитрид алюминия изначально присутствует в шихте для выплавки лигатуры в составе СВС-азотатора, а применение азотированного ванадия экономически и практически нецелесообразно, для минимизации процессов, способствующих образованию оксонитридов алюминия, необходима замена графита на альтернативные углеродсодержащие или комплексные азот- и углеродсодержащие прекурсоры, в которых углерод будет в связанном состоянии. Для этих целей могут подойти материалы, аналогичные «Carbovan» (10,0-16,0 % C, 80,0-86,0 % V) или Nitrovan® (76,0-81,0 % V; 10,0-18,0 % N; 1,0-10,0 % C), производимые зарубежными компаниями для легирования стали. Разработка отечественной технологии получения прекурсорных сплавов, подобных зарубежным, актуальна как с точки зрения их применения в отечественной металлургии титановых сплавов, так и для импортозамещения. Новые данные о рецептуре и способах получения азот- и (или) углеродсодержащих материалов на основе ванадия и алюминия будут способствовать развитию производства титановых сплавов и сталей нового поколения.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день существуют сведения о фазовом составе, структуре и ряде физико-химических свойств лигатур V-Al-N, V-Al-Ti-C, V-Al-Mo-Ti-C и Mo-Nb-Ti-Al-C. Известен положительный опыт использования нитридов и карбидов алюминия, нитридов ванадия и карбида кальция при выплавке лигатур V-Al-N и V-Al-Ti-C. Данные о фазовом составе, структуре и других физико-химических свойствах сплавов системы V-Al-N-C, а также форме нахождения в них кислорода в литературных источниках нами не обнаружены. Азотирование порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al в среде азота при атмосферном давлении (0,1 МПа) ранее не изучалось. Нет примеров использования метода СВС для получения комплексных азот- и углеродсодержащих материалов на основе ванадия и алюминия из порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al в смеси с углеродом.

**Объект исследования** – технологии производства прекурсорных и лигатурных сплавов системы V-Al-N-C.

**Предмет исследования** – физико-химические свойства прекурсорных и лигатурных сплавов V-Al-N-C.

**Цель работы** – разработать и научно обосновать составы и технологии получения азот- и (или) углеродсодержащих прекурсоров и лигатурных сплавов на основе ванадия и алюминия, обеспечивающих выплавку слитков лигатуры V-Al-N-C с гарантированным содержанием кислорода менее 0,1 масс. %.

#### **Задачи исследования**

1. Определить фазовый состав и исследовать структуру лигатурных сплавов V-Al-N-C, выплавленных с применением различных карбидизаторов. Установить формы нахождения азота, углерода и кислорода в лигатуре.

2. Выявить факторы, влияющие на содержание кислорода в слитках лигатуры V-Al-N-C.

3. Обосновать возможность замены в шихте выплавки лигатуры V-Al-N-C порошков сплавов V(84-45)-Al, азотированных методом СВС, и графита альтернативными прекурсорными материалами системы V-Al-N-C.

4. Экспериментально проверить возможность получения азотсодержащих прекурсоров на основе ванадия и алюминия другими известными способами при давлении азота 0,1 МПа.

#### **Научная новизна**

1. Впервые определены фазовый состав и структура лигатурных сплавов V-Al-N-C, выплавленных с использованием элементного углерода или карбидов ванадия. Установлено, что независимо от вида карбидизатора углеродсодержащая фаза в сплаве V-Al-N-C представлена только карбидом  $V_2AlC$ .

2. Методом термодинамического моделирования рассчитаны температурные зависимости равновесных составов металлических, оксидных и газообразных фаз, образующихся при восстановлении ванадия из его оксидов алюминием в присутствии нитридов алюминия и ванадия, элементного углерода или карбидов ванадия. Полученные модели учитывают образование карбида  $V_2AlC$ , адекватны реальным процессам и могут быть использованы для прогнозирования составов продуктов взаимодействия в системе V-Al-N-C-O при различном соотношении исходных компонентов.

3. Подтверждена возможность азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al, фазовый состав которых представлен твердым раствором алюминия в ванадии либо алюминидами ванадия, в среде азота при его давлении 0,1 МПа. Установлена зависимость степени азотации порошков от их исходного состава, крупности, скорости и температуры нагрева.

#### **Теоретическая значимость и практическая значимость работы**

1. Разработан состав и апробирована технология внепечной алюминотермической выплавки прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7), пригодного для производства лигатуры V-Al-N-C требуемого состава.

2. Разработана и испытана в опытно-промышленном масштабе технология

получения комплексных азот- и углеродсодержащих прекурсорных материалов V(51-43)-Al(30-36)-N(13,4-16,4)-C(2,7-6,0) путем азотирования методом СВС смесей порошков промышленных сплавов V(65-50)-Al с графитом.

3. Разработан, в опытно-промышленном масштабе испытан и подготовлен к промышленному освоению процесс плазмохимического азотирования порошков лигатурных сплавов V(74-65)-Al.

**Методология и методы исследования.** В работе использованы методы термодинамического, рентгенофазового, дифференциально-термического и масс-спектрометрического анализов, а также рентгеноспектрального микроанализа. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса HSC Chemistry 6.12. Рентгенофазовое исследование образцов проведено на дифрактометрах ДРОН-2.0 и XRD 7000 С Shimadzu. При расшифровке дифрактограмм использована база данных PDF 2 (2016). Дифференциально-термический (DTA) и масс-спектрометрический (TGA) анализы выполнены на приборах синхронного термического анализа «Netzsch STA 449 С Jupiter» и «Netzsch STA 449 F3 Jupiter». Определение состава газов, выделяющихся при нагреве материалов, выполнено на сопряженном с термоанализатором квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 С Aëolos в режиме заданных массовых чисел. Структура образцов изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (Чехия). Рентгеноспектральный микроанализ выполнен на энергодисперсионном спектрометре X-max 80 производства Oxford Instruments (Великобритания) с программным обеспечением INCA Energy 350. Плотность образцов определена пикнометрическим методом в инертной жидкости – толуоле. Температуры плавления измерены визуально-политермическим способом в вакуумно-индукционной печи в среде аргона.

Содержание элементов в исходных образцах и конечных продуктах определено методами атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAAR M6) и оптической эмиссионной (спектрометр SpectroFlame Modula S) спектроскопии.

Лабораторные и опытно-промышленные эксперименты выполнены на следующих установках: плавильное оборудование для выплавки лигатур в медных изложницах методом открытого восстановления; лабораторная электропечь сопротивления с углеграфитовым нагревателем; плазматрон марки ПНК-50 производства Института теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск); опытный СВС реактор объемом 0,015 м<sup>3</sup> производства ООО «НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск).

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Вне зависимости от вида карбидизатора, введенного в шихту алюминотермической плавки, углеродсодержащая фаза в лигатуре V-Al-N-C представлена только карбидом V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>. Повышенное содержание кислорода в отдельных частях слитков лигатуры V-Al-N-C коррелирует с повышенным содержанием в них азота.

2. Равномерного распределения элементов по объему слитка, требуемого содержания в нем кислорода можно добиться применением в составе шихты для выплавки лигатуры V-Al-N-C прекурсоров, не содержащих в своем составе

элементного углерода.

3. Технология плазмохимического синтеза азотсодержащих материалов на основе ванадия и алюминия при давлении азота 0,1 МПа может служить альтернативой методу СВС, используемому для получения подобных материалов.

**Достоверность полученных результатов** диссертационной работы подтверждается использованием надежных методов физико-химического анализа на современных установках, входящих в Центр коллективного пользования «Урал-М». Изучаемые процессы описаны равновесными моделями с помощью программного комплекса HSC Chemistry 6.12, разработанного компанией Outotec для металлургических процессов. Химический анализ продуктов выполнен в сертифицированных химико-аналитических лабораториях ИМЕТ УрО РАН и АО «Уралредмет». Апробирование рекомендованных составов шихт для выплавки прекурсорных и лигатурных сплавов и материалов V-Al-N-C проведено на экспериментальном и промышленном оборудовании АО «Уралредмет» (г. Верхняя Пышма), Института теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск) и ООО «НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XV Ежегодной Международной конференции «Титан-2017 в СНГ» (26-29 марта, 2017, Екатеринбург, Россия) и IV Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» (29 октября - 02 ноября, 2018, Екатеринбург, Россия).

**Личный вклад автора.** Изложенные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии: анализ литературных данных, термодинамическое моделирование, лабораторные эксперименты, опытно-промышленные испытания, обработка и анализ полученных результатов, формулирование выводов, подготовка материалов к опубликованию.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 8 работах, из них: 4 статьи – в журналах, входящих в Перечень ВАК, 1 статья – в прочих журналах, 3 статьи – в сборниках докладов научных трудов и конференций.

**Связь диссертации с планами НИР.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН № 0396-2014-0007 и проекта № П 15-6-3-30 по программе УрО РАН 2015-2017.

#### **Соответствие диссертации научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов п. 2 «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных систем», п. 3 «Твердофазные процессы в металлургических системах», п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 5 «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов», п. 8 «Кристаллизация расплавов», п. 10 «Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов», п. 11 «Пирометаллургические процессы и агрегаты», п. 17 «Материало- и

энергосбережение при получении металлов и сплавов».

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 110 библиографических ссылок, 4 приложений, изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 34 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы основные задачи исследования, научная новизна работы, ее практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. Приведены методология и методы, используемые для решения поставленных задач.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных о легировании титана и влиянии легирующих элементов, в частности, ванадия, алюминия, азота и углерода, на его физико-механические и коррозионные свойства. Рассмотрены существующие способы получения лигатур для титановой промышленности и основные требования, предъявляемые к их качеству. Выполнен сравнительный анализ химических составов и способов получения азот- и (или) углеродсодержащих лигатур и прекурсорных материалов на основе ванадия ведущих мировых производителей. Для совершенствования технологии производства лигатуры V-Al-N-C и получения слитков требуемого качества с гарантированным содержанием в них кислорода менее 0,1 масс. % сделано предположение о необходимости замены тигельного графита в составе шихты ее алюминотермической выплавки альтернативными азот- и (или) углеродсодержащими прекурсорами, углерод в которых представлен в связанном состоянии. Сформулированы задачи для достижения поставленной цели.

**Во второй главе** представлены результаты изучения фазового состава и микроструктуры слитков лигатуры V-Al-N-C, полученных методом внепечной алюминотермии из шихт, состав которых приведен в **Таблице 1**. Дана оценка влияния материала тигля, массы слитка, а также азотсодержащих СВС-реагентов на содержание кислорода в лигатуре.

**Таблица 1** – Составы шихт для алюминотермической выплавки лигатуры V-Al-N-C

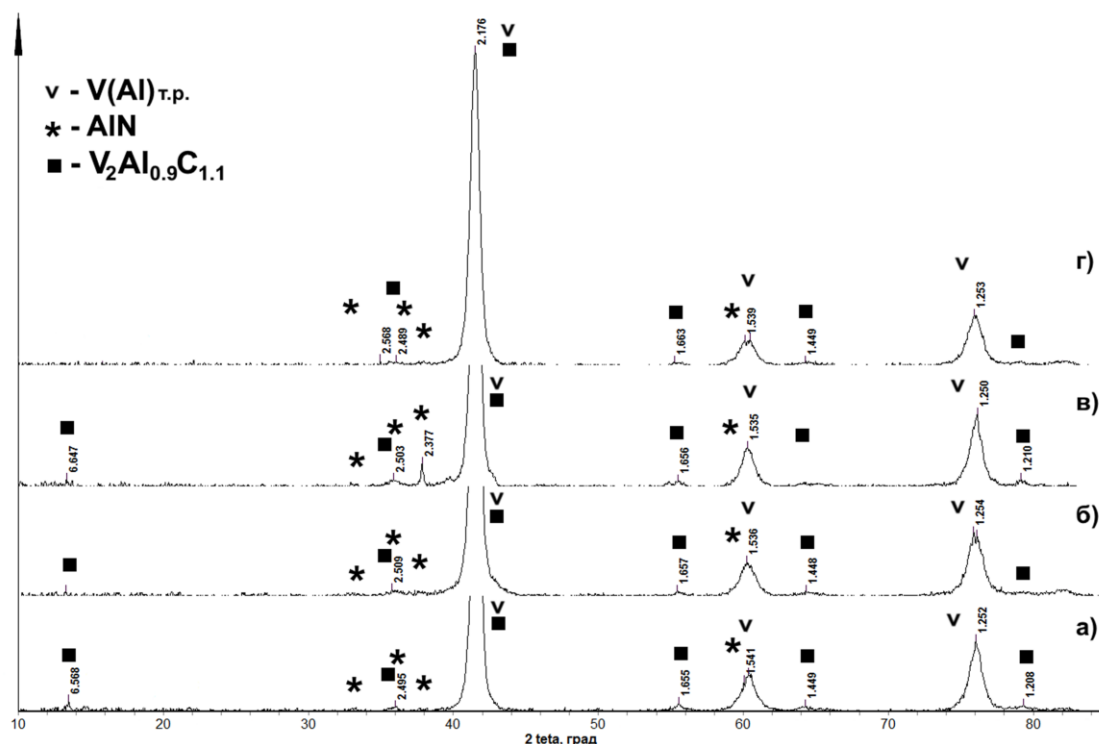
№ шихты/слитка	Материал тигля	Масса шихты, кг	Содержание, масс. %							Выход слитка, % от шихты
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al	C	CaO	CaF <sub>2</sub>	СВС-азотатор	Оборотные материалы V-Al-N-C	
1	медь	184,5	42,8	28,2	0,3	2,7	1,1	7,6*	17,3	52,0
2	футер.	1479,0								53,5
3	медь	295,8	42,6	28,1	0,3	2,7	1,0	7,1 <sup>+</sup>	18,3	47,0
4	медь									48,3

Содержание азота 18,3 (\*) и 18,7 (+) масс. %

Типичный химический состав лигатуры V-Al-N-C приведен в **Таблице 2**. Судя по результатам РФА четырех образцов (**Рисунок 1**), отобранных от слитка 1 лигатуры V-Al-N-C серийного производства, согласно схеме (**Рисунок 2**), основной фазой лигатуры является твердый раствор алюминия в ванадии V(Al)<sub>т.р.</sub>. Азотсодержащая фаза

**Таблица 2** – Типичный химический состав лигатуры V-Al-N-C

№ слитка	Содержание элементов, масс. %				
	V	Al	N	C	O
ТУ	70-76	29-23	1,1-1,5	0,6-0,9	< 0,10
1	73,9	23,7	1,2	0,7	0,08



**Рисунок 1** – Дифрактограммы образцов от слитка 1 лигатуры V-Al-N-C серийного производства: а) – 1в; б) – 1с; в) – 1н; г) – 4с (согласно схеме, Рисунок 2)

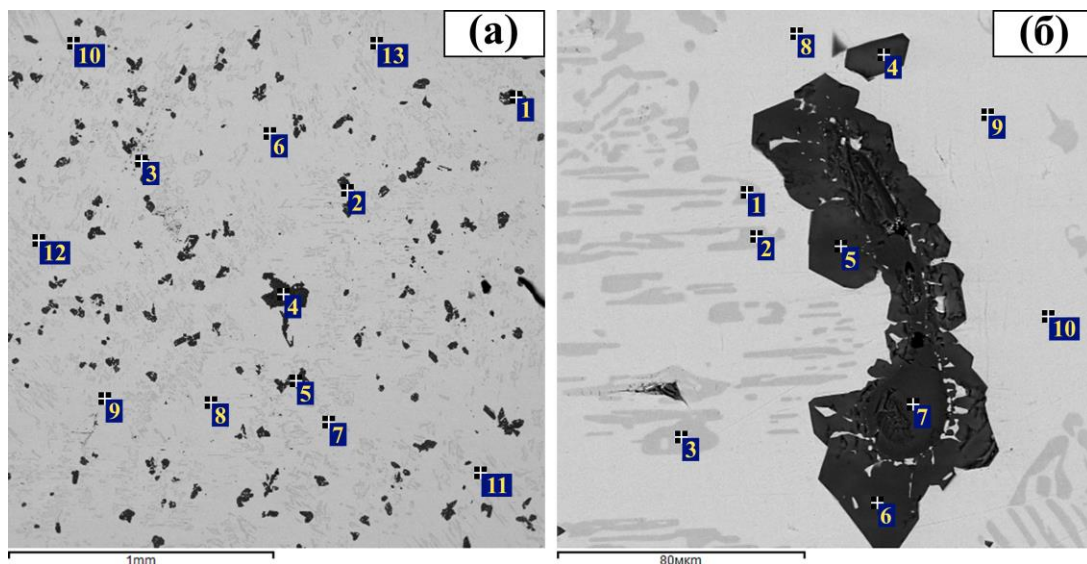
•1в	•2в	•3в	•4в
•1с	•2с	•3с	•4с
•1н	•2н	•3н	•4н

**Рисунок 2** – Схема отбора проб от слитков лигатур

представлена нитридом AlN. Карбидная фаза идентифицирована как  $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$ . Такой фазовый состав лигатуры прослеживается во всех исследованных образцах.

Состав фаз лигатуры V-Al-N-C серийного производства (слиток 1) был определен методом РСМА. Характерные участки структуры слитка с нанесенными на них точками сканирования показаны на **Рисунке 3**. Согласно полученным результатам (**Таблица 3**), матрица лигатуры (светло-серая область) представляет собой твердый раствор алюминия в ванадии. Темные мелкие ( $\leq 10$  мкм) и крупные ( $30 \div 100$  мкм) включения неправильной геометрической формы и образованные из них конгломераты близки по составу к стехиометрическому нитриду алюминия. Конгломераты, преимущественно, образуются вблизи частиц оксида алюминия. Серые включения вытянутой нитевидной формы представляют собой тройной карбид  $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$ , идентифицированный нами ранее при исследовании образцов лигатуры методом РФА. Единичные включения, в которых методом РСМА определены Al ( $\approx 40$  ат. %), N (до 10 ат. %) и O (ост.), можно считать смесью  $Al_2O_3$  и AlN, либо оксонитридами алюминия.





**Рисунок 3** - Изображения характерных участков структуры лигатуры V-Al-N-C серийного производства (слиток 1) в отраженных электронах при увеличении (а)  $\times 100$  и (б)  $\times 1200$  с указанием точек сканирования

**Таблица 3** – Состав фаз образца лигатуры V-Al-N-C серийного производства

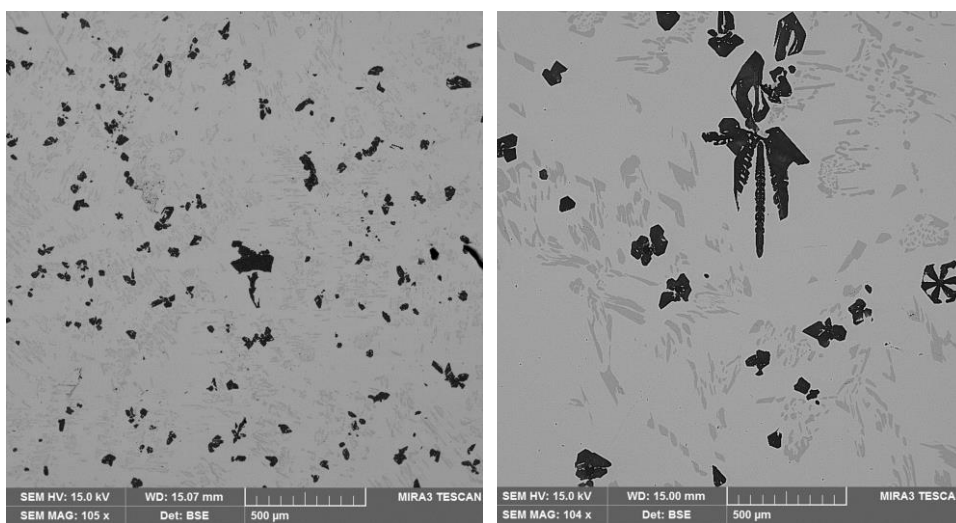
№ точки	Содержание элемента, ат. %							Рациональный фазовый состав
	C	N	O	Al	Si	V	Fe	
Рисунок 3 (а)								
1	-	50,0	1,5	47,7	-	0,8	-	AlN; V(Al) <sub>т.р.</sub>
2	-	8,7	52,9	38,2	-	0,2	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlN
3	-	47,2	2,2	46,2	-	4,4	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; V(Al) <sub>т.р.</sub>
4-5	-	48,5	2,6	48,6	-	0,2	0,1	AlN; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6-9	-	-	-	37,0	0,5	62,3	0,2	Матрица V(Al) <sub>т.р.</sub>
10, 12, 13	25,9	-	-	24,1	0,1	49,9	-	V <sub>2</sub> Al <sub>0,96</sub> C <sub>1,1</sub>
11	31,2	-	-	21,4	2,3	45,1	-	V <sub>2</sub> Al <sub>0,96</sub> C <sub>1,1</sub> ; SiC
Рисунок 3 (б)								
1-3	28,4	-	-	22,8	-	48,8	-	V <sub>2</sub> Al <sub>0,96</sub> C <sub>1,1</sub>
4-6	-	51,6	0,3	47,7	-	0,4	-	AlN
7	-	9,9	54,2	35,6	0,2	0,1	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlN
8-10	-	-	-	36,0	0,6	63,1	0,3	Матрица V(Al) <sub>т.р.</sub>

Таким образом, слиток лигатуры V-Al-N-C серийного производства АО «Уралредмет», выплавленный из шихты, содержащей V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al, СВС-азотатор и графит, представлен твердым раствором V(Al)<sub>т.р.</sub>, в котором с некоторой равномерностью распределены частицы AlN и V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>. Включений, в состав которых входили бы одновременно азот и углерод, в структуре лигатуры V-Al-N-C не обнаружено.

Известно, что независимо от вида азотатора (VN, AlN или смесь VN и AlN – СВС-азотатор), используемого в составе шихты для алюминотермической выплавки трехкомпонентной лигатуры V(70-76)-Al(29-23)-N(0,5-0,7), азотсодержащая фаза в ней присутствует только в виде нитрида алюминия. При этом использование СВС-азотатора повышает степень перехода азота в слиток с 43 % (когда в шихту плавки вводят только AlN) до 60 %.

Судя по результатам материального баланса плавки, степень перехода углерода в слиток 1 при выплавке лигатуры V-Al-N-C серийного производства составила около 93 %, а азота – 36 %. В сравнении с лигатурой V-Al-N, производимой с использованием аналогичного СВС-азотатора, в шихту для выплавки лигатуры V-Al-N-C вводят в 3,5 раза больше азотированного методом СВС материала, при практическом равенстве количества возвратных отходов. Содержание азота в лигатуре V-Al-N-C, в отличие от безуглеродистой (V-Al-N), в 2 раза выше. Следовательно, участие элементного углерода в восстановительных процессах, протекающих при алюминотермической плавке шихты, оказывает негативное влияние на степень усвоения азота сплавом.

Результаты РФА образцов от слитка 2 лигатуры V-Al-N-C, выплавленного в футерованном тигле в укрупненном масштабе (**Таблица 1**), показали, что фазовый состав лигатуры идентичен серийно выпускаемой. Увеличение массы проплавляемой шихты и снижение скорости кристаллизации слитка привели к значительному росту нитридных и карбидных включений и уменьшению их количества на единицу объема (**Рисунок 4**). Тем не менее, содержание кислорода в слитке, по данным химического анализа, не превышает 0,5 масс. %. Согласно результатам РСМА, помимо основных фаз (V(Al)<sub>т.р.</sub>, AlN и V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>), идентифицированных ранее в слитке 1, в образце слитка 2, выплавленного в футерованном тигле, при сканировании темных включений в форме конгломератов были обнаружены фазы, предполагаемо, следующих составов: SiO<sub>2</sub>, FeC, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC и непрореагировавший графит.



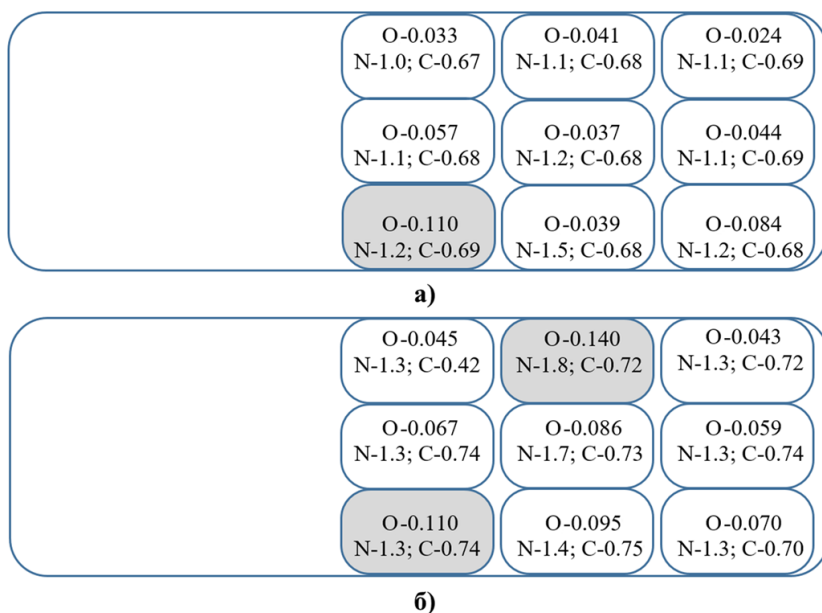
**Рисунок 4 –**  
Изображения  
участков структуры  
образцов *1в* слитков  
лигатуры V-Al-N-C  
серийного  
производства (а) и  
выплавленного в  
футерованном тигле  
(б) в отраженных  
электронах

При металлографическом исследовании образца *4н* (см. схему Рисунок 2) от слитка 2, в котором по данным химического анализа превышены содержания азота (2,64 масс. %) и кислорода (0,42 масс. %), обнаружены области с повышенным скоплением включений темного цвета и образованных из них конгломератов. Размер таких конгломератов достигает 1,0 мм в длину и более 0,2 мм в ширину. Результаты РСМА свидетельствуют о незавершенности процесса взаимодействия компонентов шихты в области *4н* слитка 2. Оксидные включения в смеси с нитридом алюминия представлены не только в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и в виде CaO. Количество включений, содержащих Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, значительно выше, в сравнении с областью *1в*. Кроме того, обнаружены области, по всей видимости, характеризующие начальную стадию взаимодействия порошка

алюминия с компонентами шихты – концентрация алюминия в таких точках достигает 75,0 ат. %. Следует отметить незначительное превышение концентрации углерода в карбидной фазе V-Al-C, в сравнении с  $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$ .

Таким образом, использование футерованного тигля для выплавки слитков лигатуры V-Al-N-C приводит к увеличению крупности включений и уменьшению их количества на единицу объема. Кроме того, существует риск неполного протекания восстановительных процессов в донной части тигля и формирования областей с повышенной концентрацией азота и кислорода. Тем не менее, снижение скорости кристаллизации расплава способствует более полному протеканию алюминотермических реакций и переходу образующихся кислородсодержащих фаз в шлаковую «шапку», что, соответственно, приводит к более низкому содержанию кислорода по сечению слитка.

Результаты химического анализа проб на содержание N, C и O, отобранных от слитков 3 и 4, выплавленных в медной изложнице в укрупненном масштабе (Таблица 1), приведены на Рисунке 5. Средние значения концентраций ванадия и алюминия в слитке 3 определены равными 73,1 и 24,3 масс. %, а в слитке 4 - 74,3 и 22,9 масс. %, соответственно. Различия между максимальными и минимальными значениями концентраций ванадия и алюминия во всех 9 образцах каждого слитка не превышает 0,8 масс. %. Отклонение концентрации углерода по всему сечению слитка незначительно. Полученные данные подтверждают тот факт, что содержания кислорода и азота в отдельных частях слитков коррелируют. Повышенное содержание кислорода в верхней части слитка можно объяснить наличием, по-видимому, шлаковых включений, в нижней части – использованием плавикошпатового концентрата в качестве засыпки на дно медной изложницы.



**Рисунок 5** – Результаты химического анализа, нанесенные на схему отбора проб от образцов слитков 3 (а) и 4 (б) лигатуры V-Al-N-C (укрупненный эксперимент, медная изложница)

Сравнительный анализ химических и фазовых составов СВС-азотаторов различных производителей не выявил между ними каких-либо значительных отличий. Образцы представлены нитридами алюминия и ванадия. Содержания кислорода не превышают 0,15 масс. %.

Полученные во второй главе результаты показали, что объем проплавленной

шихты и материал тигля влияют на содержание кислорода в слитке, а именно на количество в нем оксидных и оксонитридных включений – чем меньше скорость кристаллизации расплава, тем меньше кислородсодержащих включений в слитке. Также установлено, что содержания кислорода и азота в слитках коррелируют. Скорее всего, этому способствует использование в составе шихты плавки тигельного графита, взаимодействие которого с компонентами шихты и образующимся шлаком происходит, по-видимому, на более поздней стадии плавки и может приводить к образованию оксонитридов алюминия. Кроме того, углерод негативно влияет на степень усвоения азота лигатурой. Следовательно, в шихте выплавки лигатуры V-Al-N-C тигельный графит необходимо заменить другими углеродсодержащими прекурсорными сплавами или материалами, не содержащими углерод в элементарном виде.

**В третьей главе** обоснованы составы и технологии получения прекурсоров V-Al-C и V-Al-N-C, углерод в которых присутствует в связанном состоянии, и показана возможность их применения для производства лигатуры V-Al-N-C требуемого состава.

#### *Прекурсорный сплав V-Al-C*

Поскольку углерод в лигатуре V-Al-N-C находится в виде  $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$ , было предложено получить и испытать при выплавке лигатуры V-Al-N-C сплав V-Al-C с максимально возможным содержанием данного карбида. Оценку возможности выплавки сплава V-Al-C с содержанием углерода выше 4,0 масс. % внепечным алюминотермическим процессом провели с помощью термодинамического моделирования (ТДМ) с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12, база данных которой была дополнена отсутствующими термодинамическими характеристиками интерметаллида  $V_2AlC$ .

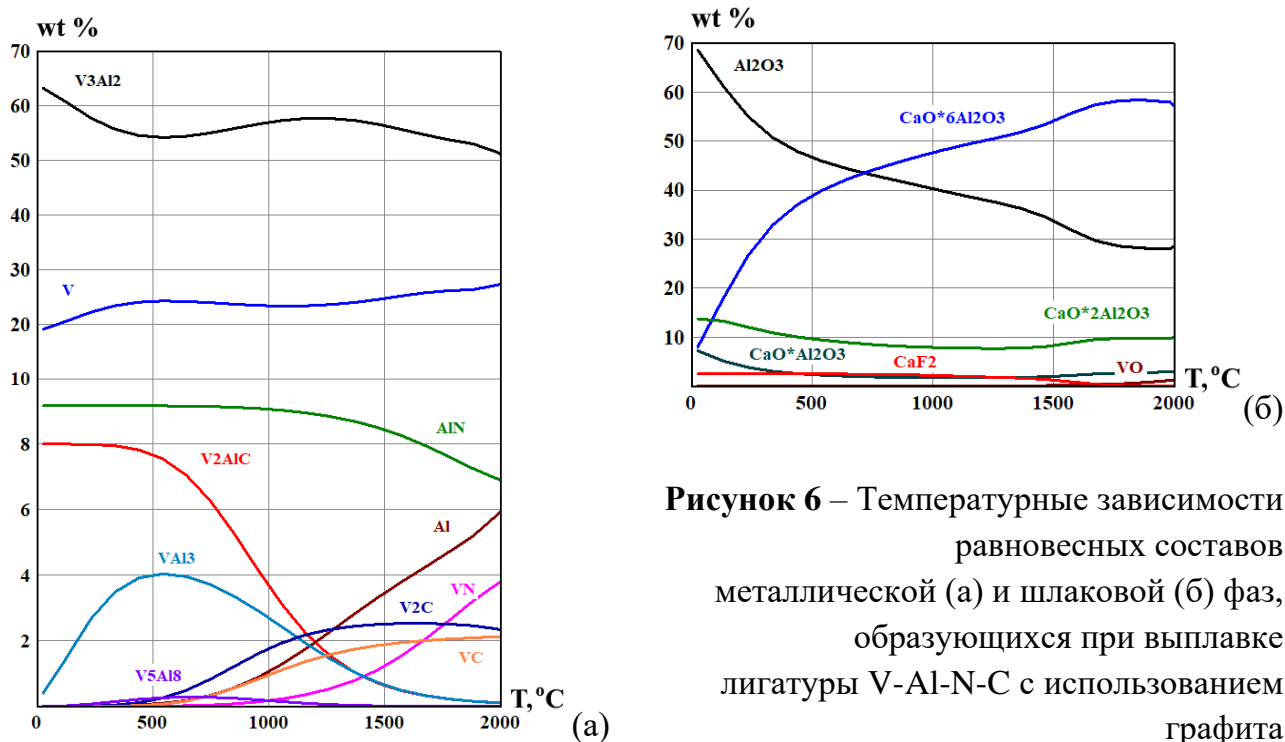
Адекватность термодинамических моделей, учитывающих образование данного интерметаллида, предварительно проверили при моделировании вероятных продуктов взаимодействия, образующихся в процессе алюминотермической выплавки лигатуры V-Al-N-C из шихты реального состава (**Таблица 1**, шихта 1). Результаты ТДМ (**Рисунок 6**) хорошо согласуются с результатами химического анализа, РФА и РСМА образцов слитка 1 лигатуры V-Al-N-C, выплавленного из аналогичной шихты. Согласно модели, вероятно образование сплава следующего состава, масс. %: 71,84 V; 24,34 Al; 3,14 N; 0,68 C. Повышенную в 2,5 раза концентрацию азота в модельном сплаве в сравнении с промышленным можно объяснить тем, что термодинамическая модель описывает процессы, происходящие в замкнутой системе, и не учитывает неизбежной потери тепла и части материала (газ, возгон) в ходе плавки. Максимальная температура разогрева шихты, согласно тепловому балансу, рассчитана равной 2500 °С, а количество тепла, выделяющееся в результате протекания восстановительных реакций, с учетом тепловых потерь (20 %), - 2361,4 кДж/кг шихты, что полностью удовлетворяет правилу С.Ф. Жемчужного о самопроизвольном протекании внепечного алюминотермического процесса. Следовательно, модели, учитывающие образование интерметаллида  $V_2AlC$ , применимы для расчета составов и термичности шихт, а также для прогнозирования конечных продуктов плавки.

Согласно термодинамической модели, максимального количества фазы  $V_2AlC$  в сплаве V-Al-C можно достичь при введении от 4,0 до 6,0 масс. % углерода на 100 кг

шихты (масс. %): 56,9 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 39,5 Al, 2,6 CaO; 1,0 CaF<sub>2</sub>. Состав шихты принят по стехиометрии реакции:



Такое соотношение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al позволит получить сплав, содержания ванадия и алюминия в котором близки к таковым в лигатуре V-Al-N-C. В результате плавки шихты (масс. %): 54,7 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 38,1 Al, 3,7 C, 2,5 CaO; 1,0 CaF<sub>2</sub>, может быть получен сплав, содержащий 69,7 V, 22,5 Al, 7,7 C, масс. %. Тепловой эффект процесса без учета тепловых потерь определен равным 4505 кДж/кг шихты, а температура разогрева - выше 3000 °С.



**Рисунок 6** – Температурные зависимости равновесных составов металлической (а) и шлаковой (б) фаз, образующихся при выплавке лигатуры V-Al-N-C с использованием графита

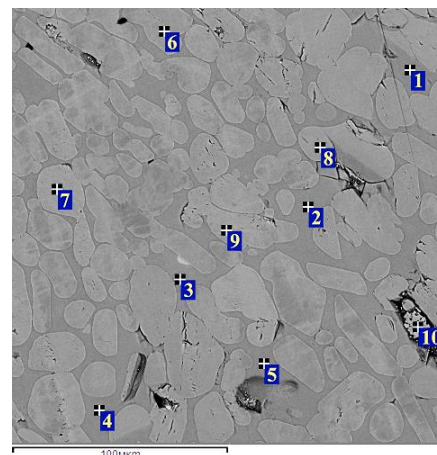
С целью снижения термичности шихты ее состав для опытно-промышленной выплавки прекурсорного сплава V-Al-C был скорректирован (масс. %): 7,45 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 50,0 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,26 C; 34,04 Al; 3,19 CaO; 1,06 CaF<sub>2</sub>. Результаты химического анализа полученного слитка - 70,2 V, 22,8 Al, 6,67 C (масс. %) - хорошо согласуются с результатами ТДМ.

Согласно РФА, основными фазами сплава V-Al-C являются V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub> и V<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>. Также идентифицированы карбиды VC и V<sub>2</sub>C. Рентгеноспектральный микроанализ показал (**Рисунок 7, Таблица 4**), что матрица прекурсорного сплава V-Al-C представляет собой алюминид V<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>. Второй фазой сплава определен карбид V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>. Двойных карбидов ванадия в исследованном образце методом РСМА не обнаружено.

Таким образом, методом внепечной алюминотермии может быть получен прекурсорный сплав V(70)-Al(23)-C(7), углерод в котором присутствует в виде карбида V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>.

С использованием прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7), из шихты, состав которой приведен в **Таблице 5**, выплавлен опытный слиток 5 лигатуры V-Al-N-C. Предварительная термодинамическая оценка процесса выплавки лигатуры показала, что

**Рисунок 7** – Изображение участка структуры прекурсорного сплава V-Al-C в отраженных электронах указанием точек сканирования



**Таблица 4** – Состав фаз прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7)

№ точки	Содержание, ат. %							Рациональный фазовый состав
	V	Al	C	O	Fe	Cr	Si	
1-5	39,6	58,8	-	-	0,5	-	1,1	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> (матрица)
6-9	49,5	24,1	26,3	-	-	-	0,1	V <sub>2</sub> Al <sub>0,96</sub> C <sub>1,1</sub>
10	1,6	-	-	62,1	29,3	7,0	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

замена в шихте графита карбидами V<sub>2</sub>AlC, V<sub>2</sub>C и VC не повлияет на ее фазовый состав и технологические показатели плавки. Полученный слиток имел однородную микроструктуру с границей расслаивания в нижней части. Результаты химического анализа образцов от слитка 5 приведены в **Таблице 6**.

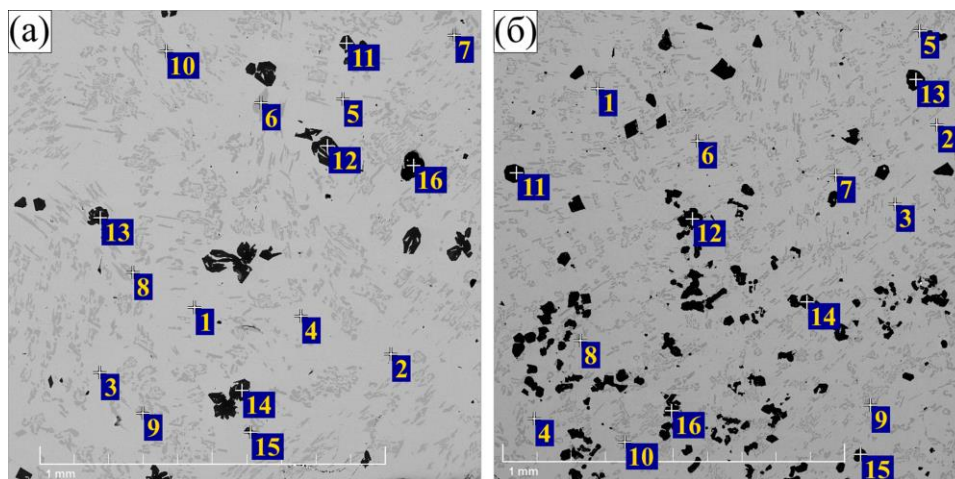
**Таблица 5** – Состав шихты для выплавки лигатуры V-Al-N-C с использованием прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7)

№ шихты/слитка	Содержание, масс. %							Выход слитка, % от шихты
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al	V-Al-C	CaO	CaF <sub>2</sub>	Сплав азотированный (N=18,5 %)	Крошка V-Al-N-C	
5	42,7	28,1	4,3	2,7	1,1	7,0	14,1	50,3

**Таблица 6** – Результаты химического анализа слитка 5 лигатуры V-Al-N-C, выплавленного с использованием прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7)

Место отбора проб от слитка	Содержание, масс. %				
	V	Al	N	C	O <sub>2</sub>
Середина	74,6	22,6	1,20	0,75	0,050
1/2 радиуса	74,2	23,0	1,30	0,80	0,045
Край	73,7	23,0	1,30	0,90	0,061
Общий	74,6	23,0	1,20	0,78	0,061

Участки структуры слитка 5 лигатуры V-Al-N-C, выплавленной с использованием в составе шихты прекурсора V(70)-Al(23)-C(7), с нанесенными на них точками сканирования изображены на **Рисунке 8**, а результаты РСМА приведены в **Таблице 7**. Микроструктура образца, отобранного от нижней части слитка 5, идентична микроструктуре слитка 1 серийной лигатуры V-Al-N-C, а от верхней – микроструктуре слитка 2, выплавленного в футерованном тигле. Тем не менее, максимальный размер включений в слитке 5 не превышает 100 мкм. Доля нитридных включений в нижней части слитка, в сравнении с верхней, в два раза выше, а карбидных – на 20 отн. % ниже.



**Рисунок 8** – Изображения участков структуры верхней (а) и нижней (б) частей слитка лигатуры V-Al-N-C, выплавленного с применением прекурсора V-Al-C, в отраженных электронах с указанием точек сканирования

**Таблица 7** – Состав фаз образцов слитка лигатуры V-Al-N-C, выплавленного с применением прекурсора V(70)-Al(23)-C(7)

№ точки	Содержание, ат. %							Рациональный фазовый состав
	V	Al	N	C	O	Fe	Si	
Верхняя часть слитка (Рисунок 8а)								
1-5	62,7	36,8	-	-	-	0,1	0,4	Матрица V(Al) <sub>т.р.</sub>
6-10	52,1	24,1	-	23,8	-	-	-	V <sub>2</sub> Al <sub>0,93</sub> C <sub>0,92</sub>
11, 12, 14	0,1	51,7	46,9	-	1,3	-	-	AlN; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13, 15	0,5	43,0	8,6	-	47,9	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlN или Al <sub>5</sub> O <sub>5,6</sub> N
Нижняя часть слитка (Рисунок 8б)								
1-5	62,2	37,4	-	-	-	-	0,4	Матрица V(Al) <sub>т.р.</sub>
6-10	49,6	24,0	-	26,4	-	-	-	V <sub>2</sub> Al <sub>0,96</sub> C <sub>1,1</sub>
12	0,1	39,5	19,3	-	41,0	-	-	AlN; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11, 13-16	0,2	50,8	47,0	-	2,0	-	-	AlN; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Судя по результатам РСМА (Таблица 7), в верхней и нижней частях слитка состав матрицы (твердый раствор алюминия в ванадии) и нитридных включений (нитрид алюминия) одинаков. Концентрация углерода в карбидной фазе верхней части слитка незначительно ниже. Включений в виде элементного углерода или карбидов ванадия в исследованных образцах, не обнаружено.

Таким образом, фазовый состав лигатуры V-Al-N-C, выплавленной с использованием в качестве карбидизатора прекурсора V(70)-Al(23)-C(7), углерод в котором, в основном, присутствует в виде V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>, идентичен фазовому составу серийной лигатуры V-Al-N-C. Химический состав опытного слитка лигатуры V-Al-N-C полностью соответствует требованиям действующих ТУ на лигатуру марки V-Al-N-C. Содержание кислорода в слитке лигатуры не превышает 0,061 масс. %. К расслоению слитка привел, по-видимому, быстрый процесс кристаллизации в донной части изложницы. Структура в верхней и нижней частях слитка отличается только количеством и размером нитридных и карбидных включений. Следовательно, прекурсорный сплав V(70)-Al(23)-C(7) можно использовать для выплавки лигатуры V-Al-N-C.

### Комплексный прекурсор V-Al-N-C

Введение азота и углерода в шихту для внепечной алюминотермической выплавки лигатуры V-Al-N-C наиболее рационально в виде комплексного азот- и углеродсодержащего прекурсора, соотношение азота к углероду в котором составляет от 3,2 до 6,1. Такое соотношение N/C необходимо, исходя из требуемых содержаний азота и углерода в данной лигатуре ( $N = 1,1 \div 1,5$ ;  $C = 0,6 \div 0,9$  масс. %) и установленных ранее степеней усвоения азота и углерода в процессе ее выплавки – 36,0 % и 93,0 %, соответственно.

Прекурсоры V-Al-N-C были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве исходного материала использовали смеси порошков промышленных сплавов V(65-50)-Al серийного производства АО «Уралредмет» и тигельного графита марки ГТ-1 (Таблица 8). Азотирование осуществляли в опытном СВС-реакторе объемом 0,015 м<sup>3</sup> в режиме фильтрационного горения. Загрузка материала на один синтез составляла около 1 кг. Давление азота в реакторе – 8 МПа.

**Таблица 8** – Составы смесей для СВС азотирования

№	Состав смеси					
	V(65)-Al		V(50)-Al		ГТ-1	
	Масс. %	Крупность, мм	Масс. %	Крупность, мм	Масс. %	Крупность, мм
1	96,6	- 0,315	-	-	3,4	- 0,400
2	94,8	- 0,315	-	-	5,2	- 0,400
3	-	-	94,8	- 0,315	5,2	- 0,400
4	92,6	- 0,160	-	-	7,4	- 0,400

Судя по результатам химического анализа (Таблица 9), материалы, полученные при СВС-азотировании смесей 1-3, удовлетворяют требованиям по соотношению в них N/C. Причем, наибольшей концентрации азота в продуктах синтеза (16,40 масс. %), при прочих равных условиях, удалось достичь при азотировании порошка промышленного сплава с меньшим содержанием ванадия - V(50)-Al (опыт № 3). Отметим, что во всех продуктах азотирования повысилось содержание кислорода. Причиной этому, вероятно, стало измельчение исходных промышленных сплавов V(65-50)-Al до необходимой крупности в дезинтеграторе тонкого помола в атмосфере воздуха. Для СВС-синтеза азотсодержащего прекурсора V-Al-N исходные материалы измельчают только в атмосфере азота.

Рентгенофазовый анализ продуктов СВС-азотирования показал, что синтезированные порошки представлены, в основном, нитридами AlN, VN и карбидами VC, V<sub>2</sub>C. Образование тройного карбида V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub> также подтверждено. Незначительная часть смеси осталась в непрореагировавшем виде. Кислородсодержащих фаз идентифицировать не удалось.

Таким образом, методом СВС можно получать прекурсорный материал на основе ванадия и алюминия, содержащий от 13,3 до 16,4 масс. % азота и от 2,7 до 6,0 масс. % углерода, с соотношением N/C = 2,2 ÷ 5,5.

Возможность использования комплексных прекурсоров, полученных методом СВС, проверили при внепечной алюминотермической выплавке лигатуры V-Al-N-C из шихты (Таблица 10), в состав которой был введен прекурсор V(51)-Al(30)-N(15)-C(2,7).



**Таблица 9** – Химический состав продуктов СВС азотирования и исходных компонентов смесей

Опыт №	Содержание, масс. %							N/C
	V	Al	N	C	Fe	Si	O	
1	51,1	30,1	14,90	2,69	0,20	0,15	0,65	5,5
2	49,4	29,5	15,05	4,19	0,20	0,15	1,30	3,6
3	42,9	35,5	16,40	4,03	0,17	0,13	0,88	4,1
4	49,0	29,5	13,35	5,94	0,21	0,16	1,45	2,2
Исходный компонент								
V(65)-Al	62,5	36,9	-	-	0,24	0,16	0,10	-
V(50)-Al	54,3	44,9	-	-	0,21	0,14	0,10	-
ГТ-1	-	-	-	99,05	0,29	0,50	0,12	-

**Таблица 10** – Состав шихты для выплавки лигатуры V-Al-N-C с использованием прекурсора V(51)-Al(30)-N(15)-C(2,7)

Шихта №	Масса шихты, кг	Содержание, масс. %					Выход слитка, %
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al	CaO	CaF <sub>2</sub>	СВС-карбоазотатор	
6	8,25	48,5	31,5	6,1	2,4	11,5	43,6

Полученный слиток 6 массой 3,6 кг имел следующий химический состав, масс. %: 73,6 V; 23,3 Al; 1,48 N; 0,67 C; 0,09 O<sub>2</sub>.

Методами РФА и РСМА образца слитка лигатуры V-Al-N-C, выплавленного с использованием СВС-карбоазотатора, установлено, что фазовый состав лигатуры идентичен лигатурам, выплавленным с использованием других азот и углеродсодержащих прекурсоров – V(Al)<sub>т.р.</sub>; AlN; V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>. Нитридные и карбидные структурные составляющие лигатуры равномерно распределены по сечению слитка.

Таким образом, комплексный прекурсор V(51)-Al(30)-N(15)-C(2,7), полученный азотированием порошка промышленного сплава V(65)-Al в смеси с графитом методом СВС, может быть использован в составе алюминотермической шихты для выплавки лигатуры V-Al-N-C. Применение данного карбоазотатора не приводит к изменению химического и фазового составов лигатуры. Содержание кислорода в слитке на верхней границе допустимого предела (0,10 масс. %) обусловлено, скорее всего, массой проплавляемой шихты (массой слитка) и содержанием кислорода в прекурсор (0,65 масс. %). Снизить количество кислорода в последнем можно на стадии подготовки к СВС-синтезу исходных материалов, а именно, производить помол промышленных сплавов V(65-50)-Al до нужной крупности в атмосфере азота. Выплавка лигатуры V-Al-N-C в футерованном тигле с «нижним запалом» должна также способствовать рафинированию расплава от вредных примесей и более полному переходу кислорода в шлак.

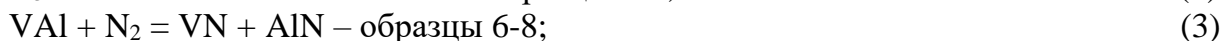
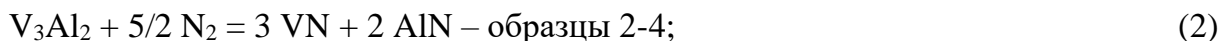
**В четвертой главе** научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность термохимического синтеза азотсодержащего материала на основе ванадия и алюминия при давлении азота 0,1 МПа.

*Термогравиметрический анализ азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al, а также их смесей с оксидами ванадия*

Азотирование порошков ( $\leq 40$  мкм) промышленных сплавов V(74-50)-Al при давлении азота 0,1 МПа, а также смесей этих сплавов с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> изучено методом совмещенного термогравиметрического и термического анализов в области температур до 1500 °С.

Согласно полученным результатам (**Таблица 11**), на степень азотации порошков промышленных сплавов V-Al влияет скорость нагрева образцов ( $U_{нагр}$ ), отражающая

продолжительность пребывания их в азоте. Чем она меньше, тем больше степень усвоения азота. В меньшей мере влияет содержание основных элементов в исходном порошке – лучше азотируются сплавы с меньшим содержанием ванадия. На это указывают величины отношений  $\Delta m/\Delta m_{\text{стех}}$ , где  $\Delta m_{\text{стех}}$  и  $\Delta m$  – стехиометрическое (при условии 100 %-го азотирования) и практическое (по данным термогравиметрического анализа) изменение массы образцов, соответственно.  $\Delta m_{\text{стех}}$  рассчитаны по следующим реакциям:

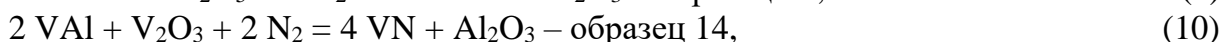
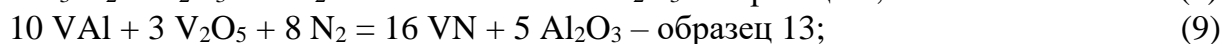


По данным РФА, содержание VN в продуктах азотирования, в сравнении с AlN, больше, несмотря на то, что реакция нитрирования алюминия термодинамически более предпочтительна:



для которых  $\Delta G_5 = -214640 + 82,42T$  (298-2604K);  $\Delta G_6 = -318612 + 105,98T$  (298-933K);  $\Delta G_6 = -327190 + 115,35T$  (933-2793K). Полученный результат может указывать на коллективный характер азотирования компонентов сплава и быть следствием диффузионного торможения процесса в целом.

Результаты термогравиметрического анализа образцов 11-14 (**Таблица 11**), состав исходных смесей которых рассчитан, согласно стехиометрии следующих реакций:



свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях в присутствии оксидов ванадия процесс азотирования порошков промышленных сплавов V-Al протекает более полно. Так, величина  $\Delta m/\Delta m_{\text{стех}}$  для смеси порошка V(74)-Al с  $V_2O_5$  или  $V_2O_3$  выросла практически в 2 раза, а V(65)-Al – в 1,5. В системе алюминид ванадия – оксид ванадия – азот возможно образование оксонитрида ванадия  $VN_{0,8}O_{0,2}$ .

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили сделать вывод о возможности прямого азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al в среде азота при его давлении 0,1 МПа и получения таким путем прекурсорного материала для использования в качестве компонента шихты при выплавке азотированных V-Al лигатур для титановых сплавов.

*Азотирование порошков промышленных сплавов V(65-50)-Al ретортным способом*

Результаты лабораторной проверки азотирования порошка ( $\leq 1,0$  мм) промышленного сплава V(50)-Al в атмосфере азота при давлении 0,1 МПа ретортным способом (**Таблица 12**) не противоречат данным термогравиметрического анализа. Для достижения необходимой степени азотации требуется тонкий помол исходного сплава V-Al и нагрев до более высоких температур. Согласно термодинамическому расчету, добавка 20 масс. % алюминия способна повысить температуру в слое шихты до 2414 °С. Это означает, что без дополнительного нагрева реторты возможно увеличить степень усвоения азота и повысить его концентрацию в азотированном продукте.

**Таблица 11** – Результаты азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al и их смесей с оксидами ванадия

№ образца	Шихта	U <sub>нагр</sub> , °C/мин	Изменение массы, %		$\frac{\Delta m}{\Delta m_{стех}}$	Фазовый состав
			$\Delta m_{стех}$	$\Delta m$		
1	V(74)-Al					V(Al) <sub>т.р.</sub>
2	V(74)-Al+N <sub>2</sub>	5	33,3	14,9	0,45	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
3	V(74)-Al+N <sub>2</sub>	10		11,5	0,35	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
4	V(74)-Al+N <sub>2</sub>	20		10,2	0,31	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
5	V(65)-Al					V(Al) <sub>т.р.</sub> ; V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> (следы)
6	V(65)-Al+N <sub>2</sub>	5	35,5	23,2	0,66	VN, AlN, V(Al) <sub>т.р.</sub> , V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
7	V(65)-Al+N <sub>2</sub>	10		19,3	0,54	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
8	V(65)-Al+N <sub>2</sub>	20		14,9	0,42	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
9	V(50)-Al					V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> ; VAl <sub>3</sub> (следы)
10	V(50)-Al+N <sub>2</sub>	10	39,1	20,2	0,52	V(Al) <sub>т.р.</sub> , VN, AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
11	V(74)-Al+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +N <sub>2</sub>	10	20,4	13,6	0,67	VN, V(Al) <sub>т.р.</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> , VN <sub>0,8</sub> O <sub>0,2</sub>
12	V(74)-Al+V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +N <sub>2</sub>	10	24,8	15,6	0,63	VN, V(Al) <sub>т.р.</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>7</sub> O <sub>3</sub> , AlN(следы), V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), VN <sub>0,8</sub> O <sub>0,2</sub>
13	V(65)-Al+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +N <sub>2</sub>	10	16,9	13,2	0,78	VN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V(Al) <sub>т.р.</sub> , AlN, V <sub>7</sub> O <sub>3</sub> (следы), V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), VN <sub>0,8</sub> O <sub>0,2</sub>
14	V(65)-Al+V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +N <sub>2</sub>	10	18,3	14,8	0,81	VN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V(Al) <sub>т.р.</sub> , AlN, V <sub>7</sub> O <sub>3</sub> (следы), V <sub>2</sub> N <sub>0,9</sub> (следы), VN <sub>0,8</sub> O <sub>0,2</sub>

**Таблица 12** – Состав продуктов азотирования лигатуры V(50)-Al в реторте

№ образца	T, °C	Выдержка, ч	Содержание N, масс. %	Фазовый состав по данным РФА
1	900	2	0,05	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> ; VAl <sub>3</sub> ; AlN (следы)
2	1100	2	0,44	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> ; AlN
3	1100	4	-	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> ; AlN
4	1100	6	0,88	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> ; AlN

Проверку возможности азотирования порошков промышленных сплавов V-Al в присутствии элементного алюминия проводили на порошкообразных смесях сплава V(65)-Al и алюминия марки ПА-4. При этом крупность порошка V(65)-Al была 100 % класса минус 0,2 мм, а алюминия – минус 0,14 мм. Смеси загружали в алундовую герметичную реторту (d = 70 мм, l = 500 мм), которую в горизонтальном положении под углом 5° помещали в печь сопротивления при комнатной температуре. Нагрев до 1200 °C и последующее охлаждение осуществляли в атмосфере азота. На выходе из

реторты азот проходил через гидрозатвор. Реторту периодически вращали для обеспечения перемешивания материала.

Как следует из полученных результатов (**Таблица 13**), добавки алюминия позволили повысить содержание азота в продуктах азотирования до 15,7 масс. %. Фазовый состав продуктов аналогичен азотсодержащему материалу, получаемому при азотировании порошков сплавов V(84-45)-Al методом СВС.

**Таблица 13** – Состав продуктов азотирования смесей порошка промышленного сплава V(65)-Al с алюминием в горизонтальной реторте

№ образца	Содержание в шихте, %		Условия опыта		Содержание, % масс		Фазовый состав по данным РФА
	V-Al	Al	T, °C	t, час	N	C	
1	90,0	10,0	1200	2	4,0	0,054	V(Al) <sub>т.р.</sub> ; AlN; VAl <sub>3</sub>
2	83,3	16,7	1200	2	15,7	0,140	V(Al) <sub>т.р.</sub> ; AlN; VN; VAl <sub>3</sub> ; Al

В ходе экспериментов возникли следующие трудности:

- при температурах 800-900 °C начинается взаимодействие алюминия с азотом. Экзотермичность этой реакции приводит к разогреву шихты. Следствие этого – развитие процесса азотирования сплава V-Al и интенсивное поглощение азота. В реторте возникает разрежение и резкое повышение температуры;

- в результате азотирования смесей в горизонтальной реторте образуется прочный спек. Из-за высоких температур разогрева происходит взаимодействие шихты со стенками реторты, тем самым осложнено удаление из нее полученного азотированного продукта.

Результаты химического и рентгенофазового анализов продуктов азотирования смесей порошка V(65)-Al и алюминия в вертикальной реторте, оборудованной герметичным питателем для непрерывной подачи в нее реагентов (**Таблица 14**), идентичны результатам, полученным при азотировании смесей в горизонтальной реторте. Образования спеков избежать не удалось. Это свидетельствует о том, что частицы порошка не успевают нагреться и провзаимодействовать за тот промежуток времени, за который они достигают основания реторты. Следовательно, все реакции протекают непосредственно на дне реторты. Но за счет того, что скорость загрузки шихты (4 г/мин) и количество подаваемого азота (1,0 ÷ 1,5 дм<sup>3</sup>/мин) синхронизированы, процесс азотирования в вертикальной реторте протекал спокойно, без существенного изменения давления.

**Таблица 14** – Состав продуктов азотирования смесей порошка промышленного сплава V(65)-Al с алюминием в вертикальной реторте

№ образца	Содержание в шихте, %		Условия опыта		Содержание азота, % масс	Фазовый состав по данным РФА
	V-Al	Al	T, °C	t, час		
3	83,3	16,7	1200	2	16,0	AlN; VN; V(Al) <sub>т.р.</sub>
4	67,7	33,3	1200	2	16,8	AlN; VN; V(Al) <sub>т.р.</sub>

Таким образом, экспериментально показана возможность получения прекурсора V-Al-N, содержащего в своем составе нитриды алюминия и ванадия, путем

азотирования смесей порошков промышленных сплавов V(65-50)-Al с алюминием в среде азота при его давлении 0,1 МПа. Фазовый и химический составы «ретортного» продукта азотирования аналогичны таковым для материала, получаемого при азотировании порошков промышленных сплавов V(84-45)-Al методом СВС при давлении азота до 12,0 МПа. Азотирование в вертикальной реторте предпочтительно. Данный способ позволяет избежать проблем, связанных с возникновением в реторте разрежения, а в случае применения реторты из жаропрочной стали – с ее разгрузкой.

*Азотирование порошков промышленных сплавов V(74-65)-Al плазмохимическим способом*

Параметры работы плазматрона и содержание азота в продуктах азотирования порошков ( $\leq 200$  мкм) промышленных сплавов V(74-65)-Al приведены в **Таблице 15**. Установка представляла собой цилиндрическую трубу ( $\varnothing = 219$  мм) из нержавеющей стали с водоохлаждаемой «рубашкой», к низу которой присоединен сборник для порошка. В верхнем фланце установлен генератор плазмы (плазматрон). Испытание технологии обработки порошков сплавов V-Al в азотной плазме провели с использованием плазматрона ПНК-50, в конструкции которого предусмотрен кольцевой ввод с газодинамической фокусировкой, обеспечивающий плотный осесимметричный гетерогенный поток. При правильном режиме все частицы порошка должны проходить через высокотемпературную и высокоскоростную приосевую область плазменной струи.

**Таблица 15** – Параметры работы плазматрона и содержание азота в порошках V-Al после обработки

№ опыта	Материал	Электрические параметры			Производительность, кг/ч	Загрузка, кг	Содержание азота, % (масс.)
		I, А	U, В	P, кВт			
1	V(74)-Al	250	250	62,5	~ 2,5	0,20	4,4
2		200		50,0	~ 5,0	0,20	6,1
3		220		55,0	~ 7,0	0,77	6,6
4		250		62,5	~ 7,0	0,81	6,8
5		210		52,5	~ 7,0	2,68	7,0
6	V(65)-Al	200	250	50,0	~ 5,0	1,05	6,7
7		210		52,5	~ 5,0	0,90	7,0
8		210		52,5	~ 7,0	1,50	11,6

В первых трех опытах порошок подавали в плазматрон через кольцевой узел ввода в плазменный канал. В опытах 4-6 - в каналы фокусирующего газа (под срез сопла). Ввод порошка под небольшим ( $7-10^\circ$ ) отрицательным углом к плазменному потоку на расстоянии 50 мм от среза сопла осуществили в опыте 7 с помощью медной трубки внутренним диаметром 6 мм. Анализ полученных результатов показал, что скорость подачи материала незначительно, но влияет на степень насыщения его азотом (опыты 1-3). Причем, чем она быстрее, тем выше содержание азота в продуктах синтеза. От способа ввода порошка степень азотации практически не зависит.

С целью повышения продолжительности пребывания порошка сплава V-Al в плазме азота конфигурация сопла плазматрона была изменена (опыт 8). Новое сопло позволило вводить порошок в азотную плазму под отрицательным углом в  $15$  градусов,

вследствие чего из технологии был убран фокусирующий газ. В результате был получен продукт, содержащий 11,6 масс. % азота. Согласно РФА, его фазовый состав представлен смесью AlN, VN и V<sub>2</sub>N.

Таким образом, плазменные технологии могут служить альтернативой СВС-процессу для получения азотсодержащего материала (до 12,0 масс. % N) из порошков промышленных сплавов V(74-65)-Al. При этом процесс достаточно технологичен, имеет хорошую производительность, протекает при давлении азота 0,1 МПа и не приводит к образованию спеков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые определены фазовый состав и микроструктура слитков лигатур V-Al-N-C, выплавленных из шихт, содержащих V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al, CaO, CaF<sub>2</sub>, СВС-азотатор V(46,5)-Al(30)-N(19) и графит либо альтернативные прекурсоры V(70)-Al(23)-C(7) или V(51)-Al(30)-N(15)-C(2,7). Установлено, что независимо от вида карбидизатора, введенного в шихту плавки, углеродсодержащая фаза в лигатуре V-Al-N-C представлена только карбидом V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>.

2. Методами химического анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что содержание кислорода и азота в слитках лигатуры V-Al-N-C коррелируют. Кислородсодержащая фаза в лигатуре, в основном, представлена оксидом алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, преимущественно располагающимся вблизи AlN, либо оксонитридом алюминия - Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>.

3. Термодинамические модели алюминотермической выплавки лигатурных и прекурсорных сплавов V-Al-(N)-C, учитывающие образование карбида V<sub>2</sub>AlC, адекватны реальным процессам и могут быть использованы для расчета исходного состава и термичности шихты, а также для прогнозирования элементного и фазового состава конечных продуктов взаимодействия в системе V-Al-N-C-O.

4. Разработан состав и экспериментально подтверждена возможность выплавки прекурсорного сплава V(70)-Al(23)-C(7) внепечным алюминотермическим способом. Основными структурными составляющими сплава являются алюминид V<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> (матрица) и карбид V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>.

5. Методом СВС впервые получены комплексные прекурсоры V(51-43)-Al(30-36)-N(13,4-16,4)-C(2,7-6,0) путем азотирования в режиме горения смесей порошков промышленных сплавов V(65-50)-Al и графита. Соотношение N/C в СВС-карбоазотаторах можно варьировать в широком диапазоне 5,5 ÷ 2,2. Установлено, что азот в данных материалах находится в виде нитридов AlN и VN, а углерод – V<sub>2</sub>Al<sub>0,96</sub>C<sub>1,1</sub>, VC и V<sub>2</sub>C.

6. Подтверждена возможность замены графита в шихте внепечной алюминотермической выплавки лигатуры V-Al-N-C альтернативными прекурсорами V(70)-Al(23)-C(7) или V(51)-Al(30)-N(15)-C(2,7). Слитки лигатур, выплавленные с использованием данных карбидизаторов, идентичны по фазовому составу и равномерности распределения нитридных и карбидных включений. Содержания азота, углерода и кислорода в слитках отвечают требованиям ТУ на лигатуру марки V-Al-N-C.

7. Показана возможность азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al в среде азота при его давлении 0,1 МПа. На степень азотации влияют температура, скорость нагрева, крупность и исходный состав порошков. При азотировании порошка V(65)-Al с

добавлением 16,7 % алюминия ретортным способом получен материал с содержанием азота 15,7 масс. %, идентичный по фазовому составу продуктам азотирования порошков V(85-45)-Al методом СВС при давлении азота до 12,0 МПа.

8. Разработана и в опытно-промышленном масштабе испытана технология плазмохимического азотирования порошков промышленных сплавов V(74-65)-Al при давлении азота 0,1 МПа. При обработке порошков V-Al в азотной плазме получен продукт, содержащий более 11,5 масс. % N. Процесс характеризуется более высокой, в сравнении с ретортным, производительностью (до 7 кг/ч), не требует добавки алюминия и контроля разрежения, обеспечивает беспрепятственную разгрузку продукта.

#### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Для гарантированного получения слитков лигатуры V-Al-N-C с содержанием кислорода менее 0,1 масс. % рекомендуется проводить выплавку лигатуры в массивных футерованных тиглях, минимизировать количество вводимых в шихту оборотных материалов и заменить графит альтернативными углеродсодержащими прекурсорами. С целью более глубокого рафинирования металла от вредных примесей, в том числе и от кислорода, необходимо проверить возможность проведения внепечного алюминотермического процесса выплавки лигатуры V-Al-N-C с «нижним запалом».

Результаты изучения возможности замены графита в шихте выплавки лигатуры V-Al-N-C на прекурсорный сплав V-Al-C свидетельствуют о целесообразности расширения исследований в направлении использования данного карбидизатора при выплавке лигатур марок АВТУ и АМВТУ.

Положительные результаты плазмохимического азотирования порошков промышленных сплавов V(74-50)-Al позволяют рекомендовать плазмохимическую технологию для внедрения в производство, а также указывают на целесообразность испытания данной технологии для получения других азотированных материалов, применяемых, в том числе, и для легирования стали (азотированный кремний, феррохром, феррованадий и т.д.).

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:**

*В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Таранов, Д.В. Получение прекурсора V-Al-N путем азотирования в реторте порошков промышленных сплавов V(50-74)-Al при давлении азота 0,1 МПа / Д.В. Таранов, А.В. Ларионов, С.В. Жидовинова, Р.И. Гуляева, С.М. Пикалов, А.Н. Рылов, М.В. Трубочев // Титан. – 2020. – № 1. – С. 24-30.

2. Таранов, Д.В. Использование прекурсора V-Al-C при выплавке лигатуры V-Al-N-C / Д.В. Таранов, А.В. Ларионов, С.В. Жидовинова, В.М. Чумарев, А.Н. Рылов, М.В. Трубочев // Титан. – 2019. – № 4. – С. 32-36.

3. Чумарев, В.М. Плазмохимическое получение азотсодержащего материала V-Al-N для лигатур титановых сплавов / В.М. Чумарев, Ю.М. Чвалинский, А.В. Ларионов, С.М. Пикалов, Д.В. Таранов // Титан. – 2018. – № 2. – С. 4-7.

4. Чумарев, В.М. Моделирование алюминотермической выплавки углеродсодержащих лигатур для титановых сплавов / В.М. Чумарев, Л.Ю. Удоева, А.В. Ларионов, С.А. Вохменцев, Д.В. Таранов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – № 1. – С. 50-56.

*В других изданиях:*

5. Ларионов, А.В. Термодинамическое моделирование алюминотермической выплавки лигатуры V-Al-N-C / А.В. Ларионов, Д.В. Таранов, В.М. Чумарев, Л.А. Смирнов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 59. – № 9. – С. 132-139.

6. Таранов, Д.В. Ванадиевые лигатуры для титановой промышленности / Д.В. Таранов, А.В. Ларионов, А.Н. Рылов, М.В. Трубочев, С.А. Вохменцев // Сборник научных трудов «Новые технологии и материалы в металлургии». – Екатеринбург: ОАО «Уральский институт металлов», 2021. – С. 80-95.

7. Taranov, D.V. Structure and Phase Composition of V-Al-N-C Master Alloy / D.V. Taranov, A.V. Larionov, V.M. Chumarev, L.A. Smirnov, M.V. Trubachev, S.A. Vohmentsev // KnE Materials Science. – 2019. – P. 118-125.

8. Таранов, Д.В. Структура и фазовый состав лигатуры V-Al-N-C / Д.В. Таранов, А.В. Ларионов, М.В. Трубочев, С.А. Вохменцев // Труды научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы». – Екатеринбург : «Альфа Принт», 2018. – С. 140-145.