К. т. н. **В. В. Закоржевский**[1] (✉), к. т. н. **И. Д. Ковалев**[1], **А. Я. Дубровский**[2]

[1] *ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А. Г. Мержанова», г. Черноголовка, Россия*

[2] *ОАО «Уралредмет», г. Верхняя Пышма, Россия*

УДК 666.762.93:661.571.1:661.888.1

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ВАНАДИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Показаны результаты исследований по азотированию сплава V–Al–N в режиме горения в промышленном реакторе. Определены оптимальные условия азотирования. Изучены закономерности фазообразования при азотировании сплава ВнАл-65 в режиме горения. Разработана технология СВС-азотирования. Изготовлены опытные партии азотированного сплава V–Al–N.

Ключевые слова: *самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), азотсодержащая лигатура, титановые сплавы, азотирование.*

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы благодаря высоким физико-механическим свойствам нашли широкое применение в качестве конструкционного материала при создании авиационной и ракетно-космической техники [1]. Эти свойства достигаются за счет введения в сплав легирующих добавок. Одной из легирующих добавок является азот, который способствует повышению прочности и твердости титановых сплавов [2, 3]. Легирующие добавки при получении титановых сплавов вводят с помощью лигатур. Основу азотсодержащей лигатуры составляет сплав V–Al, который получают методом алюмотермического восстановления оксида ванадия. Для введения азота в состав азотсодержащей лигатуры обычно используют нитрат натрия или нитрид алюминия. Содержание азота в лигатуре при этом составляет 0,3–0,6 мас. %. Одним из основных требований, предъявляемых к азотсодержащей лигатуре, является содержание азота и равномерность распределения его по объему слитка. В настоящее время для получения высокопрочных сплавов возникла потребность в лигатуре V–Al–N с содержанием азота более 0,6 мас. %, что, в свою очередь, требует разработки новых азотирующих реагентов и технологий ее получения.

✉
В. В. Закоржевский
E-mail: zakvl@ism.ac.ru

В ИСМАН были проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования сплава ВнАл-65 методом СВС и изучению влияния основных параметров синтеза (давление азота, дисперсность исходных компонентов, состав шихты) на химический и фазовый состав продуктов синтеза.

Цель работы — определение закономерностей и основных параметров азотирования сплава ВнАл-65 в режиме горения, разработка эффективной технологии СВС азотсодержащего материала на основе тугоплавких нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов с высоким содержанием азота.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Процесс азотирования проводили в промышленном реакторе СВС-30 в режиме горения. В качестве азотируемого вещества использовали лигатуру марки ВнАл-65, содержащую 64 мас. % ванадия и 35 мас. % алюминия и представленную фазами V_5Al_8, V_3Al_2 (рис. 1).

Предварительно лигатуру (крошка с размером фракции <5 мм) измельчали в шаровой мельнице в течение 10 ч (объем барабана 12 л, загрузка лигатуры 10 кг). Для экспериментов использовали фракцию с размером частиц менее 100, 200 и 400 мкм. Сплав нужной фракции помещали на графитовую лодочку слоем высотой 30–70 мм. Загрузка на один синтез составляла от 3 до 10 кг. Затем лодочку со сплавом помещали в СВС-реактор. Реактор герметизировали, продували азотом для удаления кислорода из

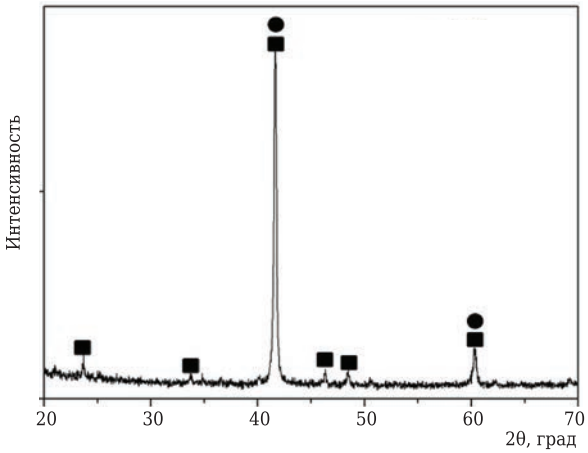

Рис. 1. Рентгенограмма исходного сплава ВнАл-65: ■ — V_5Al_8; ● — V_3Al_2

объема реактора, затем заполняли азотом до необходимого давления, после чего с помощью электрической спирали инициировали процесс горения. По мере поглощения азота из объема реактора производился поддув азота для поддержания постоянного давления в реакторе. В процессе синтеза производили измерение температуры горения, фиксировали время горения и изменение давления в реакторе. После окончания синтеза и охлаждения полученный азотсодержащий материал (азотированный сплав V–Al–N) в виде спека извлекали из реактора и направляли на последующую переработку: дробление и измельчение. Морфологию продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss SMT AG Company. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М, излучение Cu K_α. Измерение температур производилось с помощью термопар ВР5-ВР20.

Влияние технологических параметров на химический состав продуктов синтеза

Основным показателем азотсодержащего материала V–Al–N является содержание азота. В работе изучено влияние дисперсности сплава, давления синтеза и разбавления на содержание азота в продукте синтеза. Установлено, что при проведении синтеза под давлением 5 МПа максимальное количество азота (20,8 мас. %) содержится в продукте синтеза, полученном из сплава с размером частиц менее 200 мкм. При использовании сплава с размером частиц до 400 мкм содержание азота снижается до 17,0 мас. %. Изучение структуры спека показало, что в центральной части находится оплавленный, непрореагировавший исходный материал. Это связано с относительно высокой скоростью горения, из-за которой возникает дефицит азота перед фронтом горения в нижней части засыпки сплава. Для предотвращения коалесценции и повышения содержания азота исходный порошок сплава разбавляли конечным продуктом — азотированным сплавом (V–Al–N). Содержание разбавителя изменяли от 5 до 30 мас. %. Установлено, что при введении разбавителя в сплав содержание азота в продукте синтеза возрастает. Максимальное содержание составило 23 мас. % при разбавлении 25 %. Цвет спеков также изменялся от светло-серого до коричневого. При разбавлении 30 % содержание азота снизилось до 21,9 мас. %. Изучено влияние начального давления азота в диапазоне от 3 до 7 МПа на содержание азота в азотированном сплаве V–Al–N.Исследования показали, что с увеличением давления азота в реакторе содержание азота в продукте синтеза возрастает от 15,6 до 21,2 мас. % при использовании сплава без разбавления.

Закономерности формирования фазового состава продуктов азотирования сплава ВнАл-65 в режиме горения

Изучена последовательность фазообразования при азотировании сплава V_5Al_8 без разбавления конечным продуктом в режиме горения. Экспериментально установлено, что при горении сплава V_5Al_8 в азоте происходит ряд последовательных химических реакций. На рис. 2 [4] показано изменение фазового состава продуктов синтеза с ростом температуры горения. На первой стадии азотирования при 1600–1700 °С осуществляется синтез нитрида алюминия с изменением состава исходного сплава от V_5Al_8 до V_3Al. Также частично образуются нитриды ванадия VN и V_2N (см. рис. 2, *а*). При увеличении температуры горения до 1800–1900 °С ванадий преимущественно азотируется до V_2N (см. рис. 2, *б*). При дальнейшем росте температуры синтеза более 2100 °С интенсивность пиков V_2N уменьшается, а интенсивность пиков VN возрастает, что объясняется перитектическим плавлением и разложением нитрида ванадия V_2N с образованием жидкого ванадия и нитрида ванадия VN в соответствии с диаграммой состояния системы V–N [4]. Образовавшийся ванадий азотируется до VN. Измеренная температура горения составила 2360 °С (рис. 3), что соответствует температуре диссоциации нитрида ванадия (VN) с учетом давления азота (5 МПа). Рентгенофазовый анализ данного образца показал, что конечным продуктом синтеза преимущественно являются AlN и VN (рис. 4, *а*).

При азотировании сплава ВнАл-65 одним из реагентов является газообразный азот, поэтому процесс синтеза осуществляется в режиме фильтрационного горения. При этом температура горения и степень азотирования определяются начальными параметрами син-

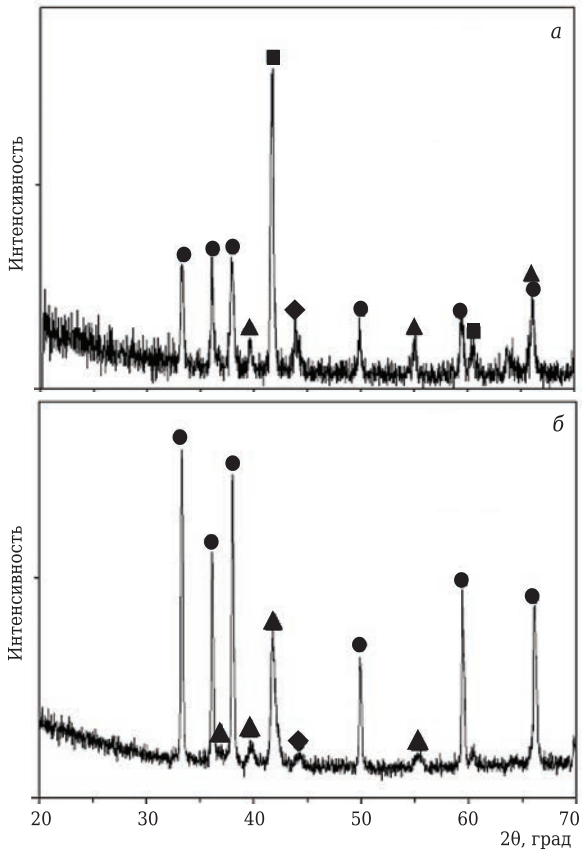

Рис. 2. Рентгенограмма первой стадии азотирования (зона прогрева) при $T_{гор}$ = 1600–1700 °С (*а*) и сплава, азотированного при температуре 1800–1900 °С (*б*): ● — AlN: ■ — V_3Al; ▲ — V_2N; ◆ — VN

теза: давлением азота, пористостью и дисперсностью твердого реагента, количеством разбавителя, а также высотой слоя. В определенных условиях возникают фильтрационные затруднения, которые приводят к формированию неоднородного температурного поля во фронте горения и, как следствие, формированию неоднородного фазового состава продуктов синтеза в объеме спека.

Описанная ранее последовательность фазообразования наблюдалась при отсутствии фильтрационных затруднений. В случае если возникают фильтрационные затруднения, доступ азота к фронту горения ограничен, при этом создается дефицит азота перед фронтом горения в нижней части засыпки сплава. В этом случае не происходит азотирования ванадия, который образовался при перитектическом плавлении нитрида ванадия V_2N. Измеренная температура горения во внутренней части засыпки была выше температуры диссоциации V_2N и составила 2180 °С. Конечными продуктами синтеза в этом случае были зафиксированы нитрид алюминия, нитриды ванадия (V_2N, VN), а также металлический ванадий (рис. 4, *б*). Спек имел двухслойную структуру. Внешний слой

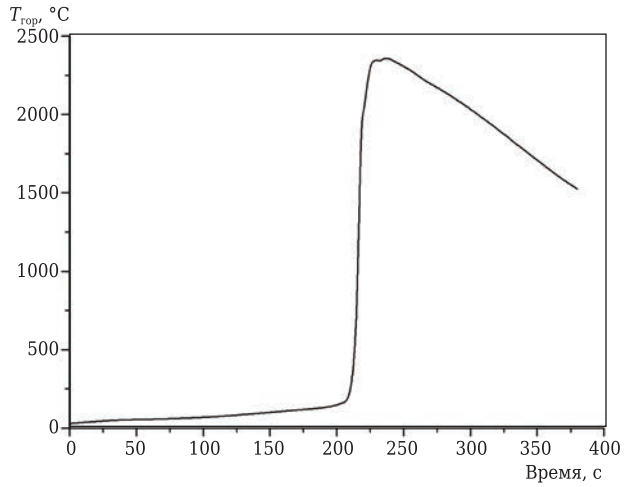

Рис. 3. Температурный профиль горения сплава ВнАл-65 без фильтрационных затруднений

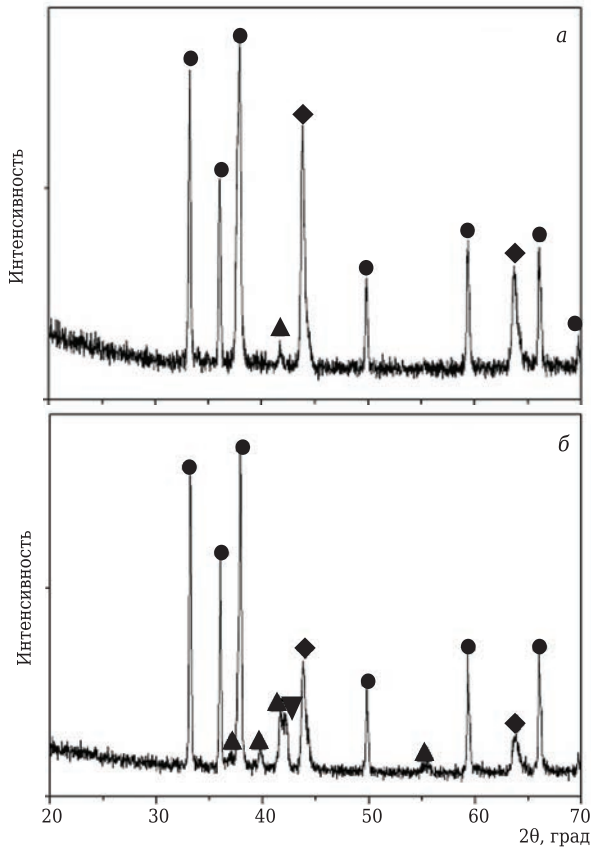

Рис. 4. Рентгенограмма сплава, полученного при $T_{гор}$ = = 2360 °С (*а*) и в условиях фильтрационных затруднений при $T_{гор}$ = 2180 °С (*б*): ● — AlN: ▲ — V_2N; ◆ — VN; ▼ — V

коричневого цвета состоял из AlN и VN, а центральная часть серого цвета из AlN, V_2N, VN и V.

Микроструктура азотированного сплава ВнАл-65

Изучение микроструктуры образцов, полученных без фильтрационных затруднений, состоящих из фаз AlN и VN, показало, что частицы AlN кристаллизуются в виде оплавленных зерен

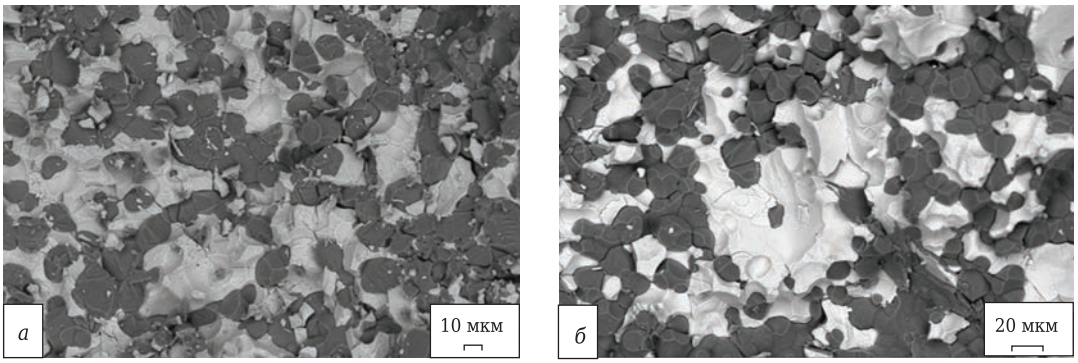

Рис. 5. Микроструктура азотированного сплава, полученного без фильтрационных затруднений при $T_{гор}$ = 2360 °С (*а*) и в условиях фильтрационных затруднений при $T_{гор}$ = 2180 °С (*б*)

равноосной формы размером 10–20 мкм. Такая форма частиц AlN обусловлена высокой температурой горения (2360 °С), которая близка к температуре диссоциации AlN. Фаза нитрида ванадия не представлена частицами определенной формы и является матрицей, в которой распределены зерна нитрида алюминия (рис. 5, *а*).

Изучение микроструктуры образцов состава AlN, VN, V_2N и V, полученных в условиях фильтрационных затруднений, показало, что AlN кристаллизуется в виде ограненных зерен равноосной формы размером 10–20 мкм. Фазы ванадия и нитридов ванадия не имеют определенной формы частиц и являются матрицей, в которой распределены зерна AlN. Из анализа микроструктуры образцов и последовательности фазообразования следует, что в процессе азотирования сплава V_5Al_8 происходит разделение фаз AlN и нитридов ванадия. Первоначально формируются зерна нитрида алюминия, которые кристаллизуются в расплаве V_3Al, и затем ванадия. Поскольку кристаллизация происходит в жидкой фазе, частицы AlN имеют равноосную, ограненную форму (рис. 5, *б*). На втором этапе происходит азотирование расплава V_3Al и V с образованием матрицы из нитридов ванадия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология СВС-азотирования сплава ВнАл-65 [5]. В ОАО «Уралредмет» проведены испытания азотированного сплава V–Al в качестве азотирующего компонента для производства лигатуры V–Al–N с повышенным содержанием азота. Испытания показали, что при использовании в качестве азотирующего компонента азотированного сплава V–Al методом алюмотермии может быть получена азотсодержащая лигатура состава V–Al–N с содержанием азота до 2,0 мас. %. Усвояемость азота из азотированного сплава V–Al составляет более 70 %. Данные результаты существенно превосходят значения, полученные при использовании в качестве азотирующего компонента порошка нитрида алюминия. Используемый ранее для получения азотсодержащей лигатуры порошок нитрида алюминия позволяет достигнуть содержания азота не более 0,8 %, а перенос азота составляет менее 50 %. На основании выполненного исследования в ОАО «Уралредмет» разработан метод производства лигатуры V–Al–N с повышенным содержанием азота для производства высокопрочных титановых сплавов. Метод производства согласован с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА».

Библиографический список

1. ***Моисеев, В. Н.*** Высокопрочные титановые сплавы в самолетостроении / *В. Н. Моисеев* // Технология легких сплавов. — 2002. — № 4. — С. 95–105.

2. ***Фромм, Е.*** Газы и углерод в металлах / *Е. Фромм, Е. Гебхарт* ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1980. — 712 с.

3. ***Хорев, М. А.*** Титановые сплавы, их применение и перспективы развития / *М. А. Хорев, А. И. Хорев* // Материаловедение. — 2005. — № 7. — С. 25–34.

4. ***Massalski, T. B.*** Binary alloy phase diagrams / *T. B. Massalski.* — Ohio : ASMInt., Materials Park, 1990. — 3589 p.

5. **Пат. 2422246 Российская Федерация.** Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов / Закоржевский В. В., Боровинская И. П., Дубровский А. Я., Зелянский А. В., Паздников И. П., Чумарёв В. М. — № 2010111351/02 ; заявл. 25.03.10 ; опубл. 27.06.11, Бюл. № 18. ■

Получено 14.03.18
© В. В. Закоржевский, И. Д. Ковалев, А. Я. Дубровский, 2018 г.