

Разработка технологии получения и апробация нового азот- и углеродсодержащего прекурсора на основе ванадия и алюминия для выплавки лигатуры V – Al – N – C

А. В. Ларионов, Д. В. Таранов, А. Н. Рылов,
М. В. Трубачев, С. А. Вохменцев, М. Х. Зиатдинов,
И. Р. Манашев, К. В. Пикулин

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 смесей порошков промышленных сплавов V(65 – 50) – Al с графитом методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Соотношение азота к углероду в прекурсорах можно варьировать в широком диапазоне — N/C = 5,5 – 2,2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что азот в данных материалах находится в виде нитридов AlN и VN, а углерод — в виде двойных V₂C, VC и тройного V₂Al_{0,96}C_{1,1} карбидов. Экспериментально подтверждена возможность замены графита в шихте внепечной алюминотермической выплавки лигатуры V – Al – N – C альтернативным прекурсором V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7). Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального микроанализа установлено, что слиток лигатуры V – Al – N – C, выплавленный с использованием данного прекурсора, по фазовому составу и равномерности распределения нитридных и карбидных включений идентичен слиткам лигатур, выплавленным с использованием других углеродсодержащих материалов. Содержания азота, углерода и кислорода в слитке отвечают требованиям технических условий на лигатуру марки V – Al – N – C.

Ключевые слова: лигатура V – Al – N – C, прекурсор, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминотермия, азотирование, нитриды, карбиды, фазовый состав, структура.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-5-56-65

Введение

В последние годы применение титановых сплавов в различных отраслях промышленности значительно расширилось [1 – 3]. Большой интерес, проявляемый к титановым сплавам, основан на их ценных физико-химических и механических свойствах — малом удельном весе, высокой удельной прочности и хорошей сопротивляемости коррозии [4].

Титановые сплавы получают плавкой расходуемого прессованного электрода в вакуумных дуговых печах, оборудованных медным водоохлаждаемым кристаллизатором [1]. Высокий вакуум

(или нейтральная атмосфера) обеспечивают необходимую защиту металла от загрязнения его газовыми примесями. В состав шихты прессованного электрода, как правило, входят титановая губка, легирующие компоненты и оборотные материалы (стружка, обрезь и т.д.), образующиеся в процессе переработки слитков на полуфабрикаты [5].

Все тугоплавкие легирующие элементы (ванадий, молибден, ниобий и др.) вводят в состав прессованного электрода только в виде лигатур. Главными требованиями, предъявляемыми к лигатурам для титановых сплавов, являются равномерность их химического состава по объему слитка, регламентированное количество вредных приме-

сей и отсутствие в них тугоплавких включений. Плотность лигатур и их температура плавления должны быть близкими к плотности и температуре плавления выплавляемого титанового сплава. Также уделяется внимание хрупкости лигатур (выход заданной фракции при дроблении) и показателям их пиррофорности [5, 6].

Основной легирующий титан элемент — алюминий. Как и Ga, La, Ce, In, C, N, O [2] он относится к α -стабилизаторам, повышающим температуру полиморфного превращения титана (882 °C) [7 – 9]. Алюминий присутствует практически во всех титановых сплавах. При его введении повышаются модуль упругости и удельная прочность сплавов с сохранением удовлетворительной пластичности. С увеличением содержания алюминия в титановых сплавах растет их жаропрочность и уменьшается склонность к водородной хрупкости. Кроме того, алюминий широкодоступный и относительно дешевый металл [2].

Еще одним очень востребованным элементом при производстве титановых сплавов является ванадий. Наряду с молибденом, ниобием, танталом и вольфрамом [2] он относится к изоморфным β -стабилизаторам, понижающим температуру полиморфного превращения титана [7 – 9]. Ванадий неограниченно растворяется в β -Ti и ограниченно в α -Ti [9]. В сочетании с алюминием он повышает прочность и жаропрочность титановых сплавов [5], а благодаря специфическому воздействию на параметры решетки α -титана положительно влияет на способность α -фазы к пластической деформации [2]. Собственно, поэтому система Ti – Al – V лежит в основе большинства промышленных титановых сплавов общего назначения [10]. В частности, самого распространенного сплава Ti – 6 Al – 4 V известного в нашей стране под маркой ВТ6, обладающего универсальным комплексом свойств. Созданные на основе данной системы промышленные сплавы отличаются высокой термической стабильностью, поскольку ванадий не образует с титаном химических соединений и не приводит к эвтектическим реакциям. Однако, при содержании алюминия более 8,0 масс. % термическая стабильность этих сплавов снижается вследствие образования упорядоченной фазы α_2 .

Азот и углерод считают вредными примесями в титановых сплавах. Азот существенно снижает пластичность и поэтому его количество в техническом титане и сплавах на его основе жестко регламентируется пределом 0,04 – 0,05 масс. % [1, 5, 10, 11]. При содержании в титановых сплавах 0,2 масс. % и более углерода образуются карбиды,

снижающие ударную вязкость сплавов и затрудняющие их механическую обработку. Тем не менее, когда возможность легирования конкретного сплава другими компонентами исчерпана, а требуемый уровень механической прочности и износостойкости не достигнут, прибегают к легированию титановых сплавов и азотом, и (или) углеродом. Коэффициент упрочнения титана азотом составляет 20,0 – 25,0 МПа на каждую 0,01 масс. %, а твердость, соответственно, растет на НВ 6,0 [6, 7]. В сравнении с азотом углерод меньше влияет на повышение прочности и твердости титана. Каждое повышение углерода на 0,01 масс. % увеличивает предел прочности титана на 7,0 – 10,0 МПа, а твердость — на НВ 2,0 [5, 7]. Углерод и азот поглощаются титаном необратимо.

На предприятии АО “Уралредмет” — мировом лидере по объему производства лигатур для титановой промышленности — лигатуру V(70 – 76) – Al(29 – 23) – N(1,1 – 1,5) – C(0,6 – 0,9) марки V – Al – N – C получают внепечной алюминотермической плавкой “на блок” из шихт, в состав которых входят оксиды ванадия, алюминий (ПА-4), азотсодержащий прекурсор, тигельный графит, оборотные материалы и флюсующие добавки в виде CaO и CaF₂ [12]. В качестве азотсодержащих прекурсоров ранее применяли натриевую селитру, предварительно азотированные электролитический порошок ванадия или опил от слитков ванадия [13], а также нитрид алюминия [14]. В настоящее время в состав шихты вводят предварительно азотированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошок промышленного сплава V(45 – 85) – Al, представленный, в основном, смесью нитридов алюминия и ванадия [15, 16]. Количество азота в нем варьируется в интервале 15,0 – 19,0 масс. %.

Основной проблемой при производстве лигатуры V – Al – N – C является получение слитков 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 [17 – 19], что при взаимодействии Al₂O₃ 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 азотсодержащего прекурсора, а применение азотированного ванадия экономически и практически нецелесообразно [13, 14], для минимизации процессов, способствующих образова-

нию оксонитридов алюминия, необходима замена графита на альтернативные углеродсодержащие или комплексные азот- и углеродсодержащие прекурсоры, углерод в которых будет находиться в связанном состоянии. В работе [20] показано, что прекурсор V(70) – Al(23) – C(7) положительно влияет на качество выплавляемых слитков. Однако его применение вносит дополнительное звено в технологическую цепочку производства лигатуры V – Al – N – C и, следовательно, приводит к повышению ее себестоимости.

Цель работы — разработка составов и технологии получения комплексных азот- и углеродсодержащих прекурсоров на основе ванадия и алюминия, пригодных для выплавки лигатуры V – Al – N – C требуемого качества.

Материалы и методика экспериментов

Соотношение азота к углероду в комплексном азот- и углеродсодержащем прекурсоре должно составлять от 3,2 до 6,1, исходя из требуемых содержаний азота и углерода в лигатуре V – Al – N – C (N = 1,1 – 1,5 масс. %; C = 0,6 – 0,9 масс. %) и степени усвоения азота и углерода в процессе ее выплавки — 36,0 % и 93,0 %, соответственно.

Для получения прекурсоров был применен метод СВС. Процесс азотирования проведен в опытном СВС-реакторе объемом 0,015 м³ в режиме фильтрационного горения на предприятии ООО «НТПФ «Эталон», Магнитогорск. В качестве исходного материала использованы смеси порошка промышленного сплава V(65 – 50) – Al серийного производства АО «Уралредмет» и тигельного графита марки ГТ-1 (табл. 1, 2). Исходя из необходимого в прекурсоре соотношения N/C и предполагая, что с помощью технологии СВС порошки промышленных сплавов V(65 – 50) – Al возможно насытить азотом до 20,0 масс. % [15, 16], графит в шихтах

Таблица 1

Химический состав исходных компонентов

Table 1

Chemical composition of the initial components

Компонент	Содержание, масс. %						
	V	Al	N	C	Fe	Si	O
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

(табл. 2) был задан в количествах 3,5 масс. % (эксперимент 1) и 5,5 масс. % (эксперименты 2 и 3) от количества порошка промышленного сплава. Дополнительно проведен эксперимент по получению азот- и углеродсодержащего материала с повышенным содержанием углерода (N/C < 3, эксперимент 4).

Загрузка материала на один синтез составляла около 1 кг. Давление азота в реакторе — 8 МПа. Готовые смеси засыпали в газопроницаемый контейнер из стальной сетки, помещали в реактор, герметизировали его и продували азотом для удаления воздуха. После чего реактор заполняли азотом до нужного давления и инициировали процесс горения. Завершение процесса синтеза контролировали визуально через смотровое окно. Продолжительность одного эксперимента составляла ≈ 3 мин. После остывания до 50 °С полученные в результате азотирования продукты в виде спека извлекали из реактора, измельчали и подготавливали для последующего определения их химического и фазового составов.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов выполняли на дифрактометре XRD 7000 С Shimadzu (Cu K_α-излучение, графитовый монохроматор, фокусировка по Бреггу – Brentano), шаг съемки 0,02°, выдержка 2 с. При

Таблица 2

Составы смесей для СВС азотирования

Table 2

Compositions of mixtures for nitriding by the SHS method

№	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

расшифровке дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF 2 (2016).

Структуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (Чехия). Рентгеноспектральный микроанализ выполняли на энергодисперсионном спектрометре X-max 80 Oxford Instruments (Великобритания) с программным обеспечением INCA Energy 350.

Термичность и температуру горения шихты, а также вероятный элементный состав продуктов взаимодействия компонентов шихты в процессе алюминотермической выплавки рассчитывали методом термодинамического анализа с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 [22], основанного на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики.

Содержание элементов в исходных образцах и конечных продуктах определяли методами атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAARM6) и оптической эмиссионной (спектрометр SpectroFlame Modula S) спектроскопии. Определение кислорода и азота осуществляли методом восстановительного плавления в потоке инертного газа на анализаторе Eltra ONH 2000.

Выплавку опытного слитка провели на АО “Уралредмет” в медной неохлаждаемой изложнице $d_{\text{вн}} = 250$ мм, $h = 500$ мм методом внепечной алюминотермии.

Результаты и их обсуждение

По результатам химического анализа (табл. 3), 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 (эксперимент 3).

Для успешного протекания процесса горения смеси 4 потребовалось доизмельчить порошок промышленного сплава V(65) – Al до крупности минус 0,160 мм. При попытке азотирования смеси, содержащей 92,6 масс. % порошка V(65) – Al крупностью –0,315 мм и 7,4 масс. % графита, сгорела только верхняя часть (“шапка”), состоящая из более мелкого порошка.

Необходимо отметить, 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 [15, 16] исходные материалы измельчают только в инертной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ продуктов СВС-азотирования (рис. 1) показал, что синтезированные материалы представлены, в основном, нитридами AlN, VN и карбидами VC, V₂C и V₂Al_{0,96}C_{1,1}. Отметим, что незначительная часть смеси осталась в непрореагированном виде — элементарном углероде и твердом растворе алюминия в ванадии. Кислородсодержащих фаз, в виду малого количества кислорода, 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.

Для проверки возможности использования азот- и углеродсодержащего прекурсора, полученного методом СВС-азотирования смесей порошков промышленных сплавов V(65 – 50) – Al с графитом, при внепечной алюминотермической выплавке лигатуры V – Al – N – C был выбран материал с соотношением N/C = 5,5 (табл. 3, эксперимент 1). Из предварительной оценки термичности шихты (–2665 кДж/кг шихты) и ее вероятной температуры горения (2749 °С) можно сделать вывод о возмож-

Таблица 3

Химический состав продуктов СВС азотирования

Table 3

Chemical composition of products after nitriding by the SHS method

Эксперимент	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

Состав лигатуры V – Al – N – C, выплавленной с использованием прекурсора V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7)

Table 4

Composition of the master alloy V – Al – N – C, smelted using the V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7) precursor

Элемент	Содержание, масс. %	
	ТУ	Эксперимент
V	70 – 76	73,55
Al	29 – 23	23,30
N	1,1 – 1,5	1,48
C	0,6 – 0,9	0,67
O	< 0,1	0,09

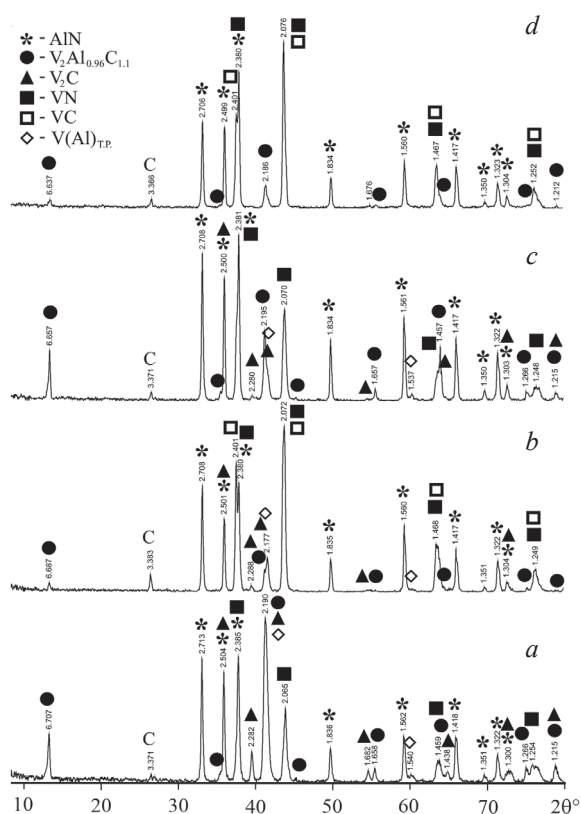


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов СВС-азотирования смесей 1 (а), 2 (б), 3 (с) и 4 (д) порошков промышленных сплавов V(65 – 50) – Al с графитом.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products of mixtures 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d) of powders of V(65 – 50) – Al master alloys with graphite after nitriding by the SHS method.

ности проведения алюминотермического процесса внепечным способом. Согласно термодинамической модели (система замкнута, не учитывается скорость кристаллизации сплава, потери тепла и части материалов в ходе плавки) может быть получен сплав, содержащий (масс. %): 71,5 V; 23,7 Al; 4,15 N; 0,68 C.

Из шихты массой 8,25 кг, в состав которой входили V_2O_5 , Al, CaO, CaF_2 и прекурсор V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), был выплавлен плотный однородный слиток лигатуры V – Al – N – C массой 3,6 кг, химический состав которого (табл. 4) полностью удовлетворяет требованиям технических условий (ТУ). Отметим, что содержание кислорода в слитке лежит на верхней границе допустимых значений < 0,1 масс. %. Скорее всего, это связано, с одной стороны, с массой проплавляемой шихты (8,25 кг), с другой стороны — с наличием 0,65 масс. % кислорода в прекурсор V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7).

Методом рентгенофазового анализа образца порошка лигатуры V – Al – N – C, выплавленной с использованием прекурсора V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), установлено, что фазовый состав лигатуры идентичен лигатурам, выплавленным с использованием других азот и углеродсодержащих прекурсоров — V(Al)_{T.P.}; AlN; $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$ [12, 20].

Характерные участки структуры экспериментального слитка в отраженных электронах представлены на рис. 2. В структуре присутствуют темные включения в виде отдельных частиц (5 – 40 мкм) неправильной формы с округлыми и остроугольными краями и образованных из них конгломератов. Максимальный размер конгломератов не превышает 100,00 мкм (рис. 2с). Также в структуре видны серые включения вытянутой игольчатой формы. Они представлены как отдельными частицами длиной до 120,00 мкм, так и в виде скоплений из более мелких частиц (рис. 2д). Все включения в исследованном образце распределены равномерно.

Рентгеноспектральный микроанализ образца лигатуры V – Al – N – C, выплавленной с использованием в шихте прекурсора V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), подтвердил результаты РФА (рис. 2с, табл. 5). Матрицей лигатуры является твердый раствор алюминия в ванадии. Черные частицы округлой формы и образованные из них конгломераты представляют собой нитрид алюминия, в котором может быть растворено до 2,1 масс. % кислорода. Серые включения игольчатой формы близки по составу к стехиометрическому V_2AlC .

Из сравнительного анализа следует, что средний размер нитридных включений в слитке лигатуры, выплавленной с прекурсором V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), практически в 2,5 раза меньше

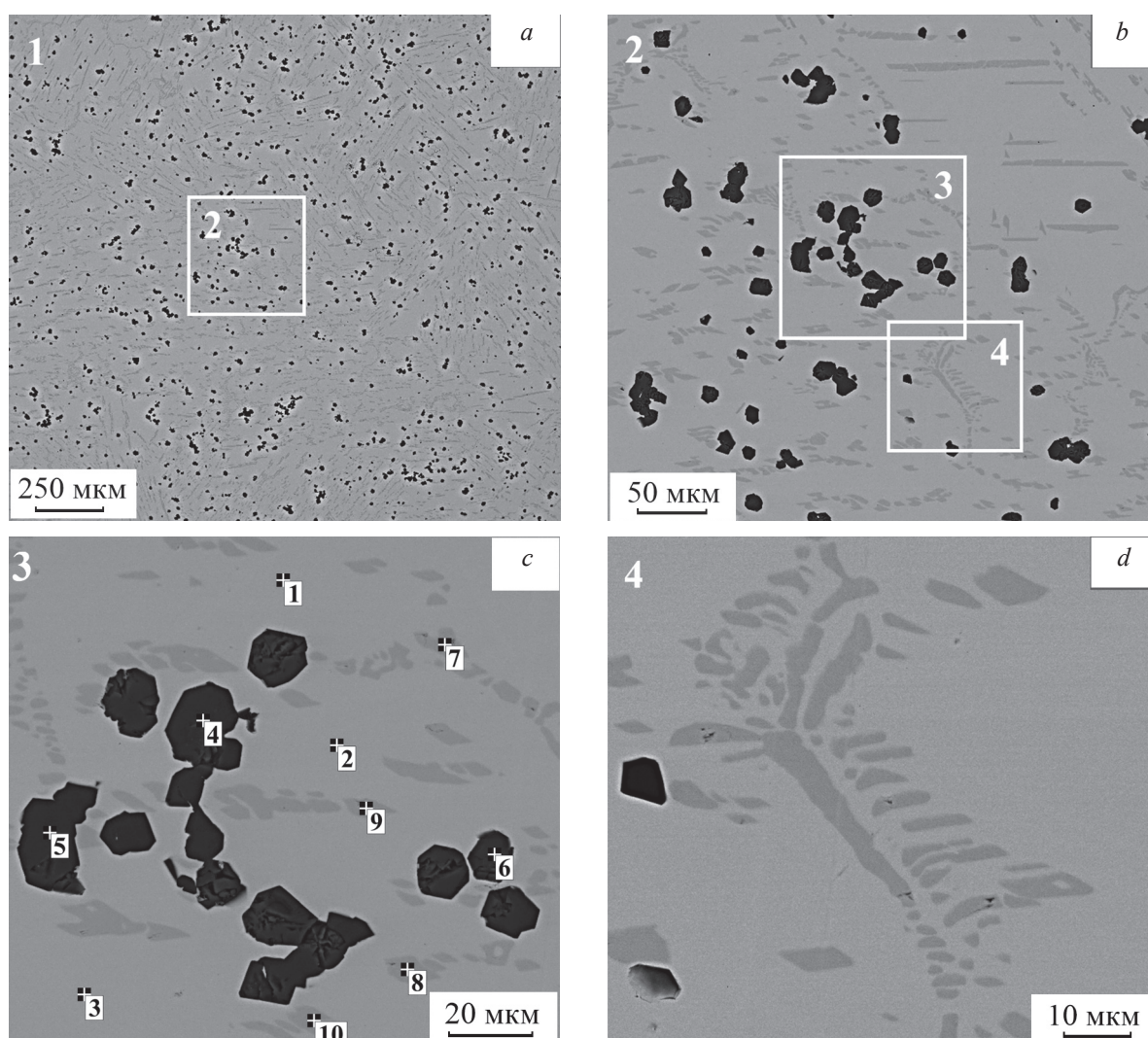


Рис. 2. СЭМ изображения характерных участков структуры лигатуры V – Al – N – C, выплавленной с использованием прекурсора V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), в отраженных электронах при разном увеличении.

Fig. 2. SEM images of characteristic sections of the structure of the V – Al – N – C master alloy, smelted using the V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7) precursor, in reflected electrons.

размеров подобных включений в слитках, выплавленных с использованием тигельного графита [12] либо прекурсора V(70) – Al(23) – C(7) [20].

Таким образом, комплексный азот- и углеродсодержащий прекурсор V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7), полученный СВС-азотированием порошка

Таблица 5

Состав фаз лигатуры V – Al – N – C, выплавленной с использованием прекурсора V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7)

Table 5

The composition of the phases of the V – Al – N – C master alloy, smelted using the precursor V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7)

Номер точки на рис. 2с	Содержание, ат. %							Рациональный фазовый состав
	V	Al	N	C	O	Fe	Si	
1 – 3	61,0	38,5	—	—	—	—	0,5	Матрица V(Al) _{т.р}
4 – 6	0,3	49,5	47,6	—	2,6	—	—	AlN; Al ₂ O ₃
7 – 10	50,0	24,8	—	25,2	—	—	—	V ₂ AlC

промышленного сплава V(65) – Al в смеси с графитом, может быть использован в составе алюминотермической шихты для выплавки лигатуры V – Al – N – C. Применение данного прекурсора 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 исходных порошков, а именно, проводить помол промышленных сплавов V(65 – 50) – Al до нужной крупности в инертной атмосфере.

Выводы

1. Подтверждена возможность получения азот- и углеродсодержащих прекурсорных материалов (в масс. %) V(51 – 43) – Al(30 – 36) – N(13,4 – 16,4) – C(2,7 – 6,0) путем азотирования смесей порошков промышленных сплавов V(65 – 50) – Al с графитом методом СВС в режиме фильтрационного горения при давлении азота 8,0 МПа. Соотношение N/C в прекурсорах можно варьировать в диапазоне 5,5 – 2,2.

2. Установлено, что продукты СВС-азотирования смесей порошков промышленных сплавов V(65 – 50) – Al с графитом представлены нитридами AlN, VN и карбидами $V_2Al_{0,96}C_{1,1}$, VC и V_2C .

3. Замена графита прекурсором V(51) – Al(30) – N(15) – C(2,7) в шихте выплавки лигатуры V – Al – N – C не влияет на распределение углерода по ее структурным составляющим.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Литература/References

1. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990, 400 с.
 - Gorynin I.V., Chechulin B.B. Titan v mashinostroenii [Titanium in mechanical engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 400 p., (in Russ.).
2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009, 520 с.
 - Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva. Spravochnik [Titanium

- alloys. Composition, structure, properties. Handbook]. Moscow, VILS-MATI Publ., 2009, 520 p., (in Russ.).
3. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: A brief review. Reviews on Advanced Material Science, 2012, v. 32, pp. 33 – 148.
 4. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1971, 320 с.
 - Sergeev V.V., Galickij N.V., Kiselev V.P., Kozlov V.M. Metallurgiya titana [Titanium metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971, 320 p., (in Russ.).
 5. Андреев А.Л., Аношкин Н.Ф., Борзцовская К.М. и др. Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов. Под редакцией В.И. Добаткина. М.: Металлургия, 1978, 384 с.
 - Andreev A.L., Anoshkin N.F., Borzecovskaya K.M. et al. Titanovye splavy. Plavka i lit'e titanovykh splavov. [Titanium alloys. Melting and casting of titanium alloys]. Ed. by V.I.Dobatkin, Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 384 p., (in Russ.).
 6. Урт'ев В.П., Максимов В.М. Методы выплавки лигатур для сплавов титана. Сборник статей. Судпромгиз, 1959, № 2, с. 24 – 30.
 - Urt'ev V.P., Maksimov V.M. Metody vyplavki ligatur dlya splavov titana [Methods for smelting ligatures for titanium alloys]. Sudpromgiz Publ., 1959, no. 2, pp. 24 – 30 (in Russ.).
 7. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1964, 568 с.
 - Zelikman A.N., Krejn O.E., Samsonov G.V. Metallurgiya redkih metallov [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1964, 568 p., (in Russ.).
 8. Белов С.П., Брун М.Я., Глазунов С.Г. Титановые сплавы. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1992, 352 с.
 - Belov S.P., Brun M.Ya., Glazunov S.G. Titanovye splavy. Metallovedenie titana i ego splavov. [Titanium alloys. Metal science of titanium and its alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992, 352 p., (in Russ.).
 9. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 1999, 416 с.
 - Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh metallov i splavov [Metal science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys], Moscow, MISIS Publ., 1999, 416 p., (in Russ.).
 10. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. Под ред. Глазунова С.Г. и Колачева Б.А. М.: Металлургия, 1980, 464 с.
 - Borisova E.A., Bochvar G.A., Brun M.Ya. et al. Titanovye splavy. Metallografiya titanovykh splavov. [Titanium alloys. Metallography of titanium alloys]. Ed. Glazunov S.G., Kolachev B.A. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 464 p., (in Russ.).

11. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1980, 712 с.
 - Fromm E., Gebhart E. Gazy i uglerod v metallah [Gases and carbon in metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980, 712 p., (in Russ.).
12. Taranov, D.V., Larionov A.V., Chumarev V.M., Smirnov L.A., Trubachev M.V., Vohmentsev S.A. Structure and phase composition of V–Al–N–C master alloy. Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists Ferroalloys: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development (NIOKR–2018), KnE Materials Science, 2019, pp. 118 – 125.
13. Чумарев В.М., Ларионов А.В., Сельменских Н.И. и др. Структура и фазовый состав лигатуры V – Al – N. Металлы, 2012, № 6, с. 9 – 14.
 - Chumarev V.M., Larionov A.V., Sel'menskih N.I. et al. Struktura i fazovyy sostav ligatury V – Al – N [Structure and phase composition of V-Al-N ligature]. Metally [Metals], 2012, № 6, pp. 9 – 14, (in Russ.).
14. Рылов А.Н., Райков А.Ю., Мартынов А.В. и др. Использование нитрида алюминия при выплавке лигатуры V – Al – N. Металлы, 2013, № 4, с. 3 – 7.
 - Rylov A.N., Rajkov A.Yu., Martynov A.V. et al. Ispol'zovanie nitrída alyuminiya pri vyplavke ligatury V – Al – N [The use of aluminum nitride in the smelting of ligature V – Al – N]. Metally [Russian Metallurgy], 2013, no. 4, pp. 3 – 7, (in Russ.).
15. Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Дубровский А.Я., Зелянский А.В., Паздников И.П., Чумарев В.М. Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов, № 2422246 заявл. 25.03.2010; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
 - Zakorzhevskij V.V., Borovinskaya I.P., Dubrovskij A.Ya., Zelyanskij A.V., Pazdnikov I.P., Chumarev V.M. Sposob polucheniya azotsoderzhashchego materiala na osnove nitridov metallov dlya ligatur titanovykh splyavov i azotsoderzhashchij material dlya ligatur titanovykh splyavov [Method for producing nitrogen-containing material based on metal nitrides for alloys of titanium alloys and nitrogen-containing material for alloys of titanium alloys], no. 2422246, 25.03.2010, publ. 27.06.2011, Byul. 18, (in Russ.).
16. Загоржевский, В.В., Ковалев И.Д., Дубровский А.Я. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов. Новые огнеупоры, 2018, № 8, с. 49 – 52.
 - Zakorzhevskij V.V., Kovalev I.D., Dubrovskij A.Ya. Samorasprostranyayushchij vysokotemperaturnyj sintez azotsoderzhashchego materiala na osnove nitridov alyuminiya i vanadiya dlya polucheniya ligatur titanovykh splyavov [Self-propagating high-temperature synthesis of a nitrogen-containing material based on aluminum and vanadium nitrides for the production of titanium alloy master alloys]. Novye Ogneupory [Refractories and Industrial Ceramics], 2018, no. 8, pp. 49 – 52, (in Russ.).
17. Ish-Shalom M. Formation of aluminum oxynitride by carbothermal reduction of aluminium oxide in nitrogen. Journal of Materials Science Letters, 1982, v. 1, pp. 147 – 149.
18. Willems H.X., Hendrix M.M.R.M., Metselaar R., de With G. Thermodynamics of Alon I: Stability at lower Temperatures. Journal of the European Ceramic Society, 1992, v. 10, pp. 327 – 337.
19. Willems H.X., Hendrix M.M.R.M., Metselaar R., de With G.. Thermodynamics of Alon II: Phase Relations. Journal of the European Ceramic Society, 1992, v. 10, pp. 339 – 346.
20. Таранов Д.В., Ларионов А.В., Жидовинова С.В. и др. Использование прекурсора V – Al – C при выплавке лигатуры V – Al – N – C. Титан, 2019, №4, с. 32 – 36.
 - Taranov D.V., Larionov A.V., Zhidovinova S.V. et al. Ispol'zovanie prekursora V – Al – C pri vyplavke ligatury V – Al – N – C [Use of V – Al – C Precursor in V – Al – N – C master ligature smelting]. Titan [Titanium], 2019, № 4, pp. 32 – 36, (in Russ.).
21. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006, 448 p.

*Статья поступила в редакцию — 22.08.2022 г.
после доработки — 13.09.2022 г.
принята к публикации — 14.09.2022 г.*

Ларионов Алексей Валерьевич — ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник; Акционерное общество Уралредмет (624092, Россия, Свердловская область, Верхняя Пышма, ул. Петрова, 59), заместитель начальника ПТО по науке и технологии, специалист в области восстановительных процессов в металлургии сплавов и лигатур на основе редких тугоплавких металлов. Email: a.v.larionov@ua.ru.

Таранов Денис Васильевич — Акционерное общество “Уралредмет” (624092, Россия, Свердловская область, Верхняя Пышма, ул. Петрова, 59), кандидат технических наук, генеральный директор, специалист в области высокоэнергетических редкоземельных постоянных магнитов, специальных сплавов и лигатур на основе редких тугоплавких металлов. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Рылов Александр Николаевич — Акционерное общество “Уралредмет” (624092, Россия, Свердловская область, Верхняя Пышма, ул. Петрова, 59), кандидат технических наук, член Совета директоров, специалист в области редких металлов и сплавов на их основе. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Трубачев Михаил Владимирович — Акционерное общество “Уралредмет” (624092, Россия, Свердловская область, Верхняя Пышма, ул. Петрова, 59), кандидат технических наук, директор по производству, специалист в области редких металлов и сплавов на их основе. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Вохменцев Сергей Анатольевич — Акционерное общество “Уралредмет” (624092, Россия, Свердловская область, Верхняя Пышма, ул. Петрова, 59), кандидат технических наук, начальник ПТО-главный технолог, специалист в области редких металлов и сплавов на их основе. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Зиятдинов Мансур Хузиахметович — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский государственный университет” (634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов для металлургии. E-mail: ziatdinovm@mail.ru.

Манашев Ильдар Рауфович — Общество с ограниченной ответственностью “Научно-техническая производственная фирма “Эталон” (455030, Россия, Магнитогорск, Западное шоссе, 15), кандидат технических наук, заместитель директора по развитию производства композиционных материалов, специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов. E-mail: mir@ntpf-etalon.ru.

Пикулин Кирилл Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, заведующий лабораторией редких тугоплавких металлов, старший научный сотрудник, специалист в области высокотемпературного синтеза тугоплавких материалов. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.

Development of production technology and approbation of a new nitrogen- and carbon-containing precursor based on vanadium and aluminum for smelting a V – Al – N – C master alloy

**A. V. Larionov, D. V. Taranov, A. N. Rylov, M. V. Trubachev, S. A. Vohmentsev,
M. H. Ziatdinov, I. R. Manashev, K. V. Pikulin**

A technology for obtaining complex nitrogen- and carbon-containing precursor materials V(51 – 43) – Al(30 – 36) – N(13,4 – 16,4) – C(2,7 – 6,0) was developed and tested on an experimental scale by nitriding by the method of self-propagating high-temperature synthesis of mixtures of V(65 – 50) – Al master alloys powders with graphite. The ratio of nitrogen to carbon in precursors can be varied over a wide range — N/C = 5.5 – 2.2. Using X-ray phase analysis, it was found that nitrogen in these materials is in the form of AlN and VN nitrides, and carbon is in the form of V₂C, VC and V₂Al_{0,96}C_{1,1} carbides. The possibility of replacing graphite in the charge of out-of-furnace aluminothermal smelting of the V – Al – N – C master alloy with an alternative precursor V(51) – Al(30) – N(15) – C(2.7) has been experimentally confirmed. Using the methods of X-ray phase analysis, electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis, it was found that the smelted using this precursor V – Al – N – C master alloy ingot is identical in phase composition and in distribution uniformity of nitride and carbide inclusions to alloy ingots that were smelted using other carbon-containing materials. The content of nitrogen, carbon and oxygen in the ingot meet the requirements of the technical specifications for V – Al – N – C master alloy.

Keywords: alloy V – Al – N – C, precursor, self-propagating high-temperature synthesis, aluminothermy, nitriding, nitrides, carbides, phase composition, structure.

Larionov Aleksey — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (620016, Ekaterinburg, Amundsen St., 101), PhD (Eng), leading researcher; JSC “Uralredmet” (624092, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Petrova st., 59), deputy head of VET for science and technology, specialist in the field of reduction processes in the metallurgy of alloys and ligatures based on rare refractory metals. E-mail: a.v.larionov@ya.ru.

Taranov Denis — JSC “Uralredmet” (624092, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Petrova st., 59), PhD (Eng), general director, specialist in the field of high-energy rare-earth permanent magnets, special rare refractory metals. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Rylov Alexander — JSC “Uralredmet” (624092, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Petrova str., 59), PhD (Eng), member of the board of directors, specialist in the field of rare metals and alloys based on them. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Trubachev Mikhail — JSC “Uralredmet” (624092, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Petrova str., 59), PhD (Eng), production director, specialist in the field of rare metals and alloys based on them. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Vohmentsev Sergey — JSC “Uralredmet” (624092, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Petrova str., 59), PhD (Eng), head of PTO, chief technologist, specialist in the field of rare metals and alloys based on them. E-mail: uralredmet@uralredmet.ru.

Ziatdinov Mansur — National Research Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36), Dr Sci (Eng), leading researcher, specialist in the field of technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials for metallurgy. E-mail: ziatdinovm@mail.ru.

Manashev Ildar — LLC Scientific and Technical Production Company “Etalon” (455030, Russia, Magnitogorsk, Zapadnoye shosse, 15), PhD, specialist in composite alloying and refractory materials. E-mail: mir@ntpf-etalon.ru.

Pikulin Kirill — Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (620016, Yekaterinburg, Amundsen St., 101), PhD (Eng), head of the laboratory of rare refractory metals, senior researcher, specialist in the field of high-temperature synthesis of refractory materials. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.