

## ГОРЕНИЕ СПЛАВОВ ВАНАДИЙ — ЖЕЛЕЗО В АЗОТЕ

Ю. М. Максимов, М. Х. Зиатдинов, А. Г. Мержанов,  
Л. Г. Расколенко, О. К. Лепакова

(Томск)

В настоящее время достаточно полно изучены закономерности горения в азоте переходных металлов IV—V групп [1—5]. Выявлены основные особенности механизма азотирования в волне горения, обнаружены режимы нестационарного распространения фронта, определены оптимальные условия синтеза ряда нитридов. Горение сплавов, несмотря на их большое разнообразие, ранее не исследовалось.

Известно [6—8], что в изотермических условиях механизм взаимодействия сплавов с азотом или кислородом часто отличается от механизма взаимодействия с азотом (кислородом) металлов. Азотирование сплавов, например, может приводить к диффузионному расслоению, скорость азотирования сплавов может отличаться от скорости азотирования металлов и т. д. Следует ожидать, что в неизотермических условиях механизмы азотирования металлов и сплавов будут качественно отличаться, что приведет к различиям в закономерностях горения.

В качестве первого шага в изучении горения сплавов в азоте выбрана система ванадий — железо. Диаграмма состояния системы V — Fe сравнительно проста (рис. 1) [9]. Ванадий и железо образуют непрерывный ряд  $\alpha$ -твердых растворов. В сплавах с массовым содержанием 52,3% Fe при охлаждении ниже 1225°C в результате упорядочения строения твердого раствора образуется  $\sigma$ -фаза эквиатомного состава. Область гомогенности  $\sigma$ -фазы при  $T = 20^\circ\text{C}$  изменяется от 45 до 65% Fe. По данным [10], превращение  $\sigma \rightleftharpoons \alpha$  происходит с высокой скоростью, что определенным образом может отразиться на закономерностях горения сплава в азоте. Выявление таких закономерностей позволит также судить о роли подобных переходов при горении других сплавов металлов IV—V и VII—VIII групп с соединениями типа  $\sigma$ -фаз.

Исходные сплавы готовили из особо чистого карбонильного железа (99,8% Fe) и электролитического ванадия ВЭЛ-1 (99,8% V) в вакуумной печи, дробили до дисперсности порошка менее 0,14 мм и прессовали в таблетки до относительной плотности 0,49—0,64. Сплавы сжигали по методике [1] в бомбе постоянного давления. Азотировали цилиндрические образцы диаметром 5—30 мм, высотой 10—30 мм. Давление азота (использовали азот чистотой 99,9%) в бомбе меняли от 1 до 130 атм. Содержание азота в продуктах горения определяли химическими методами и по изменению массы образцов. В ряде случаев использовали непрерывную регистрацию массы образца в процессе горения [11]. Скорость горения определяли фоторегистратором ФР-14. В опытах широко применяли закалку горящих образцов в воде. Исходный материал и продукты горения анализировали рентгенографически (Дрон-2) и металлографически (МИМ-7, ПМТ-3).

### Влияние содержания железа в сплаве на скорость горения и глубину превращения

Согласно [12], тепловой эффект реакции железа с азотом в зависимости от фазового состава конечного продукта составляет 0,9—2,7 ккал/моль, тепловой эффект образования VN равен 60 ккал/моль. Если учесть, что максимальная температура устойчивого состояния нитридов железа 680 К [12], можно заключить, что фронт реакции будет распространяться за счет тепловыделения при взаимодействии ванадия с азотом. Таким образом, с увеличением содержания железа в сплаве скорость горения должна уменьшаться.

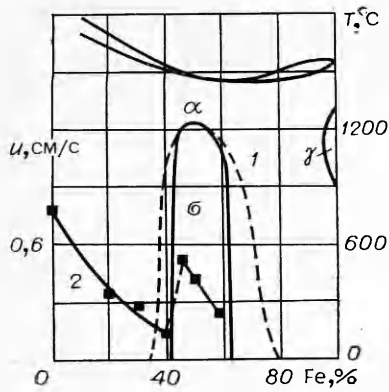


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы V-Fe (I) и зависимость скорости горения сплава от содержания Fe (2).

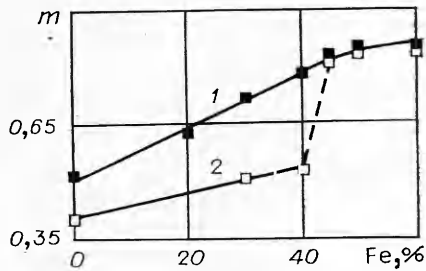


Рис. 2. Зависимость глубины превращения сплавов от содержания железа. 1 — незакаленные; 2 — закаленные сплавы.

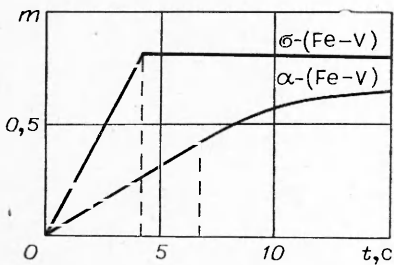


Рис. 4. Гравиметрические кривые азотирования феррованадия.

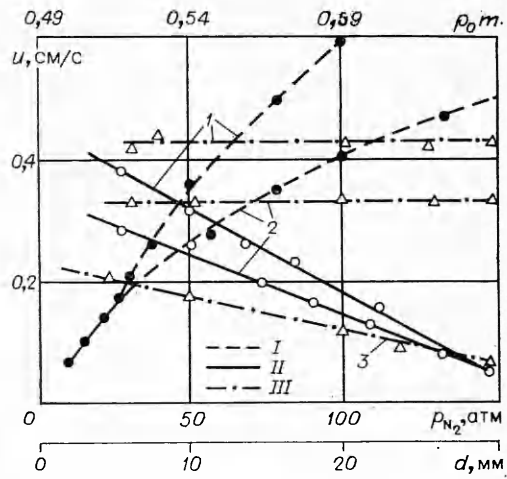


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления (I), плотности (II), диаметра образца (III). 1 —  $\sigma$ -(Fe-V); 2, 3 —  $\alpha$ -(Fe-V). III:  $p=60$  (1, 2) и 10 атм (3).

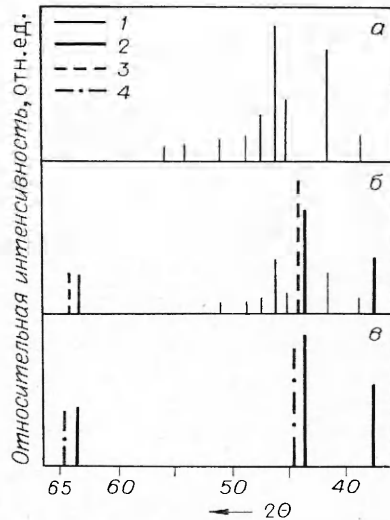


Рис. 5. Штрихдиаграммы закаленных слоев волны горения. а) исходный  $\sigma$ -(Fe-V); б) распад  $\sigma \rightarrow \alpha$  с образованием VN; в) конечный продукт. 1 —  $\sigma$ -(Fe-V); 2 — VN; 3 —  $\alpha$ -(Fe-V); 4 —  $\alpha$ -Fe.

Для определения максимального содержания железа в сплаве, при котором еще возможно горение, сжигали серию сплавов с относительной плотностью таблеток  $\rho = 0,51$  (дисперсность порошка  $r \leq 0,05$  мм, давление азота  $p = 60$  атм). Опыты показали, что максимальная концентрация железа, при которой возможно горение сплавов, составляет 60% Fe. Повышение давления от 60 до 130 атм не расширяет существенно области горения. Скорость горения сплава с ростом концентрации железа монотонно падает. Однако подобная зависимость имеет место только до содержания железа 40%. При переходе по концентрации железа через фазовую границу  $\alpha \rightarrow \sigma$  (см. рис. 1) происходит резкое увеличение скорости горения. Изменение количества железа от 40 до 45% приводит к росту скорости горения более чем в 3 раза. Дальнейшее разбавление сплава железом вновь ведет к снижению скорости горения.

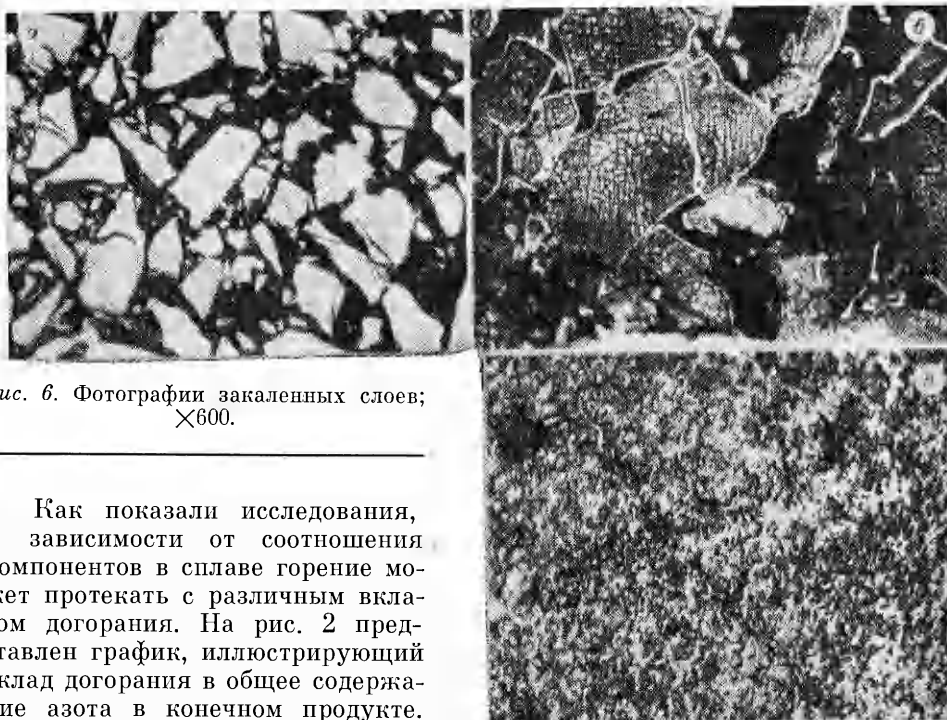


Рис. 6. Фотографии закаленных слоев;  
×600.

Как показали исследования, в зависимости от соотношения компонентов в сплаве горение может протекать с различным вкладом догорания. На рис. 2 представлен график, иллюстрирующий вклад догорания в общее содержание азота в конечном продукте. Кривая 1 соответствует суммарному содержанию азота в конечном продукте, кривая 2 построена без учета догорания — образцы сплава после сжигания сразу же закаливали в воде. Таким образом, при изменении концентрации железа в сплаве до 40% процесс азотирования протекает со значительным вкладом догорания, при концентрации железа больше 40% догорание отсутствует.

Из сопоставления зависимостей скорости горения (см. рис. 1) и глубины превращения (см. рис. 2) от содержания железа видно, что концентрационные границы резкого изменения скорости горения и глубины превращения закаленных образцов совпадают. Такое резкое изменение параметров свидетельствует о том, что в механизмах горения сплавов  $\alpha$  и  $\sigma$  есть качественные отличия.

### Закономерности горения $\alpha$ - и $\sigma$ -феррованадия

Для детального исследования механизма азотирования выбраны сплавы: 1—30% Fe,  $\alpha$ -(Fe—V), 2—50% Fe,  $\sigma$ -(Fe—V), который на графике зависимости скорости горения от содержания железа соответствовал увеличению скорости горения. Для сжигания использовали порошки дисперсностью менее 0,05 и 0,05—0,10 мм. Удельная поверхность мелких порошков  $\alpha$  и  $\sigma$ , определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляла соответственно 0,23 и 0,21 м<sup>2</sup>/г. Как и при горении металлов, определяющими параметрами азотирования сплавов являются: давление азота, диаметр и плотность образцов, дисперсность порошка.

На рис. 3 представлен график зависимости скорости горения выбранных сплавов от давления  $p$ , плотности  $\rho$  и диаметра образца  $d$ . Во всем исследуемом диапазоне давлений стационарная скорость горения  $\sigma$ -(Fe—V) выше, чем  $\alpha$ -(Fe—V). Минимальные давления, при которых горят сплавы, составляют 5 и 30 атм для  $\alpha$ - и  $\sigma$ -феррованадия соответственно. При  $p = 5 \div 10$  атм  $\alpha$ -(Fe—V) горит в спиновом режиме. Неустойчивое горение  $\sigma$ -(Fe—V) проявляется в виде «предельного» режима [13] при  $p = 30 \div 40$  атм. Увеличение относительной плотности исходных составов приводит к снижению скорости горения (см. рис. 3, II). При достаточно высокой плотности горение прекращается.

Влияние дисперсности на скорость горения и глубину превращения феррованадия;  $p = 60$  атм

Содержание железа, %	Дисперсность, мм	Скорость горения, см/с	Массовое содержание азота, %	Глубина превращения
30	0—0,05	0,18	12,2	0,72
30	0,05—0,10	0,08	14,4	0,91
50	0—0,05	0,92	10,6	0,85
50	0,05—0,10	0,16	11,6	0,94

Существенное влияние на скорость горения оказывает размер частиц сплава (см. таблицу). С увеличением  $d$  скорость горения падает, причем растет величина  $m$ . На вид зависимости  $u(d)$  влияет давление азота (см. рис. 3, III). При  $p = 10$  атм  $u$  и глубина превращения  $\alpha$ -(Fe—V) с увеличением  $d$  уменьшаются. Для более высоких давлений ( $p = 60$  атм)  $u$  и  $m$   $\alpha$ - и  $\sigma$ -(Fe—V) при изменении  $d$  остаются постоянными. Анализ закаленных образцов при  $p = 60$  атм указывает на отсутствие заметного градиента концентраций по радиусу образца.

На рис. 4 приведены гравиметрические кривые, характеризующие динамику изменения массы  $\alpha$ - и  $\sigma$ -феррованадия при  $p = 60$  атм во время горения. Видно, что сплав  $\alpha$  горит со значительным догоранием (см. рис. 2) после прохождения фронта реакции. Последнее является причиной многофазности продукта, состоящего из  $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -фазы ( $VN_{0,7-1,0}$ ) и низших нитридов ванадия  $\beta'$ ( $V_3N$ ),  $\beta$ ( $V_3N$ ). При сжигании  $\sigma$ -феррованадия догорание отсутствует, в продуктах горения обнаруживается в основном VN и железо.

#### О фазовом переходе при горении $\sigma$ -феррованадия

Послойный рентгеновский анализ и металлографические исследования закаленных образцов указывают на то, что во фронте горения сплавов эквиатомного состава происходит фазовый переход  $\sigma \rightarrow \alpha$ . На рис. 5 приведены штрихдиаграммы нескольких закаленных слоев волны горения  $\sigma$ -(Fe—V). На рис. 6 к каждой штрихдиаграмме приведена соответствующая фотография микроструктуры слоя. Первый слой (см. рис. 5, 6, а) представляет собой четко ограниченные исходные порошинки. Микротвердость (1500 ед) и штрихдиаграмма указывают на то, что это еще  $\sigma$ -фаза. Второй слой (см. рис. 5, 6, б) характерен тем, что исходные частицы претерпели фазовый переход и покрыты густой нитридной сеткой. На штрихдиаграмме заметны линии  $\alpha$ -твердого раствора ванадия в железе и линии нитрида ванадия.  $\sigma$ -фаза выявляется только в виде слабых линий. Третий слой (см. рис. 5, 6, в) соответствует структуре конечного продукта, состоящего из моонитрида ванадия и  $\alpha$ -железа.

Фазовый переход в значительной степени оказывает влияние на формирование конечной структуры продукта. В момент  $\sigma \rightarrow \alpha$ -перехода в волне горения по границам субзерен в твердой фазе идет интенсивное выделение моонитрида ванадия. За счет выделившегося тепла разогревается частица и при достижении температуры плавления железа появляется жидкая фаза. Начавшееся плавление приводит к диспергированию нитридного каркаса. Твердожидкие частицы, состоящие из расплавленного железа и мельчайших частиц нитридов ванадия, сливаются и образуют при остывании продукт, представляющий собой моонитриды ванадия на фоне чистого Fe (см. рис. 6, в). В отличие от  $\sigma$ -сплава азотирование  $\alpha$ -феррованадия не быстрое, а постепенное. Нитридные слои образуются только по поверхности порошинок и границам зерен. Внутри зерен происходит образование твердых растворов, что при закалке приводит к выпадению низших нитридов. Процесс диспергирования у  $\alpha$ -(Fe—V) идет значительно медленнее, чем у  $\sigma$ -феррованадия, и неравномерно по

объему, часто не успевая закончиться в зоне горения. Единый слой твердожидкой массы не образуется, и конечный продукт сохраняет высокую пористость.

### Обсуждение результатов

Расчеты показывают, что при используемых в опытах давлениях азота в порах образца недостаточно для поддержания горения, поэтому азот к фронту горения подводится путем фильтрации через боковую поверхность образца. Анализ приведенных экспериментальных результатов позволяет заключить, что большая скорость горения  $\sigma$ -(Fe—V) не связана с фильтрационными особенностями процесса.

Действительно, анализ закаленных образцов  $\alpha$ - и  $\sigma$ -феррованадия указывает на отсутствие заметного градиента концентрации по радиусу образца при  $p=60$  атм. Горение носит послойный характер, так как скорость горения не зависит от диаметра образца (см. рис. 3, III). В случае  $p=10$  атм падение скорости с ростом  $d$  говорит о поверхностном горении. Причина уменьшения  $u$  здесь состоит в стоке тепла из зоны горения в центр образца [2].

Согласно [14], с ростом размера частиц металла скорость горения в фильтрационном режиме должна расти, а в кинетическом падать. В нашем случае увеличение размера частиц сплава с 0,05 до 0,10 мм приводило к значительному уменьшению величины  $u$  при  $p=60$  атм. Фильтрационные затруднения начинают сказываться, по-видимому, с ростом относительной плотности образцов, о чем свидетельствует падение скорости горения (см. рис. 3, II). Кроме того, начинает сказываться и тепловод из зоны реакции за счет увеличения теплопроводности.

Из рис. 3, I видно, что при заданном  $p$  скорость горения  $\sigma$ -(Fe—V) выше, чем  $\alpha$ -(Fe—V). В то же время исходные фильтрационные характеристики систем (размер частиц, удельная поверхность частиц сплава, плотность и диаметр образцов) одинаковы. Такая возможность изменения скорости горения при равных начальных фильтрационных характеристиках систем может быть связана с различием в механизме поглощения азота во фронте. Последнее предположение подтверждают опыты по взвешиванию образцов в процессе горения. Несмотря на то, что догорание  $\sigma$ -феррованадия отсутствует, глубина превращения (хотя сплав и содержит больше железа) выше, чем  $\alpha$ -(Fe—V), у которого вследствие газопроницаемости конечного продукта наблюдается значительное догорание. Рентгенофазовый анализ продуктов горения  $\sigma$ -(Fe—V) указывает только на образование VN и  $\alpha$ -Fe.

Таким образом, можно заключить, что фильтрационные ограничения при горении сплавов отсутствуют и рост  $u$  связан с особенностями поглощения азота во фронте горения.

Переходя к объяснению зависимости скорости горения от содержания в сплаве железа (см. рис. 1), заметим, что большая скорость горения  $\sigma$ -(Fe—V) не может быть связана, например, с образованием жидких эвтектик в волне горения (и, как следствие, с высоким значением коэффициента диффузии азота), поскольку растворение азота в сплавах V—Fe не понижает температуру их плавления [15]. Следует исключить и кинетические особенности азотирования  $\sigma$ -феррованадия. Интерметаллиды вообще, а  $\sigma$ -фаза в особенности, характеризуются затрудненной подвижностью атомов азота в сплаве [16]. Качественные опыты, проведенные дополнительно в изотермических условиях в интервале температур 300—900°C, показали, что с большей скоростью азотируется сплав  $\alpha$ -феррованадия.

Металлографические и рентгеноструктурные исследования указывают на то, что при горении  $\sigma$ -(Fe—V) происходит активация процесса, связанная с разупорядочением  $\sigma$ -фазы во фронте горения. Из работ [8, 17] известно, что активность кристаллических веществ во время фазовых превращений может существенно возрасти. Например, в [8] наблюдали

резкое увеличение скорости окисления титановых сплавов во время  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращений. Такая активация обусловлена разрыхлением решетки в момент фазовых превращений, что приводит к катастрофическому росту скорости диффузии по внутренним дефектам и границам субзерен сплава. Таким образом, обнаруженное в нашем случае резкое увеличение скорости горения при изменении фазового состава можно рассматривать как эффект разупорядочения при горении сплавов в азоте.

Высокая скорость азотирования  $\sigma$ -(Fe—V) в момент фазового превращения обеспечивает образование в волне горения однородных твердотельных капель, состоящих из мелких частиц  $\delta$ -нитрида ванадия и расплавленного  $\alpha$ -железа. Во фронте горения силы поверхностного натяжения успевают стягивать эти капли в однородный слой, который при остывании образует продукт на основе  $\sigma$ -(Fe—V). Существование достаточной доли жидкости в волне горения и диспергированных до высокой степени твердых компонентов обеспечивает получение в волне горения продуктов с низкой пористостью. Механизм горения  $\alpha$ -(Fe—V) в азоте и закономерности формирования конечной структуры продукта аналогичны механизму горения чистого ванадия [3, 4].

В заключение заметим, что аналогичные результаты по влиянию фазового перехода в твердом теле на скорость горения получены при сжигании в азоте системы Ni—V, которая также имеет упорядоченную  $\sigma$ -фазу.

Поступила в редакцию 26/IV 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
2. А. Н. Питюлин. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1980.
3. Ю. М. Максимов, М. Х. Зиятдинов, Л. Г. Расколенко и др. ФГВ, 1979, 15, 3.
4. Л. Г. Расколенко, Ю. М. Максимов, О. К. Ленакова и др. Порошковая металлургия, 1979, 2.
5. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
6. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. М.: Металлургия, 1979.
7. Окисление металлов/Под ред. Бенара. М.: Металлургия, 1960.
8. Р. Ф. Войтович, Э. И. Головки. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980.
9. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962.
10. Р. П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1970.
11. А. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленев. Измерительная техника, 1974, 4.
12. Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
13. Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, А. Т. Пак и др. ФГВ, 1981, 17, 4.
14. А. П. Алдушин, Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов и др.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
15. Ю. В. Ефимов, В. В. Барон, Е. М. Савицкий. Ванадий и его сплавы. М.: Наука, 1969.
16. В. Хагель.— В кн.: Интерметаллические соединения. М.: Металлургия, 1970.
17. Ю. Д. Третьяков. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.

#### СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — ТИТАН

Г. А. Прибытков, А. А. Семенова, В. И. Игин

(Томск)

Интерметаллическое соединение Fe—Ti поглощает значительное количество водорода и обратимо выделяет его при нагреве до относительно невысоких температур. Оно используется в качестве аккумулятора водорода в водородной энергетике и, вероятно, в ближайшее время резко увеличится потребность в этом сплаве.