

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАНАДИЯ С АЗОТОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Ю. М. Максимов, М. Х. Зиятдинов, А. Г. Расколенко,  
О. К. Лепаклова

(Томск)

В [1—3] изучалось горение переходных металлов IV—V групп периодической системы элементов: Zr, Ti, Ta, Hf, Nb в газообразном азоте. Показано, что характер горения находится в прямой зависимости от того, плавится или не плавится исходный металл во фронте горения. К плавящимся при горении системам отнесены: Zr—N, Ti—N, Hf—N (тип I), к неплавящимся: Nb—N, Ta—N (тип II). Оба типа систем имеют ряд особенностей и в формировании конечных продуктов реакции.

В настоящей работе исследовалось горение ванадия в азоте. Изучалось влияние давления на характер горения, образование в режиме горения нитридных фаз, формирование структуры конечного продукта во фронте и за фронтом горения.

По соотношению между адиабатической температурой горения ванадия в азоте ( $T_{ад}=3500$  К [4]) и температурой плавления ( $T_{пл}=2150$  К [5]) система ванадий—азот наиболее близка к системам первого типа, но по виду диаграммы состояния ее можно отнести к системам второго типа. В системе ванадий—азот известны три нитридные фазы [6]:  $V_{16}N$ ,  $\beta$ -фаза  $V_3N$  и  $\delta$ -фаза  $VN_{0,7-1,0}$  (мононитрид), особенностью которых является относительно низкая термическая устойчивость. Наиболее устойчив мононитрид ванадия, плавящийся при температуре 2300 К [7], близкой к температуре плавления чистого ванадия 2150 К. Кроме того, отличие взаимодействия ванадия с азотом состоит в полном отсутствии защитных свойств нитридных пленок, образующихся в процессе азотирования металла [8].

Эксперименты проводились по известной методике в бомбе постоянного давления. Горение образцов ванадия в газообразном азоте чистотой 99,9% изучалось в широком интервале изменения параметров: давления 2—120 атм, пористости 0,35—0,60, дисперсности порошка до 140 мкм. Диаметр и высота спрессованных порошков составляли 20 мм. В опытах использовался ванадий марки ВЭЛ-1 (99,8%) и ТУ-48-20-72 (97,5%). Содержание азота в конечном продукте определялось химическим методом и по привесу образцов. В процессе опытов проводилась закалка горящих образцов в воду и жидкий галлий. Продукты горения подвергались рентгенофазному и металлографическому анализу. Скорость горения образцов определялась с помощью прибора ФР-14.

Как показали опыты, увеличение размеров частиц ванадия приводит к резкому снижению скорости горения и потухания (рис. 1). Образцы из порошка дисперсностью 100 и 140 мкм азотируются в нестационарном режиме, проявляющемся в виде нерегулярных пульсаций. При относительной плотности выше 0,58 (размер частиц  $r_k=140$  мкм, давление 30÷100 атм) горение протекает в типичном автоколебательном режиме. С увеличением дисперсности повышается содержание азота в продукте, что объясняется возрастанием вклада объемного доазотирования на глубину превращения.

Вид зависимости скорости горения ванадия от давления азота представлен на рис. 2. Здесь же для сравнения приведены данные по горению титана и ниобия, взятые из работы [2]. Как и следовало ожидать, скорость горения ванадия сильно зависит от давления азота. Обусловлено это тем, что в условиях гидродинамического подвода реагента с повышением внешнего давления улучшаются условия фильтрации газа и, кроме того, возрастает скорость растворения азота в жидком ванадии. По абсолютному

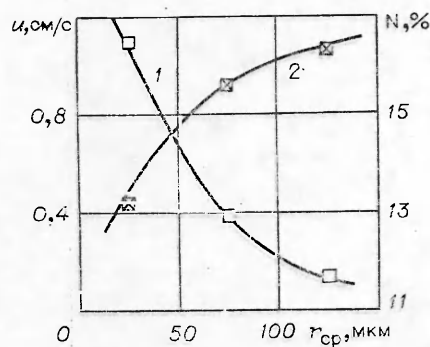


Рис. 1. Зависимость скорости горения ванадия (1) и содержания азота (2) от дисперсности исходного порошка.

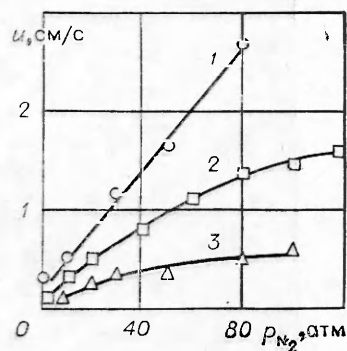


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления азота.  
1 — титан; 2 — ванадий; 3 — ниобий.

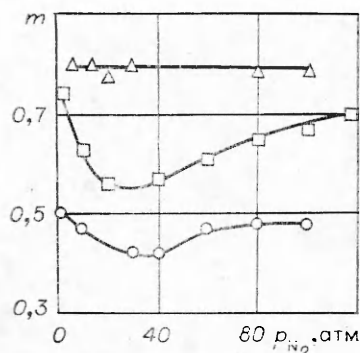


Рис. 3. Зависимость глубины превращения от давления азота (обозначения см. на рис. 2).

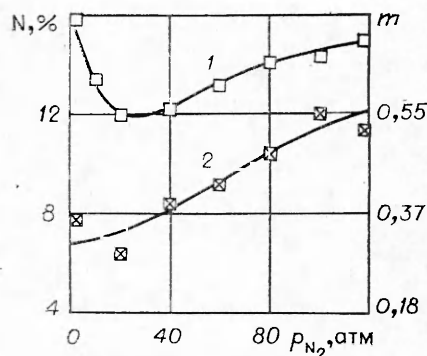


Рис. 4. Зависимость глубины превращения ванадия от давления азота. 1 — медленно остывавшие образцы; 2 — закаленные образцы.

значению скорость горения ванадия среди металлов IV—V групп занимает промежуточное значение (примерно вдвое выше скорости горения ниобия, но значительно меньше скорости горения титана).

Зависимость глубины превращения ванадия от давления азота (рис. 3) ближе к аналогичной зависимости для титана — обе кривые проходят через минимум. Последнее можно объяснить тем, что ванадий, как и титан, при горении плавится (в отличие от неплавящегося в волне горения ниобия, глубина превращения которого остается практически постоянной). Заметное оплавление ванадия проявляется уже при  $p=10$  атм и с повышением давления доля оплавленной части образца увеличивается. Однако в широком интервале давлений оплавленная часть имеет усадочные поры, поэтому условие для дозотирования сохраняется. О вкладе дозотирования можно судить по зависимости глубины превращения от давления медленно остывавших и закаленных образцов (рис. 4).

В продуктах сгорания ванадия в азоте обнаружены три известные фазы, получаемые обычно диффузионным насыщением при температуре 500—600°C. Если  $\beta$ - и  $\delta$ -фазы являются основными в продуктах во всем диапазоне давлений, то фаза  $V_{16}N$  обнаруживается вместе с  $\alpha$ -твердым раствором только после закалки образцов.

При давлении выше 80 атм появляется новая, неизвестная ранее  $\gamma$ -фаза с параметром решетки  $(4,072 \pm 0,006)$  Å. Приблизительно формулу новой фазы можно записать как  $VN_{0,6-0,7}$ . Эту фазу отличает высокая, порядка 2500—2800 кг/мм<sup>2</sup>, микротвердость. В закаленных образцах, горевших при низких давлениях, обнаружена еще одна новая

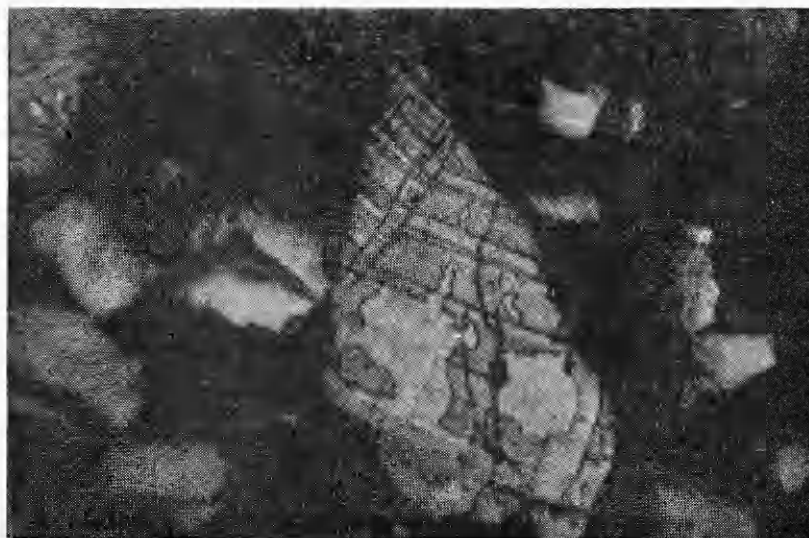


Рис. 5. Микроструктура закаленного образца;  $p_{N_2} = 2$  атм. Полосчатая структура —  $\beta'$ -фаза, светлые участки —  $\alpha$ -фаза;  $\times 1350$ .

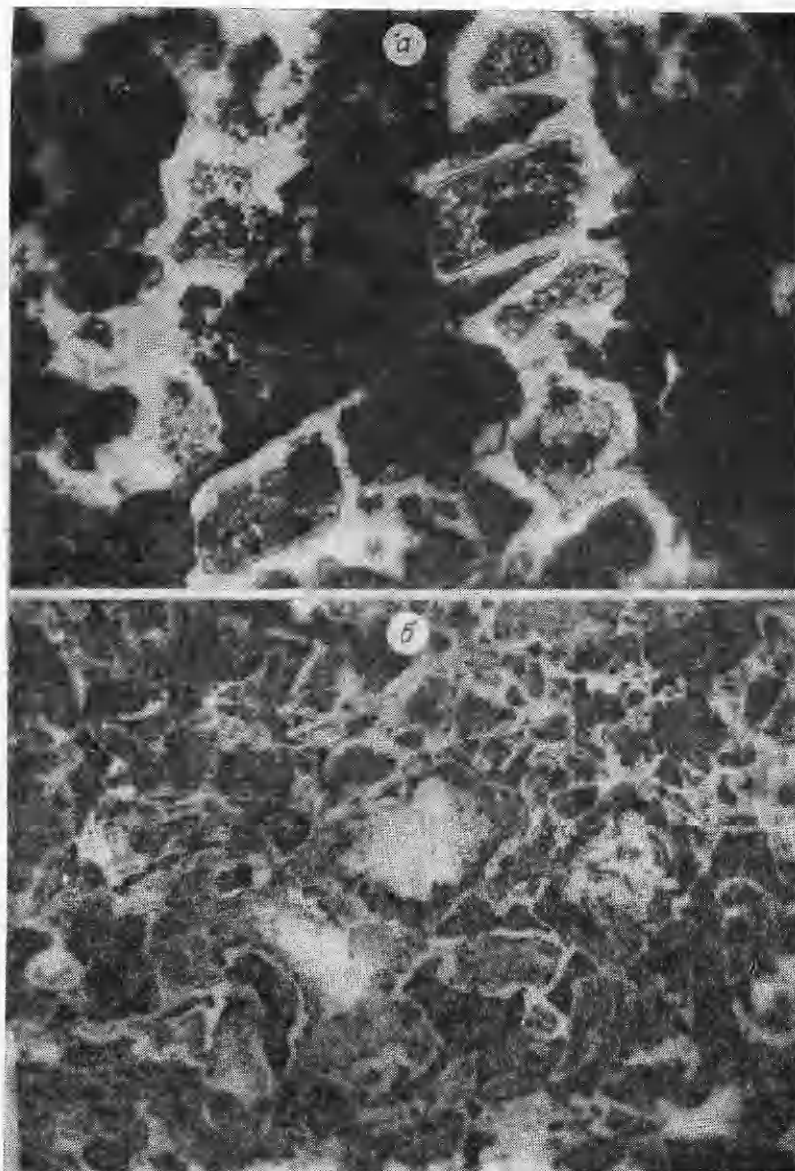


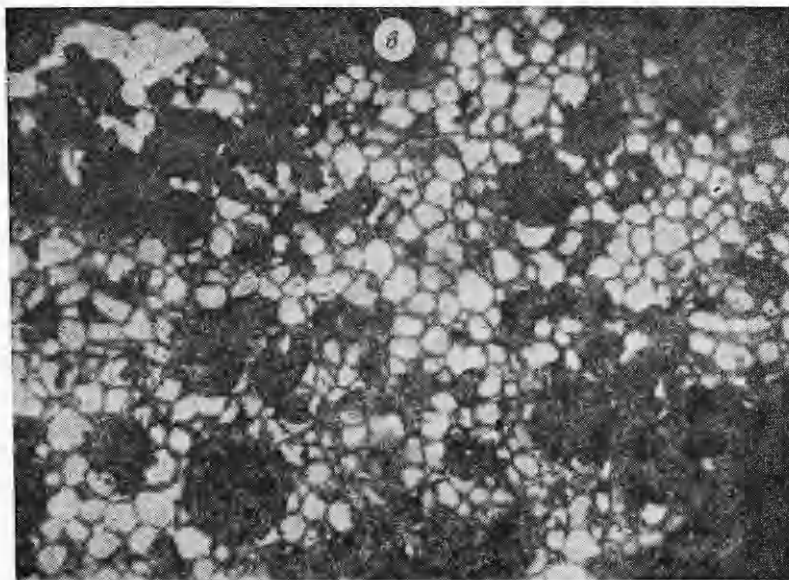
Рис. 6. Микроструктура закаленного образца по мере удаления от фронта горения;  $p_{N_2} = 90$  атм;  $\times 1000$  (а, б),  $\times 450$  (в).

фаза, условно названная  $\beta'$ -фаза. Параметры решетки  $\beta'$ -фазы:  $a \approx (3,02 \pm 0,02) \text{ \AA}$ ,  $c \approx (2,97 \pm 0,20) \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,96$ .

Дополнительную информацию о процессах, происходящих во фронте и за фронтом горения, дают рентгеноструктурные и металлографические исследования закаленных образцов. Так, в различных участках фронта горения, зафиксированного закалкой, обнаруживаются в основном  $\alpha$ -твердый раствор азота в ванадии и продукты его распада, что говорит как о послойном характере горения образцов, так и о том, что ведущей стадией горения является растворение азота в ванадии (аналогичные представления развиты в [9, 10]).

На рис. 5 приведена структура закаленного участка образца, соответствующего фронту горения при  $p = 2$  атм. В структуре сохраняется исходная огранка исходного порошка ванадия. Зерна представляют собой  $\alpha$ -твердый раствор азота в ванадии с участками полосчатой структуры  $\beta$ - и  $\beta'$ -фаз.

Структуры закаленного образца по мере удаления от фронта горения приведены на рис. 6 (горение проводили при  $p_{N_2} = 90$  атм). Видно, что во фронте горения



(рис. 6, а) происходит твердофазное растворение азота в объем зерна с образованием вокруг зерна белого нитридного слоя, который очень пластичен, что способствует в дальнейшем интенсивному слипанию отдельных порошинок (см. рис. 6, б). Со временем происходит полное слияние целого ансамбля порошинок и выравнивание концентрации азота по всей массе. На рис. 6, в показана микроструктура участка еще более удаленного от фронта горения. Здесь произошла полная перекристаллизация усредненного по азоту сплава. Выделились зерна  $\gamma$ -фазы и вдоль ее границ  $\beta$ -фаза. В общем случае после прохождения фронта горения происходит доазотирование (догорание) образцов, структура продукта при этом усложняется тем, что в центре образцов возникают оплавленные области, которые при затвердевании дают типичную литую структуру.

Таким образом, из представленных результатов следует:

1) фронт горения распространяется за счет образования твердого раствора азота в ванадии;

2) образование нитридов ванадия и формирование конечной структуры продукта происходит в основном за фронтом горения;

3) высокие давления и температуры, развиваемые при горении, позволяют обнаружить существование в системе ванадий — азот две новые фазы.

Авторы считают своим долгом поблагодарить А. Г. Мержанова за полезное обсуждение полученных результатов и помощь в работе.

*Поступила в редакцию  
2/IX 1978*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, 905.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых металлических порошков в газообразном азоте. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1971.
3. И. П. Боровинская, А. Н. Питюлин. ФГВ, 1978, 14, 1, 137.
4. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, 174.
5. Ю. В. Ефимов, В. В. Барон, Е. М. Савицкий. Ванадий и его сплавы. М., «Наука», 1969.
6. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М., «Металлургия», 1975.
7. Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Справочник. М., «Металлургия», 1976.
8. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew. J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 396.
9. И. П. Боровинская. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1977.
10. И. П. Боровинская, В. Э. Лорьяк. Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, 911.