

На правах рукописи



ЛАРИОНОВ Алексей Валерьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРИДА
АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ
АЗОТИРОВАННЫХ ЛИГАТУР ДЛЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

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

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Чумарев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты:

Мысик Раиса Константиновна,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный
Университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры
«Литейное производство и упрочняющие
технологии»

Цикарев Владислав Григорьевич,
кандидат технических наук, ЗАО «Научно-
производственное предприятие ФАН»,
главный инженер

Ведущая организация

АО «Центральный научно-
исследовательский институт металлургии
и материалов», г.Екатеринбург

Защита состоится «18» ноября 2016 года в 12:00 ч 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 «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Титан и сплавы на его основе, обладая уникальными физико-механическими и коррозионными свойствами, широко применяются в авиакосмической, химической отраслях промышленности, судостроении, машиностроении, автомобилестроении, биомедицине. Эти свойства сплавы приобретают благодаря легированию титана элементами, влияющим на температуру его полиморфного превращения (α - и β -стабилизаторы), и нейтральными упрочнителями, которые вводятся в шихту плавки только в виде лигатур. К легированию титановых сплавов азотом прибегают в тех случаях, когда возможности легирования конкретного сплава другими компонентами исчерпаны, а требуемый уровень механической прочности и износостойкости не достигнут. Содержание азота в титановых сплавах регламентируется на уровне $< 0,05$ масс. %. Коэффициент упрочнения титана азотом составляет 20,0 – 25,0 МПа на каждые 0,01% N. Твердость, соответственно, повышается на НВ 6,0.

Сегодня равномерность распределения азота в слитках ванадийсодержащих ($\alpha+\beta$)-сплавов на основе титана обеспечивается введением его в состав электрода для вакуум-дуговой плавки в виде лигатуры V-Al-N. Технология изготовления прессованного электрода требует соблюдения однородности распределения легирующих элементов по его объему. Это особенно важно для упрочняющих титан элементов внедрения - кислорода, азота и углерода, которые вводятся в сплавы в количествах, не превышающих установленных стандартами пределов по их содержанию в титановых сплавах.

Основными производителями лигатуры V-Al-N являются ОАО «Уралредмет» (Россия), «Reading Alloys» (США), «Kennametal International Specialty Alloys - ISA» (США). Эту лигатуру получают внепечным алюминотермическим способом. Азотирование лигатуры V-Al можно осуществлять путем введения в шихту плавки натриевой селитры, которая, как было установлено ОАО «Уралредмет», из-за повышения интенсивности протекания плавки не обеспечивает возможность выплавки слитков лигатуры с содержанием азота выше 0,3 масс. %. Использование в качестве реагента-носителя азота азотированного ванадия позволяет выплавлять слитки лигатуры V-Al-N с содержанием азота до 0,6 масс. %. Однако, отсутствие в России производства порошка электролитического ванадия и, следовательно, его дефицит и высокая цена на рынке

значительно увеличивают стоимость лигатуры. Кроме того, повышение требований к качеству и потребность в лигатуре V-Al-N с содержанием азота 0,6 масс. % и более диктуют необходимость поиска и разработки новых реагентов-азотаторов и технологий ее получения.

Степень разработанности темы исследования.

Взаимодействие нитрида алюминия с оксидами редких тугоплавких металлов (РТМ) в литературных источниках нами не обнаружено. Нитрид алюминия в качестве реагента-азотатора при выплавке азотсодержащих лигатур ранее не применялся.

Цель диссертационной работы – физико-химическое обоснование внепечной алюминотермической выплавки азотированных ванадийсодержащих лигатур для титановых сплавов с использованием в качестве реагента-азотатора нитрида алюминия и материалов его содержащих.

Задачи исследования:

1. Изучить особенности фазообразования в системах V_2O_5-AlN и $V_2O_5-Al-AlN$.
2. Изучить возможность замены в шихте выплавки лигатуры V-Al-N азотированного ванадия нитридом алюминия.
3. Испытать замену в шихте алюминотермической плавки азотированного ванадия нитридом алюминия при выплавке лигатуры V-Al-N. Сравнить структуры и фазовый состав слитков лигатуры V-Al-N, полученных с использованием различных азотаторов.
4. Исследовать влияние добавок титана на фазообразование и степень усвоения азота при выплавке лигатуры V-Al-N.
5. Экспериментально проверить возможность выплавки лигатуры V-Al-(Ti)-N методом плавки шихт в кристаллизаторе печи ЭШП.

Научная новизна и теоретическая значимость работы заключаются в следующем:

— определены структура и фазовый состав лигатурных сплавов V-Al-N, выплавленных с использованием нитрида ванадия и (или) нитрида алюминия. Установлено, что независимо от вида азотатора азотсодержащая фаза в сплаве V-Al-N представлена только нитридом алюминия;

— рассчитаны термодинамические свойства алюминидов ванадия – V_5Al_8 , V_3Al_2 , VAl_3 (энтропия, коэффициенты A, B и C для уравнения теплоемкости);

— методами термодинамического моделирования, рентгенофазового, химического и термического анализов изучено взаимодействие в системах V_2O_5-AlN и $V_2O_5-Al-AlN$. Выявлено, что нагрев смесей V_2O_5+AlN и $V_2O_5+Al+AlN$ выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию в конденсированных продуктах взаимодействия нитридов ванадия - V_2N , $VN_{0.81}$ и VN . При восстановлении ванадия из V_2O_5 нитридом AlN соблюдается принцип последовательности превращений А.А.Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$;

— изучено влияние добавок титана на фазовый состав лигатурного сплава $V-Al-N$, выплавленного с использованием алюминидов ванадия и нитрида алюминия. Установлено, что по мере увеличения доли титана возрастает степень замещения в сплаве $V-Al-Ti-N$ нитридов алюминия и ванадия нитридами титана - TiN и Ti_2AlN .

Практическая значимость работы:

— разработаны и внедрены на ОАО «Уралредмет» новые составы шихт для выплавки лигатуры $V-Al-N$ марки ВНАл-3, содержащие в качестве реагента-азотатора нитрид алюминия;

— разработан и проверен процесс электрошлаковой выплавки комплексной лигатуры $V-Al-Ti-N-C$ из шихт, содержащих AlN , сплав $V-Al$ и титан в форме металла или оксида.

Методология и методы исследования.

В работе использованы методы рентгенофазового (ДРОН-2,0, приставка УВД-2000), дифференциально-термического и масс-спектрометрического анализов (термоанализаторы Netzsch STA 449 C Jupiter и Netzsch STA 449 F3 Jupiter, сопряженные с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos), оптической микроскопии (Olympus), а также рентгеноспектрального микроанализа (JSM-59000 LV, INCA Energy 200). Термодинамическое моделирование проведено в программном комплексе HSC Chemistry 6.12. При расшифровке дифрактограмм использована база данных PDF2 International Center for Diffraction Data (ICDD). Для компьютерной обработки оптических изображений микроструктуры применена программа SIAMS-700. Содержание элементов в исходных образцах и конечных продуктах определено методами атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAAR M6) и оптической эмиссионной (спектрометр SpectroFlame) спектроскопии. Плотность лигатур определена методом гидростатического взвешивания на аналитических весах модели ВЛР – 200. Измерение микротвердости образцов

проведено методом Виккерса на приборе MicroMet 5103. Изображения структуры обработаны с помощью программы ThixometPro. Лабораторные и опытно-промышленные эксперименты выполнены на следующих установках: вакуумная печь СШВЛ-0,62/16-И2 с вольфрамовым нагревателем; индукционная печь УИН В 10М мощностью 10,0 кВА, работающая на частоте тока 440 кГц; открытая электрошлаковая печь типа А 550, оборудованная графитовым электродом; лабораторная вакуумно-дуговая печь 5SA Centorr/Vacuum Industries (США); плавильное оборудование для выплавки лигатур в медных изложницах методом открытого восстановления.

Основные положения, выносимые на защиту:

— фазовое состояние азота в сплавах V-Al-N, полученных внепечным алюминотермическим процессом из шихт, содержащих нитриды ванадия и (или) нитрид алюминия;

— закономерности фазообразования в системах $V_2O_5 - AlN$ и $V_2O_5 - Al - AlN$;

— технология получения лигатуры V-Al-N методом внепечной алюминотермической плавки шихт, в которых в качестве реагента-азотатора были нитрид алюминия или материалы его содержащие;

— технология получения комплексной лигатуры V-Al-Ti-N-C методом электрошлаковой плавки шихт, содержащих сплав V-Al, нитрид алюминия и титан в виде металла или оксида.

Степень достоверности и апробация результатов.

Изучаемые процессы описаны равновесными моделями с помощью программного комплекса HSC Chemistry 6.1. Экспериментальные исследования выполнены методами физико-химических анализов на современных установках, входящих в центр коллективного пользования «Урал-М». Опробирование рекомендованных составов шихт для выплавки азотсодержащей лигатуры V-Al-N проведено на экспериментальном и промышленном оборудовании ОАО «Уралредмет». Химический анализ продуктов выполнен в сертифицированных химико-аналитических лабораториях ИМЕТ УрО РАН и ОАО «Уралредмет».

Основные результаты диссертации были изложены и обсуждены на всероссийской конференции с элементами школы для молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов (г.Екатеринбург, 2009 г.);

9-й международной конференции «Solid State Chemistry» – SSC 2010 (Чехия, г.Прага, 2010 г.); 12-й ежегодной конференции «Yusomat» (Черногория, г.Херцег-Нови, 2011 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, из них: 6 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 4 - в сборниках докладов научных конференций.

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

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 122 страницах текста, содержит 41 рисунок, 32 таблицы и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 135 источников отечественных и зарубежных авторов и одного приложения.

Работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных исследований на 2010-2012 гг., проводимых в ИМЕТ УрО РАН, при финансовой поддержке фундаментальных научных исследований Уральским отделением РАН (проект № 15-6-3-30), а также в рамках хоз.-договорных работ с ОАО «Уралредмет».

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 титановых сплавов и влиянии легирующих элементов на физико-механические и коррозионные свойства титана. Рассмотрены существующие способы получения лигатур и основные требования, предъявляемые титановой промышленностью к их качеству (плотность и температура плавления лигатур должны быть близки к их значениям для титана - $T_{пл} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$). Дано сравнение химических составов лигатуры V-Al-N ведущих мировых производителей (Таблица 1) и способов ее азотирования. Сделан вывод о необходимости поиска и разработки новых реагентов-азотаторов и технологий получения данной лигатуры. Сформулированы задачи для достижения поставленной цели.

Во второй главе приведен обзор литературных сведений о теории и технологии внепечного алюминотермического процесса. Изложены собственные результаты изучения структуры и фазового состава лигатуры V-Al-N. Были исследованы лигатурные сплавы, выплавленные из шихт, в составе которых в качестве реагентов-азотаторов применялись азотированные порошок электролитического ванадия марки ВЭЛ или опил от слитков ванадия марки ВнМ-1 (Таблица 2). Содержание азота в этих реагентах было $18,0 \pm 1,2$ % и $7,0 \pm 1,0$ масс. %, соответственно. Температура плавления лигатуры V-Al-N находится в диапазоне $1830 \div 1870$ °С. Пикнометрическая плотность лигатуры определена нами равной $4,6$ г/см³.

Судя по результатам балансовых плавов (Таблица 2), на коэффициент усвоения азота при выплавке лигатуры V-Al-N значительное влияние оказывает содержание в шихте металлических возвратных отходов. При практическом равенстве сумм азотатора и возвратных отходов в шихтах № 1 и № 2 степень перехода азота в слиток № 1 составляет около 45,0 %, а в слиток № 2 – 27,0 %.

Таблица 1 – Химический состав лигатуры V-Al-N различных производителей

Элемент	Содержание, масс. %			
	Уралредмет (Россия)	Reading Alloys (США)	Evrax Stratcor/ Kennametal ISA (США)	Reading Alloys (США)
V	70-76	72-77	73-78	72-77
Al	22-27	22-27	22-27	22-27
N	0,50-0,70	0,50-1,10	0,60	0,25-0,90
C	< 0,050	< 0,150	< 0,600	0,25-0,90
O	< 0,200	< 0,200	< 0,200	< 0,200
Fe	< 0,500	< 0,450	< 0,300	< 0,450
S	< 0,010	< 0,024	< 0,025	< 0,024
P	< 0,020	< 0,035	< 0,030	< 0,035
Si	< 0,300	< 0,300	< 0,350	< 0,300
Cr	< 0,100	< 0,100	< 0,050	< 0,100
Cu	< 0,200	< 0,050	< 0,050	< 0,050

Таблица 2 - Результаты выплавки лигатуры V-Al-N из шихт, содержащих азотированный ванадий

№ шихты	Масса шихты, кг	Содержание, масс. %							Масса слитка, кг	Содерж. азота в слитке, масс. %
		Al	V ₂ O ₅	ВЭЛ	ВнМ-1	CaO	CaF ₂	Возвр. отходы V-Al-N		
1	274,40	30,57	43,68	2,47	-	2,91	0,36	20,01	154,00	0,58
2	283,00	31,80	42,40	-	13,43	2,83	0,35	9,19	145,00	0,54

Рентгенофазовый анализ образцов слитков (Рисунок 1) показал, что матрица лигатуры V-Al-N представляет собой твердый раствор алюминия в ванадии. Матрицу можно также идентифицировать как V_3Al_2 , а слабые рефлексы азотсодержащей фазы – как AlN. По данным рентгеноспектрального микроанализа слитки лигатуры V-Al-N представлены твердым раствором V-Al, в котором с некоторой равномерностью распределены частицы нитрида алюминия (Рисунок 2). Единичные включения, в которых методом РСМА определены Al, N и O, можно считать смесью Al_2O_3 и AlN.

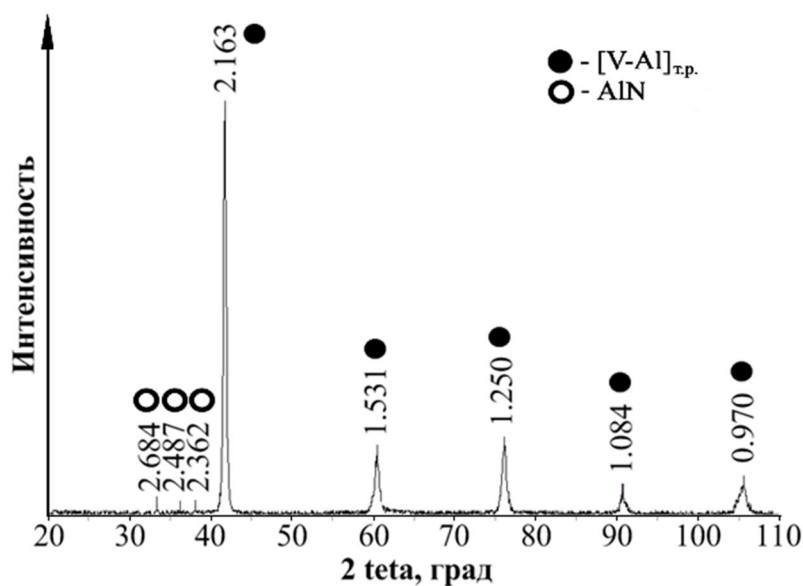


Рисунок 1 – Дифрактограмма лигатуры V-Al-N

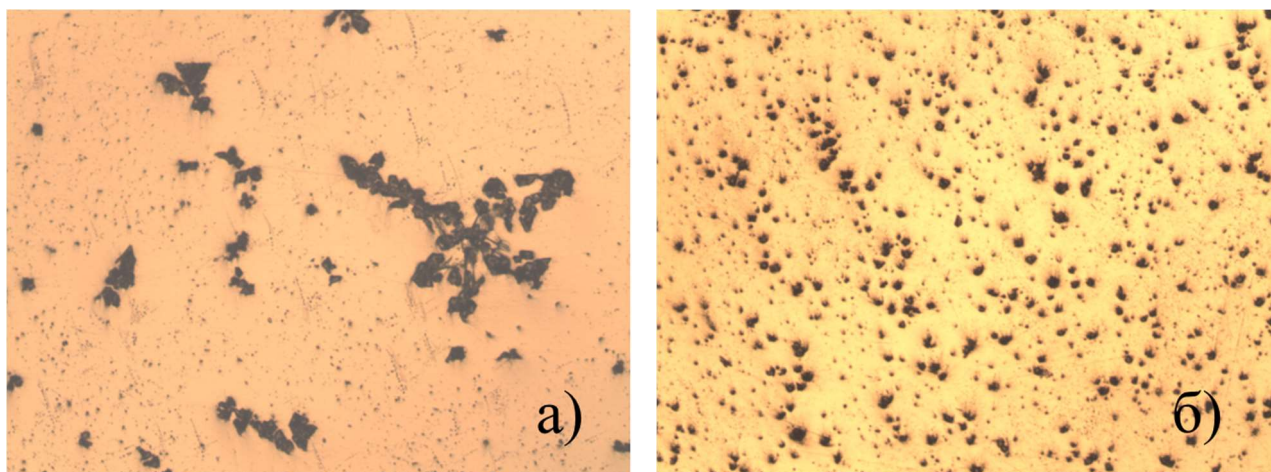


Рисунок 2 – Структура ($\times 100$):
а) – образца слитка № 1; б) – образца слитка № 2

Полученные результаты дают основание полагать, что при плавке шихт протекает обменное взаимодействие (1), приводящее при кристаллизации металлического расплава к формированию отдельных нитридных частиц, представленных нитридом алюминия:



Таким образом, полученные результаты указали на возможность использования материалов, содержащих нитрид алюминия в качестве реагента-носителя азота при производстве лигатуры V-Al-N.

Третья глава посвящена изучению фазообразования в системах V_2O_5 -AlN и V_2O_5 -Al-AlN, которое предварительно моделировали путем полного термодинамического анализа с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 (Рисунок 3). В продуктах взаимодействия учитывали элементные металлы, их нитриды (AlN, VN, $V_{2,15}N$ ($VN_{0,465}$)) и алюминиды (VAI_3 , V_5Al_8 , V_3Al_2), а также конденсированные и газообразные оксиды металлов и оксиды азота (NO, NO_2). Соотношение исходных компонентов в рабочих телах при моделировании было принято по стехиометрии реакций:

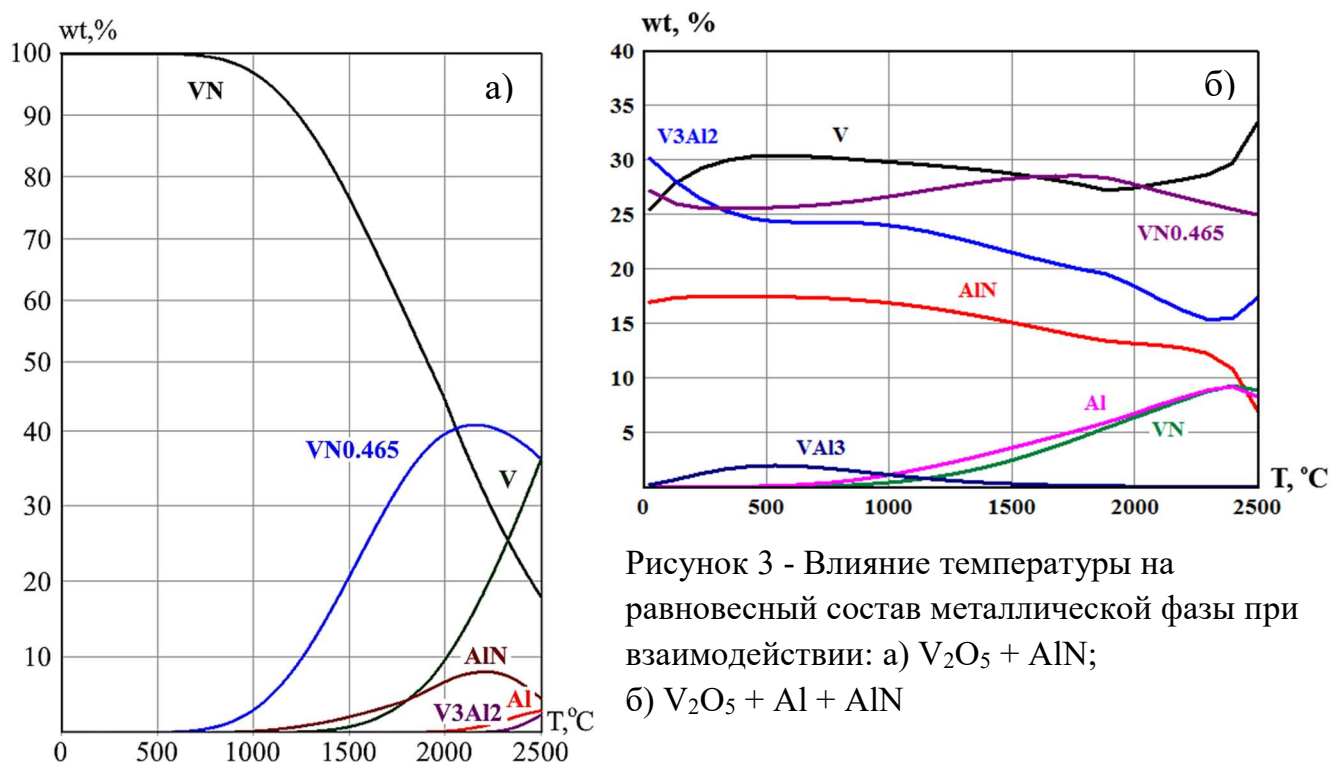
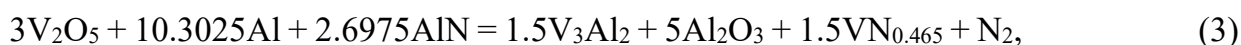


Рисунок 3 - Влияние температуры на равновесный состав металлической фазы при взаимодействии: а) $V_2O_5 + AlN$; б) $V_2O_5 + Al + AlN$

Следует отметить, что термодинамические расчеты выполняются для условий равновесия в замкнутой системе. Не учитывается ни скорость кристаллизации продуктов взаимодействия, ни потери тепла при плавке, ни улет в атмосферу образующихся газов. Поэтому при изучении взаимодействия смесей при нагреве в реальных условиях следует ожидать, что концентрация азота в конденсированных продуктах будет ниже расчетной.

Согласно результатам экспериментального изучения фазообразования при нагреве брикетированных смесей $xV_2O_5 + yAlN$ (вакуумная печь, инертная атмосфера) в области температур 1200 – 1600 °С взаимодействие между V_2O_5 и AlN приводит к образованию нитридов ванадия V_2N , $VN_{0.81}$ и VN (Таблица 3). Конденсированная фаза представлена оксидами ванадия и алюминия. При увеличении отношения в смеси AlN/V_2O_5 от 0,67 до 9,0 (мол.) степень окисления ванадия изменяется от VO_2 до V_2O_3 . Кроме того, в продуктах взаимодействия смесей ($AlN/V_2O_5 \geq 2,33$) после нагрева до температур выше 1100 °С обнаружена фаза ванадата алюминия AlV_2O_4 , в котором ванадий, по-видимому, представлен в виде двух оксидов - $V_2O_3 + 2VO$. Таким образом, соблюдается принцип последовательности превращений А.А.Байкова:

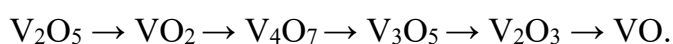


Таблица 3 – Фазовый состав продуктов взаимодействия V_2O_5 с AlN

Отношение (мол.) AlN/V_2O_5 в шихте	Фазовый состав продуктов обжига при T, °C			
	1000	1100	1200	1600 (*1500)
9,00	AlN ; V_2O_3 ; Al_2O_3 (мало)	AlN ; AlV_2O_4 ; Al_2O_3 ; V_2O_3 (мало)	AlN ; VN ; Al_2O_3	AlN ; $VN_{0.81}$; V_2N ; Al_2O_3
5,66	AlN ; V_2O_3 ; Al_2O_3 (мало)	AlN ; AlV_2O_4 ; V_2O_3 ; Al_2O_3	VN ; AlN ; Al_2O_3 ; V_2N (мало)	$VN_{0.81}$; V_2N ; Al_2O_3 ; AlN
3,33	AlN ; V_2O_3 ; Al_2O_3 (мало)	AlN ; V_2O_3 ; AlV_2O_4 ; Al_2O_3	$VN_{0.81}$; Al_2O_3 ; V_2N (мало); AlV_2O_4 (мало)	(* VN); Al_2O_3
1,22	Al_2O_3 ; V_4O_7 ; V_3O_5 ; VO_2 ; AlN	V_3O_5 ; Al_2O_3 ; VO_2 ; AlN	V_2O_3 ; V_3O_5 ; Al_2O_3 ; VO_2 ; AlN	V_2O_3 ; Al_2O_3 ; AlN
0,67	VO_2 ; Al_2O_3 ; AlN (мало)	VO_2 ; Al_2O_3 ; AlN (мало)	VO_2 ; Al_2O_3 ; AlN (мало)	V_2O_3 ; Al_2O_3 ; AlN (мало)

Результаты химического анализа на содержание азота в конденсированных продуктах взаимодействия AlN с V_2O_5 и контроля убыли массы смесей при нагревании (Таблица 4) показывают, что наряду с реакциями:



при $T \geq 1000$ °C протекает взаимодействие низших оксидов ванадия с AlN, сопровождающееся образованием и выделением в газовую фазу оксидов азота, например, по реакциям:



Следовательно, AlV₂O₄ может образовываться в результате реакций с участием NO и N₂O, например:



Изучение взаимодействия V₂O₅ с AlN методами дифференциально-термического анализа и масс-спектрометрии подтвердило, что в процессе нагревания смесей до 1300 °C происходило образование и выделение в газовую фазу азота и его оксидов.

Таблица 4 - Изменение содержания азота в продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN

Отношение AlN/V ₂ O ₅ (мол.)	Убыль массы и содержание N в конденсированных продуктах взаимодействия, %					
	1000		1200		1500	
	Δm	N	Δm	N	Δm	N
7,44	3,4	14,2	5,4	12,6	6,0	9,5
3,33	4,4	7,8	9,5	7,4	9,7	5,3

На фазовый состав продуктов нагревания шихт V₂O₅+Al+AlN влияет соотношение V₂O₅/Al. По мере увеличения элементного алюминия в шихте схема процесса в целом сохраняется, но последовательность реакций и доля участия в них Al и AlN в суммарном процессе изменяются. Результаты изучения фазообразования при нагревании шихт с большой долей нитрида алюминия (составы № 1-2, Таблица 5) хорошо согласуются с данными, полученными при изучении двойной системы V₂O₅ – AlN. Количества элементного алюминия в этих шихтах не достаточно для восстановления ванадия из его пентоксида до элементного ванадия. Поэтому, в продуктах взаимодействия в качестве промежуточной фазы, наиболее богатой ванадием, был лишь твердый раствор [V-O]. После завершения реакции (11):



отношение AlN/V₂O₅ изменяется и становится близким к стехиометрии реакции (2). Это объясняет и состав промежуточных продуктов (наличие AlV₂O₄ при T = 1150 °C), и

завершение процесса восстановления ванадия из V_2O_5 с образованием нитридов ванадия при $T = 1500$ °С.

Взаимодействие при соотношении исходных реагентов близких к стехиометрии реакции (3) включает, судя по данным РФА, стадию образования элементарного ванадия. Этот вывод подтверждают результаты РФА продуктов термообработки шихт № 3 и № 4 и ТДМ фазообразования в системе $V_2O_5 - Al - AlN$. Установлено, что уже при $T \leq 1200$ °С в продуктах взаимодействия наряду с твердым раствором алюминия в ванадии $[V-Al]_{т.р.}$ присутствует элементарный ванадий и алюминид VAI_3 . Такой результат указывает на то, что согласно стехиометрии реакции (11) на начальном этапе имеет место образование элементарного ванадия, последующее взаимодействие которого с газообразными азотом и его оксидами, выделяющимися по реакциям (4-5) и (7-8), приводит к формированию при $T \geq 1200$ °С нитридов V_2N и VN :



Таблица 5 – Фазовый состав продуктов взаимодействия $V_2O_5 + Al + AlN$

Соста в №	Содержание в шихте, мол. (масс. %)			Фазовый состав продуктов после нагрева смесей до $T =$, °С		
	V_2O_5	Al	AlN	1150	1200	1500
1	3,00 (56,0)	2,50 (7,0)	7,50 (33,0)	AlV_2O_4 ; V_2N ; Al_2O_3 ; AlN	-	VN ; Al_2O_3 ; V_2N (мало)
2	3,00 (62,0)	5,00 (15,0)	5,00 (23,0)	AlV_2O_4 ; Al_2O_3 ; V_2N ; AlN; $[V-O]_{т.р.}$; V_2O_3	-	V_2N ; Al_2O_3 ; VN (мало)
3	3,00 (64,0)	7,50 (24,0)	2,50 (12,0)	Al; V_2O_3 ; Al_2O_3 ; V_3O_5 ; AlN (мало)	-	Al_2O_3 ; V_2N ; $[V-O]_{т.р.}$; VN (мало); AlN (мало)
4	3,00 (57,0)	10,10 (29,0)	3,33 (14,0)	-	V; $[V-Al]_{т.р.}$; Al_2O_3 ; AlN; VAI_3 (мало)	$[V-Al]_{т.р.}$; VN ; Al_2O_3 ; AlN; $[V-O]_{т.р.}$ (мало); V_2N (мало)
5	3,00 (57,0)	12,63 (36,0)	1,66 (7,0)	-	$[V-O]_{т.р.}$; Al_2O_3 ; AlV_2O_4 ; Al; $VN_{0.81}$; VAI_3 (мало)	$[V-Al]_{т.р.}$; V_5Al_8 ; VN ; VAI_3 ; Al_2O_3 ; AlN; V_2N (мало)
6	3,00 (57,0)	13,47 (39,0)	0,89 (4,0)	-	Al; $[V-O]_{т.р.}$; Al_2O_3 ; AlV_2O_4 ; $VN_{0.81}$ (мало)	$[V-Al]_{т.р.}$; V_5Al_8 ; Al_2O_3 ; VN ; AlN (мало); V_2N (мало); VAI_3 (мало)

При избытке алюминия ($Al/V_2O_5 = 4,21$ и $4,49$ в шихтах № 5 и 6, соответственно), основными ванадийсодержащими фазами при $T = 1200$ °С становятся $[V-O]_{т.р.}$ и ванадат алюминия AlV_2O_4 . Судя по литературным данным, образование шпинели AlV_2O_4 обязано протеканию реакции:



Незавершенность при 1200 °С процессов восстановления ванадия и образование $[V-O]_{т.р.}$ вместо $[V-Al]_{т.р.}$ является следствием параллельного расходования алюминия на синтез AlV_2O_4 . Наличие в продуктах нитрида ванадия $VN_{0.81}$ и отсутствие AlN указывает на протекание реакции (6). Реакции, приводящие к практически полному расходованию AlN , формированию твердого раствора алюминия в ванадии, алюминида V_5Al_8 и нитрида VN , завершаются при нагреве шихт до 1500 °С.

Таким образом, изучение продуктов нагревания шихт состава, приведенного в Таблице 5, показало, что на восстановление ванадия из пентоксида вначале преимущественно расходуется элементный алюминий. Помимо восстановления ванадия из V_2O_5 алюминием в системе $V_2O_5-Al-AlN$ протекают процессы взаимодействия V_2O_5 с AlN , приводящие к образованию нитридов ванадия, которые затем, как и AlN , могут переходить в сплав ($[V-Al]_{т.р.}$). В низкотемпературной области, когда еще нет разделения оксидной и металлической фаз, т.е. не формируются шлак и сплав, нитриды ванадия находятся в продуктах в форме самостоятельных фаз. При формировании металлического расплава $V-Al$ и переходе в него нитридов ванадия и алюминия завершится процесс азотирования. Это позволяет считать, что в реальных условиях выплавки лигатуры $V-Al-N$ введенный в шихту нитрид алюминия будет выполнять роль азотатора сплава $V-Al$.

В четвертой главе изложены результаты проверки внепечной алюминотермической выплавки лигатуры $V-Al-N$ марки ВнАл-3 из шихт, содержащих нитрид алюминия «металлургического» сорта и марки ТЧ-1 (Таблица 6). Слитки лигатуры $V-Al-N$, выплавленные с использованием нитрида алюминия «металлургического» сорта, удовлетворяли требованиям действующих технических условий ТУ 1761-022-250-87982-98 (Таблица 1, ОАО «Уралредмет») по содержанию азота (Таблица 6). Концентрация углерода в слитках № 1 и № 2 - $0,058$ и $0,055$ масс. %, соответственно, - превышала допустимую - $< 0,05$ масс. %. На этом основании было сделано заключение о невозможности использования нитрида алюминия

«металлургического» сорта при выплавке лигатуры марки ВнАл-3. В слитке, выплавленном из шихты, в которой азотатором был AlN марки ТЧ-1, концентрации азота и углерода (0,600 и 0,026 масс. %, соответственно) полностью отвечали требованиям ТУ. Степень усвоения азота лигатурой составила 43,0 %.

Для определения равномерности распределения азота по объему слитка исследовано 18 проб (Рисунок 4). Отклонение концентрации азота от среднего значения было < 0,1 %.

Рентгенофазовый анализ и рентгеноспектральное микрозондирование образцов от слитка лигатуры V-Al-N, выплавленной с использованием нитрида алюминия марки ТЧ-1, показали результаты, идентичные полученным при изучении лигатур, выплавленных из шихт, содержащих в качестве реагента-носителя азота азотированный ванадий (Таблица 7). Интегральные параметры структуры нитридной фазы в лигатур V-Al-N, выплавленных из шихт с различными реагентами-азотаторами, имеют близкие значения (Таблица 8). Совокупность результатов изучения состава лигатуры V-Al-N позволяет считать, что азотсодержащий реагент, вводимый в шихту плавки, слабо влияет на средние значения интегральных параметров нитридной фазы.

Таблица 6 – Результаты выплавки лигатуры V-Al-N из шихт, содержащих AlN

№ шихт	Содержание в шихте, масс. %							Выход слитка ВнАл-3, % от шихты	Содерж. азота в слитке, масс. %
	Al	V ₂ O ₅	AlN (мет.)	AlN (ТЧ-1)	CaO	CaF ₂	Возвратные отходы ВнАл-3		
1	31,75	47,62	1,59	-	8,57	0,95	9,52	45,7	0,51
2	31,30	46,95	2,03	-	9,39	0,94	9,39	44,8	0,55
3	30,13	43,69	-	2,07	10,17	0,75	13,19	46,1	0,60

•1	•2	•3	•4	•5	•6
(0,60)	(0,61)	(0,61)	(0,61)	(0,60)	(0,59)
•7	•8	•9	•10	•11	•12
(0,56)	(0,61)	(0,60)	(0,61)	(0,61)	(0,58)
•13	•14	•15	•16	•17	•18
(0,61)	(0,61)	(0,60)	(0,61)	(0,60)	(0,59)

Рисунок 4 - Схема отбора проб от слитка лигатуры и результаты химического анализа в точках отбора (масс. %)

Таблица 7 – Результаты определения состава фаз лигатур

Азотсодержащий реагент шихты	Фаза лигатуры	Содержание в фазе, масс. %		
		N	Al	V
Азотированный ВЭЛ	[V-Al] _{т.р.}	-	24,5-24,6	73,9-74,3
	AlN	34,4-36,8	62,6-65,0	0,5-0,8
Азотированный ВнМ-1	[V-Al] _{т.р.}	-	24,7	74,1
	AlN	35,5-37,0	61,5-64,0	0,8-1,6
AlN (марка ТЧ-1, слиток № 3)	[V-Al] _{т.р.}	-	24,0-24,6	74,0-74,4
	AlN	34,0-36,5	62,7-65,1	0,4-0,7

Таблица 8 – Интегральные параметры структуры нитридной фазы лигатур V-Al-N

Параметры	Реагент-азотатор			
	Азотированный ванадий		AlN (мет.)	AlN (ТЧ-1)
	ВЭЛ	ВнМ-1		
Число частиц, шт	25,0	88,0	95,0	41,0
Доля фазы, %	5,3	5,5	3,3	5,0
Удельная поверхность, 1/мкм	0,003	0,006	0,005	0,004
Средняя хорда, мкм	68,1	39,1	28,2	54,2

Таким образом, в шихтах внепечной алюминотермической плавки лигатуры V-Al-N азотированный электролитический ванадий или азотированный опил ванадия могут быть заменены на нитрид алюминия марки ТЧ-1.

Сотрудниками ОАО «Уралредмет», ИСМАН РАН и ИМЕТ УрО РАН было предложено заменить нитрид алюминия азотированной лигатурой V-Al. Получение такого реагента было реализовано в ИСМАН РАН. Путем азотирования методом СВС смеси порошков лигатуры марок ВнАл (45÷85 % V, ост. Al) и алюминия получают материал, содержащий до 25,0 масс. % азота. Основными азотсодержащими фазами в таком СВС-продукте по данным РФА являются нитриды алюминия (AlN) и ванадия (VN и V₂N). Часть лигатуры остается в материале в непрореагировавшем виде – [V-Al]_{т.р.}. Содержания основных компонентов в азотированном сплаве V-Al, использованном нами в составе экспериментальной шихты для выплавки лигатуры V-Al-N (Таблица 9), согласно результатам химического анализа, определены равными, масс. %: 49,8 V; 30,0 Al; 15,8 N; 0,075 C; 0,35 Fe; 0,17 Si; 0,029 Cu; остальное O и пр. примеси.

Концентрация азота и углерода в 8 опытных слитках лигатуры V-Al-N, выплавленных с использованием азотсодержащего СВС-материала на основе нитридов алюминия и ванадия, отвечает требованиям ТУ 1761-022-250-87982-98. Степень усвоения азота составила 60,0 %.

Таблица 9 – Состав экспериментальной шихты для выплавки лигатуры V-Al-N с использованием азотированной лигатуры V-Al

Содержание в шихте, масс. %						Выход слитка, % от шихты
V ₂ O ₅	Al	V-Al-N (CBC)	CaO	CaF ₂	V-Al-N (оборот)	
43,4	30,4	2,2	3,0	1,0	20,0	46,0

Результаты химического, рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа опытных слитков показали, что введение данного азотатора в шихту плавки также не приводит к изменению фазового состава и равномерности распределения нитридных включений в слитках лигатуры. Напротив, средний размер включений AlN ($\approx 30,0$ мкм) несколько меньше, чем в слитках, выплавленных с введением в шихту других азотаторов (Таблица 8). Это может положительно отразиться в технологии вакуум-дуговой выплавки титановых сплавов.

В пятой главе изложены результаты изучения и проверки возможности применения электрошлаковой технологии для выплавки лигатуры V-Al-N и влияния добавок титана в шихту плавки на степень использования нитрида алюминия.

Установлено, что по мере повышения содержания титана (ТПП-3) в шихте плавки (Таблица 11) закономерно изменяется фазовое состояние азота в сплаве V-Al-Ti-N. Если при плавке шихт, содержащих лигатурный сплав V(65)-Al и нитрид алюминия, образовались сплавы, в которых азот представлен в основном AlN, то при содержании в них от 6,0 масс. % Ti среди нитридных фаз сплава доминирующими становятся нитриды TiN и Ti₂AlN, а при 12,0 масс. % Ti – только нитрид титана TiN. Темп прироста содержания азота в сплаве V-Al-Ti-N по мере увеличения количества титана, введенного в шихту, нелинеен (Рисунок 5).

Альтернативой внепечному алюминотермическому процессу получения лигатуры V-Al-N может быть технология электрошлаковой плавки (ЭШП). Реализация такой технологии возможна в кристаллизаторе печи ЭШП, оборудованной нерасходуемым электродом. Метод ЭШП снимает ограничения по термичности шихты и ее составу - позволяет использовать в шихте «оборотные материалы» V-Al, которые необходимо утилизировать:

— плавка в кристаллизаторе позволяет избежать ликвации в слитках за счет того, что в расплавленном состоянии находится лишь небольшое количество металла и ограниченное время;

Таблица 10 – Исходный состав шихт и результаты РФА сплавов V-Al-Ti-N, выплавленных в индукционной печи

№ п.п.	Состав шихты, %			Фазовый состав сплава
	V(65)-Al	AlN	Ti	
1	91,0	9,0	-	[V-Al] _{т.п.} ; V ₅ Al ₈ ; AlN; V ₂ N (мало)
2	87,1	8,7	4,2	[V-Al] _{т.п.} ; V ₅ Al ₈ ; AlN; V ₂ N; TiN; Ti ₂ AlN
3	83,3	8,3	8,4	[V-Al] _{т.п.} ; V ₅ Al ₈ (мало); Ti ₂ AlN; TiN; AlN
4	80,0	8,0	12,0	[V-Al] _{т.п.} ; V ₅ Al ₈ ; TiN; V ₂ N (мало)

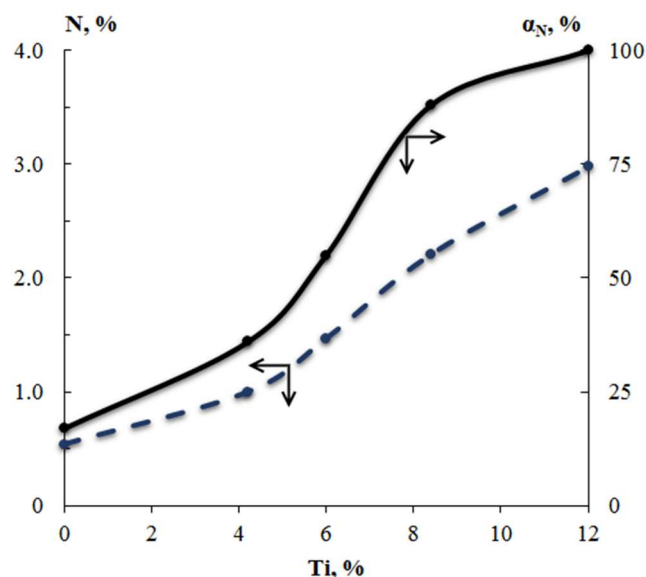


Рисунок 5 – Влияние количества титана на содержание азота в сплаве (N) и степень его извлечения в сплав (α_N)

— расплавленный металл, как и в случаях алюминотермической выплавки ферросплавов и лигатур, находится под слоем шлака;

— металл, проходя через жидкий шлак, рафинируется от вредных примесей (алюминотермический процесс с нижним запалом).

Согласно материальным балансам при плавке шихт, содержащих ТГ-90 и TiO₂ (при практически равных соотношениях V(65)-Al : Ti и V(65)-Al : AlN), в кристаллизаторе печи ЭШП, оборудованной графитовым электродом (Таблица 12), в сплавы было извлечено 46,1 % и 57,2 % азота, соответственно.

Электрошлаковая печь, оборудованная графитовым электродом, заведомо не позволяла получать свободные от углерода сплавы, но по содержанию ведущих элементов и примесей состав выплавленных сплавов (Таблица 11) соответствует требованиям, предъявляемым к азот- и углеродсодержащим лигатурам для производства титановых сплавов.

Отметим, что графитовый электрод не оказывал влияния на степень усвоения азота сплавом V-Al при плавке шихты. Поэтому полученные результаты можно рассматривать, с одной стороны, как демонстрацию возможностей применения электрошлаковой технологии для азотирования сплавов V-Al, с другой – как технологию выплавки комплексной лигатуры V-Al-Ti-N-C с использованием в шихте сплавов V-Al, в том числе некондиционных.

Таблица 11 – Результаты выплавки сплава V-Al-Ti-N-(C) в кристаллизаторе ЭШП

Шихта №	Содержание в шихте, масс. %					Выход сплава V-Al-N, % от ВнАл	Содержание в сплаве, масс. %				
	V(65)-Al	TiO ₂	Ti	Al	AlN		V	Ti	N	C	O
I	83,3	-	8,4	-	8,3	117,5	54,5	8,0	1,30	0,81	0,04
II	73,0	12,4	-	7,3	7,3	120,0	54,0	7,6	1,42	0,72	0,10
III	90,0	-	-	-	10,0	103,0	62,7	-	0,50	н/а	0,07

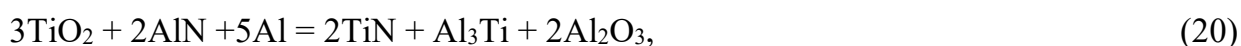
Результаты РФА (Рисунок 6) указали на то, что фазовый состав сплавов, выплавленных из шихт, в которых титан находился в форме металла или оксида, практически идентичен. В обоих сплавах основными азотсодержащими фазами являются нитриды титана TiN и Ti₂AlN. Однако различие реакций, протекающих при плавке этих шихт, незначительно, но все-таки отражается на фазовом составе сплавов. Так, при плавке шихты, содержащей ТГ-90, нитрид алюминия взаимодействует не только с титаном, но и с расплавом V-Al, например:



При взаимодействии титана с расплавом V-Al образуется раствор V-Al-Ti, последующее охлаждение которого может приводить к кристаллизации V₂TiAl и обедненного ванадием твердого раствора (V/Al ≈ 1,0), дифракционные максимумы которых совпадают:



При плавлении шихты, содержащей анатаз, преимущественное развитие получают реакции восстановления TiO₂ алюминием и нитридом AlN:



Доля реакции (17) в суммарном процессе, по-видимому, менее значима. Поэтому на дифрактограммах сплава № II нет линий V₂N. Количество же нитридной фазы Ti₂AlN в сравнении с первым сплавом заметно больше, что может быть следствием более значимого вклада реакции (19) в суммарный процесс азотирования.

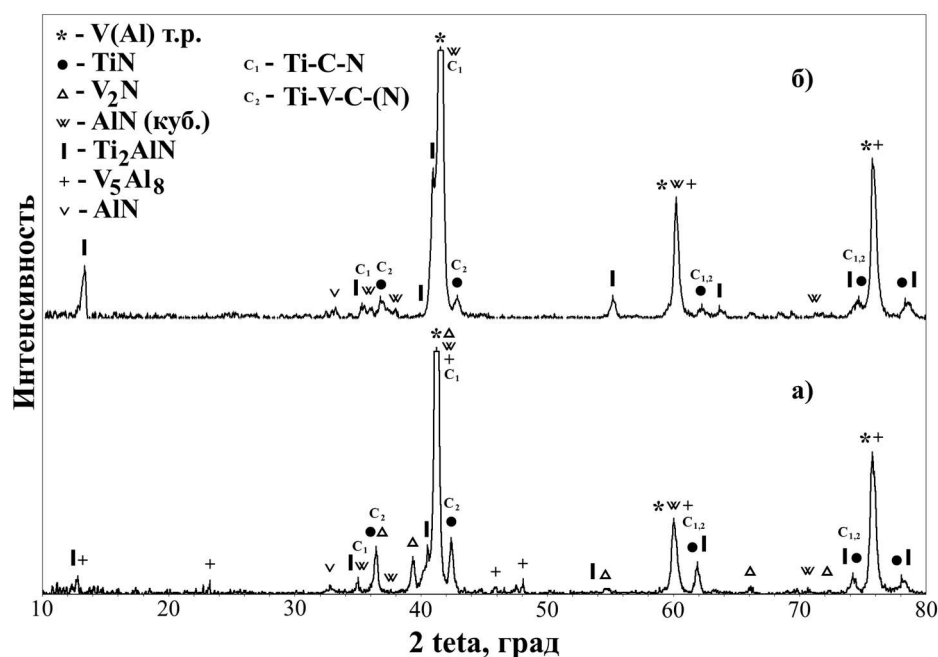


Рисунок 6 - Дифрактограммы сплавов V-Al-Ti-N-C, выплавленных в ЭШП:
(а), (б) – сплав I и II, соответственно

Контакт графитового электрода с титановой губкой приводит к образованию карбида титана:



который, как и нитриды, растворяется в сплаве V-Al. В ходе кристаллизации сплава вероятно образование карбонитридных фаз.

РСМА образцов от слитков № I и № II показал, что матрица сплавов представлена твердым раствором алюминия в ванадии, в которой растворено до 4,0 масс. % титана и около 1,3 масс. % азота и углерода (суммарно). Состав нитридных и карбонитридных включений, согласно результатам РСМА, определен нами, как $\text{TiV}_{0.4}\text{N}_{0.17}$, Ti_2AlN , Ti_2CN , $\text{TiNC}_{0.12}$ и TiN .

Температура полного расплавления сплавов V-Al-Ti-N-C, измеренная методом дифференциально-термического анализа, равна 1825 °С. Пикнометрическая плотность сплавов № I и № II определена равной 4,40 и 4,60 г/см³, соответственно.

В лабораторной вакуум-дуговой печи, оборудованной вольфрамовым электродом, были выплавлены титановые сплавы из шихт, содержащих сплав V-Al-Ti-N-C № II (Таблица 12).

Рентгенофазовое изучение шлифов показало, что полученные титановые сплавы состоят из α -Ti и небольшого количества β -Ti. Структура этих сплавов (Рисунок 7)

представлена α -фазой корзиночного плетения внутри крупного превращенного β -зерна. РСМА слитков не выявил в них тугоплавких включений.

Таблица 12 – Исходные составы шихт для выплавки титановых сплавов

Шихта №	Содержание, масс. %			
	ТПП-3	V-Al-Ti-N-C № II	Al	V(74)-Al
1	95,2	4,8	-	-
2	88,9	4,9	3,5	2,7

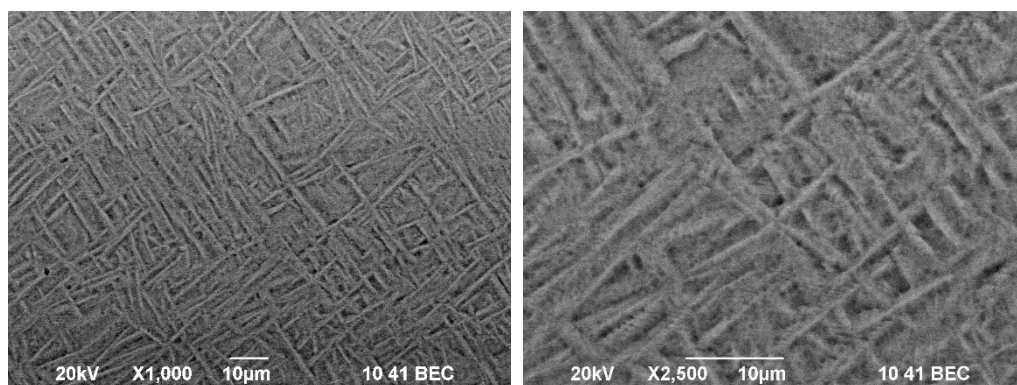


Рисунок 7 – Структура титановых сплавов, выплавленных с использованием лигатуры V-Al-Ti-N-C (сплав № II)

Значения твердости титановых сплавов, выплавленных с использованием лигатуры V-Al-Ti-N-C, находятся в пределах от 280 до 350 HV и от 359 до 391 HV, для сплавов № 1 и № 2, соответственно, что хорошо согласуется с значениями твердости псевдо- α - и $\alpha+\beta$ -сплавов на основе титана. Поэтому, можно полагать, что использование лигатуры V-Al-Ti-N-C, полученной методом ЭШП, при выплавке псевдо- α - или $\alpha+\beta$ -сплавов на основе титана не приведет к образованию в них тугоплавких включений и не окажет негативного влияния на их фазовый состав, структуру и твердость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы фазовый состав и микроструктура слитков лигатуры V-Al-N, выплавленных из шихт, содержащих V_2O_5 , Al, нитриды ванадия и (или) нитрид алюминия. Установлено, что независимо от вида азотатора, введенного в шихту плавки, азотсодержащая фаза в лигатуре V-Al-N представлена только нитридом алюминия.

2. Методами термодинамического моделирования, рентгенофазового, химического и термического анализов установлено, что нагрев смесей $V_2O_5 + AlN$ с мольным отношением $AlN/V_2O_5 \geq 2,33$ и смесей $V_2O_5 + Al + AlN$ выше 1100 °C приводит к

образованию в конденсированных продуктах взаимодействия нитридов ванадия - V_2N , $VN_{0.81}$ и VN . При восстановлении ванадия из V_2O_5 нитридом AlN соблюдается принцип последовательности превращений А.А.Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$.

3. В системе $V_2O_5 - AlN$ на начальной стадии протекает восстановление ванадия из V_2O_5 до V_2O_3 с выделением в газовую фазу азота, N_2O и NO . Последующее взаимодействие V_2O_3 с оксидами азота приводит к образованию AlV_2O_4 . Дальнейшая реакция между ванадатом алюминия и AlN приводит к образованию нитридов ванадия. Твердые растворы алюминия в ванадии или алюминиды ванадия в конденсированных продуктах взаимодействия не обнаружены.

4. В системе $V_2O_5 - Al - AlN$ при мольном отношении в шихтах Al/V_2O_5 близком к стехиометрическому ($\approx 3,33$) первично образование элементного ванадия, который в дальнейшем, за счет реакций с газообразными азотом и его оксидами, превращается в нитриды ванадия. При иных соотношениях Al/V_2O_5 в продуктах взаимодействия одной из промежуточных фаз является ванадат алюминия AlV_2O_4 , и, следовательно, образование нитридов идет аналогично процессам, протекающим в системе $V_2O_5 - AlN$. В шихтах, содержащих элементный алюминий в количестве близком к стехиометрическому и более, основными продуктами взаимодействия являются твердый раствор алюминия в ванадии, алюминиды и нитриды ванадия.

5. Экспериментально подтверждена возможность замены в шихте алюминотермической плавки лигатуры $V-Al-N$ азотированного ванадия на нитрид алюминия марки ТЧ-1 или азотсодержащий материал на основе нитридов алюминия и ванадия, полученный азотированием сплавов $V(45\div 85)-Al$ методом СВС. Выявлено, что слитки лигатур, выплавленные из шихт, содержащих различные азотсодержащие реагенты, идентичны по фазовому составу, плотности, равномерности распределения нитридных включений и характеризуются близкими значениями интегральных параметров нитридной фазы. Содержание азота в слитках отвечает требованиям ТУ 1761-022-250-87982-98 на лигатуру марки ВнАл-3. Данная технология внедрена и используется на ОАО «Уралредмет» при выплавке лигатуры $V-Al-N$ марки ВнАл-3.

6. Исследовано влияние добавок титана на фазообразование и извлечение азота при выплавке лигатуры $V-Al-N$ из шихт, содержащих алюминиды ванадия и нитрид алюминия. Установлено, что по мере увеличения доли титана в шихте возрастает степень

замещения в сплаве V-Al-N нитридов алюминия и ванадия нитридом титана. При содержании титана в сплаве более 6,0 масс. % основными азотсодержащими фазами становятся нитрид титана TiN и Ti₂AlN. Темп прироста извлечения азота в сплав максимален при 8,0 масс. % титана в шихте.

7. Испытана технология выплавки азотсодержащей лигатуры V-Al в кристаллизаторе печи ЭШП из шихт, содержащих нитрид алюминия, титан в виде губки ТГ-90 или TiO₂ (анатаз) и отходов, образующихся при выплавке лигатуры ВнАл-65 (65,0 масс. % V). Показана возможность выплавки комплексной лигатуры V-Al-Ti-N-C с содержанием 1,3-1,4 масс. % N и 0,7-0,8 масс. % C. Структура и фазовый состав сплавов, выплавленных из шихт, в которых титан находился в форме металла или оксида, отличается лишь соотношением легирующих элементов в азотсодержащих фазах. Выплавленные в ЭШП лигатуры по содержанию примесей соответствуют требованиям ТУ к материалам для легирования титановых сплавов. В лабораторных условиях проверена возможность применения комплексной лигатуры V-Al-Ti-N-C для выплавки псевдо- α и ($\alpha+\beta$) титановых сплавов. Установлено, что лигатура V-Al-Ti-N-C не оказывает негативного влияния на фазовый состав, структуру и твердость титановых сплавов и не приводит к образованию в них тугоплавких нитридных включений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Чумарев, В.М. Взаимодействие V₂O₅, Nb₂O₅ и Ta₂O₅ с AlN / В.М.Чумарев, В.П.Марьевич, А.В.Ларионов, А.Я.Дубровский // - Неорганические материалы. – 2011. – т.47. - №3. - с.317-322.
2. Чумарев, В.М. Структура и состав фаз лигатуры V-Al-N / В.М.Чумарев, А.В.Ларионов, Н.И.Сельменских, А.А.Панкратов, А.Я. Дубровский, А.Н.Рылов, А.Ю.Райков // - Металлы. – 2012. - №6. - с.9-14.
3. Удоева, Л.Ю. Моделирование алюминотермической выплавки сплавов Mo-Ti-Al и Mo-Ti-V-Cr-Al / Л.Ю.Удоева, В.М.Чумарев, А.В.Ларионов, А.Н.Рылов, М.В.Трубачев // - Расплавы. - 2013. -№ 2. - с. 12-19.
4. Рылов, А.Н. Использование нитрида алюминия при выплавке лигатуры V-Al-N / А.Н.Рылов, А.Ю.Райков, А.В.Мартынов, В.М.Чумарев, А.В.Ларионов, Н.И.Сельменских // - Металлы. – 2013. - № 4. - с. 3-7.

5. Ларионов, А.В. Фазовый состав сплавов V-Al-Ti-N, выплавленных с использованием нитрида алюминия / А.В.Ларионов, В.М.Чумарев // - Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т.44. - №12. – с.137-141.

6. Ларионов, А.В. Выплавка азотсодержащих сплавов V-Al-Ti в кристаллизаторе печи ЭШП / А.В.Ларионов, В.М.Чумарев, А.Н.Рылов, М.В.Трубачев, С.А.Вохменцев // - Титан. – 2015. - №.4. – с. 29-36.

В других изданиях:

7. Чумарев, В.М. Фазовые превращения при взаимодействии пентоксида ванадия с нитридом алюминия / В.М.Чумарев, В.П. Марьевич, А.В.Ларионов // Тр. Всероссийской конференции с элементами школы для молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». – Екатеринбург. – 2009. - С. 433-437.

8. Larionov, A.V. Phase formation upon reduction of vanadium, niobium, and tantalum pentoxides with aluminum nitride / A.V.Larionov, V.M.Chumarev, V.P.Marievich // Book of Abstract “Solid State Chemistry 2010”. Prague, Czech Republic. - 2010. - P. 121.

9. Chumarev, V.M. Structure and phase composition of V-Al-N alloy / V.M.Chumarev, N.I.Selmenskikh, A.V.Larionov // Book of Abstract “Solid State Chemistry 2010”. Prague, Czech Republic. - 2010. - P. 97.

10. Chumarev, V.M. Thermochemical properties of zirconium, molybdenum, vanadium and chromium aluminides / V.M.Chumarev, L.Yu.Udoeva, A.V.Larionov, M.V.Trubachev, M.N.Baklanov // Programme and The Book of Abstract “YUCOMAT 2011”. Herceg Novi, Montenegro. - 2011. - P. 22.