

Ս.Գ. ԱՐԲԱՆՅԱՆ, Ա.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՐԲԱՆՅԱՆ,
Ա.Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Հ.Հ. ԵՋԱԿՅԱՆ, Վ.Հ. ՄԱՅԱՐՅԱՆ

**Fe₂O₃-NiO-CoO-MoO₃ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻՑ ՄԻՆԹԵԶՎԱԾ ԲԱՐՂ
ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ
ՄԱՐՏԵՆՍԻՏԱՅԻՆ ԾԵՐԱՅՈՂ ՊՈՂՊԱՏԱՓՈՇՈՒ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

Հետազոտվել է Fe₂O₃ – NiO – CoO – MoO₃ օքսիդային համակարգից սինթեզված բարդ օքսիդների վերականգնման գործընթացը, որի համաձայն վերականգնման ժամանակ դրանք չեն ենթարկվում տրոհման և արդյունքում ստացվում է մետաղական համաձուլվածք: Ընտրվել են վերականգնման լավարկված ռեժիմներ՝ T=950±25°C, τ=3...3,5ժ: Ուսումնասիրվել են ստացված պողպատափոշու քիմիական բաղադրությունը, հատիկաչափական կազմը և ֆիզիկատեխնոլոգիական հատկությունները, որոնք ոչ միայն համապատասխանում են գոյություն ունեցող ստանդարտներին, այլև որոշ դեպքում գերազանցում են այն:

Առանցքային բառեր. օքսիդ, սինթեզ, վերականգնում, համաձուլվածք, պողպատափոշի, ֆազ, մամլոնակություն, եռակալում, հոմոգենացում:

Ժամանակակից տեխնիկայում մեծ տարածում են գտել մարտենսիտային ձերացող պողպատները, որոնք, օժտված լինելով բարձր ամրությամբ և պլաստիկությամբ, ունակ են աշխատելու արտակարգ պայմաններում՝ հատկապես բացասական ջերմաստիճաններում: Այս պողպատների ստացումը ավանդական եղանակով նպատակահարմար չէ, ինչը պայմանավորված է վնասակար խառնուրդներով համաձուլվածքի կեղտոտվածությամբ, հատկապես ածխածնով, ջրածնով, թթվածնով, ազոտով, ծծմբով և ֆոսֆորով: Նշված պողպատները նպատակահարմար է ստանալ փոշեմետալուրգիական եղանակով՝ կիրառելով բարդ օքսիդների սինթեզի և վերականգնման եղանակը, որը հնարավորություն է տալիս ստանալ բարձր մաքրությամբ և պահանջվող հատկություններով կոմպոզիցիոն նյութեր: Այս տեսակետից ներկայացված աշխատանքը, որի նպատակն է օքսիդային համակարգից սինթեզված բարդ օքսիդների վերականգնման գործընթացի հետազոտումը և մարտենսիտային ձերացող պողպատափոշու ստացումն ու հատկությունների ուսումնասիրումը, խիստ արդիական է և հեռանկարային: Հատկապես այն հեռանկարային է ՀՀ համար, որտեղ առկա է հումքային բազան:

Տումարևի հետազոտությունների [1] համաձայն, եթե օքսիդային համակարգերի վերականգնման գործընթացը տարվի բարձր պոտենցիալով, ապա այն կընթանա առանց տրոհման: Սա հիմնավորվում է իլմենիտի, մանգանային ֆերիտների, խրոմիտների և այլնի վերականգնումով: Օքսիդային միացությունների համալիր վերականգնմանն են նվիրված Չուֆարովի [2], Ռոստովցևի [3], Գելդի և Եսինի [4] աշխատանքները:

Վերականգնման համար հատկապես հատուկ պայմաններ են պահանջվում դժվար վերականգնվող օքսիդների վերականգնման ժամանակ, ինչպիսիք են Cr₂O₃, V₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ և այլն: Այսպես օրինակ, Cr₂O₃-ի համար կիրառվում է H₂+C բաղադրամասերով համալիր վերականգնում: Ինչ վերաբերում է Al₂O₃-ին, TiO₂-ին, MnO-ին և նման տիպի օքսիդային համակարգերին, ապա վերականգնումը

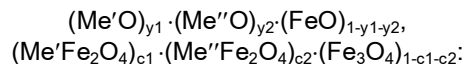
կարելի է իրականացնել կալցիումի հիդրիդի միջոցով: Սովորական վերականգնման ժամանակ, օքսիդակ H_2 –ով, տեղի է ունենում օքսիդների տրոհում, հետևապես և կատարվում է ընտրովի վերականգնում: Ինչ վերաբերում է օքսիդային համակարգերին, որոնք չեն պարունակում դժվար վերականգնվող օքսիդներ, ապա այս դեպքում վերականգնման գործընթացը ընթանում է առանց բարդությունների: Ընտրված “ $Fe_2O_3 - NiO - CoO - MoO_3$ ” օքսիդային համակարգը չի ենթարկվում տրոհման, որովհետև բաղադրամասերի թերմոդինամիկական պոտենցիալները մոտ են իրար, ինչի պատճառով դրանք վերականգնվում են՝ առաջացնելով մետաղական համաձուլվածք: Եթե նույնիսկ տեղի է ունենում մասնակի տրոհում, ապա այն չի կարող ազդել համաձուլվածքի առաջացման գործընթացի վրա:

Փորձերը կատարվել են ջերմագրավիտետրիկ սարքի վրա, որը հնարավորություն է տալիս անընդհատ ստուգել նմուշի զանգվածի փոփոխությունը՝ հաստատուն պահելով պահանջվող ջերմաստիճանը: Ջրածնի ծախսը կազմել է $1/րոպե$: Վերականգնման աստիճանը (α , %) հաշվարկվել է զանգվածի կորստով և վերականգնման արագությամբ՝ միավոր ժամանակում զանգվածի փոփոխման արագությամբ (V , մգ O_2 /րոպե):

Կինետիկ հետազոտության արդյունքներն ինտեգրալ և դիֆերենցիալ կորերի տեսքով ցույց են տրված նկ.1-ում և նկ.2-ում: Ինչպես երևում է, կինետիկական կորերը ենթարկվում են վերականգնման ինքնակատալիզային գործընթացին: Սկզբից նկատվում է զանգվածի արագ կորուստ՝ չնկատվող ինդուկցիոն պարբերությամբ:

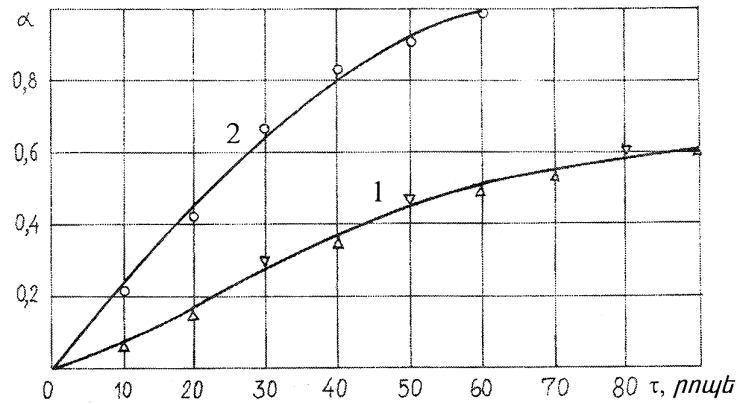
Մինթեզված $[Ni_{1-x}, Co_x](Fe_{1-x}, Mo_x)_2O_4$ բարդ օքսիդի վերականգնումը կատարվում է մեկ փուլով՝ առանց տրոհման: Կինետիկական կորերի վրա չեն նկատվել բյուրեղաքիմիական փոխակերպություններին առնչվող էֆեկտներ: Սակայն պարզ ընդգծվում են ուղղագծային և պարաբոլային տիրույթները, ինչը վկայում է, որ գործընթացը սկզբում ընթանում է կինետիկական ռեժիմով, հետո՝ դիֆուզիոն: Նկ.1-ից երևում է, որ $850^\circ C$ ջերմաստիճանում և 1 ժ ընթացքում (2 կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում:

Օքսիդային համակարգերի վերականգնման մեխանիզմը բավականին բարդ է և դժվար բացատրելի: Մեր կարծիքով, այն կարելի է բացատրել հետևյալ կերպ. $Me^{2+}Fe_2O_4$ օքսիդի վերականգնման գործընթացում, այսինքն՝ թթվածնի հեռացման ժամանակ, առաջանում են փոփոխական բաղադրությամբ ֆազեր, ընդ որում Fe^{2+} -ն ունակ է ամբողջությամբ կամ մասնակի փոխարինելու Me^{2+} -ին: Առաջին մոտավորությամբ $Me'_c Me''_{(1-c)} Fe^{2+}_2 O_4$ բարդ օքսիդը համարժեք է համալիր միացություններով $(Me'Fe_2O_4)_c \cdot (Me''Fe_2O_4)_{1-c}$ պինդ լուծույթին: Վերականգնման ընթացքում դրանք առաջացնում են փոփոխական բաղադրությամբ պինդ լուծույթի տիպի ենթօքսիդներ կամ շպինելային ֆազեր՝

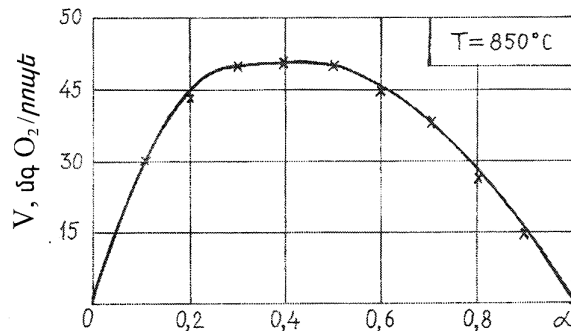


Թթվածնի հավասարակշռված ճնշումը և պինդ լուծույթի բաղադրությունը կախված են Me' և Me'' բաղադրությունից: $Me'_c Me''_{(1-c)} Fe^{3+}_2 O_4$ (կամ $MeMe^{3+}_{(2-x)} Fe_xO_4$) օքսիդի վերականգնման մեխանիզմը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ: Մինչև $\alpha=33\%$ վերականգնման աստիճանը տեղի է ունենում շպինելային ֆազից Me^{2+} -ի արագ անցում ենթօքսիդի: Միաժամանակ Fe^{3+} -ը վերականգնվում է մինչև Fe^{2+} , որի մեծ մասը փոխարինում է շպինելային ֆազից հեռացված Me^{2+} -ին, իսկ Fe^{2+} -ի ավելցուկը նույնպես անցնում է ենթօքսիդային ֆազ: Արդյունքում $MeFe_2O_4$ քանակը շպինելային ֆազում փոքրանում է: Առաջանում է շպինելային լուծույթի նոր

բաղադրամաս՝ Fe_3O_4 , որի կոնցենտրացիան $\alpha=20\%$ դեպքում հասնում է $\sim 70\%$: Ենթօքսիդային ֆազն աղքատանում է FeO -ով: $\alpha>33\%$ դեպքում առկա է միայն փոփոխական բաղադրությամբ ֆազ՝ ենթօքսիդային պինդ լուծույթ, որը վերականգնման ընթացքում ամբողջությամբ աղքատանում է թթվածնով մինչև մաքուր մետաղ, այսինքն՝ առաջանում է մետաղական համաձուլվածք:

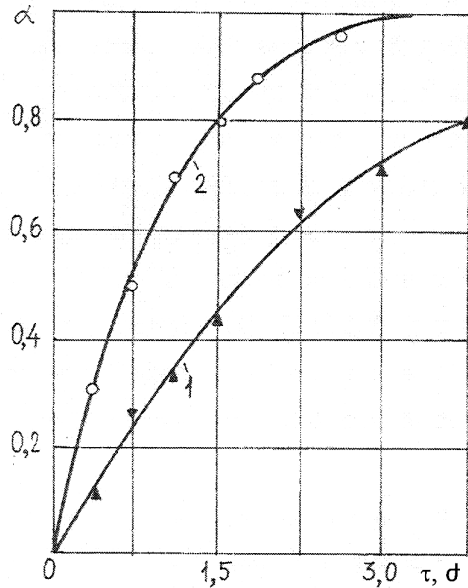


Նկ.1. $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x]\text{O} \cdot (\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_3$ օքսիդի վերականգնման աստիճանի (α) կախվածությունը տևողությունից (τ , րոպե)՝ 1-650°C; 2-850°C



Նկ.2. $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x]\text{O} \cdot (\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_3$ օքսիդի վերականգնման դիֆերենցիալ կորը

Վերականգնման ռեժիմների (T , τ) լավարկման նպատակով կատարվել է մինչև 1 կգ զանգվածով պողպատափոշու վերականգնում, որի շերտի հաստությունը կազմել է ~ 25 մմ: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ.3-ում, որտեղից երևում է, որ $T=950 \pm 25^\circ\text{C}$ և $\tau=3 \dots 3,5$ ժ տևողության ընթացքում (2-րդ կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում, մինչդեռ 850°C ջերմաստիճանը բավարար չէ:



Նկ.3. $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x]\text{O} \cdot (\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_3$ օքսիդիդային համակարգերի վերականգնման կինետիկան՝ 1-850°C; 2-950°C

1, 2 և 3 աղյուսակներում բերված են ՍԲ–H18K10M5 մակնիշի մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշու հիմնական հատկությունները, որոնք ստացվել են մշակված լավարկված տեխնոլոգիական ռեժիմներով (սինթեզման և վերականգնման միջոցով), իսկ նկ.4-ում և 5-ում ցույց են տրված մետաղափոշու ձևը և մամլունակության դիագրամը՝ $\theta=f(P)$:

Ինչպես երևում է աղյուսակ 1-ից, քիմիական բաղադրությունը համապատասխանում է հաշվարկային բաղադրությանը: Սակայն Mo-ի քանակությունը մի փոքր ցածր է, ինչը պայմանավորված է սինթեզման և վերականգնման ժամանակ MoO_3 -ի ցնդմամբ: Համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ՍԲ–H18K10M5 մակնիշի պողպատափոշին խառնուրդների քանակությամբ մեկ կարգով ավելի մաքուր է, քան նույն մակնիշի ձուլված պողպատը, ինչը և ակնկալվում էր: Հարցն այն է, որ ֆերիտացման ժամանակ խառնուրդները, որոնք գտնվում են ելքային օքսիդների (Fe_2O_3 , NiO , CoO , MoO_3) մեջ, հեշտությամբ քլորացվում և ցնդում են, ինչը պայմանավորված է նրանց գոլորշու բարձր առաձգականությամբ: SiCl_2 -ի ցնդման ջերմաստիճանը 57°C է, AlCl_3 - ինը՝ 135°C, TiCl_4 – ինը՝ 330°C և այլն: Խառնուրդների հեռացումը, այդ թվում նաև հիմնային մետաղներինը, հեշտությամբ իրականացվում է նաև սինթեզված բարդ օքսիդների վերականգնման ժամանակ: Այս տեխնոլոգիան ունի մեկ առավելություն ևս, որի համաձայն բացատրվում է մետաղափոշու ազոտացումը ($\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$), ընդ որում՝ չեն ազոտացվում ինչպես ելքային (Fe_2O_3 , NiO , CoO , MoO_3), այնպես էլ սինթեզված օքսիդները $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ -ը: Դա բացատրվում է նրանով, որ ֆերիտառաջացման գործընթացը ընթանում է բարձր թթվածնային պոտենցիալի դեպքում, որը բավականին գերազանցում է ազոտի պոտենցիալը: Այդ են վկայում

քիմիական վերլուծության արդյունքները, որի համաձայն չեն հայտնաբերվել նույնիսկ նիտրիդների հետքեր: Լեգիրված մետաղափոշիների ստացման օքսիդային տեխնոլոգիան սրանով է տարբերվում ջերմադիֆուզիոն հարստացման տեխնոլոգիայից, որը մշակվել է Ուկրաինայի ԳԱԱ նյութագիտության ինստիտուտի կողմից [5]: Ջերմադիֆուզիոն եղանակով ստացված մետաղափոշիները կարող են պարունակել մեծ քանակությամբ ազոտ, որի աղբյուրը մի կողմից բովախառնուրդում գտնվող ամոնիումի քլորիդի դիսոցման արգասիքներն են, իսկ մյուս կողմից՝ դիսոցված ամոնիակը, որը հաճախ օգտագործվում է որպես պաշտպանիչ միջավայր դիֆուզիոն հարստացման ժամանակ [6]: Օրինակ՝ П40Х պողպատափոշին պարունակում է 0,009%N, П70Х5 - 0,012%N, П100Х12 - 0,014%N, ПХ18Н12 - 0,2%N: Որոշ մետաղափոշիներում ազոտի պարունակությունը հասնում է 0,54...0,75%, մինչդեռ մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշիների կեղտոտվածությունը այս կամ այն խառնուրդներով չի թույլատրվում:

Աղյուսակ 1

ПВ-Н18К10М5 պողպատափոշու քիմիական բաղադրությունը

Պողպատի մակնիշը	Բաղադրությունը, %							
	հիմնական տարրերը				խառնուրդները			
	Fe	Ni	Mo	Co	C	Si	S	P
ПВ-Н18К10М5	մնաց.	17,7 – 18,0	4,7 – 4,9	9,7 – 10,0	չի հայտն.	0,002	0,003	0,002
Н18К10М5 (ստանդարտ)	մնաց.	17,7 – 19,0	4,6 – 5,5	9,5 – 10,5	≤0,03	0,200	0,020	0,020

Աղյուսակ 2

ПВ-Н18К10М5 մակնիշի պողպատափոշու հատիկաչափական կազմը

Հատիկաչափական կազմը, % ըստ մասսայի			
-0,160...+0,125 մմ	-0,125...+0,080 մմ	-0,080...+0,040 մմ	-0,040 մմ
12,2	23,4	16,2	48,2

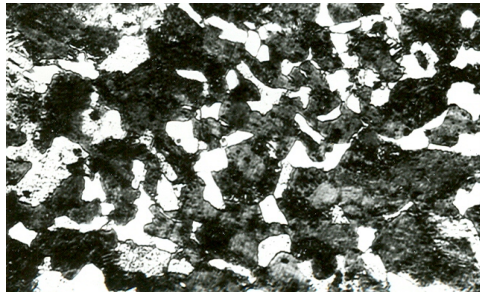
Աղյուսակ 3

ПВ-Н18К10М5 պողպատափոշու ֆիզիկական և տեխնոլոգիական հատկությունները

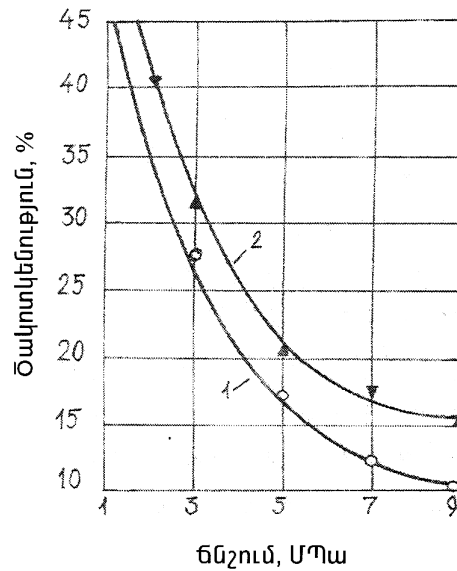
Պիկնոմետրիկ խտությունը, $q/սմ^3$	Ազատ լցման խտությունը, $q/սմ^3$	Հոսունությունը, $վրկ/50գ$	Խտունակությունը $P=700 ՄՊա$, $q/սմ^3$	Մամլունակությունը, $q/սմ^3$ (ներքին սահման)
8,12	2,5	36,0	6,8	4,5

Պողպատափոշու ֆիզիկա-տեխնոլոգիական հատկությունները գտնվում են ստադարտի սահմաններում, այն հատկապես աչքի է ընկնում լավ խտունակությամբ և մամլունակությամբ (աղ.3), ինչը հիմնավորվել է մամլունակության դիագրամով (նկ.5): Մետաղափոշին սպունգաձև է (նկ.4), որը բնորոշ է օքսիդների

վերականգնման եղանակով ստացված մետաղափոշիներին [6]: Հատիկների անհամառոտացության ցուցանիշը տատանվում է 2,5...3,0 միջակայքում:



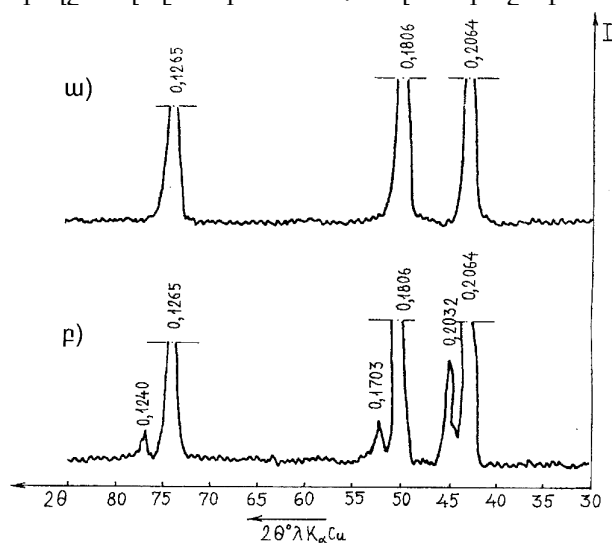
Նկ.4. PIB-H18K10M5 պոդպատափոշու հատիկի ձևը ($\times 100$)



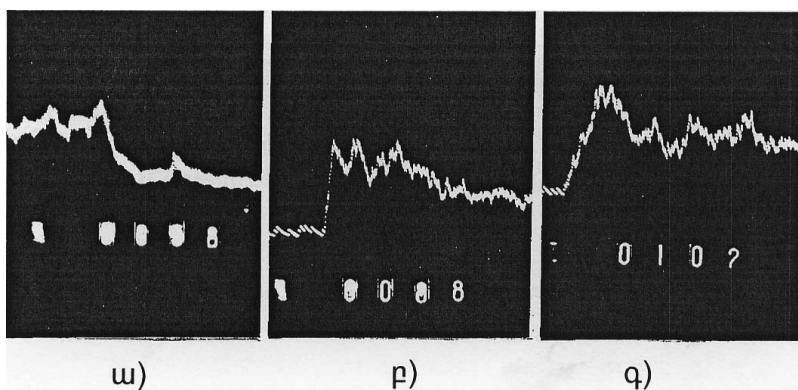
Նկ.5. PIB-H18K10M5 պոդպատափոշու մամլունակության դիագրամը $\theta = f(\rho)$

Մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում պոդպատափոշու հատիկների ռենտգենաֆազային և ռենտգենասպեկտրալ միկրոգոնդային վերլուծության արդյունքները (նկ.6 և 7): Ռենտգենագրամի վրա (նկ.6) առկա են առանձին տարրերին բնորոշ գծերը: Լեգիրող տարրերի լուծելիությանը զուգընթաց նկատվում է ատոմային հարթությունների միջև եղած հեռավորության փոփոխություն: Ստացված մետաղափոշին համաձուլվածք է, որն ունի աուստենիտային դասի

միաֆազ կառուցվածք՝ $a = 0,3580$ նմ բյուրեղային ցանցի պարամետրերով: Առավել հետաքրքրական են ռենտգենասպեկտրալ միկրոզոնդային վերլուծության արդյունքները (նկ.7), որտեղ ցույց է տրված տարրերի բաշխվածությունը մետաղափոշու հատիկի մեջ. տարրերի բաշխվածությունը մետաղափոշու մեջ հավասարաչափ չէ, որի պատճառով բաշխվածության կորն ունի զիգագաձև տեսք, սակայն համաձուլվածքների ընդհանուր բնութագրերը բավարար են, որն ապացուցում է համաձուլվածքի ստացման ճիշտ գործընթացը: Համեմատաբար հավասարաչափ բաշխվածություն ունեն Ni-ը (նկ.7, ա), այնուհետև՝ Co-ը և Mo-ը: Պետք է հաշվի առնել նաև այն հանգամանքը, որ մետաղափոշու մամլումից հետո եռակալման և հետագա ջերմային մշակման ժամանակ նույնպես տեղի են ունենում հոմոգենացման գործընթացներ, և լեգիրող տարրերի բաշխվածությունը ամբողջ ծավալում դառնում է հավասարաչափ:



Նկ.6. PB-H18K10M5 պողպատափոշու ռենտգենաֆազային վերլուծությունը



Նկ.7. PB-H18K10M5 պողպատափոշու հատիկների ռենտգենասպեկտրալ միկրոզոնդային վերլուծությունը՝ ա - Ni; բ - Co; գ - Mo;

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Тумарев А.С. Проблемы металлургии, 33.-М.: Металлургия, 1953.
2. Чуфаров Г.И. и др. Механизм и кинетика восстановления металлов.-М.: Наука, 1970.
3. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов.-М.: Металлургия, 1956.
4. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов.-Свердловск, 1962.
5. Радомысельский И.Д., Напара-Волгина С.Г. Получение легированных порошков диффузионным методом и их использование.-Киев: Наукова думка, 1988 – 138 с.
6. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др.- М.: Металлургия, 1987.- 792с.

ՀղձՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն՝ 25.09.2005:

Տ.Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԵՏՐՕՍՅԱՆ, Ա.Տ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ,
Ա.Ա. ՅԱԿԱՐՅԱՆ, Ա.Օ. ԷՅԱԿՅԱՆ, Վ.Գ. ՏԱՓԱՐՅԱՆ

ПОЛУЧЕНИЕ МАРТЕНСИТНО – СТАРЕЮЩИХ СТАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$

Исследованы процессы восстановления сложных оксидов, синтезированных из оксидных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$. Выбраны оптимальные режимы восстановления: $T=950\pm 25^\circ\text{C}$, $\tau=3\ldots 3,5$ ч. Исследованы химический и гранулометрический состав, а также физико-технические свойства полученных порошков, которые не только соответствуют требованиям стандартов, но и при разных случаях превосходят их.

Ключевые слова: оксид, синтез, восстановление, сплав, порошок стали, фаза, прессуемость, спекание, гомогенизация.

S.G. AGHBALYAN, A.A. PETROSYAN, A.S. AGHBALYAN,
A.H. ZAKARYAN, H.H.EZAKYAN, V.H. SAFARYAN

OBTAINING OF MARTENSITO-AGEING STEEL POWDERS AND INVESTIGATION OF COMPLEX OXIDE RECOVERY PROCESS SYNTHESIZED FROM OXIDE SYSTEMS $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$

The processes of complex oxide recovery synthesized from oxide systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$ are examined. Optimal recovery regimes - $T=950\pm 25^\circ\text{C}$, $\tau=3\ldots 3,5$ – are chosen. The chemical and granulometric composition as well as technical properties of obtained powders which correspond to the requirements not only by standards, but in different cases exceed them are studied.

Keywords: oxide, synthesis, recovery, alloy, steel powder, phase, pressability, sintering, homogenization.