

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Վ.Ա. ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Գ.Ա. ՎԱՄԻԼՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

ՌԵՆԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ՄԱՐՏԵՆՍԻՏԱՅԻՆ ԾԵՐԱՑՈՂ
ՓՈՇԵՂՈՂՊԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ժամանակակից մետալուրգիայի և նյութագիտության առաջնային ուղղություններից մեկը ֆունկցիոնալ հատկություններով նոր պողպատների, համաձուլվածքների և կոմպոզիտային նյութերի ստեղծումն է, որոնք օգտագործվում են տրանսպորտային տեխնիկայում, ատոմային էներգետիկայում, ռազմական արդյունաբերությունում և այլուր:

Մշակվել է Հայաստանի Հանրապետությունում արտադրվող ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ամոնիումի պերոենատի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա: Բացահայտվել է $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ օքսիդային համակարգում ընթացող ֆերիտացման գործընթացի մեխանիզմը և կինետիկան, որի արդյունքում մշակվել է $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ բարդ օքսիդի սինթեզման տեխնոլոգիա, ինչպես նաև բացահայտվել են սինթեզված բարդ օքսիդի և ամոնիումի պերոենատից (NH_4ReO_4) պատրաստված բովախառնուրդի վերականգնման մեխանիզմն ու կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ռենիումը, լինելով շատ ակտիվ մետաղ և լուծվելով Fe--Ni--Co--Mo համակարգում, առաջացնում է պինդ լուծույթներ և ռենիումի միջմետաղական միացություններ՝ բարձրացնելով փոշեպողպատի ամրությունը, կարծրությունը, հարվածային մածուցիկությունը, ջերմակայունությունը, կոռոզիակայունությունը և սառնաբեկունությունը:

Համալիր փորձագիտական հետազոտությունների արդյունքում մշակվել է ռենիումով լեգիրված բարձրամուր մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ամոնիումի պերոենատի ստացման, մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման, բովախառնուրդի պատրաստման, վերականգնման (ուղեկցվում է ռենիումով լեգիրված պողպատափոշու ստացմամբ), ծակոտկեն մամլվածքների մամլման, եռակալման, տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացները: Ցույց է տրված, որ ստացված փոշեպողպատն իր ֆիզիկա-մեխանիկական և տեխնոլոգիական հատկություններով չի զիջում ստանդարտ պողպատներին, իսկ որոշ դեպքերում գերազանցում են դրանց:

Առանցքային բառեր. ռենիում, ամոնիումի պերոենատ, բարդ օքսիդային համակարգի սինթեզ, բովախառնուրդ, վերականգնում, պողպատափոշի, մամլում, եռակալում, տաք արտամղում, փոշեպողպատ, թրծում, մխում, ծերացում, մանրահատիկ կառուցվածք, ինտերմետաղական ֆազ:

Ներածություն: Ժամանակակից տեխնիկայի զարգացումը պահանջում է ֆունկցիոնալ հատկություններով, հատկապես՝ բարձր ամրությամբ, կարծրությամբ, պլաստիկությամբ, հարվածային մածուցիկությամբ, ջերմակայունությամբ,

հրամրությամբ, հրակայունությամբ, կոռոզիակայունությամբ, սառնաբեկունությամբ, բացասական ջերմաստիճաններում փխրուն քայքայման նկատմամբ կայունությամբ պողպատների, համաձուլվածքների և կոմպոզիտային նյութերի ստեղծում: Այդպիսի հեռանկարային նյութերից են մարտենսիտային ծերացող պողպատները, որոնք օգտագործվում են տրանսպորտային տեխնիկայում, ատոմային էներգետիկայում, ռազմական արդյունաբերությունում և այլուր [1-3]: Մետալուրգիական ավանդական եղանակներով ստացման ժամանակ այս պողպատներն աղտոտվում են ածխածնով, ջրածնով, թթվածնով, ազոտով, ծծմբով և ֆոսֆորով, որի հետևանքով տեղի է ունենում հատկությունների կտրուկ նվազում, միաժամանակ՝ բյուրեղացման գործընթացում ձուլվածքում առաջանում է շերտավոր կառուցվածք, որոնք հանդիսանում են այս պողպատների լայն տարածում չգտնելու հիմնական պատճառները: Նշված թերությունները վերացնելու և մարտենսիտային ծերացող պողպատին պահանջվող հատկություններ տալու նպատակով նպատակահարմար է այն լեգիրել ռենիումով, իսկ պողպատը ստանալ փոշեմետալուրգիական եղանակներով՝ որպես ելանյութ օգտագործելով լեգիված մետաղափոշիներ [4-6]: Ռենիումը պողպատներին տալիս է բարձր ամրություն, մաշակայունություն, ջերմակայունություն և սառնաբեկունություն՝ ընդլայնելով դրանց կիրառման շրջանակները: Այս տեսակետից մարտենսիտային ծերացող պողպատների լեգիրումը ռենիումով և ստացումը փոշեմետալուրգիական եղանակներով խիստ արդիական են և հեռանկարային:

Խնդրի դրվածքը և մեթոդիկայի հիմնավորումը: Աշխատանքի նպատակն է մշակել Հայաստանի Հանրապետությունում արտադրվող մոլիբդենիտային խտանյութերից ամոնիումի պերոենատի ստացման, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման, դրանցից պատրաստված բովախառնուրդի վերականգնմամբ PC-H18K10M5Re մակնիշի ռենիումով լեգիրված պողպատափոշու ստացման, ծակոտկեն մամլվածքների մամլման, եռակալման, տաք արտամղման ու ջերմային մշակման տեխնոլոգիաներ:

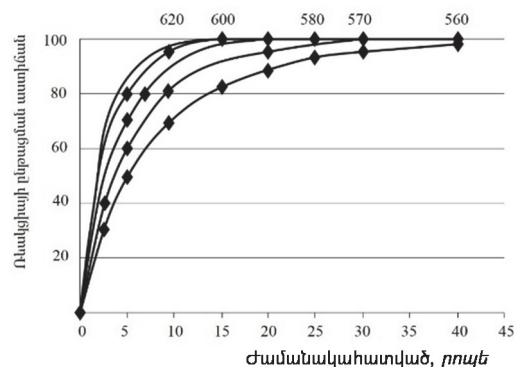
Հետազոտության մեթոդիկան հիմնավորելու նպատակով ուումնասիրվել են մարտենսիտային ծերացող պողպատների լեգիրող տարրերը, երկաթի հետ դրանց վիճակի դիագրամները և ազդեցությունը պողպատի հատկությունների վրա [6], ինչպես նաև ձուլմամբ և փոշեմետալուրգիական եղանակներով այս պողպատների ստացման տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները: Արդյունքում հիմնավորվել է մարտենսիտային ծերացող պողպատների ստացման փոշեմետալուրգիական եղանակը, որը հնարավորություն է տալիս պողպատը լրացուցիչ լեգիրել ռենիումով և ստանալ խիստ մանրահատ ու բարձր ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով օժտված գերձգրիտ քիմիական բաղադրությամբ ու մաքրությամբ փոշեպողպատներ, հատկապես ածխածնի նվազագույն պարունակությամբ

[7]: Ուսումնասիրվել են ռենիումի միացությունները լեգիրող տարրերի հետ, դրանց կառուցվածքը, ֆիզիկա-մեխանիկական, քիմիական և տեխնոլոգիական հատկությունները:

Հետազոտության համար տեղեկատվական հիմք են հանդիսացել հրապարակված պաշտոնական տեղեկատուները և տեղեկագրերը, ինչպես նաև տեխնիկական պարբերականները, պատենտները, ԳՈՍՏ-երը և այլն: Փոշեպողպատի ստացման համար որպես հետազոտության մեթոդ ընտրվել է փոշեմետալուրգիական եղանակը, կառուցվածքային հետազոտությունների համար՝ մետաղագրական, ռենտգենաֆազային և ջերմաձանրաչափական հետազոտման մեթոդները, իսկ հատկությունների ուսումնասիրման համար՝ մեխանիկական փորձարկման մեթոդները:

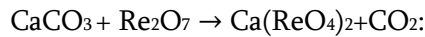
Հետազոտության արդյունքները: Ընտրվել և հիմնավորվել են հետազոտությունների համար անհրաժեշտ ելանյութերը՝ Fe_2O_3 , NiO , CoO , MoO_3 , NH_4Cl և NH_4ReO_4 , ուսումնասիրվել են դրանց բնութագրերը: Ցույց է տրվել, որ մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման ժամանակ, որը կատարվել է $560\dots 620^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում, խտանյութում առկա ռենիումն առաջացնում է Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 միացություններ, որոնք շնորհիվ գոլորշու բարձր ճնշման՝ հեռացվում են գազային հոսքով և կլանվելով թաց փոշեկլանիչ համակարգի միջոցով ու մշակվելով ծծմբաթթվային լուծույթներով՝ դառնում են ռենիումի ստացման աղբյուր:

Նկ. 1-ում բերված են մոլիբդենիտի օքսիդացման կինետիկական կորերը՝ կախված ջերմաստիճանից և ժամանակից, համաձայն որի ռեակցիաների արագությունները շատ մեծ են առաջին 10 րոպեների ընթացքում, որից հետո գործընթացը դանդաղում է և կայունանում: Միաժամանակ, որքան բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան մեծ են ռեակցիաների արագությունները:



Նկ. 1. Մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման գործընթացը $560\dots 620^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում

Ռենիումի օքսիդների սուրբիմացման աստիճանը կախված է բովման գործընթացի պայմաններից և հումքի բաղադրությունից: Եթե հումքի մեջ կալցիումի պարունակությունը բարձր է, ապա կալցիումի պերոենատի առաջացումը հանգեցնում է ռենիումի սուրբիմացիայի նվազման հետևյալ ռեակցիայով՝

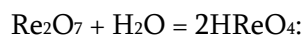


Օդի անբավարարության պատճառով հնարավոր է ցածր օքսիդների առաջացում՝ հետևյալ ռեակցիայով՝

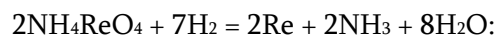


Համեմատաբար բարձր է սուրբիմացիան եռացող շերտով վառարաններում, որտեղ այն հասնում է 92...96%-ի, ինչը բացատրվում է եռացող շերտում քիչ և ցածր օքսիդներ առաջանալու հավանականությամբ: Ամենաբարձր սուրբիմացիան գրանցվում է բովման գործընթացի վերջում, երբ արդեն հեռացվել է ծծմբի հիմնական մասը: Այդ ընթացում պետք է ապահովել օդի ավելցուկային քանակ՝ ծծմբային գազերի հետ մեկտեղ գոյացող ռենիումային միացությունները գազային ֆազ տեղափոխելու համար, և հնարավորություն ստեղծել՝ գործընթացը կատարելու ավելի ցածր ջերմաստիճաններում՝ 450...500°C: Ռենիումի դիսուլֆիդի (ReS_2) օքսիդացման ժամանակ ստացվող վերջնական արգասիքները Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 միացություններն են:

Ռենիումի անհիդրիդն օժտված է ուժեղ հիդրոսկոպությամբ և լավ փոշիանում է օդում, ջրի հետ միանալով՝ առաջացնում է ռենիումական թթու.



Ջրածինը վերականգնում է ռենիումի օքսիդը մինչև մետաղական ռենիումի ստացումը 450...500°C ջերմաստիճաններում: Գործնականում ռենիում ստանալու համար կատարվում է ռենիումի աղերի (ամոնիումի և կալիումի պերոենատներ) վերականգնում ջրածնով՝ 500°C-ից բարձր ջերմաստիճաններում՝

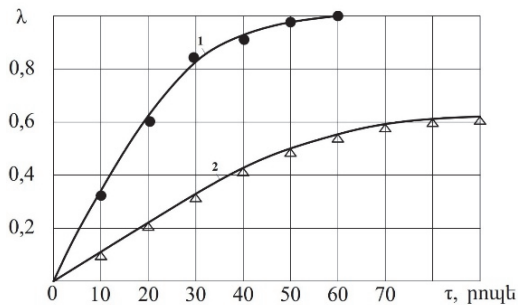


Կալիումի պերոենատից ռենիումը մաքուր չի ստացվում, որովհետև այն դժվարությամբ է մաքրվում: Ամոնիումի պերոենատից ստացվում է համեմատաբար ավելի մաքուր ռենիում, որում մնում են միայն այլ տարրերի հետքեր և քիչ քանակությամբ վնասակար խառնուկներ: Ինչպես մնացած դժվարահալ մետաղների դեպքում, այնպես էլ ռենիումի փոշիներից անծակոտկեն և խիտ կառուցվածքով մետաղ կարելի է ստանալ փոշեմետալուրգիայի եղանակով:

Ռենիումի աղերից առավել կայուն են պերոենատները, որոնք ստացվում են ռենիումի թթուների չեզոքացման շնորհիվ՝ համապատասխան օքսիդներով, հիդրոօքսիդներով, կարբոնատներով: Ամոնիումի պերոենատը (NH_4ReO_4) ստացվում է ռենիումի թթուն ամոնիակով չեզոքացնելով: Աղը համապատասխանաբար լավ է լուծվում ջրում և ծանր բյուրեղների ձևով նստում է հատակին: Տաքացման դեպքում ամոնիումի պերոենատը, 365°C -ից սկսած, տարրաբաժանվում է և ցնդում՝ առաջացնելով սև գույնի նստվածք՝ ռենիումի անհիդրիդ ReO_2 : Աղերի վերականգնումը ջրածնով հանգեցնում է մաքուր մետաղի՝ ռենիումի ստացմանը:

Ջերմածանրաչափական վերլուծությամբ բացահայտվել են $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ օքսիդային համակարգում ընթացող ֆերիտացման ռեակցիաները, մեխանիզմը և կինետիկան, համաձայն որոնց՝ ֆերիտացման գործընթացն ընթանում է փուլերով [8]: Սկզբում տեղի է ունենում օքսիդների քլորացում, որին հաջորդում են ծավալային և երկրորդային ռեակցիաները: Ցույց է տրվել, որ օքսիդային համակարգի սինթեզը NH_4Cl -ի առկայությամբ իրականանում է ըստ հետերոգեն ռեակցիաների մեխանիզմի ինչպես գազային, այնպես էլ պինդ ֆազում, որոնց արգասիքներն են MeFe_2O_4 , $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ շպինելի և $\text{NiFe}_2\text{O}_4\cdot\text{CoMoO}_4$ պինդ լուծույթների տիպի բարդ օքսիդները: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ համակարգում կոբալտի ենթօքսիդը (CoO) միանում է MoO_3 -ի հետ՝ առաջացնելով CoMoO_4 միացությունը, սրանով իսկ խոչընդոտելով MoO_3 : Fe_2O_3 -ի սուբլիմացիան՝ գործնականում չփոխազդելով MoO_3 հետ: Օքսիդների անցումը օքսիդաքլորիդի բարձրացնում է սրանց ռեակցիոն ունակությունը, որի հետ կապված՝ ոչ միայն ակտիվանում են ֆերիտացման գործընթացները, այլ նաև հնարավոր է դառնում սինթեզել ինչպես թթվային, այնպես էլ հիմնային օքսիդներ՝ արդյունքում ստանալով $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ բարդ օքսիդը: Փորձարարական եղանակով ընտրվել և հիմնավորվել են ֆերիտացման գործընթացի օպտիմալ ռեժիմները՝ $T_{\text{ֆ}}=1100\pm 50^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ֆ}}=3,5\dots 4,0$ ժ:

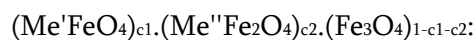
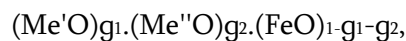
$18\%\text{Ni}+10\%\text{Co}+5\%\text{Mo}+0,7\%\text{Re}+\text{Fe}_{\text{մ}}$ բաղադրությամբ մարտենսիտային ծեփացող պողպատափոշի ստանալու նպատակով ջերմազրավիչափական սարքի կիրառմամբ վերականգնվել է $99\%[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4+1\%\text{NH}_4\text{ReO}_4$ բաղադրությամբ բովախառնուրդը, որը պատրաստվել է $1,5\dots 2,0$ ժ տևողությամբ մեխանիկական խառնման եղանակով: Վերականգնման աստիճանի (λ) կախվածությունը պահման տևողությունից ցույց է տրված նկ. 2-ում:



Նկ. 2. 99% $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4 + 1\% NH_4ReO_4$ բաղադրությամբ բովախառնուրդի վերականգնման աստիճանի (λ) կախվածությունը պահման տևողությունից (τ , րոպե)՝
1 - 850°C, 2 - 650°C

Ինչպես երևում է նկարից, կինետիկ կորը ենթարկվում է 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 [9]: Կինետիկ կորերի վրա չեն նկատվել քիմիական փոխակերպություններին առնչվող էֆեկտներ: Սակայն պարզ ընդգծվում են ուղղագծային և պարաբոլային տիրույթները: Սա վկայում է այն մասին, որ գործընթացը սկզբում ընթանում է կինետիկ ռեժիմով, իսկ հետո՝ դիֆուզիոն: Նկ. 2-ից երևում է, որ 850°C ջերմաստիճանում և 1 ժ տևողության ընթացքում (1 կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում:

Ինչ վերաբերում է օքսիդային համակարգերի վերականգնման մեխանիզմին ու կինետիկային, ապա դրանք բավականին բարդ են, որը կարելի է բացատրել հետևյալ կերպ: $Me^{2+}Fe_2O_4$ օքսիդի վերականգնման գործընթացում առաջանում են փոփոխական բաղադրությամբ ֆազեր, ընդ որում՝ Fe^{2+} ունակ է ամբողջությամբ կամ մասնակի փոխարինելու Me^{2+} -ին: Առաջին մոտավորությամբ $Me'_cMe''_{(1-c)} \cdot Fe^{3+}_2O_4$ 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 ենթաօքսիդներ կամ շալինելային ֆազեր, ինչպիսիք են՝

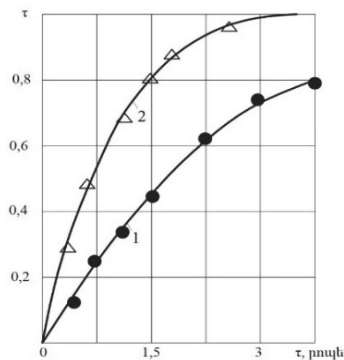


Ցույց է տրվել, որ վերականգնված պինդ լուծույթի բաղադրությունը կախված է Me' և Me'' բաղադրությունից: $Me'_cMe''_{(1-c)}Fe_2^{3+}O_4$ (կամ $MeMe^{3+}_{(2-x)}Fe_xO_4$) օքսիդի վերականգնման մեխանիզմը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ: Մինչև $\lambda = 33\%$ վերականգնման աստիճանը տեղի է ունենում շալինելային ֆազից Me^{2+} -ի արագ

անցում ենթոքսիդի: Միաժամանակ, Fe^{3+} -ը վերականգնվում է մինչև Fe^{2+} , որի մեծ մասը փոխարինվում է շպինելային ֆազից հեռացված Me^{2+} -ով, իսկ Fe^{2+} -ի ավելցուկը նույնպես անցնում է ենթոքսիդային ֆազ: Արդյունքում $MeFe_2O_4$ քանակությունը շպինելային ֆազում փոքրանում է: Առաջանում է շպինելային լուծույթի նոր կոմպոնենտ Fe_3O_4 , որի կոնցենտրացիան $\lambda = 20\%$ դեպքում հասնում է $\sim 70\%$: Ենթոքսիդային ֆազն աղքատանում է FeO -ի նվազման հետևանքով: $\lambda > 33\%$ դեպքում առկա է միայն փոփոխական բաղադրությամբ ֆազ՝ ենթոքսիդային պինդ լուծույթ, որը վերականգնման ընթացքում ամբողջությամբ աղքատանում է թթվածնի նվազման հետևանքով՝ մինչև մաքուր մետաղ, այսինքն առաջանում է մետաղական համաձուլվածք:

Վերականգնման ռեժիմների (T , τ) օպտիմալացման նպատակով կատարվել է մինչև 1 կգ զանգվածով նմուշների վերականգնում, որտեղ շերտի հաստությունը կազմել է ~ 25 մմ: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ. 3-ում, համաձայն որի՝ $T = 950^\circ C$ և $\tau = 3$ ժ տևողության ընթացքում (2-րդ կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում (100%), մինչդեռ $850^\circ C$ ջերմաստիճանը բավարար չէ, և վերականգնումը կատարվել է 80%-ով:

Հետազոտվել է ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ձերացող պողպատափոշու մամլունակությունը: Արդյունքում ընտրվել է սառը մամլման օպտիմալ ճնշումը՝ $P_{\text{մ}} = 400 \dots 500$ ՄՊա, որի դեպքում ծակոտկենությունը իջնում է մինչև $\theta = 18 \dots 20\%$:

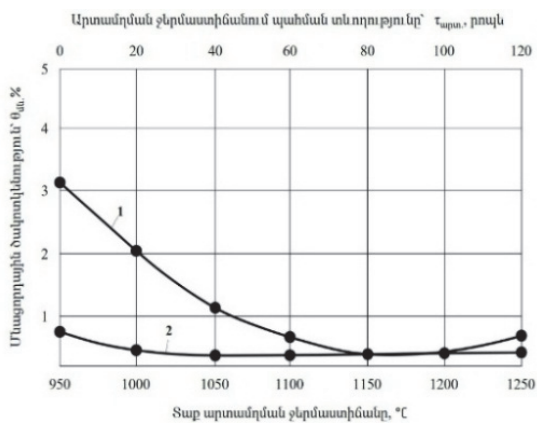


Նկ. 3. 99% $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4 + 1\% NH_4ReO_4$ բաղադրությամբ բովախառնուրդի վերականգնման կինետիկան՝ 1-850°C, 2-950°C

Հաշվի առնելով, որ առաջարկված տեխնոլոգիայով ստացված ПС-Н18К10М5Re մակնիշի պողպատափոշին ունի համասեռ կառուցվածք, ուստի եռակալման համար չեն պահանջվում երկար ժամանակ և բարձր ջերմաստիճաններ ($T_{\text{եռ}}$): Քանի որ եռակալմամբ հնարավոր չէ ստանալ անծակոտկեն կառուցվածք, որը պարտադիր է մարտենսիտային ձերացող պողպատների դեպքում, եռակալումից հետո

կատարվել է տաք արտամղում [10]: Որպես եռակալման օպտիմալ ռեժիմներ ընտրվել են՝ $T_{\text{են}}=1100\dots1150^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{են}}=1,5\dots2,0$ ժ: Ուսումնասիրվել է տաք արտամղման գործընթացը, որի դեպքում մամլվածքների նախնական ծակոտկենությունը (15...35%) գործնականում չի ազդել տաք արտամղված նմուշների վերջնական խտության վրա: Այդ իսկ պատճառով առաջարկվող տեխնոլոգիայի դեպքում չի պահանջվում բարձր խտությամբ մամլվածքների ստացում:

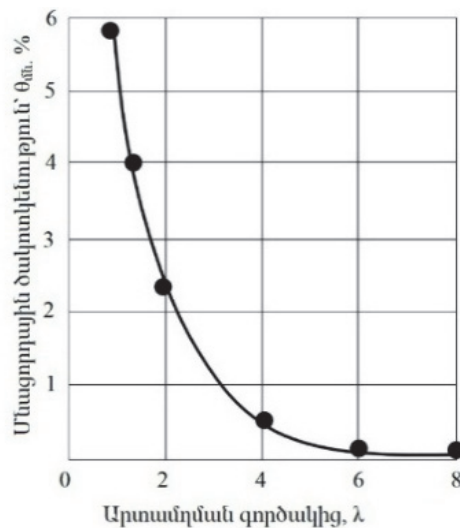
Հետագա հետազոտությունների նպատակը եղել է տաք արտամղման ժամանակ եռակալված փոշեպողպատի կառուցվածքագոյացման օրինաչափությունների բացահայտումը: Արտամղման գործընթացի վրա ազդող հիմնական գործոններն են. արտամղման ջերմաստիճանը ($T_{\text{արտ}}$, $^{\circ}\text{C}$), տաքացման տևողությունը ($\tau_{\text{արտ}}$, *րոպե*), արտամղման գործակիցը (λ), սկզբնական ծակոտկենությունը ($\theta_{\text{սկզ}}$, %) և մամլամայրի կոնական անկյան մեծությունը ($\alpha_{\text{մ}}$, *աստ*): Նշված պարամետրերի օպտիմալացումն իրականացվել է փորձի պլանավորման մեթոդներով: Որպես ելքային պարամետր վերցվել է տաք արտամղված փոշեպողպատի մնացորդային ծակոտկենությունը ($\theta_{\text{մնաց}}$): Տաք արտամղման օպտիմալ ռեժիմներն ընտրելու նպատակով կատարվել է փորձանմուշների տաք արտամղում 950°C -ից մինչև 1250°C ջերմաստիճանային տիրույթում՝ 50°C քայլով: Որպես փորձանմուշ վերցվել են $\Phi 30$ մմ տրամագծով և $h=50$ մմ բարձրությամբ ծակոտկեն գլանական նմուշներ, որոնց նախնական ծակոտկենությունը ընտրվել է $\theta_{\text{սկզ}}=25\%$: Տաքացման ջերմաստիճանում պահման տևողությունը վերցվել է 0,5 ժ, արտամղման գործակիցը՝ $\lambda=5$, մայրակի կոնական անկյան թեքությունը՝ $\alpha_{\text{մ}}=55^{\circ}$: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ. 4-ում (1-ին կոր):



Նկ. 4. Տաք արտամղված նախապատրաստվածքների մնացորդային ծակոտկենության կախվածությունը արտամղման ջերմաստիճանից (1 կոր)՝ $\theta_{\text{սկզ}}=25\%$, $\tau_{\text{արտ}}=30$ րոպե, $\lambda=5$, $\alpha_{\text{մ}}=55^{\circ}$ և արտամղման ջերմաստիճանում պահման տևողությունից (2 կոր)՝ $T_{\text{արտ}}=1150^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{սկզ}}=25\%$, $\lambda=5$, $\alpha=55^{\circ}$

Ինչպես երևում է նկարից, տաք արտամղման ջերմաստիճանի բարձրացմամբ տեղի է ունենում մնացորդային ծակոտկենության փոքրացում, որը 1150°C -ում չի գերազանցում $0,3\%$ -ը: Այնուհետև ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը գործնականում մնացորդային ծակոտկենության վրա ազդեցություն չի թողնում. այն մնում է հաստատուն: Տաք արտամղման ջերմաստիճանում պահման տևողության ազդեցությունը մնացորդային ծակոտկենության վրա շատ փոքր է (նկ. 4, 2-րդ կոր): Ինչպես ցույց են տալիս փորձերը, 30 րոպե պահման տևողության դեպքում մնացորդային ծակոտկենությունը չի գերազանցում $0,3\%$: Այլ է պատկերը մնացորդային ծակոտկենության փոփոխության և տաք արտամղման գործակցի կախվածության դեպքում (նկ. 5): Ինչպես երևում է փորձերի արդյունքներից, տաք արտամղման գործակցի մեծացմամբ տեղի է ունենում մնացորդային ծակոտկենության կտրուկ փոքրացում և $T_{արտ}=1150^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում, երբ $\lambda=5$, իսկ $\alpha_{սկ}=55^{\circ}$ մնացորդային ծակոտկենությունը ստացվում է $\theta \leq 0,3\%$: Ելնելով կատարված փորձերի արդյունքներից՝ որպես տաք արտամղման օպտիմալ գործակից վերցվել է $\lambda = 5$:

Հետագա հետազոտությունների ընթացքում ուսումնասիրվել է մնացորդային ծակոտկենության կախվածությունը մամլվածքի սկզբնական ծակոտկենությունից՝ $\theta_{սկ}$, և մամլամայրի կոնական անկյան մեծությունից՝ $\alpha_{սկ}$, անփոփոխ թողնելով տաք արտամղման ջերմաստիճանը՝ $T_{արտ}=1150^{\circ}\text{C}$, արտամղման ջերմաստիճանում պահման տևողությունը՝ $\tau_{արտ}=30$ րոպե և արտամղման գործակիցը՝ $\lambda=5$: Այսինքն տաք արտամղումը կատարվել է ընտրված օպտիմալ ռեժիմներով:

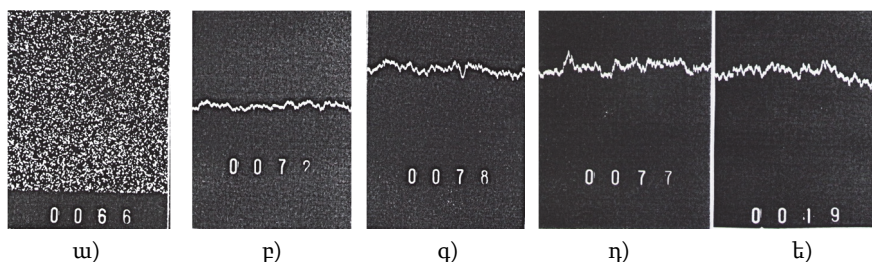


Նկ. 5. Տաք արտամղված նախապատրաստվածքների մնացորդային ծակոտկենության կախվածությունը արտամղման գործակցից. $T_{արտ}=1150^{\circ}\text{C}$, $\theta_{սկ}=25\%$, $\tau_{արտ}=30$ րոպե, $\alpha = 55^{\circ}$

Հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ տաք արտամղման ժամանակ մամլվածքի սկզբնական ծակոտկենությունը գործնականում չի ազդում մնացորդային ծակոտկենության վրա, ինչը բացատրվում է տաք արտամղման առանձնահատկություններով, այսինքն ճնշման տակ ծակոտկեն մարմինը կոնտեյներում խտանում է մինչև անծակոտկեն վիճակը, հետո սկսում է հոսել՝ ինչպես հոծ մարմինները: Ինչ վերաբերում է կոնական անկյան մեծությանը, ապա նրա ազդեցությունը մնացորդային ծակոտկենության վրա նույնպես փոքր է: Խնդիրն այն է, որ արտամղման ժամանակ տեղի է ունենում կոնական անկյան կարգավորում արտամղվող մետաղի հաշվին: Արդյունքում տեղի են ունենում անկյան փոփոխություն և արտամղման ճնշման փոքրացում:

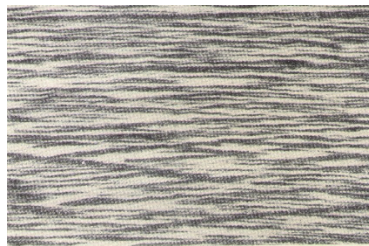
Հետազոտությունների արդյունքում բացահայտվել է, որ ամենամեծ ազդեցությունը մնացորդային ծակոտկենության վրա թողնում են արտամղման ջերմաստիճանը ($T_{արտ}$) և արտամղման գործակիցը (λ), այնուհետև հաջորդում են արտամղման ջերմաստիճանում պահման տևողությունը ($\tau_{արտ}$), նախապատրաստվածքի սկզբնական ծակոտկենությունը ($\theta_{սկզ}$) և մամլամայրի կոնական անկյունը (α): Փորձարկման տվյալների վերլուծության հիման վրա ընտրվել են տաք արտամղման հետևյալ պարամետրերը՝ $5 \leq \lambda \leq 6$, $T_{արտ} = 1150 \pm 25$ °C, $\tau_{արտ} = 0,5..1,0$ ժամ, $\theta_{սկզ} = 20...25$ %, $\alpha = 90...120^\circ$, որոնք օպտիմալ են և ապահովում են անծակոտկեն կառուցվածքով փոշեպողպատների ստացումը ու բարձր մեխանիկական հատկությունները:

Այնուհետև տաք արտամղման օպտիմալ ռեժիմներով ստացված փոքրամուշները թրծվել են $820 \pm 20^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում, որից հետո ենթարկվել միմյան և արհեստական ծեբացման [10]: Ինչպես երևում է նկ. 6-ից, թրծումից հետո Fe, Ni, Co, Mo և Re տարրերի բաշխվածությունը փոշեպողպատի կառուցվածքում համասեռ է, այսինքն հոմոգենացումն ավարտված է: Այն ապահովում է բարձրամուր նյութերի շահագործման հուսալիությունը, որոնց թվին են պատկանում մարտենսիտային ծեբացող պողպատները, այդ թվում՝ փոշեպողպատները:

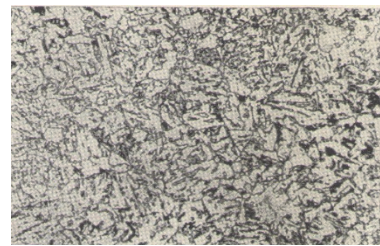


Նկ. 6. *ΠC-H18K10M5Re* փոշեպողպատում կոմպոնենտների բաշխվածությունը թրծումից հետո. *ա* – Fe, *բ* – Ni, *գ* – Co, *դ* – Mo, *ե* – Re

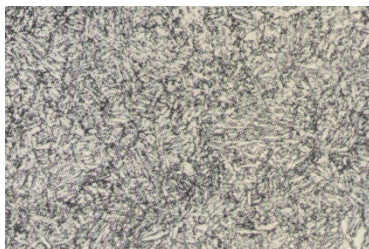
Օպտիմալ ռեժիմներով տաք արտամղված, թրծված, մխված և ծերացված ПС-Н18К10М5Re մակնիշի փոշեպողպատի միկրոկառուցվածքները ցույց են տրված համապատասխանաբար նկ. 7 ա, բ, գ, դ-ում: Տաք արտամղումից հետո կառուցվածքը միաֆազ է՝ α - պինդ լուծույթ (նկ. 7ա) և դեֆորմացված՝ արտամղման առանցքի երկարությամբ: Արտամղման գործակցի մեծացման դեպքում հատիկները կարող են լինել ավելի երկար: Թրծումից հետո այն դարձյալ միաֆազ է (նկ. 7բ) և անհամեմատ մանրահատ: Ինչպես երևում է նկարից, թրծման ընթացքում տեղի է ունեցել վերաբյուրեղացում, սակայն պահպանվել է մանրահատիկ կառուցվածքը: Մարտենսիտը, որը ստացվել է մխման ժամանակ (նկ. 7գ), չունի որոշակի կառուցվածք և նման է անկառուցվածք մարտենսիտի: Ծերացումից հետո (նկ. 7դ), մասնիկները կոհերենտ կապված են մայրակի հետ, իսկ նրանց չափերը (10...100 մկմ) համապատասխանում են այն մասնիկների կրիտիկական չափերին, որոնք ապահովում են դիսպերս ամրացում: Միջմետաղական ֆազերն անջատվում են ոչ միայն հատիկի սահմաններում, այլև հատիկի ծավալում:



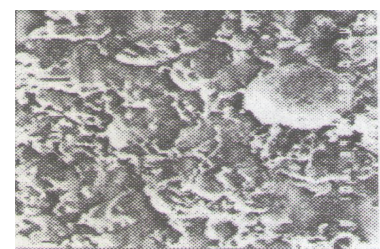
ա)



բ)



գ)



դ)

Նկ. 7. ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատի միկրոկառուցվածքը տաք արտամղումից (նկ. 7ա, $\times 250$), թրծումից (նկ. 7բ, $\times 250$), մխումից (նկ. 7գ, $\times 600$) և ծերացումից հետո (նկ. 7դ, $\times 2500$)

Համալիր հետազոտությունների արդյունքում ընտրվել և հիմնավորվել են մխման և ծերացման ռեժիմները՝ $T_{\text{մ}}=820...850^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{մ}}$ -ը կախված է արտադրատեսակի չափերից, յուրաքանչյուր 1 մմ տրամագծի կամ հաստության համար երաշխավորվում է 1,5 *րոպե* պահման տևողություն, $T_{\text{ծեր}}=480...520^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{ծեր}}= 2...4$ ժամ

կախված արտադրատեսակի չափերից: Ցույց է տրվել, որ ռենիումը, լինելով շատ ակտիվ մետաղ և լուծվելով Fe-Ni-Co-Mo համակարգում, առաջացնում է պինդ լուծույթներ և ռենիումի միջմետաղական միացություններ՝ բարձրացնելով փոշեպողպատի ամրությունը, կարծրությունը, հարվածային մածուցիկությունը, ջերմակայունությունը, կոռոզիակայունությունը և սառնաբեկունությունը: Ստացված ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատի բարձր մեխանիկական հատկությունները՝ $\sigma_{0.2}=2180...2240 \text{ ՄՆ/սմ}^2$, $\sigma_{\delta}=2480...2550 \text{ ՄՆ/սմ}^2$, HRC=55...58, $\delta=10...12\%$, $\psi=51...57\%$, KC=86...92 Ջ/սմ^2 , պայմանավորված են ոչ միայն նրա բարձր քիմիական մաքրությամբ և կառուցվածքային հոմոգենությամբ, այլ նաև արտամղման գործընթացով, երբ տեղի են ունենում հատիկների մանրացում և ամբողջ ծավալով հավասարաչափ բաշխում:

Կատարված համալիր հետազոտությունների արդյունքում մշակվել է մարտենսիտային ձեռացող պողպատափոշուց արտադրատեսակների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է մամլվածքների մամլման, եռակալման, տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացները: Ցույց է տրվել, որ ստացված փոշեպողպատն իր ֆիզիկա-մեխանիկական և տեխնոլոգիական հատկություններով չի զիջում ստանդարտ պողպատներին, իսկ որոշ դեպքերում գերազանցում է դրանց:

Եզրակացություն: Կատարված տեսական և փորձարարական հետազոտությունների արդյունքում մշակվել է ռենիումով լեգիրված բարձրամուր մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է Հայաստանի Հանրապետությունում ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ամոնիումի պերոքսիդի ստացման, Fe_2O_3 , NiO, CoO, MoO_3 , մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման, բովախառնուրդի պատրաստման, վերականգնման, ռենիումով լեգիրված պողպատափոշու ստացման, ծակոտկեն մամլվածքների մամլման, եռակալման, տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացները:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для вузов.- М.: Металлургия, 1985.- 408 с.
2. Աղբալյան Ս.Գ., Սալտիկովա Եվ.Ս. Հատուկ պողպատներ և համաձուլվածքներ. Ուսումնական ձեռնարկ.- Երևան: ՀՊՃՀ, 2003.- 260 էջ:
3. Бадеян Б.Ф. Разработка мартенситно-старееющих порошковых сталей и процессов их получения: Дис. ... канд. техн. наук.- Ереван, 1994.- 130 с.
4. Агбалян С.Г., Оганесян А.М., Симонян В.А. Исследование процессов обжига молибденитовых концентратов и образования оксидов рения // Изв. НАН РА и НПУА. Сер. ТН.- Ереван, 2021.- Т.74, N2.- С.137-145. ISSN 0002-306 X.

5. **Ագբալյան Ս.Գ., Օգանեսյան Ա.Մ., Սիմոնյան Վ.Ա., Վարդանյան Դ.Գ.** Анализ процесса взаимодействия рения с металлами // Вестник НПУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2021.- № 2. – С 34-43.
ISSN 1829-3395. DOI:10.53297/18293395-2021.2-34.
6. **Միմոնյան Վ.Ա.** Ռենիումի փոխազդեցությունը մետաղների հետ և միջմետաղական միացությունների առաջացումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀԱՊՀ Տեղեկագիր. ՏԳ սերիա.- Երևան, 2022.- Հատ. 75, N 2.- էջ 181-192:
ISSN 0002-306 X:
7. **Աղբալյան Ս.Գ., Միմոնյան Վ.Ա.** Մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների ստացման տեխնոլոգիայի հիմնավորումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀԱՊՀ Տեղեկագիր. ՏԳ սերիա.- Երևան, 2022.- Հատ. 75, N 3.- էջ 342-354:
ISSN 0002-306 X:
8. **Ագբալյան Ս.Գ., Սիմոնյան Վ.Ա.** Исследование процесса ферритизации в оксидных системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ и разработка технологии получения сложных оксидов // Международный научно-исследовательский журнал “Материаловедение”.- Екатеринбург, 2022, октябрь.- № 10 (124).- С. 16-27.
DOI:<https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16>.
9. **Ագբալյան Ս.Գ., Սիմոնյան Վ.Ա.** Исследование процесса восстановления системы $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{ReO}_4$ и разработка технологии получения мартенситно-старееющего стального порошка // Международный научно-исследовательский журнал “Порошковая металлургия и композиционные материалы”.- Екатеринбург, 2022, октябрь.- № 11 (125).- С. 9-18.
DOI:<https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.125.16>.
10. **Աղբալյան Ս.Գ., Վասիլյան Գ.Ա., Միմոնյան Վ.Ա.** ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշուց պատրաստված ծակոտկեն մամլվածքների տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացների հետազոտումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀԱՊՀ Տեղեկագիր. ՏԳ սերիա.- Երևան, 2022.- Հատ. 75, N 4.- էջ 473-490:
ISSN 0002-306 X: DOI:10.53297/0002306X-2022.v75.4-473.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 26.06.2023:

С.Г. АГБАЛЯН, В.А. СИМОНЯН, Г.А. ВАСИЛЯН, А.С. АГБАЛЯН

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ РЕНИЕМ

Одним из основных направлений современной металлургии и материаловедения является создание новых сталей, сплавов и композиционных материалов с функциональными свойствами, которые используются в транспортной технике, атомной энергетике, военной промышленности и т.д.

Разработана современная технология получения перрената аммония из молибденитовых концентратов, содержащих рений производства Республики Армения. Выявлены механизм и кинетика процесса ферритизации в оксидной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$, в результате чего разработана технология синтеза комплексного оксида $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_4$, а также выявлены механизм и кинетика восстановления смеси, приготовленной из синтезированного комплексного оксида и перрената аммония (NH_4ReO_4). Показано, что рений, являясь очень активным металлом и растворяясь в системе Fe-Ni-Co-Mo, образует твердые растворы и интерметаллиды рения, повышая прочность, твердость, ударную вязкость, жаростойкость, коррозионную стойкость и хладноломкость порошковой стали.

В результате комплексных экспертных исследований разработана технология получения высокопрочных мартенситно-стареющих порошковых сталей, легированных рением, которая включает получение перрената аммония из ренийсодержащих молибденитовых концентратов, синтез сложных оксидов из оксидов металлов, приготовление шихты, восстановление, сопровождаемое процессами получения порошка стали, легированной рением, прессования, спекания, горячей экструзии пористых прессовок и термообработки. Показано, что полученная порошковая сталь по своим физико-механическим и технологическим свойствам не уступает стандартным сталям, а в ряде случаев даже превосходит их.

Ключевые слова: рений, перренат аммония, синтез сложных оксидных систем, шихта, восстановление, стальной порошок, прессование, спекание, горячая экструзия, порошковая сталь, отжиг, закалка, старение, мелкозернистая структура, интерметаллическая фаза.

S.G. AGHBALYAN, V.A. SIMONYAN, G.A. VASILYAN, A.S. AGHBALYAN
DEVELOPING A TECHNOLOGY FOR PRODUCING RHENIUM ALLOYED
MARAGING POWDER STEEL

One of the main trends of modern metallurgy and material science is the creation of new steels, alloys and composite materials with functional properties used in transport technology, nuclear energetics, military industry, etc.

A modern technology for obtaining ammonium perrhenate from molybdenite concentrates containing rhenium produced in Republic of Armenia has been developed. The mechanism and kinetics of the ferritization process in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--MoO}_3$ oxide system are revealed, as a result of which a technology for the synthesis of complex oxide $[\text{Ni}_{1-x}, \text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}, \text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ is developed. Also, the mechanism and kinetics of recovery of the mixture, prepared from synthesized complex oxide and ammonium perrhenate (NH_4ReO_4) is revealed. It is shown that rhenium, being a very active metal and dissolving in the Fe-Ni-Co-Mo system, forms solid solutions and rhenium intermetallics, increasing the strength, hardness, impact strength, heat resistance, corrosion resistance and frost resistance of the powder steel.

As a result of comprehensive expert research, a technology has been developed for producing high-strength maraging powder steels alloyed with rhenium, which includes production of ammonium perrhenate from rhenium-containing molybdenite concentrates, synthesis of complex oxides from metal oxides, preparation of a mixture, recovery, which is accompanied by production of steel powder alloyed with rhenium, pressing, sintering and hot extrusion of porous compacts and heat treatment processes. It is shown that the resulting powder steel in terms of its physical, mechanical and technological properties is not inferior to standard steels, and in some cases, surpasses them.

Keywords: rhenium, ammonium perrhenate, synthesis of complex oxide systems, mixture, recovery, steel powder, pressing, sintering, hot extrusion, powdered steel, annealing, hardening, aging, fine-grained structure, intermetallic phase.