

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՍԻՄՈՆՅԱՆ Վիգեն Արմենի

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻՑ ՌԵՆԻՈՒՄԻ
ԿՈՐԶՄԱՆ ԵՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ՄԱՐՏԵՆՍԻՏԱՅԻՆ ԾԵՐԱՑՈՂ
ՓՈՇԵՊՈՂՊԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

Ե.16.02 - «Մետալուրգիա» մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների
թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2023

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

СИМОНЯН Виген Арменович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ
МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА АРМЕНИИ И ПОЛУЧЕНИЯ
ЛЕГИРОВАННЫХ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ
СТАЛЕЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02 – “Металлургия”

ЕРЕВАН 2023

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանի (ՀԱՊՀ) գիտական խորհրդի կողմից:

Գիտական ղեկավար՝ տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ., Սուրեն Գևորգի Աղբալյան
ՀՀ գիտության վաստակավոր գործիչ

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Հենրիկ Ռուբենի Դրմեյան

տեխ. գիտ թեկնածու, դոցենտ Թամարա Ռոբերտի Ավագյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ «ՀՀ ԳԱԱ Մ.Գ. Մանվելյանի անվան ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ» (ք. Երևան)

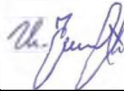
Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2023թ. հունիսի 30-ին, ժամը 14⁰⁰-ին Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի «Մետալուրգիա և նյութագիտություն» մասնագիտական խորհրդի (թվանիշ՝ 031) «Մետալուրգիա» ենթախորհրդի (թվանիշ՝ Ե.16.02) նիստում:

Հասցեն՝ 0009, ք. Երևան, Տերյան փ., 105:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրը առաքված է 2023 թ. մայիսի 16-ին:

031 մասնագիտական խորհրդի գիտական
քարտուղար, տ.գ.դ., պրոֆեսոր



Ա.Մ. Հովհաննիսյան

Тема диссертации утверждена ученым советом Национального политехнического университета Армении (НПУА).

Научный руководитель: докт. техн. наук, проф. Сурен Геворкович Агбалиян
заслуженный деятель науки РА

Официальные оппоненты: докт. техн. наук, проф. Генрих Рубенович Дрмеян
канд. техн. наук, доцент Тамара Робертовна Авагян

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА (г. Ереван)

Защита диссертации состоится "30" июня 2023г. в 14⁰⁰ч на заседании подсовета "Металлургии" (шифр 05.16.02) Специализированного совета "Металлургия и материаловедение" (шифр 031) ВАК РА, действующего при Национальном политехническом университете Армении, по адресу: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.

Автореферат разослан "16" мая 2023г.

Ученый секретарь Специализированного
совета, д.т.н., профессор



А.М. Оганесян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի հրատապությունը և արդիականությունը: 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 և այլ նյութերի ստեղծում: Այդպիսի հեռանկարային նյութերից են մարտենսիտային ծերացող պողպատները, որոնք օգտագործվում են տրանսպորտային տեխնիկայում, սարքաշինության մեջ, ատոմային էներգետիկայում, ռազմական արդյունաբերությունում և այլուր: Մետալուրգիական ավանդական եղանակներով այս պողպատների ստացման ժամանակ դրանք 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: Դրանք այս պողպատների լայն տարածում չգտնելու հիմնական պատճառնորն են: 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:

Ռենիումը, լինելով հազվագյուտ հատկություններով օժտված մետաղ, օգտագործվում է ժամանակակից տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում, այդ թվում՝ լեգիրված պողպատների արտադրությունում որպես լեգիրող տարր: Այն պողպատներին տալիս է բարձր ամրություն, մաշակայունություն, ջերմակայունություն և սառնաբեկունություն՝ ընդլայնելով դրանց կիրառման շրջանակները: Այս տեսակետից մարտենսիտային ծերացող պողպատների լեգիրումը ռենիումով խիստ արդիական է և հեռանկարային: Որպես ելանյութեր բացառիկ արժեք են ներկայացնում հանրապետությունում առկա երկաթի և պղնձամոլիբդենային հանքանյութերը, որոնցից երկրորդը մշակվում է արդյունաբերական մասշտաբներով՝ մոլիբդենիտային խտանյութերի ստացմամբ, որոնք պարունակում են բնական լեգիրող տարրեր, մասնավորապես՝ ռենիում:

Ելնելով վերոհիշյալից՝ ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ռենիումի կորզման և ռենիումով լեգիրված մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների ստացման ու դրանց ջերմային մշակման ժամանակակից տեխնոլոգիաների մշակումը խիստ արդիական է՝ պայմանավորված հանրապետության տնտեսության արդի պահանջներով:

Հետազոտության նպատակը և խնդիրները: Առենախոսության հիմնական նպատակն է մշակել Հայաստանի Հանրապետությունում արտադրվող

մոլիբդենիտային խտանյութերից ամոնիումի պերոքսիդի և դրա օգտագործմամբ ռենիումով լեգիրված մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատների ստացման ու ջերմային մշակման տեխնոլոգիաներ:

Նշված նպատակին հասնելու համար աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները.

1. Հայաստանի Հանրապետությունում ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ռենիումի կորզման և ամոնիումի պերոքսիդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը, հիմնավորումը և առանձնահատկությունների բացահայտումը:

2. $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման գործընթացի թերմոդինամիկական հիմնավորումը, սինթեզումը և ստացված բազմակոմպոնենտ օքսիդային համակարգի վերականգնման մեխանիզմի ու կինետիկայի բացահայտումը:

3. ՄC-H18K10M5Re մակնիշի գերմաքուր քիմիական բաղադրությամբ մարտենսիտային ձեռացող պողպատափոշու բովախառնուրդի պատրաստման, սառը մամլման, եռակալման և տաք արտամղման գործընթացների փորձագիտական հիմնավորումը, օպտիմալ ռեժիմների ընտրումը և կառուցվածքազոյացման առանձնահատկությունների բացահայտումը:

4. Տաք արտամղմամբ ստացված ՄC-H18K10M5Re մակնիշի մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատի ջերմային մշակման գործընթացի հետազոտումը, օպտիմալ ռեժիմների ընտրումը և կառուցվածքազոյացման առանձնահատկությունների բացահայտումը:

5. Ռենիումով լեգիրված մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատի ստացման և ջերմամշակման տեխնոլոգիայի մշակումը և տեխնիկատնտեսագիտական հիմնավորումը:

Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները.

1. Ռենիում պարունակող մոլիբդենիտային խտանյութերից ռենիումի կորզման և ամոնիումի պերոքսիդի ստացման սկզբունքները, առանձնահատկություններն ու տեխնոլոգիան:

2. $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման և ստացված բազմակոմպոնենտ օքսիդային համակարգի վերականգնման մեխանիզմն ու կինետիկան:

3. ՄC-H18K10M5Re մակնիշի գերմաքուր քիմիական բաղադրությամբ մարտենսիտային ձեռացող պողպատափոշու սառը մամլման, եռակալման և տաք արտամղման տեխնոլոգիական սկզբունքներն ու կառուցվածքազոյացման առանձնահատկությունները:

4. Տաք արտամղմամբ ստացված ՄC-H18K10M5Re մակնիշի մարտենսիտային ձեռացող փոշեպողպատի ջերմամշակման սկզբունքները և կառուցվածքազոյացման առանձնահատկությունները:

5. Ռենիումով լեգիրված մարտենսիտային ձերացող փոշեպողպատների ստացման և ջերմամշակման տեխնոլոգիաների առանձնահատկությունները և տեխնիկատնտեսագիտական հիմնավորումը:

Աշխատանքի գիտական նորույթը: Բացահայտվել են ՀՀ Քաջարանի և Ագարակի հարստացուցիչ ֆարրիկաների մոլիբդենիտային խտանյութերի օքսիդացուցիչ բովման ժամանակ ռենիումի օքսիդների առաջացման, որոնց կլանման և ամոնիումի պերոենատի ստացման գործընթացի մեխանիզմն ու կինետիկան: Մշակվել է ամոնիումի պերոենատի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա:

Բացահայտվել են $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ օքսիդային համակարգում ընթացող ֆերիտացման գործընթացի մեխանիզմը և կինետիկան, որոնց արդյունքում մշակվել է $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4$ բարդ օքսիդների սինթեզման տեխնոլոգիա: Ցույց է տրվել, որ ֆերիտացման գործընթացն ընթանում է փուլերով. սկզբում տեղի է ունենում օքսիդների քլորացում, որին հաջորդում են ծավալային և երկրորդային ռեակցիաները: Այնուհետև տեղի է ունենում օքսիդային համակարգի սինթեզ NH_4Cl -ի առկայությամբ, որն իրականանում է ըստ հետերոգեն ռեակցիաների մեխանիզմի ինչպես գազային, այնպես էլ պինդ ֆազում, որոնց արգասիքներն են $MeFe_2O_4$, $MeO \cdot Fe_2(MoO_4)_3$ շպինելի և $NiFe_2O_4 \cdot CoMoO_4$ պինդ լուծույթների տիպի բարդ օքսիդները:

Բացահայտվել են սինթեզված $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4$ բարդ օքսիդի և ամոնիումի պերոենատից (NH_4ReO_4) պատրաստված բովախառնուրդի վերականգնման մեխանիզմն ու կինետիկան, համաձայն որոնց՝ ՄС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ձերացող պողպատափոշին խառնուրդների քանակությամբ ավելի մաքուր է, քան նույն մակնիշի ձուլված պողպատը:

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:

Բացահայտվել է, որ տաք արտամղմամբ ստացված և թրծված փոշեպողպատի կառուցվածքը միաֆազ է և անհամեմատ մանրահատ, իսկ մարտենսիտը, որը ստացվել է միման ժամանակ, չունի որոշակի կառուցվածք և նման է անկառուցվածք մարտենսիտին: Ծերացումից հետո մասնիկները կոհետենտ կապված են մայրակի հետ, իսկ նրանց չափերը (0,01...0,1 մմ) համապատասխանում են այն մասնիկների կրիտիկական չափերին, որոնք ապահովում են դիսպերս ամրացում: Միջմետաղական ֆազերն անջատվում են ոչ միայն հատիկի սահմաններում, այլ նաև հատիկի ծավալում: Ցույց է տրված, որ դիսպերս մասնիկների ծավալային պարունակությունը կախված է լեգիրող տարրերի քանակից, իսկ մասնիկների չափերը և ձևը՝ ձերացման

ջերմաստիճանից և տևողությունից, որոնց բարձրացմամբ տեղի են ունենում մասնիկների աճ և կոագուլյացիա, որոնք հանգեցնում են գերծերացման և հատկությունների նվազման:

Ցույց է տրվել, որ ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատի բարձր մեխանիկական հատկությունները՝ $\sigma_{\sigma}=2480...2550$ ՄՆ/մ², HRC=55...58, պայմանավորված են ոչ միայն նրա բարձր քիմիական մաքրությամբ և կառուցվածքային հոմոգենությամբ, այլ նաև տաք արտամղման գործընթացով, որի ժամանակ տեղի են ունենում հատիկների մանրացում և ամբողջ ծավալով հավասարաչափ բաշխում:

Աշխատանքի կիրառական նշանակությունը: Մշակվել է ռենիումով լեգիրված բարձրամուր մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է մետաղական օքսիդներից բարդ օքսիդների սինթեզման, բովախառնուրդի պատրաստման, ծակոտկեն մամվածքների մամլման, եռակավման, տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացները: Այդպիսի փոշեպողպատը կարող է օգտագործվել տրանսպորտային տեխնիկայում, սարքաշինության մեջ, ատոմային էներգետիկայում, ռազմական արդյունաբերությունում և այլուր:

Ատենախոսության տեսական, տեղեկատվական և մեթոդական հիմքերը: Ատենախոսության թեմայի համար հիմք են ծառայել հայրենական և արտասահմանյան դասական և ժամանակակից աշխատությունները: Հետազոտության համար տեղեկատվական հիմք են հանդիսացել հրապարակված պաշտոնական տեղեկատուները և տեղեկագրերը, ինչպես նաև տեխնիկական պարբերականները, պատենտները, ԳՈՍՏ-երը և այլն:

Հետազոտությունների ընթացքում կիրառվել են համակարգչային մոդելավորման, գրաֆիկական, մետաղագրական, ռենտգենակառուցվածքային, համեմատական վերլուծությունների և այլ մեթոդներ:

Աշխատանքի արդյունքների փորձարկումը և հրապարակումները: Ատենախոսության հիմնադրույթները և գործնական հանձնարարականները զեկուցվել ու քննարկվել են ՀԱՊՀ 2019...2022թթ. տարեկան գիտաժողովներում: Ատենախոսության արդյունքները հրապարակվել են տասը գիտական աշխատանքներում, որոնցից հինգը՝ արտերկրում, այդ թվում՝ մեկը՝ «Scopus» միջազգային շտեմարանում: Առանց համահեղինակների հոդվածների թիվը երկուսն է:

Ատենախոսության կառուցվածքը և ծավալը: Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, չորս գլուխներից, ընդհանուր եզրակացությունից և 171 անուն օգտագործված գրականության ցանկից: Այն շարադրված է 154 համակարգչային տպագիր էջի վրա, ներառում է 54 նկար և 21 աղյուսակ:

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածությունում հիմնավորված է թեմայի արդիականությունը, շարադրված են նպատակն ու պաշտպանության ներկայացվող դրույթները,

հետազոտության օբյեկտն ու առարկան, ինչպես նաև աշխատանքի կիրառական նշանակությունը:

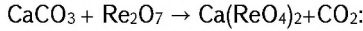
Առաջին գլխում կատարվել է մարտենսիտային ծերացող պողպատների ստացմանը և կառուցվածքի ու հատկությունների ձևավորմանը նվիրված հայրենական և արտասահմանյան գրականության վերլուծություն, որի արդյունքում հիմնավորվել է արդի տեխնիկայում մեծ պահանջարկ ունեցող և ֆունկցիոնալ հատկություններով օժտված հատուկ նշանակությամբ պողպատների ստացման տեխնոլոգիաների մշակման անհրաժեշտությունը: Ուսումնասիրվել են մարտենսիտային ծերացող պողպատների լեգիրող տարրերը, երկաթի հետ դրանց վիճակի դիագրամները և ազդեցությունը պողպատի հատկությունների վրա, ինչպես նաև ծուլմամբ 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 ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով օժտված գերճշգրիտ քիմիական բաղադրությամբ ու մաքրությամբ փոշեպողպատներ, հատկապես ածխածնի նվազագույն պարունակությամբ: Ուսումնասիրվել են ռենիումի միացությունները լեգիրող տարրերի հետ, դրանց կառուցվածքը, ֆիզիկա-մեխանիկական, քիմիական և տեխնոլոգիական հատկությունները:

Երկրորդ գլխում հիմնավորվել է մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատի ստացման եղանակը: 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:

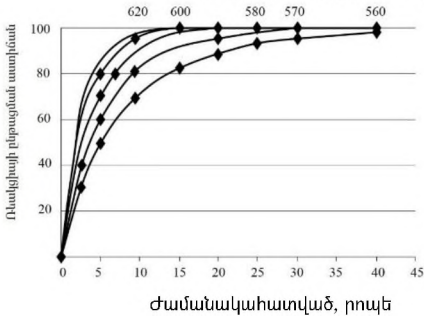
Յուր է տրվել, որ մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման ժամանակ, որը կատարվել է $560...620^{\circ}C$ ջերմաստիճանային տիրույթում, խտանյութում առկա ռենիումն առաջացնում է Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 միացություններ, որոնք շնորհիվ գոլորշու բարձր ճնշման՝ հեռացվում են գազային հոսքով և կլանվելով թաց փոշեկլանիչ համակարգի միջոցով ու մշակվելով ձմբաթթվային լուծույթներով, հանդիսանում 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:

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



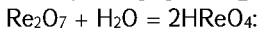
Օդի անբավարարության պատճառով հնարավոր է ցածր օքսիդների առաջացում՝ հետևյալ ռեակցիայով՝



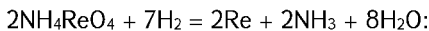
Նկ. 1. Մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման գործընթացը 560...620°C ջերմաստիճանում

Համեմատաբար բարձր է սուլփիմացիան եռացող շերտով վառարաններում, որտեղ այն հասնում է 92...96%-ի, ինչը բացատրվում է եռացող շերտում քիչ և ցածր օքսիդներ առաջանալու հավանականությամբ: Ամենաբարձր սուլփիմացիան 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 միացությունների 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.



Զրածինը 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՝



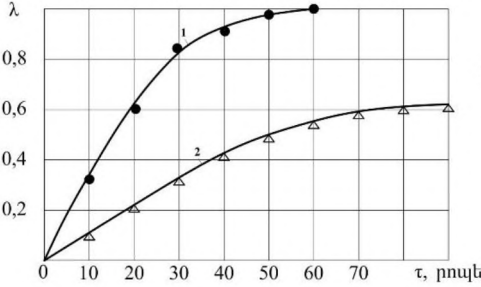
Կալիումի պերոենատից ռենիումը մաքուր չի ստացվում, որովհետև այն դժվարությամբ է մաքրվում: Ամոնիումի պերոենատից ստացվում է համեմատաբար ավելի մաքուր ռենիում, որտեղ մնում են միայն այլ տարրերի հետքեր և քիչ քանակությամբ վնասակար խառնուկներ: Ինչպես մնացած դժվարահալ մետաղների դեպքում, այնպես էլ ռենիումի փոշիներից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

Ռենիումի աղերից առավել կայուն են պերոենատները, որոնք ստացվում են ռենիումի թթուների չեզոքացման շնորհիվ՝ համապատասխան օքսիդներով, հիդրօքսիդներով, 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: Հետագա հետազոտությունների համար ուսումնասիրվել են նիկելի ռենիում պարունակող հրակայուն համաձուլվածքների լեգիրման, ֆազային կազմի առանձնահատկությունները և ֆիզիկաքիմիական պարամետրերը:

Երրորդ գլխում ջերմածանրաչափական վերլուծությամբ բացահայտվել են Fe_2O_3 - NiO - CoO - MoO_3 օքսիդային համակարգում ընթացող ֆերիտացման ռեակցիաները, մեխանիզմը և կինետիկան, համաձայն որոնց՝ ֆերիտացման գործընթացն ընթանում է փուլերով: 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 NiFe_2O_4 - CoMoO_4 պինդ լուծույթների տիպի բարդ օքսիդները: Fe_2O_3 - 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: Ֆերիտացման գործընթացի օպտիմալ ռեժիմներն են՝ $T_{\text{ֆ}}=1100\pm 50^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ֆ}}=3,5\dots 4,0$ ժ:

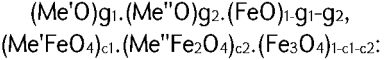
18%Ni+10%Co+5%Mo+O,7%Re+Fe_տ բաղադրությամբ մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշի ստանալու նպատակով ջերմագրավիչափական սարքի կիրառմամբ վերականգնվել է 99% $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4+1\%\text{NH}_4\text{ReO}_4$ բաղադրությամբ բովախառնուրդը, որը պատրաստվել է 1,5...2,0 տ տևողությամբ մեխանիկական խառնման եղանակով: Վերականգնման աստիճանի (λ) կախվածությունը պահման տևողությունից ցույց է տրված նկ. 2-ում: Ինչպես երևում է նկարից, կինետիկ կորը ենթարկվում է վերականգնման ինքնակատարիչային գործընթացին. սկզբից նկատվում է զանգվածի արագ կորուստ՝ չնկատվող ինդուկցիոն պարբերությամբ: Սինթեզված $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ բարդ օքսիդի վերականգնումը կատարվում է մեկ փուլով՝ առանց տրոհման: Կինետիկ կորերի վրա չեն նկատվել քիմիական փոխակերպություններին առնչվող էֆեկտներ:

Սակայն պարզ ընդգծվում են ուղղագծային և պարաբոլային տիրույթներ: 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 1ժ տևողության ընթացքում (1 կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում:



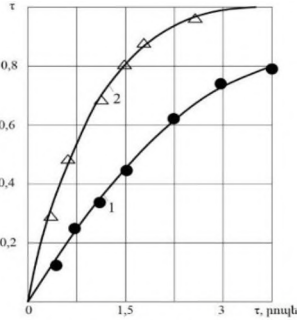
Նկ. 2. 99% $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4 + 1\%$ NH_4ReO_4 բաղադրությամբ բովախառնուրդի վերականգնման աստիճանի (λ) կախվածությունը պահման տևողությունից (τ , րոպե)՝
1 - 850°C, 2 - 650°C

Ինչ վերաբերում է օքսիդային համակարգերի վերականգնման մեխանիզմին ու կինետիկային, ապա դրանք բավականին բարդ են և 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 $Me^{\prime}Me''_{(1-c)} \cdot Fe^{3+}_2O_4$ բարդ օքսիդը համարժեք է համալիր միացություններով $(Me^{\prime}Fe_2O_4)_c \cdot (Me''Fe_2O_4)_{1-c}$ պինդ լուծույթին: Վերականգնման ընթացքում դրանք առաջացնում են փոփոխական բաղադրությամբ պինդ լուծույթի տիպի ենթաօքսիդներ կամ շպինելային ֆազեր, ինչպիսիք են՝



Ցույց է տրվել, որ վերականգնված պինդ լուծույթի բաղադրությունը կախված է Me^{\prime} և Me'' բաղադրությունից: $Me^{\prime}Me''_{(1-c)}Fe_2^{3+}O_4$ (կամ $MeMe^{3+(2-x)}Fe_xO_4$) օքսիդի վերականգնման մեխանիզմը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ: Մինչև $\lambda = 33\%$ վերականգնման աստիճանը տեղի է ունենում շպինելային ֆազից Me^{2+} -ի արագ անցում ենթաօքսիդի: 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 ենթաօքսիդային 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 $\sim 70\%$: Ենթաօքսիդային ֆազն աղքատանում է FeO -ի փոքրացման հետևանքով: $\lambda > 33\%$ դեպքում առկա է միայն փոփոխական բաղադրությամբ ֆազ՝ ենթաօքսիդային պինդ լուծույթ, որը վերականգնման ընթացքում ամբողջությամբ աղքատանում է թթվածնի նվազման հետևանքով՝ մինչև մաքուր մետաղ, այսինքն առաջանում է մետաղական համաձուլվածք:

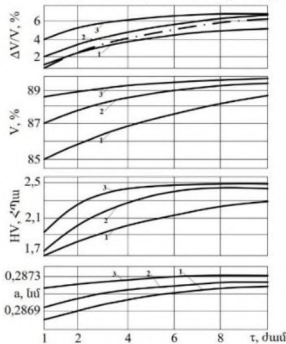
Վերականգնման ռեժիմների (T , τ) օպտիմալացման նպատակով կատարվել է մինչև 1 կգ զանգվածով նմուշների վերականգնում, որտեղ շերտի հաստությունը կազմել է ~ 25 մմ: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ. 3-ում, համաձայն որի՝ $T = 950^\circ\text{C}$ և $\tau = 3$ ժ տևողության ընթացքում (2-րդ կոր) տեղի է ունենում լրիվ վերականգնում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



Նկ. 3. 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 բովախառնուրդի վերականգնման կինետիկան՝ 1- 850°C , 2- 950°C

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

Նկ. 4-ում ցույց է տրված ՄС-Н18К10М5Re մակնիշի պողպատափոշուց 20% ծակուտկենսությամբ մամլվածքի $1000 \dots 1250^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում եռակալման ռեժիմների ազդեցությունը փոշեպողպատի հատկությունների վրա:

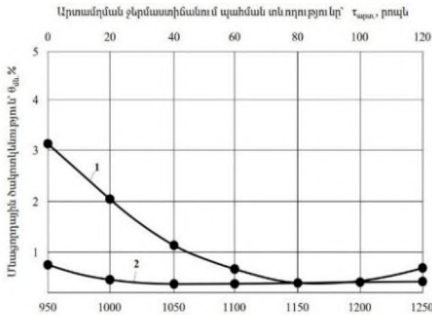


Նկ. 4. Եռակալման ջերմաստիճանի և պահման տևողության ազդեցությունը ՄС-Н18К10М5Re փոշեպողպատի հատկությունների վրա՝ 1 - 1100°C . 2 - 1175°C . 3 - 1250°C

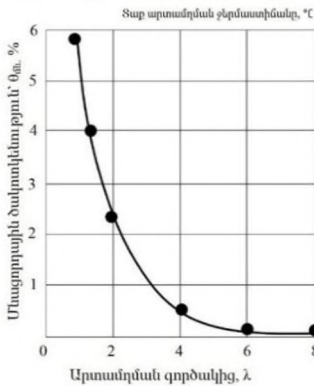
Հաշվի առնելով, որ առաջարկված տեխնոլոգիայով ստացված ՄС-Н18К10М5Re մակնիշի պողպատափոշին ունի համասեռ կառուցվածք, հետևապես՝ եռակալման համար չեն պահանջվում երկար ժամանակ և բարձր ջերմաստիճաններ ($T_{\text{եր}}$): Այդպիսի ռեժիմներ չեն պահանջվում նաև նստվածքի ($\Delta V/V$) մեծացման համար, որը կհանգեցնի խտության մեծացման: Որպես եռակալման

օպտիմալ ռեժիմներ ընտրվել են՝ $T_{\text{տն}}=1100...1150^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{տն}}=1,5...2,0$ ժամ: Եռակալումից հետո ծակոտկեն փոշեհամաձուլվածքի խտացման նպատակով անհրաժեշտ է կիրառել տաք մշակման եղանակներ, ինչպիսին է, օրինակ, տաք արտամղումը: 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 նպատակն է բացահայտել տաք արտամղման ժամանակ եռակալված փոշեպողպատի կառուցվածքագոյացման օրինաչափությունները: Հիմնական գործոնները, որոնք ազդում են արտամղման գործընթացի վրա, հետևյալներն 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 վերցրվել 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 վերցրվել 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 վերցրվել է $0,5$ ժ, արտամղման գործակիցը՝ $\lambda=5$, մայրակի կոնական անկյան թեքությունը՝ $\alpha_{\text{մ}}=55^{\circ}$: Փորձերի արդյունքները բերված են նկ. 5-ում (1-ին կոր): 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. 5, 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. 6): Ինչպես երևում է փորձերի արդյունքներից, տաք արտամղման գործակցի մեծացմամբ տեղի է ունենում մնացորդային ծակոտկենության կտրուկ փոքրացում և $T_{\text{արտ}}=1150^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում, երբ $\lambda=5$, իսկ $\alpha_{\text{մ}}=55^{\circ}$ մնացորդային ծակոտկենությունը ստացվում է $\theta_{\text{մ}} \leq 0,3\%$: Ելելով կատարված փորձերի արդյունքներից՝ որպես տաք արտամղման օպտիմալ գործակից վերցրվել է $\lambda = 5$:



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



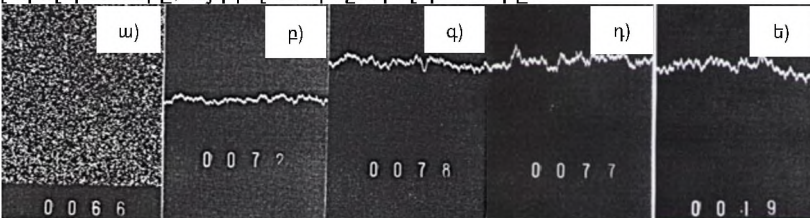
Սկ. 6. Տաք արտամղված նախապատրաստվածքների մնացորդային ծակոտկենության կախվածությունը արտամղման գործակցից. $T_{արտ} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{սկզ} = 25\%$, $\tau_{արտ} = 30$ րոպե, $\alpha = 55^\circ$

Հետագա հետազոտությունների ընթացքում ուսումնասիրվել է մնացորդային ծակոտկենության կախվածությունը մամլվածքի սկզբնական ծակոտկենությունից՝ $\theta_{սկզ}$, և մամլամայրի կոնական անկյան մեծությունից՝ α_s , 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: 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 կոնտենտում 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: Ինչդիրն 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_{ν}): 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, $\theta_{սկզ} = 20..25\%$, $\alpha_{\nu} = 90..120^{\circ}$, որոնք օպտիմալ են և ապահովում են անծակոտկեն կառուցվածքով փոշեպողպատների ստացումը ու բարձր մեխանիկական հատկությունները:

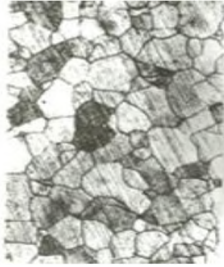
Չորրորդ գլխում կատարվել են տաք արտամղմամբ ստացված PC-H18K10M5Re մակնիշի մարտենսիտային ձերացող փոշեպողպատի թրծման, միսման և ձերացման գործընթացների համալիր հետազոտություններ: Օպտիմալ ռեժիմներով ստացված փորձանմուշները թրծվել են $820 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում, որից հետո ենթարկվել միսման և արհեստական ձերացման:

Նկ. 7-ում ցույց է տրված թրծված PC-H18K10M5Re փոշեպողպատում կոմպոնենտների բաշխվածությունը: Ինչպես երևում է նկարից, Fe, Ni, Co, Mo և Re տարրերի բաշխումը համասեռ է, այսինքն հոմոգենացումն ավարտված է: Սա հիմնական պահանջն է, որն ապահովում է բարձրամուր նյութերի շահագործման հուսալիությունը, որոնց թվին են պատկանում մարտենսիտային ձերացող պողպատները, այդ թվում՝ փոշեպողպատները:

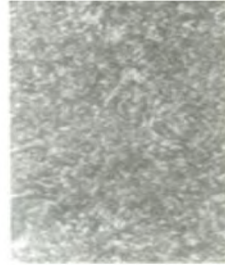


Նկ. 7. PC-H18K10M5Re փոշեպողպատում կոմպոնենտների բաշխվածությունը թրծումից հետո. ա – Fe, բ – Ni, գ – Co, դ – Mo, ե – Re

Կառուցվածքային հետազոտությունների մի մասը բերված է նկ. 8 և 9-ում: Թրծումից հետո կառուցվածքը միաֆազ է (նկ. 8) և անհամեմատ մանրահատ: Մարտենսիտը, որը ստացվել է միսման ժամանակ (նկ. 9), չունի որոշակի կառուցվածք և նման է անկառուցվածք մարտենսիտին: Ծերացումից հետո մասնիկները կոհերենտ կապված են մայրակի հետ, իսկ նրանց չափերը (0,01...0,1մմ) համապատասխանում են այն մասնիկների կրիտիկական չափերին, որոնք ապահովում են դիսպերս ամրացում: Միջմետաղական ֆազերն անջատվում են ոչ միայն հատիկի սահմաններում, այլև հատիկի ծավալում:



Նկ. 8. PC-18K10M5Re պողպատի միկրոկառուցվածքը թրծումից հետո (x 250)



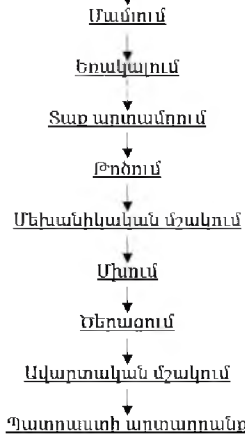
Նկ. 9. PC-H18K10M5Re պողպատի միկրոկառուցվածքը մխումից հետո (x 600)

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 PC-H18K10M5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատի բարձր մեխանիկական հատկությունները՝ $\sigma_{0,2}=2180...2240$ ՄՆ/մ², $\sigma_s=2480...2550$ ՄՆ/մ², HRC=55...58, $\delta=10...12\%$, $\psi=51...57\%$, KC=86...92 Ջ/սմ², 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 ծերացող պողպատափոշուց արտադրատեսակների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է մամլվածքների մամլման, եռակալման, տաք արտամղման և ջերմային մշակման գործընթացները (Նկ. 9): Ցույց է տրվել, որ ստացված փոշեպողպատն իր ֆիզիկա-մեխանիկական և տեխնոլոգիական հատկություններով չի գիջում ստանդարտ պողպատներին, իսկ որոշ դեպքերում գերազանցում է դրանց:

Կատարվել է արդյունաբերական արտադրության համար անհրաժեշտ տեխնոլոգիական սարքավորումների ընտրություն և տեխնիկատնտեսագիտական հիմնավորում, համաձայն որի՝ պողպատափոշու ինքնարժեքը կազմում է 31284 դր/տ, որն այլ տեխնոլոգիաներով ստացվող լեգիրված պողպատափոշիների ինքնարժեքի սահմաններում է:

ՈՇ-Մ18K10M5Re մարտենսիտային
ծերացող պողպատափոշի



Նկ. 9. Մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների և արտադրատեսակների ստացման տեխնոլոգիան

ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐ ԵՎ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Հայրենական և արտասահմանյան գրականության քննության արդյունքում կատարվել է հատուկ տեխնիկայում օգտագործվող մարտենսիտային ծերացող պողպատների ստացման տեխնոլոգիաների տեսական վերլուծություն: Յուրյ է տրվել, որ մինչև այժմ ձևակերպված չեն այն գիտական դրույթները, որոնք առնչվում են գերբարձր քիմիական մաքրությամբ, ջերմակայուն, բարձրամուր, հոմոգեն և անծակոտկեն կառուցվածքով մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատների ստեղծման հետ:

2. Հիմնավորվել է, որ ռենիումի կորզումը մոլիբդենիտային խտանյութերից և միներալային հանքանյութերից հանդիսանում է ժամանակակից գիտության և տեխնիկայի արդի խնդիրներից մեկը՝ հատկապես հաշվի առնելով ռենիումի՝ որպես լեզիրող տարրի բացառիկ ազդեցությունը պողպատների և համաձուլվածքների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների վրա, ինչպիսիք են բարձր ջերմակայունությունը, սառնաբեկունությունը, ամրությունը, կարծրությունը, մածուցիկությունը և մաշակայունությունը, ինչպես նաև ինտերմետաղական ֆազերի առաջացման հանգամանքը: Այս առումով բացառիկ արժեք են ներկայացնում հատկապես Հայաստանի Հանրապետության Զանգեզուրի և Ագարակի պղնձամոլիբդենային կոմբինատների մոլիբդենիտային խտանյութերը, որոնցում ռենիումի պարունակությունն ամենաբարձրն է (180...260 գ/տ)՝ ռենիում պարունակող այլ հանքանյութերի համեմատ:

3. Ընտրվել և հիմնավորվել են մարտենսիտային ծերացող փոշեպող-պատի ստացման եղանակն ու հետազոտությունների համար անհրաժեշտ ելա-նյութերը, այդ թվում՝ երկաթի օքսիդ (Fe_2O_3), նիկելի ենթօքսիդ (NiO), կոբալտի օքսիդ (CoO), մոլիբդենային անհիդրիդ (MoO_3), ամոնիումի քլորիդ (NH_4Cl) և ամոնիումի պերոտենատ (NH_4ReO_4), ինչպես նաև չափիչ-հսկիչ սարքավորում-ները և հետազոտման մեթոդիկան:

4. Ցույց է տրվել, որ մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ բովման ժամանակ, որը կատարվել է $560...620^\circ C$ ջերմաստիճանային տիրույթում, խտանյութում առկա ռենիումն առաջացնում է Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 միացու-թյուններ, որոնք շնորհիվ գոլորշու բարձր ճնշման՝ հեռացվում են գազային հոսքով: Այս օքսիդները, կլանվելով թաց փոշեկլանիչ համակարգի միջոցով և մշակվելով ծծմբաթթվային լուծույթներով, հանդիսանում են ռենիումի ստացման աղբյուր: Հետազոտվել են մոլիբդենիտային խտանյութի թրծման, ռենիումի օքսիդների առաջացման և ամոնիումի պերոտենատի ստացման գործընթացի մեխանիզմն ու կինետիկան:

5. Ուսումնասիրվել են ռենիումով նիկելի հրակայուն համաձուլվածքների լեգիրման և ֆազային կազմի առանձնահատկություններն ու ֆիզիկաքիմիական պարամետրերը: Բերված են γ' , γ և MeC ֆազերի միջև տարրերի բաշխման վրա ռենիումի ազդեցության արդյունքները, γ' ֆազի լուծման, սոլիդուսի և լիկվի-դուսի ջերմաստիճանները, γ' և γ ֆազերի բյուրեղային ցանցերի պարբերու-թյունները, հրակայուն համաձուլվածքների ուղղորդված բյուրեղացման ընթաց-քում նիկելի ինքնադիֆուզիայի բնութագրերը (բազմաբյուրեղ, սյունաձև կա-ռուցվածքով և միաբյուրեղ, ինչպես նաև էվտեկտիկական կոմպոզիտների տեսքով):

6. Ստացված դերիվատագրերի վերլուծության արդյունքում բացա-հայտվել են $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ օքսիդային համակարգում ընթացող ֆերի-տացման գործընթացի մեխանիզմը և կինետիկան, համաձայն որոնց՝

■ ֆերիտացման գործընթացն ընթանում է փուլերով. սկզբում տեղի է ունենում օքսիդների քլորացում, որին հաջորդում են ծավալային և երկրորդային ռեակցիաները,

■ օքսիդային համակարգի սինթեզը NH_4Cl -ի առկայությամբ իրակա-նանում է ըստ հետերոգեն ռեակցիաների մեխանիզմի ինչպես գազային, այն-պես էլ պինդ ֆազում, որոնց արգասիքները համարվում են $MeFe_2O_4$, $MeO \cdot Fe_2(MoO_4)_3$ շպինելի և $NiFe_2O_4 \cdot CoMoO_4$ պինդ լուծույթների տիպի բարդ օքսիդները,

■ $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ համակարգում կոբալտի ենթօքսիդը (CoO) միանում է MoO_3 -ի հետ՝ առաջացնելով $CoMoO_4$ միացությունը, դրանով իսկ խոչընդոտելով $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$ -ի սուբլիմացիան, գործնականում չփոխազդելով MoO_3 հետ: Օքսիդների անցումը օքսիդաքլորիդի բարձրացնում է դրանց

ռեակցիոն ունակությունը, որի հետ կապված՝ ոչ միայն ակտիվանում են ֆերիտացման գործընթացները, այլ նաև հնարավոր է դառնում սինթեզել հնչալե թթվային, այնպես էլ հիմնային օքսիդներ,

■ օքսիդների սինթեզման ժամանակ բացառվում է ազոտացումը, քանի որ ֆերիտի առաջացման գործընթացներն ընթանում են բարձր թթվածնային պոտենցիալի պայմաններում;

■ ընտրվել և հիմնավորվել են ֆերիտացման գործընթացի հետևյալ ռեժիմները. $T_{\text{ֆ.}}=1100\pm 50^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{ֆ.}}= 3,5\dots 4,0$ ժ

7. Բացահայտվել են $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3$ օքսիդային համակարգից սինթեզված $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ բարդ օքսիդի և ամոնիումի պերոենատից (NH_4ReO_4) պատրաստված բովախառնուրդի վերականգնման մեխանիզմն ու կինետիկան, համաձայն որոնց՝ ՄС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ձերացող պողպատափոշին խառնուրդների քանակությամբ ավելի մաքուր է, քան նույն մակնիշի ձուլված պողպատը:

8. Հետազոտվել են ՄС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ձերացող պողպատափոշուց պատրաստված ծակոտկեն մամլվածքների եռակալման, տաք արտամղման, թրծման, մխման և ձերացման գործընթացները: 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: Արդյունքում ընտրվել և հիմնավորվել են բարձր ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով օժտված մարտենսիտային ձերացող փոշեպողպատի եռակալման և տաք արտամղման գործընթացների օպտիմալ ռեժիմները՝ $T_{\text{էՄ}} = 1100\dots 1150^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{էՄ}} = 1,5\dots 2,0$ ժամ, $T_{\text{արտ}} = 1150\pm 25^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{արտ}} = 0,5\dots 1,0$ ժամ, $\theta_{\text{սկզ}} = 20\dots 25\%$, $\alpha_{\text{Մ}} = 90\dots 120^{\circ}$, $5 \leq \lambda \leq 6$, որոնք ապահովում են անծակոտկեն կառուցվածքով փոշեպողպատների ստացումը ու բարձր մեխանիկական հատկությունները:

9. Ցույց է տրվել, որ տաք արտամղմամբ ստացված և թրծված փոշեպողպատի կառուցվածքը միաֆազ է և անհամեմատ մանրահատ, իսկ մարտենսիտը, որը ստացվել է մխման ժամանակ, չունի որոշակի կառուցվածք և նման է անկառուցվածք մարտենսիտին: Ծերացումից հետո մասնիկները կոհերենտ կապված են մայրակի հետ, իսկ նրանց չափերը (0,01...0,1մմ) համապատասխանում են այն մասնիկների կրիտիկական չափերին, որոնք ապահովում են դիսպերս ամրացում: Միջմետաղական ֆազերն անջատվում են ոչ միայն հատիկի սահմաններում, այլ նաև հատիկի ծավալում:

10. Ցույց է տրվել, որ դիսպերս մասնիկների ծավալային պարունակությունը կախված է լեգիրող տարրերի քանակից, իսկ մասնիկների չափերը և ձևը՝ ձերացման ջերմաստիճանից և տևողությունից, որոնց բարձրացմամբ

տեղի են ունենում մասնիկների աճ և կոագուլյացիա, որոնք հանգեցնում են գերծերացման և հատկությունների նվազման: Համալիր հետազոտությունների արդյունքում ընտրվել և հիմնավորվել են միսման և ծերացման ռեժիմները՝ $T_{\text{ս}} = 820...850^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{ս}}$ -ը կախված է արտադրատեսակի չափերից՝ յուրաքանչյուր 1 մմ տրամագծի կամ հաստության դեպքում երաշխավորվում է 1,5 րոպե պահման տևողություն, $T_{\text{ծեր}} = 480...520^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{ծեր}} = 2...4$ ժամ՝ կախված արտադրատեսակի չափերից:

11. Ցույց է տրվել, որ ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող փոշեպողպատի բարձր մեխանիկական հատկությունները՝ $\sigma_{\text{с}} = 2480...2550$ ՄՆ/մ², HRC = 55...58, պայմանավորված են ոչ միայն նրա բարձր քիմիական մաքրությամբ (ըստ խառնուկների) և կառուցվածքային հոմոգենությամբ, այլ նաև արտամղման գործընթացով, երբ տեղի են ունենում հատիկների մանրացում և ամբողջ ծավալով հավասարաչափ բաշխում:

12. Կատարված համալիր հետազոտությունների արդյունքում մշակվել է մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշուց արտադրատեսակների ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է մանվածքների 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 են դրանց: Մշակված պողպատափոշու ինքնարժեքը կազմում է 31284 դր/տ, որը մանրացված, կայցիումի հիդրիդի և այլ տեխնոլոգիաներով ստացվող լեգիրված պողպատափոշիների ինքնարժեքի սահմաններում է:

Ատենախոսության հիմնական դրույթները հրատարակված են հետևյալ գիտական աշխատանքներում.

1. **Агбальян С.Г., Оганесян А.М., Симонян В.А.** Исследование процессов обжига молибденитовых концентратов и образования оксидов рения // Изв. НАН РА и НПАУ. Сер. ТН.- Ереван, 2021.- Т.74, N2.- С.137-145. ISSN 0002-306 X.

2. **Агбальян С.Г., Оганесян А.М., Симонян В.А., Варданян Д.Г.** Анализ процесса взаимодействия рения с металлами // Вестник НПАУ: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2021.- № 2. – С 34-43. ISSN 1829-3395. DOI:10.53297/18293395-2021.2-34.

3. **Симонян В.А.** Исследование процесса спекания и прессования мартенситно-старееющей стальной порошковой смеси // Международный научно-исследовательский журнал.- Екатеринбург, 2022, май.- Част 1, № 5 (119).- С. 102-107. DOI:<https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.119.5.058>.

4. **Սիմոնյան 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:

5. Աղբալյան Ա.Գ., Սիմոնյան 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:

6. Агбалиян С.Г., Симонян В.А. Обзор особенностей, методов производства и перспектив использования мартенситно-старееющих сталей // Международный научно-исследовательский журнал “Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов”.- Екатеринбург, 2022, август.- № 8 (122).- С. 113-125. DOI:<https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.113>.

7. Агбалиян С.Г., Симонян В.А. Исследование процесса ферритизации в оксидных системах $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3$ 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>.

8. Агбалиян С.Г., Симонян В.А. Исследование процесса восстановления системы $[Ni_{1-x}Co_x](Fe_{1-x}Mo_x)_2O_4+NH_4ReO_4$ 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>.

9. Աղբալյան Ա.Գ., Վասիլյան Գ.Ա., Սիմոնյան Վ.Ա. ПС-Н18К10М5Re մակնիշի մարտենսիտային ծերացող պողպատափոշուց պատրաստված ծակոտկեն մամվածքների 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.

10. Агбалиян С.Г., Симонян В.А. Study of hardening and structure of maraging powder steel grade PS-H18K9M5TR (18%Ni+9%Co+5%Mo+1%Ti+1%Re+66%Fe) // Scientific Herald of Uzhhorod University. Series “Physics”: Journal homepage: <https://physics.uz.ua/en>.- 2022.- Issue 52.- P. 46-55.

Симонян Виген Арменович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА АРМЕНИИ И ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

РЕЗЮМЕ

Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что развитие современной техники диктует необходимость создания новых материалов с более высокими функциональными свойствами, особенно прочностью, твердостью, пластичностью, ударной вязкостью, теплостойкостью, огнестойкостью, огнестойкостью, коррозионной стойкостью, хладноемкостью, стойкостью к хрупкому разрушению при отрицательных температурах и др. К числу таких материалов относятся мартенситно-стареющие стали, которые используются в транспортной технике, машиностроении, атомной энергетике, военной промышленности и т.д.

Исходя из вышеизложенного, целью диссертационной работы является разработка технологий изготовления перрената аммония из молибденитовых концентратов, производимых в Республике Армения, а также получения на его основе мартенситно-стареющих порошковых сталей и их термической обработки.

На основе проведенных исследований были выявлены механизм и кинетика процессов получения перрената аммония, окислительного обжига ренийсодержащих молибденитовых концентратов, произведенных в Республике Армения, образования оксидов рения и их поглощения, в результате которых разработана современная технология получения перрената аммония.

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 сложного оксида $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$. Показано, что процесс ферритизации протекает стадийно: сначала имеет место хлорирование оксидов, затем - объемные и вторичные реакции. Далее в присутствии NH_4Cl происходит синтез оксидной системы, который реализуется по механизму гетерогенных реакций как в газовой, так и в твердой фазах. Выявлены механизм и кинетика восстановления синтезированного сложного оксида $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ и смеси перрената аммония (NH_4ReO_4). Показано, что мартенситно-стареющий стальной порошок марки ПС-Н18К10М5Re по количеству легирующих элементов чище литой стали того же типа. Рений, будучи очень активным металлом, растворяется в системе Fe-Ni-Co-Mo, образуя твердые растворы и интерметаллические соединения, повышающие прочность, твердость, ударную вязкость, жаростойкость, коррозионную стойкость и хладноемкость порошковой стали.

Металлографический анализ показывает, что структура порошковой стали, полученной горячей экструзией и отжигом, однофазная и несравненно мелкозернистая, а мартенсит, полученный при закалке, подобен бесструктурному мартенситу. После старения частицы когерентно связаны с матрицей, а их размеры (0,01...0,1 мкм) соответствуют критическим размерам частиц, обеспечивающим

дисперсионное упрочнение. Интерметаллические фазы отделяются не только в границах зерна, но и в его объеме. Объемное содержание дисперсных частиц зависит от количества легирующих элементов, а размер и форма частиц – от температуры и продолжительности старения, с повышением которых имеют место рост и коагуляция частиц, что приводит к сверхстарению и уменьшению свойств.

Показано, что высокие механические свойства мартенситно-стареющей порошковой стали марки ПС-Н18К10М5Re ($\sigma_{\text{в}}=2480\dots2550$ МН/м², HRC=55...58) обусловлены не только ее высокой химической чистотой и структурной однородностью, но и процессом экструзии, при котором зерна измельчаются и равномерно распределяются по всему объему.

В результате комплексных экспериментальных исследований разработана технология получения высокопрочных мартенситно-стареющих порошковых сталей, легированных рением, включающая следующие процессы: синтез сложных оксидов из оксидов металлов, изготовление шихты, прессование пористых прессовок, спекание, горячая экструзия и термическая обработка.

По теме диссертации опубликовано десять научных работ, пять из них - за рубежом, в том числе одна - в международной базе данных «Скопус». Количество статей без соавторов – две.

EXTRACTION OF RHENIUM FROM MOLYBDENITE CONCENTRATE OF ARMENIA AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING POWDER MARTENSITIC AGING STEELS

SUMMARY

As a result of analyzing the domestic and foreign literature, it is shown that the development of modern technology requires the creation of new materials with functional properties, in particular high strength, hardness, plasticity, impact strength, heat resistance, fire resistance, corrosion resistance, frost resistance, resistance to brittle decay at negative temperatures, etc, such as maraging steels, which are used in transport equipment, instrument making, nuclear power, military industry, etc.

Based on the above, the goal of the dissertation is to develop technologies for the production and heat treatment of ammonium perrhenate and maraging steel powders alloyed with rhenium. Perrhenate was obtained from molybdenite concentrates produced in Republic of Armenia and it was used to alloy the powder.

As a result of the studies, the mechanism and kinetics of oxidative roasting of rhenium-containing molybdenite concentrates produced in Republic of Armenia, the formation of rhenium oxides, their absorption and processes for obtaining ammonium perrhenate were revealed, as a result of which a modern technology for the production of ammonium perrhenate was developed.

The mechanism and kinetics of the ferritization process in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3$ oxide system has been revealed, as a result of which a technology for the synthesis of $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ complex oxide is developed. It has been shown that the ferritization process proceeds in stages, with oxide chlorination occurring first, followed by volume and secondary reactions. Then, in the presence of NH_4Cl , the synthesis of the oxide system takes place, which is realized according to the mechanism of heterogeneous reactions, both in the gaseous and solid phases. The recovery mechanism and kinetics of the synthesized $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x](\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_4$ complex oxide and the mixture of ammonium perrhenate (NH_4ReO_4) is revealed. It is shown that maraging steel powder of the grade IIC-H18K10M5Re is cleaner than cast steel of the same type in terms of the number of alloying elements. Rhenium, being a very active metal, dissolves in the Fe-Ni-Co-Mo system and forms solid solutions and rhenium intermetallides, which increase the strength, hardness, impact strength, heat resistance, corrosion resistance and frost resistance of the powder steel.

The metallographic analysis has shown that the structure of the powder steel obtained by hot pressing and annealing is single-phase and incomparably fine-grained, and the martensite obtained by quenching is similar to unstructured martensite. After aging, the particles are coherently connected to the matrix, and their sizes (0.01...0.1 mm) correspond to the critical sizes of the particles that provide dispersed strengthening. Intermetallic phases stand out not only on the grain boundaries, but also in their volume. The volume content of dispersed particles depends on the number of alloying elements, and the size and shape of

the particles depends on temperature and duration of aging, the increase of which causes the growth and coagulation of particles, resulting in overaging and a decrease in properties.

It is shown that high mechanical properties of the ПС-H18K10M5Re grade maraging steel powder: $\sigma_h=2480\dots2550$, HRC=55...58, are due not only to its high chemical purity and structural homogeneity, but also to the extrusion process, during which grains are crushed and evenly distributed throughout the volume.

As a result of complex expert research, a technology has been developed for producing high-strength maraging powder steels alloyed with rhenium, including the processes of synthesizing complex oxides from metal oxides, preparing a charge, pressing on porous presses, sintering, hot extrusion and heat treatment.

Ten scientific works were published on the topic of the dissertation, five of them abroad, including one in the international database "Scopus". The number of articles without co-authors is two.

