

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16>**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЕРРИТИЗАЦИИ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ Fe_2O_3 -NiO-CoO-MoO₃ И
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

Научная статья

Агбальян С.Г.¹, Симонян В.А.²*^{1,2} Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

* Корреспондирующий автор (vigensimonyan2017[at]gmail.com)

Аннотация

Мартенситно-стареющие стали являются сверхчистыми сплавами и характеризуются точным химическим составом, отсутствием примесей и определенной структурой. Получение указанных сталей возможно применением порошков легированных сталей и их дальнейшим уплотнением, причем уплотнение должно производиться такими технологиями, которые способствовали бы диффузионным процессам и предотвращали наличие остаточной пористости в структуре.

Показано, что все существующие методы, кроме синтеза сложных оксидов и последующего восстановления, не подходят для получения порошков мартенситно-стареющей стали. Дериватографическим методом выявлены механизм и кинетика ферритизации в оксидной системе Fe_2O_3 -NiO-CoO-MoO₃ при взаимодействии различных количеств компонентов. Обоснован процесс синтеза сложных оксидов и разработана эффективная технология получения легированных оксидных порошков со структурой твердого раствора, которые могут быть сырьем для получения порошков мартенситно-стареющей стали со сверхчистым химическим составом, требуемой структурой и высокими механическими и технологическими свойствами.

Ключевые слова: щелочные и кислотные оксиды металлов, синтез сложных оксидов, дериватограмма, порошок мартенситно-стареющей стали.

**STUDY OF THE FERRITIZATION PROCESS IN OXIDE SYSTEMS Fe_2O_3 -NiO-CoO-MoO₃ AND
TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF COMPLEX OXIDES**

Research article

Agbalyan S.G.¹, Simonyan V.A.²*^{1,2} National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia

* Corresponding author (vigensimonyan2017[at]gmail.com)

Abstract

Maraging steels are ultrapure alloys and are characterized by a precise chemical composition, absence of impurities and defined structures. These steels can be produced by using alloyed steel powders and their further compaction, and compaction should be carried out with techniques that promote diffusion processes and prevent the presence of residual porosity in the structure.

It is shown that all existing methods, except the synthesis of complex oxides and subsequent reduction, are not suitable for obtaining maraging steel powders. The mechanism and kinetics of ferritization in Fe_2O_3 -NiO-CoO-MoO₃ oxide system at interaction of different quantities of components were revealed by derivatographic method. The process of synthesis of complex oxides was justified and the efficient technology for obtaining alloyed oxide powders with solid solution structure which can be a raw material for obtaining martensitic aging steel powders with ultrapure chemical composition, the required structure and high mechanical and technological properties was developed.

Keywords: alkaline and acidic metal oxides, synthesis of complex oxides, derivatogram, maraging steel powder.

Введение

Развитие современной техники диктует необходимость создания материалов с требуемыми свойствами, особенно высокой прочностью и пластичностью. Особую роль здесь играет ударная вязкость как структурно-чувствительное свойство. При наличии комплекса указанных свойств повышаются предел текучести материала, усталостная прочность, а также способность работать при переменных нагрузках. К числу таких перспективных материалов относятся мартенситно-стареющие стали, которые используются в транспортной технике, приборостроении, атомной энергетике, военной промышленности и т.д. [1], [2], [3], [4]. В отличие от углеродистых сталей, мартенситно-стареющие стали более устойчивы к хрупкому разрушению, особенно при отрицательных температурах. Эти стали хорошо поддаются обработке резанием, легко деформируются и подвергаются термической обработке [2], [3], [5], [7].

Получение сталей мартенситного старения наиболее целесообразно методами порошковой металлургии, что объясняется не только их технико-экономическими показателями, но и возможностью получить мелкозернистую структуру, высокие физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства. Проблема в том, что при производстве этих сплавов традиционными металлургическими методами он загрязняется вредными примесями, особенно углеродом, водородом, кислородом, азотом, серой и фосфором. Кроме того, в процессе кристаллизации в нем формируется слоистая структура, что и является основным препятствием для широкого применения этих сплавов. Однако ограниченность производства порошков легированных металлов, в первую очередь на основе железа, не

позволяет расширить количество порошковых композиционных материалов, которое в общем объеме производства металлических порошков составляет 2,5% (в СНГ) [4].

Республика Армения богата полиметаллическими минералами, наличие которых является основой для производства металлических порошков и порошковых композиционных материалов на их основе, в том числе мартенситно-старяющихся порошковых сталей. Исключительную ценность представляют минералы молибдена, содержащие не только железо, но и природные легирующие элементы, в частности рений.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является исследование механизма и кинетики процесса ферритизации в оксидной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3$ и разработка технологии получения сложных оксидов с целью получения высокопрочных мартенситно-старяющихся стальных порошков.

Постановка задачи и обоснование методики

Мартенситно-старяющиеся стали относятся к группе сверхчистых сплавов, т.е. характеризуются точным химическим составом, отсутствием полостей и определенной структурой [8]. С этой точки зрения, выбор технологии получения мартенситно-старяющихся сталей должен способствовать решению следующих требований:

1) получение легированных металлических порошков, а не механическое смешение компонентов с целью получения однородной структуры;

2) уплотнение легированных металлических порошков путем получения продукции, что способствует диффузионным процессам и предотвращает наличие остаточной пористости в структуре.

Известно [5], [6], [7], [9], что твердые растворы оксидов могут быть получены из оксидных соединений, если они изоморфны и металлы имеют одинаковые ионные радиусы. В целом синтез оксидов возможен, если один из них кислотный (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 , Re_2O_7 и т.д.), а другой - щелочной (CuO , FeO , NiO , CoO , ZnO и т.д.). Щелочной оксид двухвалентного металла и кислотный оксид трехвалентного металла могут взаимодействовать друг с другом с образованием особых соединений: ферритов, молибденитов, титанидов, хромитов и т.д.

Ферриты представляют собой ионные соединения, в которых анионом является кислород (O^{2-}). Они располагаются в узлах кристаллических сеток, а внутри них - положительно заряженные катионы (Me^{2+} , Fe^{3+}). При твердофазных реакциях происходит диффузия катионов Me^{2+} , Fe^{3+} , а анионы O^{2-} остаются неподвижными [4], [9].

Для мартенситно-старяющихся сталей большой интерес представляет система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, которая также является основой ряда магнитомягких сплавов. На рис. 1 представлена диаграмма состояния этой системы, согласно которой шпинельный диапазон находится между точками 68,1% Fe_2O_3 и 31,9% NiO вне пределов стехиометрии. Отсюда можно сделать вывод, что избыточные компоненты системы растворяются в NiFe_2O_4 , который синтезируется выдержкой при 1250...1300°C в течение 3 часов (рис. 2). Как видно, N и Fe_2O_3 не образуют твердого раствора NiFe_2O_4 . Феррит NiFe_2O_4 содержит 25,1 % Ni, а после восстановления - 34,5 % Ni.

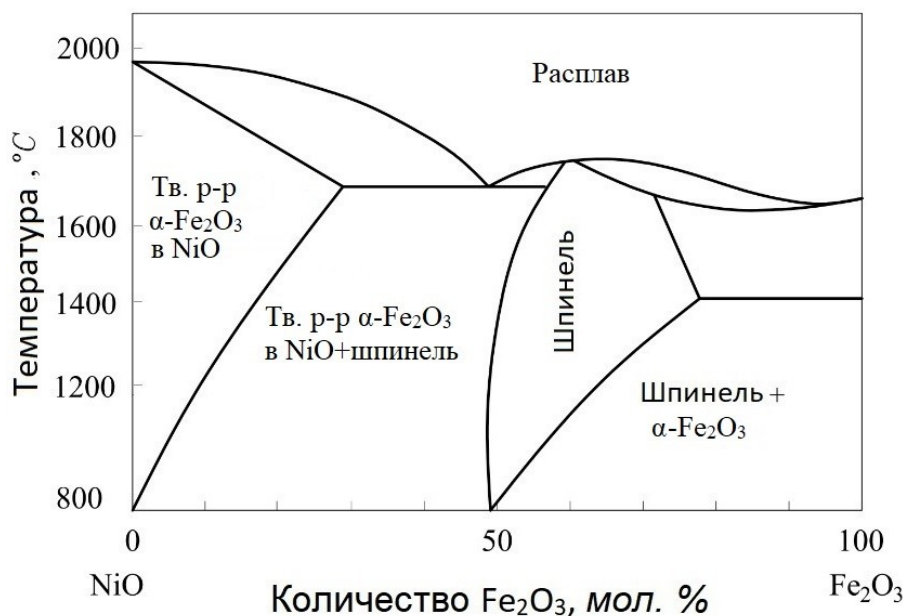


Рисунок 1 - Диаграмма состояния компонентов $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.1>

В результате синтеза оксидов Fe_2O_3 и CoO , который проводился при температурах 1100...1200°C в течение 3...4 часов, был получен феррит CoFe_2O_4 . Данный синтез очень похож на синтез компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. Так как содержания Ni и Co в системах NiFe_2O_4 и CoFe_2O_4 достигают 25,1%, а в сплавах Fe-Ni и Fe-Co - 34,5%, следовательно, для получения гомогенного сплава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO}$ необходимо брать 31,9% NiO+CoO . Это обеспечит 34,5%-ное суммарное содержание Ni и Co в системе Fe-Ni-Co. Как известно из [2], [3], концентрация Ni в мартенситно-старяющихся сталях колеблется в пределах 15...20%, а концентрация Co - 5...15%. Эти композиции, безусловно, можно получить с помощью технологии синтеза сложных оксидов.

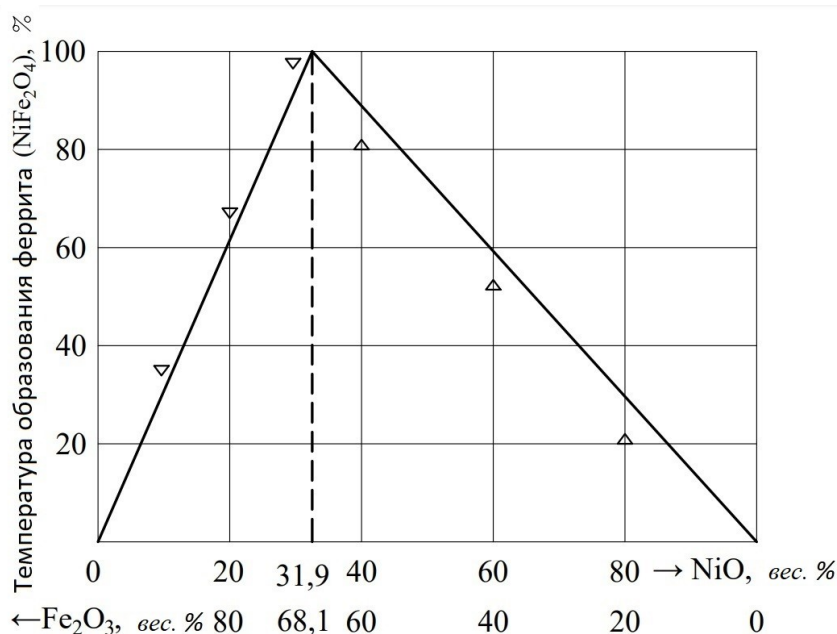
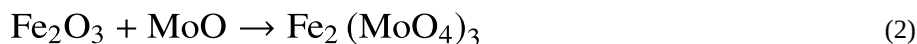


Рисунок 2 - Зависимость степени ферритообразования NiFe₂O₄ от соотношения NiO/Fe₂O₃
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.2>

Примечание: сплошная линия - расчетная, а точки - экспериментальные

Поскольку оксиды Fe₂O₃ и MoO₃ являются кислотными, синтез системы, составленной из них, представляет определенные трудности [10]. В [11], [12] представлен механизм образования двойных оксидов Fe и Mo, где изучено возможное протекание реакций



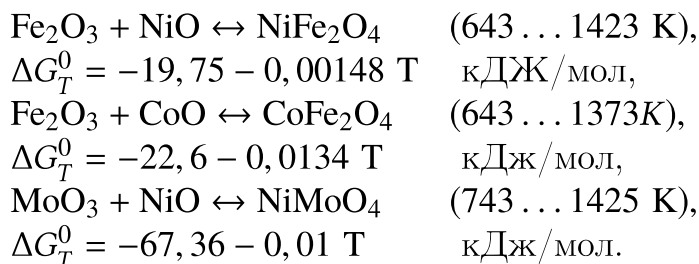
Массы оксидов Fe и Mo рассчитывали по стехиометрическим количествам, затем смешивали, после чего подвергали синтезу в среде аргона. Ферритизацию проводили при 650...900°C в течение 6...9 часов. Процесс протекал по реакции (1), приводя к 100% ферритизации. Ферритизация протекает быстрее при температурах 800...850°C, что связано с плавлением MoO₃. В результате экспериментов не удалось получить молибденит по реакции (2). Также был проведен синтез оксидов Fe₂O₃-MoO₃ и получены те же результаты, что и в случае FeO+MoO₃. Аналогичные результаты были получены и в работах [5], [13]. Синтез проводили в течение 3...4 часов в интервале температур 600...1000°C. Исследован диапазон MoO₃ до стехиометрического состава (до 47,4% MoO₃). Степень ферритизации составила 3...6%, которую можно повысить за счет увеличения степени чистоты сырья, создания и наличия микропокрытий.

В результате исследований установлено, что синтез компонентов в системе Fe₂O₃-CoO-NiO-MoO₃-NH₄Cl осуществляется по простой схеме: газофазный метаболизм реализуется в присутствии NH₄Cl, что, в свою очередь, способствует ферритообразованию. Также происходит процесс превращения оксидов в оксихлориды, который повышает реакционную способность последних и, следовательно, активизирует процесс синтеза. Наряду с основными реакциями протекают и вторичные реакции, в ходе которых образуются твердые растворы. Такими реакциями являются



где CoMoO₄ - природный минерал цеолит, а Me - Ni+Co.

Для оценки реакций, протекающих в исследуемой системе, были проведены термодинамические расчеты. По формуле $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ рассчитана энергия Гиббса для нормальных условий. Полученные результаты подтверждают, что в исследованном интервале температур протекают реакции хлорирования и происходит синтез оксидов. В результате образуются твердые оксидные растворы и сложные шпинельные оксиды:



Результаты исследования

С целью обоснования температурного диапазона, синтеза и выявления кинетики сложных оксидов системы Fe_2O_3 - CoO - NiO - MoO_3 были проведены комплексные термогравиметрические (ТД) исследования. Исследования проводились с учетом возможных вариантов оксидов в системе. Количество компонентов (оксидов) исходной шихты подбирали таким образом, чтобы в результате восстановления сложного оксида, полученного после синтеза, был получен мартенситно-старяющийся стальной порошок состава $18\%\text{Ni}+10\%\text{Co}+5\%\text{Mo}+\text{Fe}_{\text{остаток}}$. Результаты экспериментов представлены на рис. 3 - 7. Все эксперименты проводились с при одних и тех же режимах, включая $T=293\dots 1473 \text{ K}$, $TG = 500$ и 250 мкВ , $DTG = 1 \text{ мкВ}$, $DTA = 100 \text{ мкВ}$, $V_T = 7,5$ и $15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Перед изучением процесса синтеза сложного оксида были исследованы его отдельные компоненты и их взаимодействие друг с другом. На рис. 3 представлены результаты термогравиметрических исследований NH_4Cl , в которых заметны эндотермические эффекты. Они проявляются на кривой DTA в интервалах температур $160\dots 215^\circ\text{C}$ и $260\dots 492^\circ\text{C}$ и имеют точки минимума, соответствующие 185°C и 352°C .

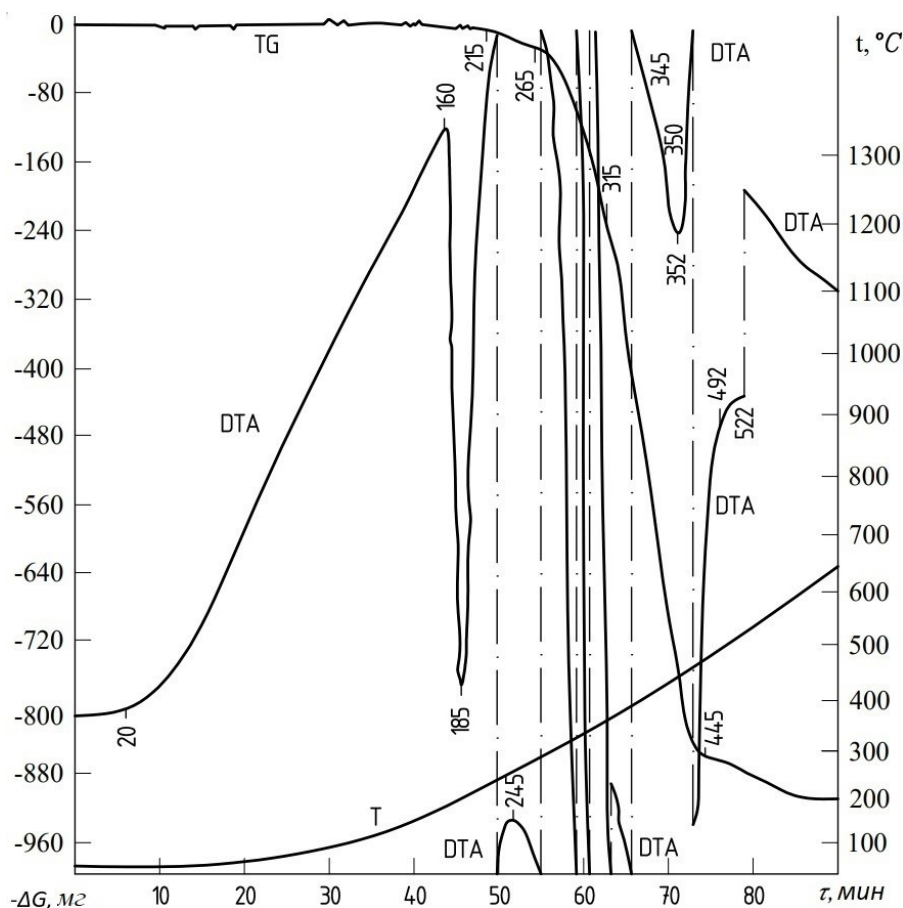


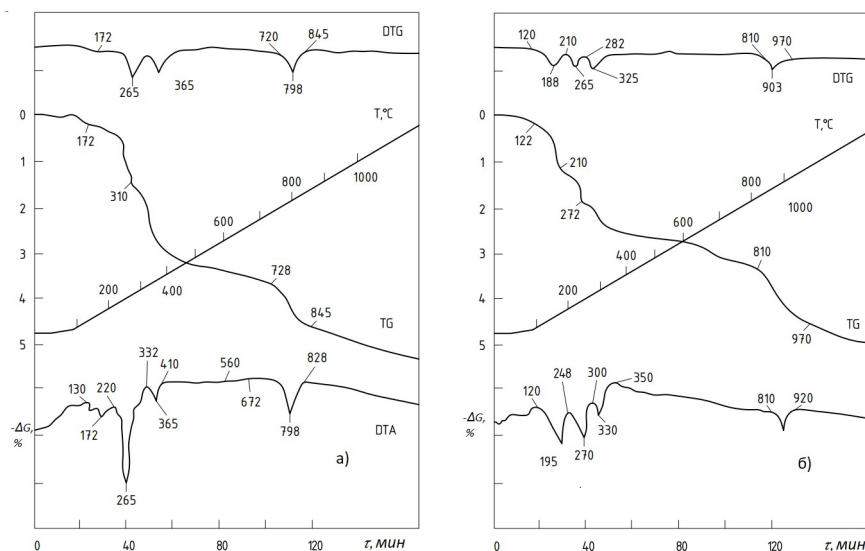
Рисунок 3 - Дериватограмма NH_4Cl
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.3>

Глубокая энтропия, появляющаяся на кривой в интервале температур $160\dots 215^\circ\text{C}$, соответствует фазовому превращению $\lambda \rightarrow \beta \text{ NH}_4\text{Cl}$, что обосновывается постоянной массой NH_4Cl ; кривая в данном интервале прямолинейна, и газообразные продукты отсутствуют. В интервале температур $260\dots 492^\circ\text{C}$ происходит разложение NH_4Cl по реакции $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ с потерей массы 94%, что связано с сильной эндотермией в этом интервале. При температуре 600°C удаляются все продукты, образующиеся при разложении NH_4Cl . (ΔG_T^0) реакции $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ приведена в табл. 1.

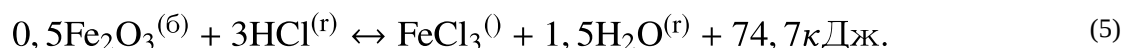
Таблица 1 - Изменение термодинамического потенциала (Дж/мол) NH_3 в зависимости от температурыDOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.4>

Реакция	Температура, К				
	298	400	500	1000	1500
$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$	91523	-	-	-88601	-199765
$\text{NH}_4 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	16747	6699	-5024	-61965	-120998

На рис. 4 и 5 показано взаимодействие Fe_2O_3 , NiO , CoO и MoO_3 с NH_4Cl . По экзотермическим и эндотермическим эффектам, присутствующим на кривых DTA, можно сделать вывод, что происходит довольно быстрое хлорирование.

Рисунок 4 - Дериватограммы систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (а) и $\text{NiO-NH}_4\text{Cl}$ (б)DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.5>

Наклон кривой TG в интервале температур 130...220°C на рис. 4а обусловлен удалением адсорбированной влаги и воды из системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$. Эндотермический эффект при 220...332°C (с экстремумом 265°C) обусловлен термическим разложением NH_4Cl и испарением продуктов реакции, в частности NH_3 , а точка минимума при 172°C - фазовым превращением ($\lambda \rightarrow \beta$) NH_4Cl . Разложение NH_4Cl приводит к активации и увеличению скорости реакций хлорирования



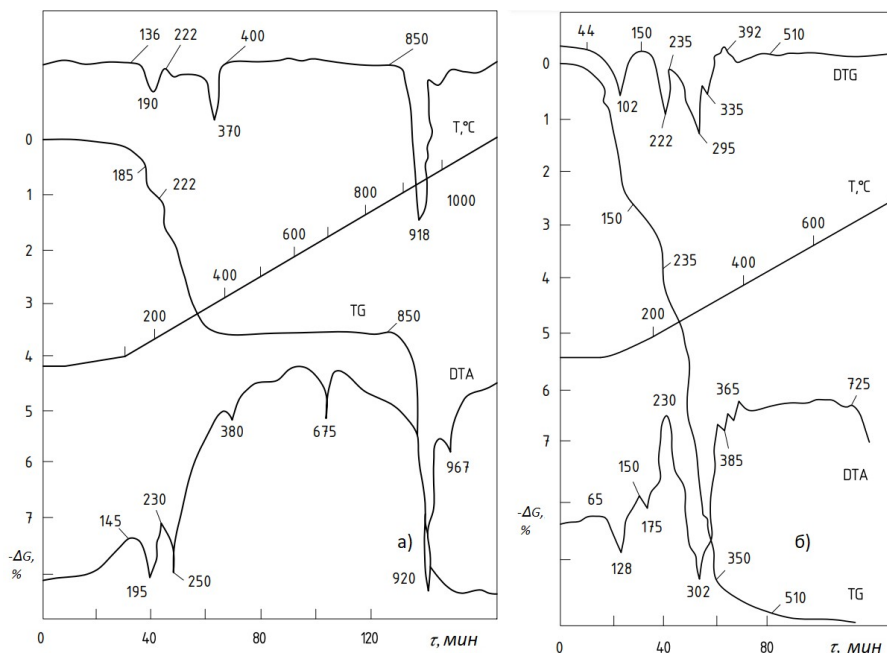
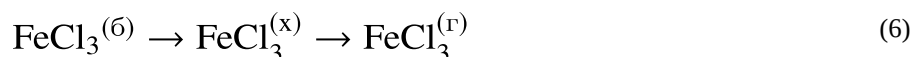


Рисунок 5 - Дериватограммы систем CoO-NH₄Cl (а) и MoO₃-NH₄Cl (б)
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.6>

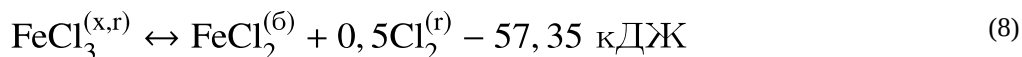
В интервале температур 332...410°C экстремум на кривой DTA (при 365°C) обусловлен испарением (T_б=315°C) FeCl₃:



которое проявляется уменьшением массы на кривой TG. При повышении температуры хлорирование обычно протекает по следующей реакции:

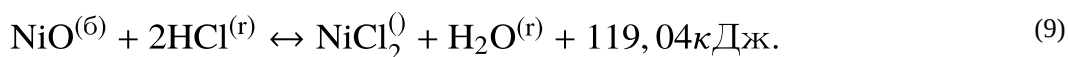


продуктом которой является оксихлорид. Одновременно протекают непропорциональные реакции

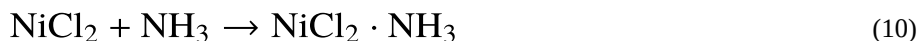


которые сопровождаются испарением газа Cl₂. На кривой DTA это ощущается в виде глубокой эндотермии (с экстремумом 798°C при 672...828°C).

Механизм взаимодействия компонентов системы NiO-NH₄Cl (рис. 4б) очень похож на механизм системы Fe₂O₃-NH₄Cl. В этом случае кривая TG тоже не имеет больших провалов, а также протекают реакции хлорирования:



Как известно из [14, 15], NiCl₂ активно взаимодействует с NH₃, особенно при высоких температурах 120°C:



Однако соединение NiCl₂·NH₃ термодинамически неустойчиво и разлагается при температурах 330...350°C, что сопровождается испарением NH₃ (экстремум 3300C на кривой DTA).

В диапазоне высоких температур хлорирование протекает по следующей реакции:



в результате чего происходит образование оксихлоридов. В интервале температур 810...920°C (с экстремумом 905°C) часть NiCl₂ (T_{кип}=975°C) испаряется, что фиксируется на кривых TG и DTG, а энтропия - на кривой DTA.

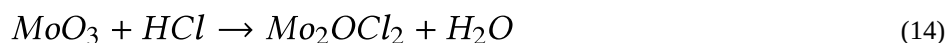
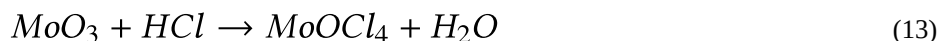
Дериватограммы систем CoO-NH₄Cl (рис. 5а) и MoO₃-NH₄Cl (рис. 5б) отличаются от систем Fe₂O₃-NH₄Cl и NiO-NH₄Cl. Левая часть дериватограммы системы CoO-NH₄Cl такая же, как у NiO-NH₄Cl. С повышением температуры на кривой DTA отмечен эндотермический эффект (с экстремумом 675°C) без потери массы, при этом кривая TG ортогональна. Следовательно, происходит фазовый переход, сопровождающийся образованием оксихлоридов



Второй термический эффект, возникающий при температуре 858°C (с экстремумом 920°C), характеризуется резким падением кривых DTA и TG, возможным только при термическом разложении соединений. Как известно из [16], технический субоксид кобальта (CoO) содержит субоксид-оксид кобальта (Co₃O₄), диссоциирующий при температуре 900°C - Co₃O₄ → CoO+O₂. Энтропия этой реакции фиксируется на кривой DTA, а потеря O₂ - на кривой TG.

Дериватограмма системы $\text{MoO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 5б) характеризуется непрерывной потерей массы и, следовательно, непрерывным снижением кривой TG, вплоть до температуры 350°C . Термическое разложение NH_4Cl происходит в интервале температур $230\text{...}365^\circ\text{C}$ и фиксируется на кривой DTA с глубокой энтропией с температурным экстремумом 302°C . Фактически на этом процесс заканчивается, так как основная масса NH_3 и HCl , еще не вступившая в реакцию, частично удаляется.

Хлорирование происходит по следующей реакции:



При температурах до 510°C наблюдается интенсивное испарение MoO_3 , которое зафиксировано хроматографическим анализом (табл. 2). Как известно [10], испарение MoO_3 фактически происходит в интервале температур $600\text{...}800^\circ\text{C}$. Это означает, что процесс хлорирования ускоряет испарение, перемещая его в область более низких температур.

Особый интерес представляет процесс синтеза многокомпонентных систем. В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 6а) процесс хлорирования активизируется (особенно до температуры 455°C), что фиксируется на кривой DTA. Потеря массы образца незначительна, кривая TG почти ортогональна. Поэтому завершенность процесса реакции наибольшая. Дериватограмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-MoO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 6б) практически не отличима от системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-NH}_4\text{Cl}$. Однако в этом случае кривая TG имеет глубокие провалы, как и в случае системы $\text{MoO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 5б). Потеря массы высокая ($50\%\text{MoO}_3$). Данные показатели получены из-за наличия MoO_3 и его испарения. Однако в этом случае температура испарения MoO_3 сдвинута вправо, т.е. в диапазон температур $515\text{...}800^\circ\text{C}$, что можно объяснить ингибирующим свойством NiO . Процесс изменения “потеря массы-энтропия” фиксируется на кривых TG и DTA. На кривой DTA регистрируется глубокий эндотермический эффект, находящийся в интервале температур $515\text{...}655^\circ\text{C}$ (с экстремумом 598°C).

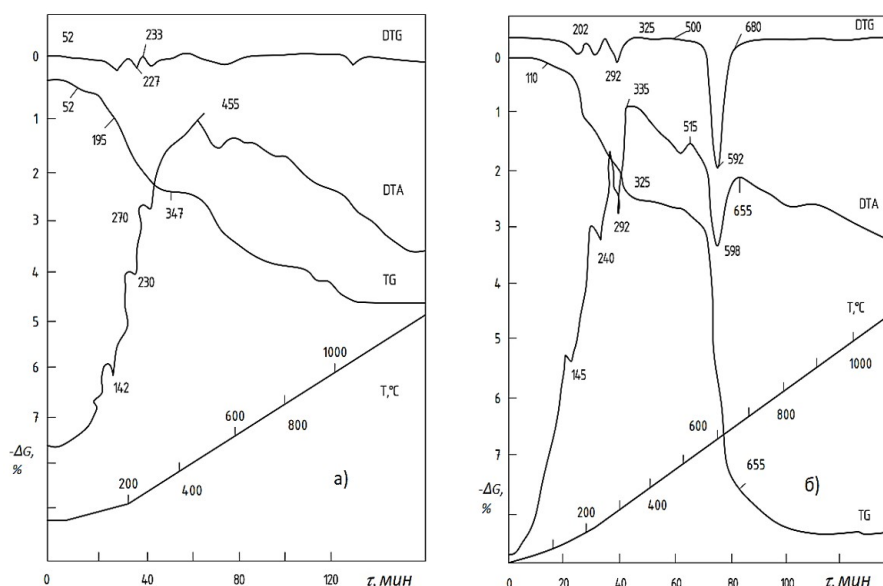
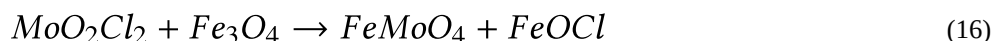
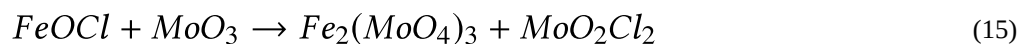


Рисунок 6 - Дериватограммы систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-NH}_4\text{Cl}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-MoO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.7>

Трудность синтеза MoO_3 , вызванная его испарением до $50\text{...}75\%$, легко ешается в присутствии CoO . Это хорошо видно на дериватограмме системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 7). CoO , являясь активным оксидом, как видно из рис. 5а и 6а, согласно реакции (3), связывает с собой MoO_3 и образует CoMoO_4 , тормозя тем самым процесс испарения MoO_3 . В этом случае потеря массы наименьшая (кривая TG имеет небольшой наклон), а завершенность реакции синтеза наибольшая. Характер кривой TG такой же, как и в случае системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-NH}_4\text{Cl}$ (рис. 6а). Что касается кривой DTA, то левая часть аналогична рис. 4 и 5, а правая часть характеризуется двумя эндотермическими эффектами (с экстремумами 835°C и 880°C), которые приводят к потере массы (в основном хлоридов).

Анализ продуктов реакции (табл. 2) показывает, что синтез оксидов осуществляется по объемному механизму, а именно:



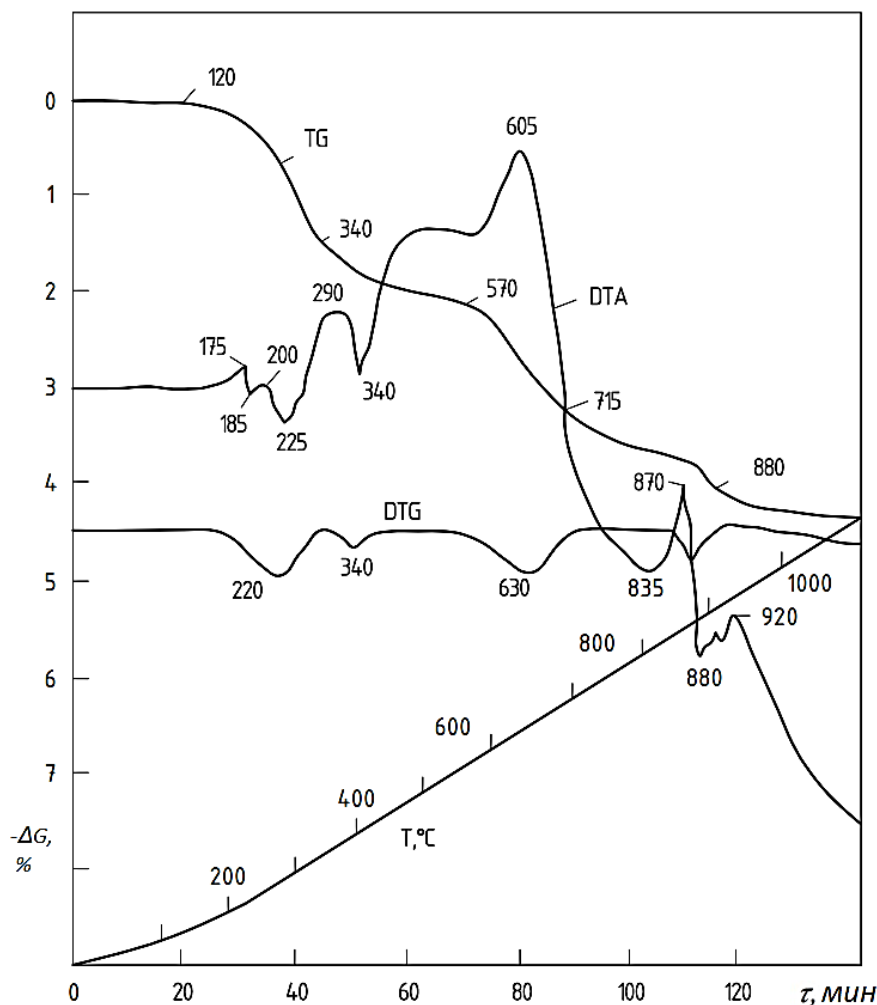
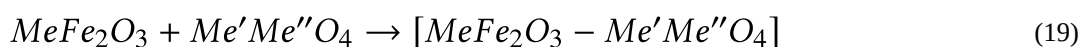
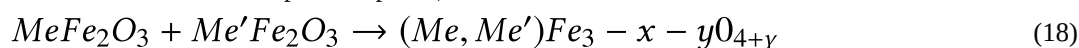


Рисунок 7 - Дериватограммы систем $Fe_2O_3-NiO-CoO-MoO_3-NH_4Cl$
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.8>

Наряду с этими реакциями протекают и твердофазные реакции



Последней стадией синтеза являются вторичные реакции



где Me, Me', Me'' – Ni, Co и Mo – металлы; γ - кислородный параметр.

Таблица 2 - Результаты химического, газового, магнитного и рентгеноструктурного анализов продуктов реакции

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.9>

Система	T, °C	Состав твердой фазы	Состав газовой фазы
$Fe_2O_3-NH_4Cl$	170	Fe_2O_3, NH_4Cl	H_2O
	290	$Fe_2O_3, NH_4Cl, FeCl_3$	NH_3, HCl, H_2O
	420	$Fe_2O_3, FeOCl$	$NH_3, FeCl_3$
$NiO-NH_4Cl$	210	NiO, NH_4Cl	H_2O
	280	$NiO, NH_4Cl, NiCl_2$	NH_3, HCl, H_2O
	420	$NiO, NiCl_2, Ni_2OCl_2$	$NH_3,$
$CoO-NH_4Cl$	220	CoO, NH_4Cl	-
	390	$CoO, CoCl_2, Co_2OCl_2$	NH_3, HCl, H_2O
MoO_3-NH_4Cl	230	MoO_3, NH_4Cl	$H_2O, NH_3, NCl,$
	350	MoO_3, MoO_2Cl	$H_2O, MoO_2Cl,$ $MoOCl_4$
	400	$Fe_2O_3, NiO, CoO,$	NH_3

Fe ₂ O ₃ -NiO- -CoO- NH ₄ Cl,	650 800 1080	ферритная фаза Fe ₂ O ₃ , NiO, ферритная фаза NiO ферритная фаза Ферритная фаза	- FeCl ₃ -
Fe ₂ O ₃ -NiO- -MoO ₃ - NH ₄ Cl	550 1050	Fe ₂ O ₃ , NiMoO ₄ , ферритная фаза Ферритная фаза	NH ₃ -
Fe ₂ O ₃ .NiO- -CoO-MoO ₃ - -NH ₄ Cl	550 1050	Fe ₂ O ₃ , NiO, CoO, MoO ₃ ферритная фаза Ферритная фаза	NH ₃ -

Таким образом, в присутствии NH₄Cl протекают как газообразные, так и твердофазные гетерогенные реакции, продуктами которых являются сложные оксиды, образующиеся в виде шпинельных и твердых растворов.

С целью усовершенствования режимов получения ферритов (Т, τ) были проведены комплексные исследования. Шихту 68,5%Fe₂O₃+16,4%NiO+9,7% CoO+5,4%MoO₃+2%NH₄Cl перемешивали в вибрационной мельнице в течение 1,0...1,5 ч, что обеспечивало однородность состава и дисперсность зерен компонентов размером 1...10 мкм. Для ускорения процесса ферритизации шихту подвергали уплотнению в виде прессов (до 0,1 кг) с пористостью 50...60%, после чего проводили синтез. Результаты эксперимента представлены на рис. 8.

Степень ферритизации (Ф, %) оценивали химическим, рентгенометрическим и магнитным анализами. Целью фазового анализа было определение наличия свободных оксидов, которые не вступали в реакцию и не трансформировались. Результаты химического и рентгенометрического анализов контролировались магнитным анализом, так как исходные оксиды (Fe₂O₃, NiO, CoO, MoO₃) парамагнитны, а синтезированные оксиды ферромагнитны. Исходя из изложенного, синтезированные ферриты после дисперсионного измельчения (1...5 мкм) в жидкой среде (воде) подвергались мокрой магнитной сепарации на трубчатом магнитном анализаторе типа 25Б-СЗ.

В ходе синтеза был проведен качественный анализ газов, образующихся в результате реакции. Газовые продукты реакции, особенно хлориды, охлаждались и конденсировались, а затем подвергались фазовому анализу. Углеводороды и другие соединения были определены на хроматографе типа ХТ-2, который претерпел определенные изменения. Концентрация компонентов газа регистрировались термохимическим детектором с помощью потенциометра типа ЭПИ-09. Небольшие количества были измерены с помощью чувствительной шкалы. Анализ проводился методом отбора тестового образца [17]. К сожалению, примерный подбор сорбентов и отсутствие методики не позволили детально изучить газовую фазу и правильно определить компоненты для таких специфических экспериментов. Химический анализ показал наличие хлоридов и оксихлоридов, которые указаны в табл. 2, а хроматографический метод – наличие H₂, NH₃ и N₂. Полученные результаты подтверждают, что процесс химических взаимодействий протекает не только с твердофазными реакциями оксидных контактов, но и с газовой фазой с интенсивным массопереносом. Этим объясняется высокая скорость реакций ферритизации в присутствии NH₄Cl. Результаты хроматографического анализа показывают, что сначала образуются хлориды и оксихлориды, а затем следуют объемные и твердофазные реакции ферритизации.

На рис. 8 представлены результаты исследования в зависимости от температуры (Т, °С) и продолжительности выдержки (τ, ч), которые являются основными параметрами. Степень ферритизации (Ф, %) обоснована по количеству немагнитной фракции. Как видно из рис. 8а, полный процесс ферритизации не обеспечивается при выдержке τ=2 ч, а 100% ферритизация происходит при Т=1100°С и τ =3,5...4,0 ч (рис. 8б).

По результатам экспериментов были выбраны следующие режимы синтеза и получения ферритов для системы Fe₂O₃-NiO-CoO-MoO₃-NH₄Cl: температура нагрева - °С, время выдержки - 3,5... 4,0 ч.

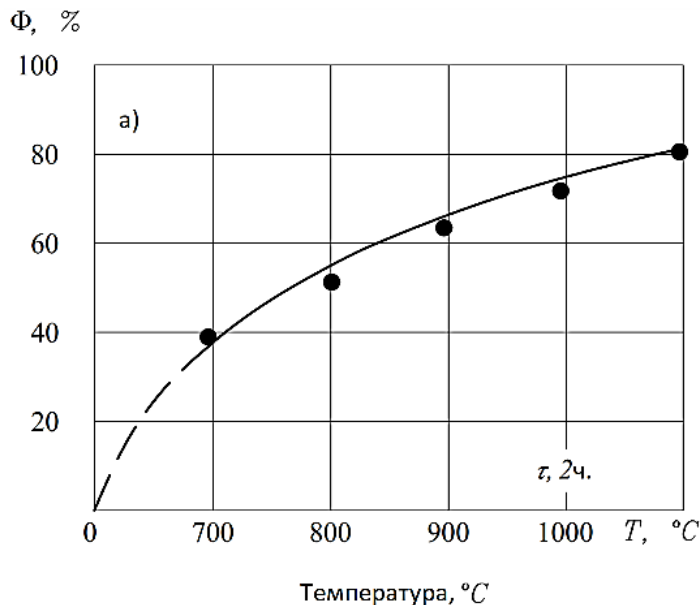


Рисунок 8 - Влияние температуры на степень получения ферритов
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.10>

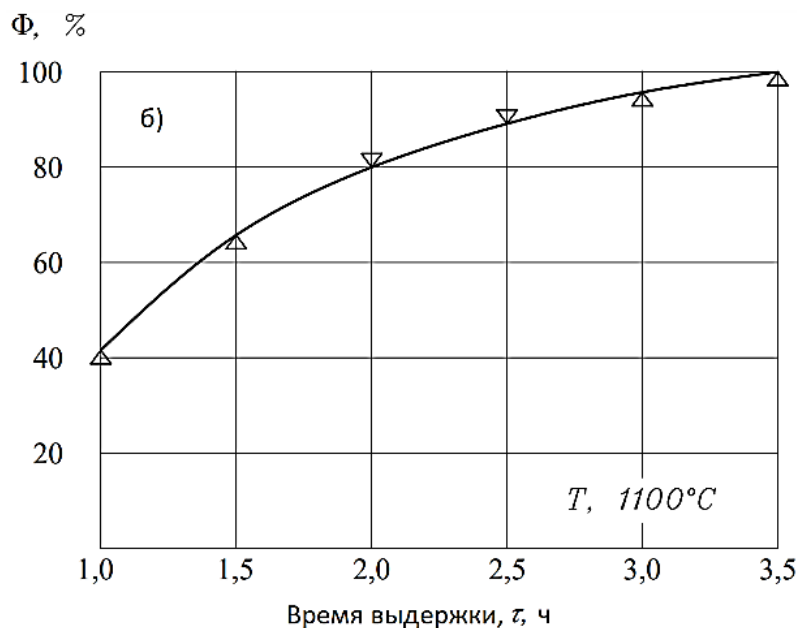


Рисунок 9 - Влияние времени выдержки на степень получения ферритов
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.16.11>

Заключение

Дериватографическим методом выявлены механизм и кинетика ферритизации в оксидной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3$ при взаимодействии различных количеств компонентов, согласно которым:

- процесс ферритизации протекает поэтапно. Сначала происходит хлорирование оксидов, затем следуют объемные и вторичные реакции;

- синтез оксидной системы с участием NH_4Cl осуществляется по механизму гетерогенных реакций как в газовой, так и в твердой фазах, продуктами которых считаются сложные оксиды типа шпинельного (MeFe_2O_4 , $\text{MeO}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) и твердого ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$) растворов;

- в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-MoO}_3$ субоксид кобальта (CoO) соединяется с MoO_3 и образует соединение CoMoO_4 , тем самым препятствуя сублимации $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, практически не взаимодействуя с MoO_3 . Переход оксидов в оксихлориды повышает их реакционную способность, что не только активизирует процессы ферритизации, но и дает возможность синтезировать как кислотные, так и щелочные оксиды;

- при синтезе оксидов исключается азотирование, поскольку процессы ферритообразования протекают в условиях высокого кислородного потенциала;
- подтверждены следующие режимы ферритизации: $T_{\phi}=110050^{\circ}\text{C}$, $\phi=3,5\dots 4,0$ ч.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Мартенситностареющие стали. - URL: <https://studizba.com/lectures/inzhenerija/metallovedenie-legirovannyh-stalej-i-splavov-i-ih-jekspluacionnye-svoystva/37484-martensitnostarejuschie-stali.html> (дата обращения: 17.04.2022)
2. Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. - М. : Metallurgija, 1985. - 408 с.
3. Агбалян С.Г. Специальные стали и сплавы / С.Г. Агбалян, Ев.С. Салтыкова.- Ереван : Изд-во ГИУА, 2003. - 260 с.
4. Бадеян Б.Ф. Разработка мартенситно-стареющих порошковых сталей и процессов их получения: дис. ... канд. техн. наук / Бадеян Б.Ф. - Ереван, 1994. - 130 с.
5. Агбалян С.Г. Получение порошковых мартенситно-стареющих сталей / С.Г. Агбалян, Б.Ф. Бадеян, Р.Г. Самвелян и др. // Порошковая металлургия. - Киев, 1994. - № 9/10. - С. 7-15.
6. Агбалян С.Г. Формование структуры и свойств мартенситно-стареющих порошковых сталей, полученных экструзией / С.Г. Агбалян, Б.Ф. Бадеян, С.А. Ассила и др. // Порошковая металлургия. - Киев, 1994. - № 11/12. - С. 10-13.
7. Агбалян С.Г. Низколегированные порошковые стали, полученные по металлооксидной технологии / С.Г. Агбалян, С.А. Ассила, Н.Н. Манукян и др. // Порошковая металлургия. - Киев, 1995. - № 1/2. - С. 5-10.
8. Бодяко М.Н. Мартенситно-стареющие стали / М.Н. Бодяко, С.А. Астанчик, Ф.Б. Ярошевич. - Минск : Наука и техника, 1976. - 248 с.
9. Агбалян С.Г. Обоснование технологии получения мартенситно-стареющих порошковых сталей / С.Г. Агбалян, В.А. Симонян // Известия НАН РА и НПУА. Серия Техн. Наук. - 2022. - Том 75. - № 3.
10. Зеликман А.Н. Молибден / А.Н. Зеликман.- М. : Metallurgija, 1970. - 440 с.
11. Gessinger G.H. Powder metallurgy of Superalloys / G.H. Gessinger.- London, 1984. - 319 p.
12. Борок Б.А. А. с. 127029 (СССР). Способ получения порошков сплавов / Б.А. Борок, В.И. Гаврилин, В.Г. Тиленко и др. // Открытие. Изобретения. - 1960. - № 6.
13. Манукян Н.В. Технология порошковой металлургии / Н.В. Манукян. - Ереван : Айастан, 1986. - 232 с.
14. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - М. : Химия, 1978. - 54 с.
15. Zimmermann R. Metallurgie und Werkstofftechnik / R. Zimmermann, K. Gunter. - Leipzig, 1982. - 479 p.
16. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев.- Л. : Химия, 1970. - 192 с.
17. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхярдт. - М. : Metallurgija, 1980. - 712 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Martensitnostarejushhie stali [Maraging steels]. - URL: <https://studizba.com/lectures/inzhenerija/metallovedenie-legirovannyh-stalej-i-splavov-i-ih-jekspluacionnye-svoystva/37484-martensitnostarejuschie-stali.html> (accessed: 17.04.2022) [in Russian]
2. Gol'dshtejn M.I. Special'nye stali [Special Steels] / M.I. Gol'dshtejn, S.V. Grachev, Ju.G. Veksler. - M. : Metallurgija, 1985. - 408 p. [in Russian]
3. Agbaljan S.G. Special'nye stali i splavy [Special steels and alloys] / S.G. Agbaljan, Ev.S. Saltykova.- Erevan : SEUA Publishing House, 2003. - 260 p. [in Russian]
4. Badejan B.F. Razrabotka martensitno-starejushhih poroshkovyh stalej i processov ih poluchenija [Development of maraging powder steels and processes for their production]: dis. ... of PhD in Tech. Sciences / Badejan B.F. - Erevan, 1994. - 130 p. [in Russian]
5. Agbaljan S.G. Poluchenie poroshkovyh martensitno-starejushhih stalej [Obtaining maraging steel powders] / S.G. Agbaljan, B.F. Badejan, R.G. Samveljan et al. // Poroshkovaja metallurgija [Powder metallurgy]. - Kyiv, 1994. - № 9/10. - P. 7-15. [in Russian]
6. Agbaljan S.G. Formovanie struktury i svoystv martensitno-starejushhih poroshkovyh stalej, poluchennyh jekstruziej [Shaping the structure and properties of maraging powder steels obtained by extrusion] / S.G. Agbaljan, B.F. Badejan, S.A. Assila et al. // Poroshkovaja metallurgija [Powder metallurgy]. - Kyiv, 1994. - № 11/12. - P. 10-13. [in Russian]
7. Agbaljan S.G. Nizkolegированные poroshkovye stali, poluchennye po metalloksidnoj tehnologii [Low-alloy powder steels obtained by metal oxide technology] / S.G. Agbaljan, S.A. Assila, N.N. Manukjan et al. // Poroshkovaja metallurgija [Powder metallurgy]. - Kyiv, 1995. - № 1/2. - P. 5-10. [in Russian]

8. Bodjako M.N. Martensitno-starejushhie stali [Maraging steels] / M.N. Bodjako, S.A. Astanchik , F.B. Jaroshevich. - Minsk : Nauka i tehnika, 1976. - 248 p. [in Russian]
9. Agbaljan S.G. Obosnovanie tehnologii poluchenija martensitno-starejushhih poroshkovyh stalej [Substantiation of the technology for obtaining maraging powder steels] / S.G. Agbaljan, V.A. Simonjan // Izvestija NAN RA i NPUA. Serija Tehn. Nauk [Proceedings of NAS RA and NPUA. Techn. Sciences Series]. - 2022. - Vol 75. - № 3. [in Russian]
10. Zelikman A.N. Molibden [Molybdenum] / A.N. Zelikman.- M. : Metallurgija, 1970. - 440 p. [in Russian]
11. Gessinger G.H. Powder metallurgy of Superalloys / G.H. Gessinger.– London, 1984. - 319 p.
12. Borok B.A. A. s. 127029 (SSSR). Sposob poluchenija poroshkov splavov [A. s. 127029 (USSR). Method for obtaining alloy powders] / B.A. Borok, V.I. Gavrilin, V.G. Teilenko et al. // Otkrytie. Izobretenija [Opening. inventions]. - 1960. - № 6. [in Russian]
13. Manukjan N.V. Tehnologija poroshkovej metallurgii [Technology of powder metallurgy] / N.V. Manukjan. - Erevan : Ajastan, 1986. - 232 p. [in Russian]
14. Rabinovich V.A. Kratkij himicheskij spravochnik [Brief chemical reference book] / V.A. Rabinovich, Z.Ja. Havin. - M. : Himija, 1978. - 54 p. [in Russian]
15. Zimmermann R. Metallurgie und Werkstoffehnik [Metallurgy and Materials] / R. Zimmermann, K. Gunter. - Leipzig, 1982. - 479 p. [in German]
16. Zhuravlev G.I. Himija i tehnologija ferritov [Chemistry and technology of ferrites] / G.I. Zhuravlev.- L. : Himija, 1970. - 192 p. [in Russian]
17. Fromm E. Gazy i uglerod v metallah [Gases and carbon in metals] / E. Fromm, E. Gebhardt. - M. : Metallurgija, 1980. - 712 p. [in Russian]