

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А.О. Овсепян, Д.Р. Тадевоян

Институт общей и неорганической химии, НАН РА

Исследован процесс получения дисилицида молибдена из порошков молибденита и кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Выявлено, что в результате совместной механической активации, последующего прессования и синтеза методом СВС образуется дисилицид молибдена.

Ключевые слова: механоактивация, молибденитовый концентрат, кремний, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дисилицид молибдена.

Введение. В настоящее время силициды молибдена получили широкое применение в металлургической, химической, машиностроительной отраслях, в космической, атомной и полупроводниковой технике и т.д. Несмотря на низкие механические свойства, дисилицид молибдена успешно используется в качестве материала нагревательных элементов высокотемпературных печей сопротивления, а также как компонент в жаростойких сплавах для изготовления деталей газовых турбин, камер сгорания реактивных двигателей. Детали высокотемпературных термопар, изготовленные из дисилицида молибдена, позволяют измерять температуры: в воздушной среде - до 1500...1800 °С, в расплавах солей и восстановительных средах - до 1950 °С [1].

Применение дисилицида молибдена в качестве лигатуры при производстве стали имеет некоторые преимущества по сравнению с ферромолибденом [2].

Существует несколько методов получения дисилицида молибдена: непосредственное взаимодействие простых веществ, восстановление оксидов, алюмино- и магниетермическое восстановление, осаждение из газовой фазы [3].

Для получения дисилицида молибдена на основе этих методов в качестве исходного материала применяется или металлический молибденовый порошок, или триоксид молибдена высокой чистоты. В последнем случае молибденитовый концентрат подвергается окислительному обжигу. В процессе обжига происходит выброс в атмосферу большого количества сернистых газов (SO₂, SO₃), загрязняющих окружающую среду.

Дисилицид молибдена можно получать из смеси порошков сульфида молибдена и кремния, предварительно спрессованных в брикеты, в электропечах при температуре 1100...1200 °С в течение одного часа в среде водорода [4]. Основными недостатками данного способа являются длительность процесса, использование сложного печного оборудования, а также большие энергозатраты.

Одним из перспективных методов получения силицидов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных компонентов. Особенность метода заключается в возможности протекания самораспространяющейся реакции в узкой зоне, которая перемещается по всему веществу за счет теплопередачи после локального кратковременного инициирования в ненагретой смеси реагентов. В большинстве случаев при взаимодействии реагентов происходит выделение большого количества тепла, что и определяет возможность горения.

По сравнению с традиционными методами, метод СВС имеет следующие преимущества: использование более дешевой химической энергии вместо электрической, простота оборудования, большая скорость процессов, возможность создания непрерывных процессов, послойный характер выделения тепла и, как следствие, возможность работы с большими количествами вещества [5].

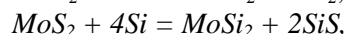
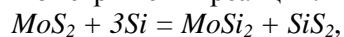
Механическая активация шихты перед проведением процессов СВС направлена на создание в них запаса энергии, благодаря которому при последующей передаче им энергии термической активации становится возможным осуществление реакции в режиме СВС [6].

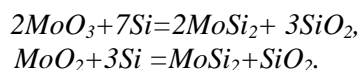
Целью настоящей работы является разработка технологии получения дисилицида молибдена путем механической активации смеси порошков кремния и сульфидного концентрата молибдена методом СВС.

Методы испытаний. Эксперименты проводили с использованием рентгенофазового (URD-63, Германия) и химического анализов. Содержание молибдена, кремния и примесей в образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра (Analist-600, PERKIN ELMER).

Образцы для исследования готовили следующим образом: брали чистый дисульфид молибдена, полученный путем очистки флотационного молибденитового концентрата [7], и концентрат молибденовый гидрометаллургический (КМГ, ГОСТ 212-76, переиздание октябрь 1997 г.), содержащий: Mo-54...58%, WO₃-2...2,5%, SiO₂-0,1...0,4%, Na₂O-0,5...0,8%, Cu-0,005...0,01%, P-0,005...0,01%, As-0,03...0,05%, S-15%, Sn-следы и не содержащий рения и технического кремния марки Кр00 (ГОСТ 2169-69). В гидрометаллургическом концентрате молибден находится в двух степенях окисления VI и IV (MoO₃, MoO₂, MoS₂).

Расчеты проводили по стехиометрии этих реакций:





После механоактивации компонентов в мельнице в течение 10...60 мин порошковую смесь прессовали. Образцы были прессованы под давлением до 111 МПа/см².

Термодинамический расчет этих реакций показывает, что в системе MoS₂-Si внутренней энергии недостаточно для протекания бурной реакции [4], что затрудняет проведение СВС без какой-либо предварительной обработки или использования дополнительного подогрева.

В этом случае используют предварительную механическую активацию. При этом процессы массопереноса ускоряются, и происходит эффективное смешение компонентов на атомном уровне, что обеспечивает ускорение химического взаимодействия между реагентами [8].

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 показана термограмма системы MoS₂-Si.

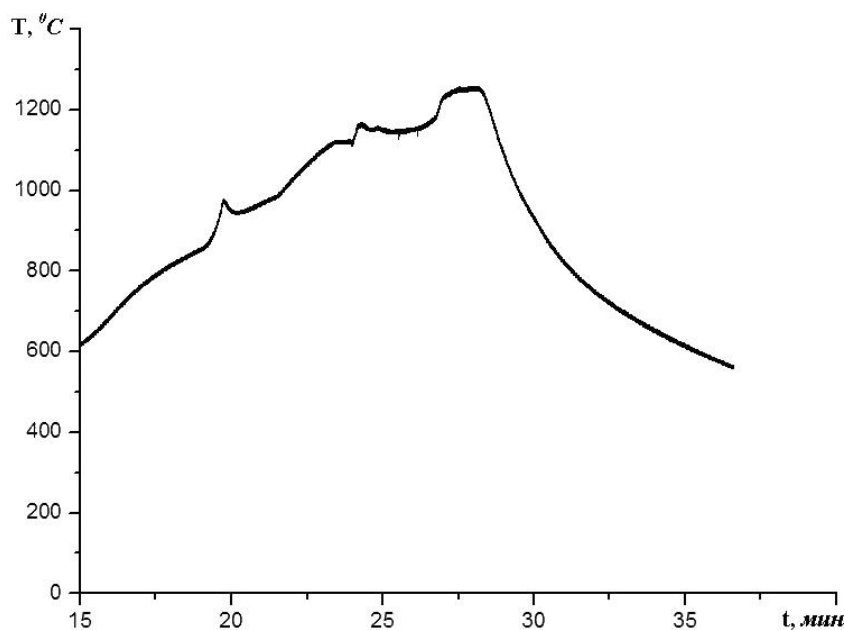


Рис. 1. Термограмма системы MoS₂ + 4Si

Исследования показали, что механизм получения дисилицида молибдена из чистого дисульфида молибдена методом СВС многоступенчатый. Горение в этих системах имеет две различные химические стадии – восстановление дисульфида молибдена до металла и взаимодействие молибдена и кремния. Восстановление происходит с образованием сульфидов кремния.

С повышением температуры из-за активности атомов кремния на поверхности молибдена возникает контакт с кремнием, в результате чего на этих участках образуются силицидные фазы Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 . В конечном итоге образуется MoSi_2 как термодинамически более стойкое соединение с Mo - Si ковалентной связью.

На рис. 2 показана зависимость скорости горения смеси состава MoS_2+3Si от диаметра, пористости прессовок и размеров частиц кремния и концентрата молибденового гидрометаллургического.

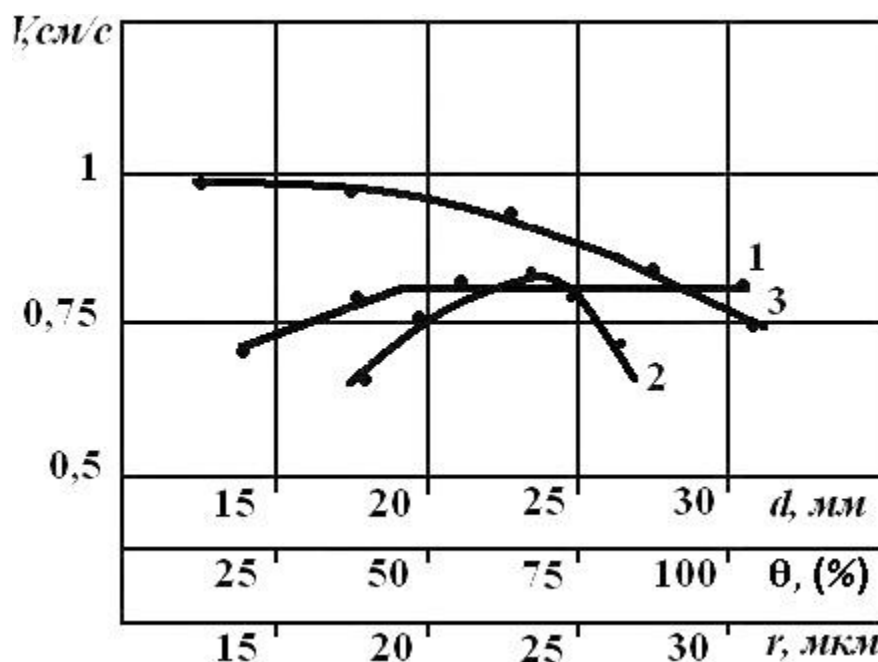


Рис. 2. Зависимость скорости горения смеси состава MoS_2+3Si от диаметра (1), пористости прессовок (2) и размеров частиц (3) кремния и концентрата молибденового гидрометаллургического

Как видно из рисунка, зависимость скорости горения от плотности прессовок 2 имеет максимум вблизи плотности около 65% от теоретической. Увеличение скорости горения с ростом плотности объясняется увеличением контакта между молибденитом и кремнием и теплопроводностью от горячего продукта. Падение скорости горения связано с резким увеличением теплоотвода из зоны реакции в исходную реакцию смесь, а также образующимися в высоких температурах отходящими газами SiS , SiS_2 , которые воздействуют на процесс взаимодействия реагентов. Скорость горения в системе MoS_2+3Si при размерах прессовок 1 более 2 см слабо зависит от диаметра образца.

С увеличением размера частиц исходных компонентов 3 эта скорость горения уменьшается. Интересно, что вплоть до размеров частиц 20 мкм скорость горения практически постоянная.

На рис. 3 показана рентгенограмма порошковой смеси чистого дисульфида молибдена и кремния после механической активации порошков, прессованных плотностью 85% от теоретической.

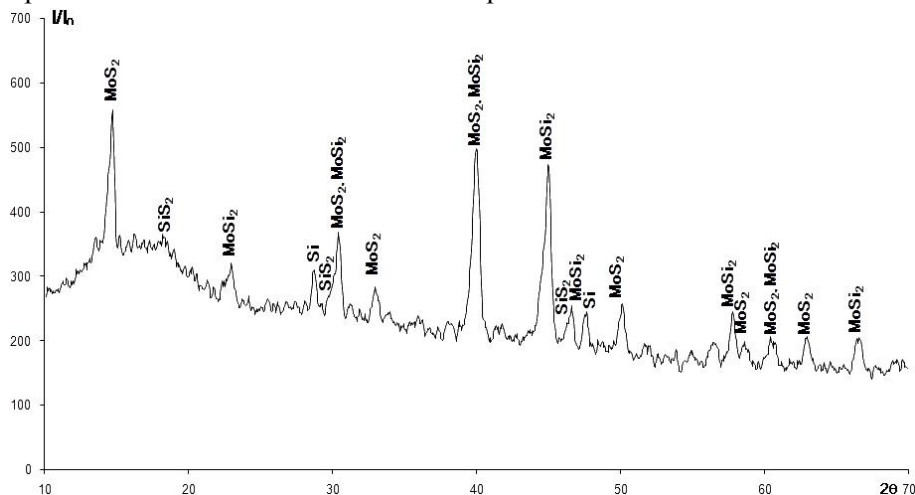


Рис. 3. Рентгенограмма порошковой смеси после механической активации

Образец не удалось полностью поджечь. В образце остался непрореагировавший MoS_2 , а также заметны сульфиды кремния SiS_2 .

На рис. 4 показана рентгенограмма конечного продукта.

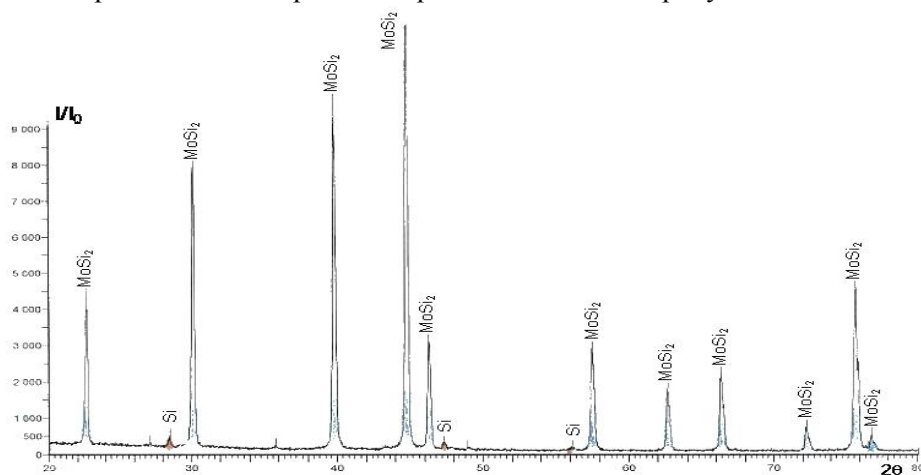


Рис. 4. Рентгенограмма конечного продукта

Образец был изготовлен из механически активированного порошка (MoS_2+3Si) и прессованного чистого дисульфида молибдена и кремния. Плотность прессовки составляет 60% от теоретической. После синтеза образцы были очищены от сульфидов кремния.

Заключение. Результаты экспериментальных исследований показали, что путем совместной механической активации порошков молибденитовых концентратов и кремния, последующего прессования и синтеза методом СВЧ образуется дисилицид молибдена. Скорость горения увеличивается с повышением плотности прессовок, имеет максимум вблизи плотности около 65% от теоретической, затем уменьшается. Падение скорости горения связано с резким увеличением теплоотвода, а также образующимися в высоких температурах газообразными сульфидами кремния SiS , SiS_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Самсонов Г.В.** Силициды и их использование в технике.- Киев: Изд-во АН УССР, 1959.- 204 с.
2. **Овсепян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А.** Использование молибденосодержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь.- 1985.- №2.- С. 30-32.
3. **Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.** Силициды.- М.: Металлургия, 1979.- 272 с.
4. Исследование технологии получения дисилицида молибдена из молибденитового концентрата / **С.Г. Агбальян, А.О. Овсепян, А.С. Григорян и др.** // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2008.- Т.61, №2.- С. 237-243.
5. **Мержанов А.Г.** Процессы горения и синтез материалов. – Черногловка: Изд-во ИСМАН, 1998.- 512 с.
6. **Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Нестеров Е.Ю.** Влияние механической активации на взаимодействие в системе Mo-Si // Изв. вызов. Цв. металлургия. – 1996.- №1.- С. 52.
7. **Овсепян А.О., Израелян С.М.** Исследование технологии получения чистого и дисперсного дисульфида молибдена из молибденитового концентрата // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.- 2009.- Т.62, №2.- С. 155-162.
8. **Ляхов Н.З., Болдырев В.В.** Механохимия неорганических веществ. Анализ факторов, интенсифицирующих химический процесс // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. наук. – 1983.- № 12, вып. 5.- С. 3-8.

*Поступила в редакцию 20.02.2014.
Принята к опубликованию 16.04.2014.*

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻՑ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ԻՆՔՆԱՏԱՐԱԾՎՈՂ ՄԻՆԹԵԶԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՂԻՍԻԼԻԾԻԴԻ
ՍՏԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Հ. Հովսեփյան, Դ.Ռ. Թադևոսյան

Ուսումնասիրվել է բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) եղանակով մոլիբդենիտից և սիլիցիումից մոլիբդենի ղիսիլիցիդի առաջացման գործընթացը: Բացահայտվել է, որ համատեղ մեխանիկական ակտիվացման, մամլման և ԲԻՍ եղանակի կիրառման արդյունքում ստացվում է մոլիբդենի ղիսիլիցիդ:

Առանցքային բառեր. մեխանիկական ակտիվացում, մոլիբդենիտային խտանյութ, սիլիցիում, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ, մոլիբդենի ղիսիլիցիդ:

INVESTIGATING THE PROCESS OF OBTAINING MOLYBDENUM
DISILICIDE FROM MOLIBDENITE CONCENTRATES BY THE METHOD OF
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

A.H. Hovsepyan, D.R. Tadevosyan

The process of obtaining molybdenum disilicide from molybdenite and silicium powders by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is studied. It is revealed that molybdenum disilicide is obtained in the result of combined mechanical activation following the pressing and synthesis by the SHS method.

Keywords: mechanical activation, molybdenite concentrate, silicium, self-propagating high-temperature synthesis, molybdenum disilicide.