

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ РАЗНЫХ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ

М.Э. Сасунцян

Национальный политехнический университет Армении

В связи с развитием в Армении производства меди и молибдена возникает необходимость создания технологий переработки полученных шлаков действующих металлургических заводов с извлечением из них ценных металлов. Это касается медных шлаков Алавердийского медеплавильного завода с содержанием FeO ~ 50% и молибденовых шлаков Ереванского завода “Чистое железо” с содержанием SiO₂ ~80%. Эти шлаки получают при высоких температурах (с получением FeO·SiO₂, CaO·SiO₂, Fe₃O₄), и, следовательно, они малоактивны для дальнейшего их использования. Между тем указанные шлаки богаты оксидами железа и кремния и могут служить дешевым сырьем для получения порошков силицидов железа.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исследован процесс получения порошков разных силицидов железа из предварительно механоактивированной шихты при различных соотношениях конвертерных и молибденовых шлаков, CaO, NaNO₃ и CaF₂. Определены оптимальные условия СВС для получения сплавов с различным содержанием кремния и железа. Выявлено, что, регулируя соотношение масс конвертерных и молибденовых шлаков, тем самым регулируем моль-атомное соотношение железа и кремния и методом СВС предварительно механоактивированной шихты получаем силициды железа при разных содержаниях железа и кремния с высоким выходом.

Ключевые слова: предварительная механоактивация, силициды, кремний, железо, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, шихта.

Введение. Развитие современной техники непосредственно связано с получением новых перспективных материалов, в основе которых лежит рациональное использование местных сырьевых запасов и создание энергосберегающих и ресурсосберегающих технологий [1,2]. В развитии современной микроэлектронной технологии важную роль играют модифицированные силициды железа, которые проявляют ферромагнитные (α -Fe₃Si и ε -Fe₅Si₃) [3,4], полупроводниковые (β -FeSi₂) [5], люминофорные (ε -Fe₂Si₅) [6] свойства. Приборы на основе силицидов, в отличие от действующих приборов, содержащих Cd, Se, As, являются более дешевыми, эффективными и безопасными для окружающей среды.

Постановка задачи и обоснование методики. Известно, что по фазовой диаграмме Fe-Si [7], в зависимости от содержания железа и кремния, образуются силициды, богатые как железом Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, так и кремнием $FeSi_2$, Fe_2Si_5 , которые имеют различное назначение. Для вышеуказанных модифицированных силицидов с разными ценными свойствами важное значение имеет также разработка технологии их получения.

Ферросилиций получают традиционным методом в электрических печах по дорогой и энергоемкой технологии [8]. Недостатками этого метода являются использование внешних источников тепла, а также неполнота протекания процесса. С этой точки зрения, получение ценных силицидов железа по более энергосберегающей технологии и из дешевого сырья, а именно - отходов металлургических производств, является важной и актуальной задачей. В качестве источника дешевого сырья в Республике Армения могут служить, с одной стороны, шлаки Алавердийского медеплавильного завода, богатые железом (49% FeO), с другой - молибденовые шлаки Ереванского завода "Чистое железо", богатые кремнием (85% SiO_2). Эти шлаки до сих пор не нашли применения, так как отсутствуют технологии их переработки.

В работе предлагается совместная обработка этих шлаков методом внепечного алюминотермического восстановления, т.е. методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Метод СВС не требует внешних энергетических затрат, так как протекает за счет энергии самой химической реакции [9]. Это позволяет вести процесс восстановления внепечным способом, что является главным преимуществом данной технологии. Другие преимущества данной технологии: простота оборудования, малое время синтеза и получение чистого продукта. Этим же методом получен моносилицид железа, который может служить сырьем для получения остальных силицидов.

Особенно важно влияние предварительной механохимической активации шлаков на дальнейший процесс СВС. Предварительная механоактивация шлаков при получении силицидов железа методом СВС имеет следующие преимущества: за счет увеличения поверхности и уменьшения размеров аморфных частиц происходит синтез при низких температурах и низком значении энергии активации; образуется большое число центров кристаллизации, эти кристаллы одновременно растут при сравнительно низких температурах до появления жидкой фазы. Это влияет на строение полученных силицидов и процесс фазообразования. Протекает послойный процесс СВС, и получается микрогетерогенная структура. Кроме того, так как синтез протекает с чистыми оксидами, высвобожденными от смесей, получается более чистый продукт. Поскольку химические реакции восстановления протекают иными маршрутами, получается сплав с новым, почти наноструктурным строением. Об этом свидетельствуют многочисленные исследования, выполненные в разных

лабораториях Белорусского государственного научно–производственного объединения “Порошковая металлургия” (БГНПО ПМ) [9,10]. Аналогичные выводы были получены нами в [11-13].

Методика эксперимента. Микроскопические измерения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа типа (SEM) VEGA TS 5130MM, Tescan, Czech Republic, Microanalysis Sistem INCA Energy 300, рентгенофазовое исследование – с помощью рентгенографа марки ”ДРОН-3,0” с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра в следующем режиме: напряжение - 25 кВ, сила тока - 10 мА, скорость записи – 420 мм·ч⁻¹ [14].

По результатам ситового анализа элементный состав (в пересчете на оксиды) конвертерных шлаков следующий: Fe_2O_3 – 63,7%, SiO_2 – 27,5%, CuO – 5,6%, Al_2O_3 – 1,2%, BaO – 0,6%, ZnO – 0,6%, PbO – 0,3%, K_2O – 0,2%, остальное (0,3%) – примеси. Это соответствует 44,59% Fe, и 12,83% Si в конвертерных шлаках, а также 47,95% Fe, 24,61 Si% - в отвальных шлаках. При этом содержание железа и кремния во всех фракциях при измельчении почти не меняется. Элементный состав (в пересчете на оксиды) молибденовых шлаков следующий: SiO_2 – 78,9%, Fe_2O_3 – 10,5%, CaO – 4,2%, Al_2O_3 – 4,1%, K_2O – 0,8%, BaO – 0,7%, TiO – 0,2%, CuO – 0,2%, ZnO – 0,1%, остальное (4,6%) – примеси. Это соответствует 7,35% Fe, и 36,82% Si в молибденовых шлаках.

Так как содержание основных компонентов (Fe и Si) в конвертерных и отвальных шлаках почти не меняется, для дальнейшего исследования были взяты только конвертерные шлаки. Для получения разных силицидов изготовлены смеси конвертерных и молибденовых шлаков при различных соотношениях компонентов (исходя из диаграммы Fe-Si).

Целью исследования является разработка технологии получения железокремниевых сплавов различного состава в режиме высокотемпературного синтеза путем совместного алюминотермического восстановления этих шлаков, а также определение оптимальных условий СВС для получения максимального выхода сплавов с различным содержанием кремния и железа, в зависимости от соотношения шлаков.

Предварительно механохимически активированная шихта, имеющая каждый раз разное соотношение конвертерных и молибденовых шлаков, а также содержащее CaO - в избытке 20%, NaNO_3 - 5% от теоретически необходимого количества и 5% CaF_2 от массы, подвергалась алюминотермическому восстановлению [12, 13]. Для всех случаев определено суммарное количество выхода металла, которое представляет собой соотношение суммы масс всех металлов, полученных экспериментальным путем, к теоретической массе, полученной расчетным методом, выраженное в процентах.

Эксперименты проводили в реакторе (рис. 1), представляющем собой

металлическую емкость, состоящую из двух частей. Нижняя часть наполнена кварцевым песком, верхняя часть представляет собой коническую крышку, открытую сверху. В середине нижней части реактора в кварцевом песке делались углубления, куда помещали образец шихты, состоящий из исходных смесей стехиометрического состава. Предварительно механоактивированная шихта помещалась в яму кварцевого песка и закрывалась конической крышкой. В центре образца заливался инициатор ($\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{C}$). Горение осуществлялось с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали с верхнего торца образца. В этих условиях в поверхностных слоях смеси возбуждается химическая реакция и формируется волна горения, распространяющаяся с постоянной скоростью по всей длине образца, т.е. имеет место СВС. Горение протекает в течение 10...15 с в пределах температур 2300...2500°C. При охлаждении продукты горения образуют металлическую и шлаковую фазы, причем металлическая фаза представляет собой сплошной кусок, который собирается на дне шлака и легко отделяется от него. В результате проведения опытов полученные силициды измельчаются в порошок.



Рис. 1. Лабораторная СВС установка

После взвешивания металлическая и шлаковая фазы подвергались химическому (определялось содержание железа и кремния) и рентгенофазовому анализам.

Получение какого-либо силицида связано с определением процентного соотношения масс конвертерных и молибденовых шлаков, а также определением числа атомов каждого элемента в данной молекуле силицида. Исследования проводились при следующих массовых соотношениях молибденовых и конвертерных шлаков: 0,5:1; 1:1; 1,50:1; 2:1; 3:1; 3,5:1 и 4:1.

Для исследования микроснимков полученных силицидов были подготовлены прозрачные шлифы, которые были изучены под микроскопом с

увеличением в 4000 раз. Ниже представлены результаты этих исследований.

Результаты исследования. После алюминотермического восстановления предварительно механоактивированной шихты полученные силициды разных составов были подвергнуты рентгенофазовым и сканирующим микроскопическим исследованиям при разных соотношениях шлаков.

1) При соотношении шлаков 0,5:1 для получения Fe_2Si_5 в шихту добавляли 3 г железа в виде опилок. Микроскопические исследования показали, что полученный сплав имеет крупные частицы. Сплав неомогенный, рыхлый и пористый (рис. 2а). Суммарный выход металлической фазы составляет 78,5%. По данным химического анализа, сплав имеет следующий состав: 42,19% Fe, 57,85% Si, 0,05% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям 0,92:2,07=1:2,25 или 2:5, или формуле Fe_2Si_5 с характерными рефлексам (2.52x ; 2.84₉ ; 1.79₉) (рис. 2б).

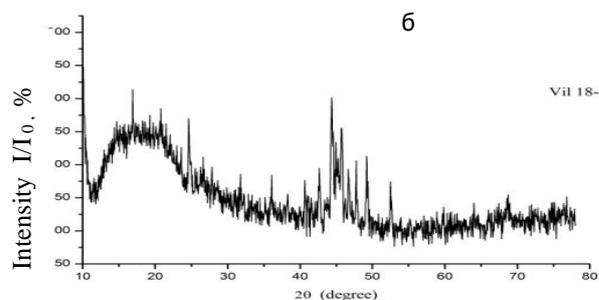
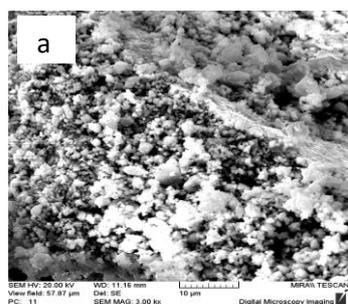


Рис. 2. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюминотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 0,5:1

2) При соотношении шлаков 1:1 полученный сплав сравнительно мелкодисперсный (рис. 3а). Суммарный выход металлической фазы составляет 85,9%. По данным химического анализа, сплав имеет следующий состав: 51,05% Fe, 48,95% Si, 0,05% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям 0,91:1,75 = 1:2, или приближенной формуле FeSi_2 с характерными рефлексам (1.99x ; 1.42₆ ; 2.015₁₀₀; 2.82₄) (рис. 3б).

3) При соотношении шлаков 3:1 полученный сплав достаточно мелкодисперсный, а металлическая фаза непористая (рис. 4а). Суммарный выход полученной металлической фазы составляет 90,02%. По данным химического анализа, сплав имеет состав: 65,20% Fe, 34,78% Si, 0,02% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям 1,16:1,24 = 1:1, или приближенной формуле FeSi с характерными рефлексам (2.00_x; 1.82_x; 1.19₈ A) и αFe (2.03_x; 1.17₃; 1.43₂ A) с количеством алюминия 0,02% (рис. 4б).

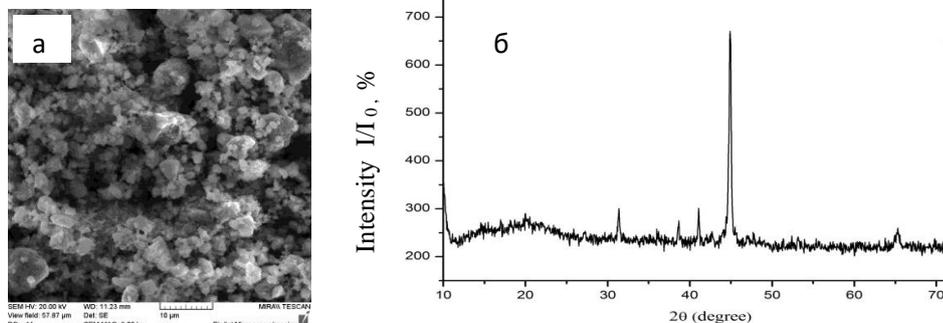


Рис. 3. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюмотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 1:1

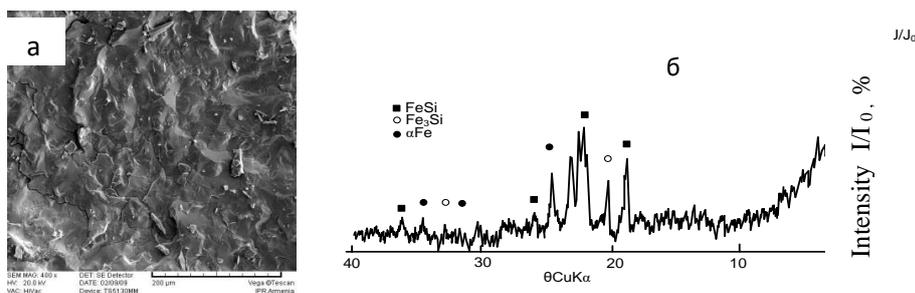


Рис. 4. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюмотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 1,5:1

4) При соотношении шлаков 3,5:1 полученный сплав имеет хорошо выраженное строение и достаточно мелкодисперсный (рис. 5а). Для корректировки соотношения здесь добавлены стружки железа, исходя из расчета получения Fe_5Si_3 (25 г Fe). Суммарный выход металлической фазы составляет 92,5%. По данным химического анализа, сплав имеет следующий состав: 76,92 % Fe, 23,06% Si и 0,02% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям $1,37:0,82 = 1,67:1 = 5:3$, или формуле Fe_5Si_3 с характерными рефлексамми $2.00x$; 1.92_9 ; 1.27_9 (рис. 5б).

5) При соотношении шлаков 4:1 полученный сплав также имеет хорошо выраженное дендритное строение и достаточно мелкодисперсный (рис. 6а). Здесь для корректировки добавлены стружки железа, исходя из расчета получения Fe_2Si (10г). Суммарный выход полученной металлической фазы

составляет 95,1%. По данным химического анализа, сплав имеет следующий состав: 80,10% Fe, 19,86% Si, 0,02% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям $1,35:0,70 = 1:1,93 = 2:1$, или приближенной формуле Fe_2Si с характерными рефлексами 1.99_х; 1.42_б; 2.015100; 2.82_д и количеством алюминия 0,02% (рис. 6б).

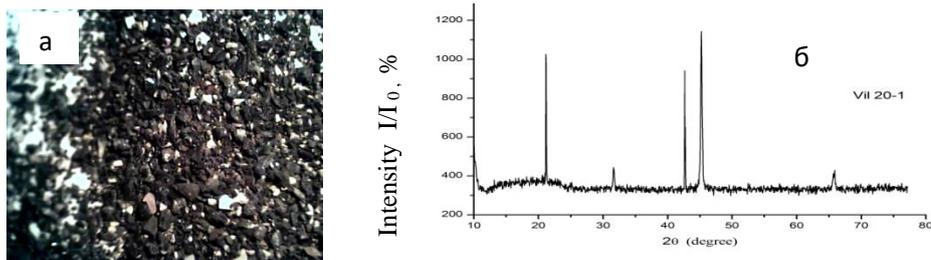


Рис. 5. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюминиотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 3,5:1

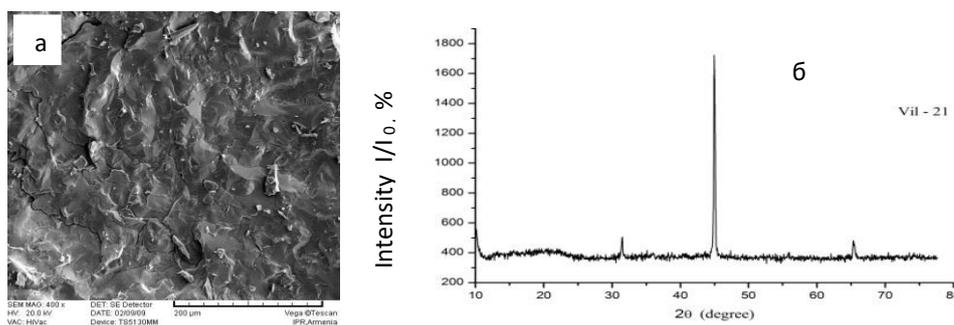


Рис. 6. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюминиотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 4:1

б) При соотношении шлаков 5:1 полученный сплав имеет хорошо выраженное строение и достаточно гомогенный (рис. 7а). Здесь для корректировки соотношения также добавлено избыточное количество железа (15 г) в виде стружек, исходя из расчета получения Fe_3Si . Суммарный выход металлической фазы составляет 97,9%. По данным химического анализа, сплав имеет следующий состав: 85,72% Fe и 14,29% Si, 0,01% Al. Этот состав соответствует мольным соотношениям: $3,06:1,02 = 3:1$, или формуле Fe_3Si с характерными рефлексами 1.99_х; 1.42_б; 2.015100; 2.82_д (рис. 7б).

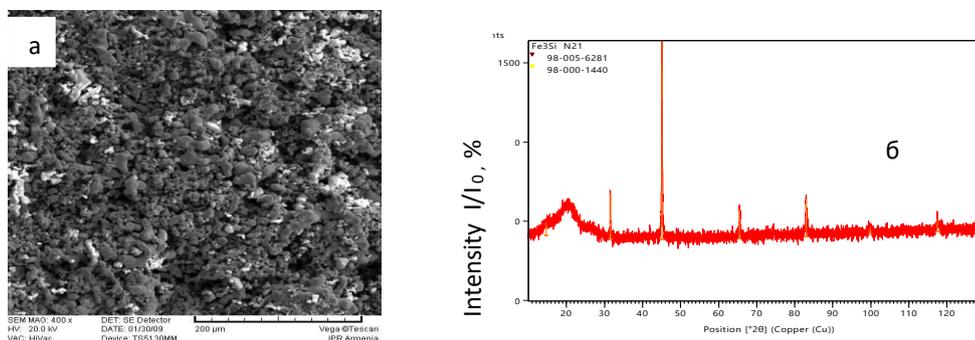


Рис. 7. Микроскопический снимок (а) и рентгенограмма (б) ферросилиция, полученного методом совместного алюминотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков при соотношении 4,5:1

Заключение. Сравнение микроскопических снимков и рентгенограмм ферросилицидов, полученных методом совместного алюминотермического восстановления конвертерных и молибденовых шлаков, показало, что увеличение соотношения масс конвертерных и молибденовых шлаков до 1:1 (Fe_2Si_3 , FeSi_2) сопровождается увеличением количества железа (42,19...51,05%) и уменьшением содержания кремния (57,71...48,95%). В этих условиях полученные сплавы имеют неоднородную структуру, рыхлые и пористые. Выход полученных силицидов низкий. При увеличении этого соотношения резко увеличивается количество железа в сплаве (76,92...85,72%) и уменьшается количество кремния (23,06...14,28%). И, наконец, наступает случай, когда количество железа и кремния почти уравнивается, и получается FeSi со стабильным и однородным строением, с высоким выходом (90,02%). Одновременно количество алюминия уменьшается. Это также приводит к увеличению прочности сплава. Следовательно, увеличение количества кремния и алюминия одновременно с уменьшением количества железа приводит не только к понижению прочности, но и к ухудшению строения силицидов. Во всех случаях хорошим результатом является соотношение шлаков 3:1 и более, при котором полученные силициды имеют мелкодисперсную структуру и гомогенны с большим выходом сплава.

Таким образом, регулируя соотношение масс конвертерных и молибденовых шлаков, мы тем самым регулируем моль-атомное соотношение железа и кремния, и получаем силициды железа с разными содержаниями железа и кремния, с требуемым выходом, которые можно использовать в качестве лигатуры и дальнейшей переработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-Белорусского совместного научного проекта № 16АБ - 48. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.

Литература

1. **Мовсисян Р.С., Мкртчян Г.А., Мовсисян А.И.** Перспективы промышленного освоения техногенных минеральных ресурсов Республики Армения // Известия НАН РА. Науки о Земле.- 2014.- 67, № 1.- С. 30-39.
2. **Ando K.** Magneto-optics of diluted magnetic semiconductors: New materials and applications // Magneto-Optics.- Springer: Berlin, Germany, 2000.- Vol. 128.- P. 211-241.
3. **Herfort J.** Magnetic and structural properties of ultrathin epitaxial Fe₃Si films on GaAs(001) // J.Appl.Phys.- 2008.-Vol. 103.- P. 07B506-07B508.
4. **Sawatzky E.** Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe₅Si₃ films // IEEE Trans. Magn.- 1971.- Vol. 7.- P. 374-376.
5. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ Films / **C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetides, M. Stutzmann**, et al // J.Appl. Phys.- 1990.- Vol. 68(4).-P. 1726-1734.
6. **Kolel-Vectil M.K.** Organometallic Routes into the Nanorealm of Binary Fe-Si Phases (Review) // Materials.- 2010.- Vol. 3.- P. 1049-1088.
7. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах. Т.2 / Под общ. ред. **Н.П. Лякишева**.-М.: Машиностроение, 1997.-1024 с.
8. **Зубов В.Л., Гасик М.И.** Электрометаллургия ферросилиция.-М.: Металлургия, 2002.- 239 с.
9. **Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Ресурсы, технологии, экономика.- 2006.-№3.- С. 30-35.
10. **Талако Т.Л.** Исследование механизма влияния механоактивации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов // Вестн. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. - 2014. - № 1. - С. 25-32.
11. **Martirosyan Vilena.** Chemical-Metallurgical Processes of Reprocessing the ores of Armenia: Monograph. - Lap Lamber Academic Publishing, Germany, 2015, ISBN: 978-3-659-76299-4.- 154 p.
12. **Sasuntsyan Marine, Мартиросян Вилена.** Получение ферросилиция методом алюминиотермического восстановления отходов Армении: Монография.- Lap Lamber Academic Publishing, Germany, 2016, ISBN: 978-3-659-96596-8.- 110 p.
13. **Martirosyan V., Sasuntsyan M.** The role of preliminary mechanical activation in the process of obtaining powder-like ferrosilicium from metallurgical slags // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.- 2016.- №6.- P.11-17.
14. **Ревенко А.Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 264 с.

*Поступила в редакцию 03.05.2018.
Принята к опубликованию 29.05.2018.*

**ԵՐԿԱԹԻ ՏԱՐՔԵՐ ՍԻԼԻՑԻԴՆԵՐԻ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ԱՏԱՑՈՒՄԸ ՆԱԽԱՊԵՍ
ՄԵԽԱՆԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ**

Մ.Է. Սասունցյան

Պղնձի և մոլիբդենի մետալուրգիայի զարգացումը Հայաստանում անհրաժեշտություն է առաջացնում ստեղծել տեխնոլոգիաներ՝ գործող գործարանների մետալուրգիական խարամների օգտագործման և դրանցից արժեքավոր մետաղների կորզման հնարավորությամբ: Դա վերաբերում է Ալավերդու գործարանի պղնձային՝ 50% FeO-ի պարունակությամբ և Երևանի «Մաքուր երկաթ» գործարանի մոլիբդենային խարամներին՝ 80% SiO₂-ի պարունակությամբ: Այդ խարամները ստացվում են բարձր ջերմաստիճաններում (առաջացնելով FeO SiO₂, CaO SiO₂, Fe₃O₄) և, հետևաբար, հետագա մշակման ժամանակ ցուցաբերում են ցածր ռեակցիոն կարողություններ: Մինչդեռ այդ խարամները հարուստ են երկաթի և սիլիցիումի օքսիդներով և կարող են էժան հումք հանդիսանալ երկաթի սիլիցիդների ստացման համար:

Ուսումնասիրվում է երկաթի տարբեր սիլիցիդների փոշիների ստացումը նախապես մեխանաակտիվացված բովախառնուրդից, բաղկացած որոշակի հարաբերությամբ կոնվերտերային և մոլիբդենային խարամներից, CaO-ից, NaNO₃ -ից և CaF₂-ից՝ բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) եղանակով: Որոշված են ԲԻՍ գործանթացի այն օպտիմալ պայմանները, որոնք թույլ են տալիս ստանալ երկաթի և սիլիցիումի տարբեր քանակներով սիլիցիդներ: Բացահայտվել է, որ կարգավորելով բովախառնուրդում կոնվերտերային և մոլիբդենային խարամների զանգվածային հարաբերությունները, դրանով իսկ կարգավորվում են երկաթի և սիլիցիումի մոլ-ատոմային հարաբերությունները, և որոնց բարձրջերմաստիճանային սինթեզով ստացվում են տարբեր սիլիցիդներ՝ պահանջվող ելքերով:

Առանցքային բաներ. նախնական մեխանաակտիվացում, սիլիցիդներ, սիլիցիում, երկաթ, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ, բովախառնուրդ:

**PRODUCTION OF POWDERS OF DIFFERENT IRON SILICIDES FROM THE
PRELIMINARY MECHANOACTIVATED BURDEN**

M.E. Sasuntsyan

In connection with the development of copper and molybdenum production in Armenia, it becomes necessary to develop a technology for processing the slags of the functioning metallurgical plants to extract valuable metals from the slags. It concerns the copper slags of the Alaverdi copper-smelting plant with a content of FeO ~ 50% and the molybdenum slags of Yerevan Pure Iron Plant with a content of SiO₂ ~80%. These slags are obtained at high temperatures (with obtaining FeO·SiO₂, CaO·SiO₂, Fe₃O₄) and, therefore, they are less active to

be used later. Meanwhile, the mentioned slags are rich in iron and silicon oxides and can serve as a cheap raw material for producing iron silicides.

The process of obtaining powders of different iron silicides from a preliminary mechanically activated burden containing various ratios of converter and molybdenum slags, CaO, NaNO₃ and CaF₂ was studied by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Optimal conditions for SHS to produce alloys with different contents of silicon and iron are determined. It has been found that by regulating the ratio of the masses of converter and molybdenum slags, we thereby adjust the mole / atomic ratio of iron and silicon and by the SHS method of the pre-mechanically activated burden, we obtain iron silicides with different iron and silicon contents with the required yield.

Keywords: preliminary mechanoactivation, silicides, silicon, iron, self-propagating high-temperature synthesis, burden.