

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա.Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ս.Մ. ԻՍՐԱՅԵԼՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

## ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻՑ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Կատարվել է սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենիտային խտանյութերից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման թերմոդինամիկական վերլուծություն, հաշվարկվել են վերականգնման ռեակցիաների Գիբսի էներգիայի փոփոխության և հավասարակշռության հաստատունների արժեքները՝ կախված ջերմաստիճանից: Առաջարկվել է մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեման:

**Առանցքային բառեր.** մոլիբդենիտային խտանյութ, մոլիբդենի դիսիլիցիդ, հրակայունություն, թերմոդինամիկա, մաքրում, սիլիկաջերմային մեթոդ, սինթեզ, ռենտգենագրամ:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդը 1300...1800°C ջերմաստիճաններում օժտված է բարձր հրակայունությամբ [1]: Այն գործնականորեն կայուն է հանքային թթուների ( $H_2SO_4$ , HF, HCl,  $HNO_3$ ) նկատմամբ, սակայն հեշտությամբ լուծվում է ազոտական և ֆտորաջրածնային թթուների խառնուրդում: 1000°C ջերմաստիճանում MoSi<sub>2</sub>-ը կայուն է  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$  գազերի և հալված մետաղների նկատմամբ (Na, K, Zn, Sn, Sb, Cu և այլն):

Այն լայն կիրառություն է գտել ժամանակակից տեխնիկայի հետևյալ բնագավառներում՝

- տաքացուցիչների արտադրությունում, որտեղ օգտագործվում է որպես նյութ օդի և ազոտի գազերի միջավայրերում շահագործվող բարձրջերմաստիճանային էլեկտրավառարանների տաքացուցիչների պատրաստման համար,
- պողպատի արտադրությունում՝ որպես լեգիրող հավելանյութ, ֆերոմոլիբդենի փոխարեն,
- ծածկութապատման համար՝ մոլիբդենից պատրաստված իրերի վրա քիմիապես կայուն և կիզակայուն ծածկույթների ստացման համար,
- ջերմափոխանակիչների պատրաստման ժամանակ, որպես նյութ ատոմային կայանքներում տեղի ունեցող գործընթացների ժամանակ անջատվող ջերմության հեռացման նպատակով նախատեսված ջերմափոխանակիչների պատրաստման համար և այլն:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդ ստացվում է հետևյալ եղանակներով. էլեմենտներից սինթեզելով, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՄ-մեթոդ), ալյումինա-, սիլիկաջերմային, կարբոթերմային, պղնձասիլիցիդային, գազային ֆազերից և քլորիդների խառնուրդներից նստեցման մեթոդներով և այլն [2]:

Թվարկվածներից ամենատարածվածը ԲԻՄ-մեթոդն է [3], որի ժամանակ մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման համար որպես էլանյութեր օգտագործվում են մաքուր մետաղական մոլիբդենի փոշի և  $K_2O$  մակնիշի Si: Մետաղական մոլիբդենի փոշու ստացման համար նախապես մոլիբդենիտային խտանյութը ենթարկվում է օքսիդացուցիչ թրծման: Թրծման արդյունքում մթնոլորտ են արտանետվում զգալի քանակությամբ ծծմբային գազեր ( $SO_2$ ,  $SO_3$ )՝

աղտոտելով այն: Բացի դրանից, այրման ժամանակ կորչում են մեծ քանակությամբ էլեմենտներ:

Աշխատանքի նպատակն է՝ տեղական մոլիբդենի հումքի (MoS<sub>2</sub>) բազայի վրա մշակել մոլիբդենի դիսիլիցիդի՝ սիլիկաջերմային մեթոդով ստացման շահութաբեր և էկոլոգիապես պաշտպանված տեխնոլոգիա:

Հաշվի առնելով, որ գրականության մեջ բացակայում են MoS<sub>2</sub> -ի և Si-ի փոխազդեցության ռեակցիաների թերմոդինամիկական վերլուծությունները, կատարվել է նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկ, պարզելու համար MoS<sub>2</sub>-ից MoSi<sub>2</sub>-ի ստացման ռեակցիաների հավանականությունը սիլիկաջերմային վերականգնման եղանակով՝ ինչպես չեզոք (հելիում, վակուում), այնպես էլ վերականգնող (ջրածին) միջավայրերում: Որոշվել են Գիբսի էներգիայի  $\Delta(G^0_T)$  փոփոխության արժեքները 298...1500 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Հաշվարկները կատարվել են Տեմկին-Շվարցմանի մեթոդով, ըստ աղյուսակ 1-ում բերված տվյալների [4]: Հաշվի են առնվել ֆազային փոխարկումները էնթալպիայի և էնտրոպիայի արժեքներում: Համեմատելի տվյալներ ստանալու համար հաշվարկները կատարվել են 1 մոլ-ատոմ Si-ի համար: Հաշվարկների արդյունքները ներկայացված են գրաֆիկորեն (նկ. 1):

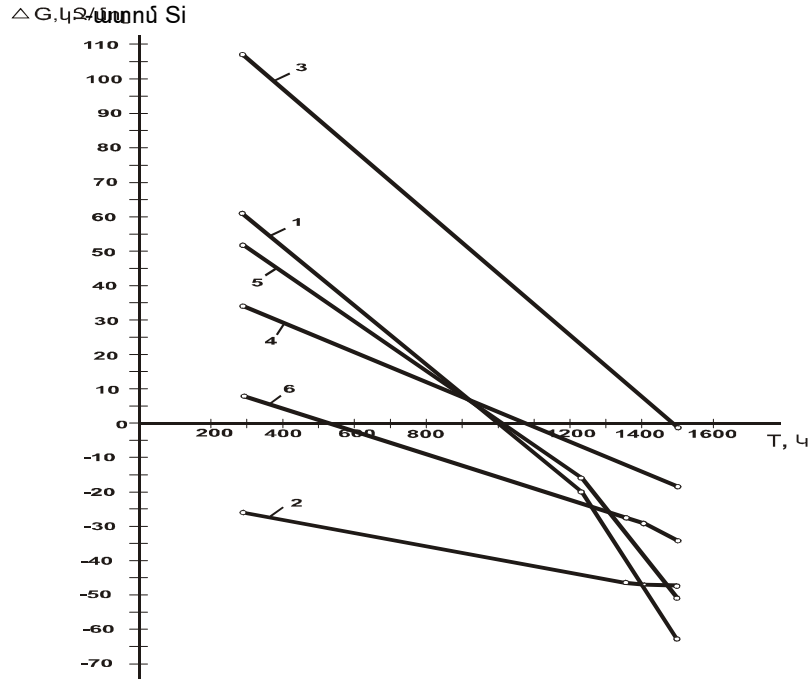
Ելնելով Գիբսի էներգիայի փոփոխության արժեքներից՝ նշված ռեակցիաների համար հաշվարկվել են նաև հավասարակշռության հաստատունների արժեքները (K)՝ կախված ջերմաստիճանից (աղ. 2):

*Աղյուսակ 1*

Թերմոդինամիկական հաշվարկների համար անհրաժեշտ տվյալներ

Տարր, միացություն	$-\Delta H^0_{298},$ կՋ/մոլ	$S^0_{298},$ Ջ/մոլ աստ.	$T_{հալմ.}$ Կ	$T_{եռմ.},$ Կ	Ջերմունակություն, $C_p = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot 10^{-3}T +$ $+ \alpha_2 \cdot 10^{-5}T^2$
MoS <sub>2</sub>	275,1	62,6	1948	-	$71,76 + 7,45 \cdot 10^{-3}T -$ $- 9,20 \cdot 10^{-5}T^2$
MoSi <sub>2</sub>	131,8	65,1	2303	-	$67,96 + 11,97 \cdot 10^{-3}T -$ $- 6,57 \cdot 10^{-5}T^2$
SiS	-105,9	223,8	1213	-	$35,92 + 0,92 \cdot 10^{-3}T -$ $- 3,52 \cdot 10^{-5}T^2$
SiS <sub>2</sub>	213,5	80,3	1363	1403	102,99 (1363 – 2000)
H <sub>2</sub> S	20,5	205,8	-	-	$32,7 + 12,39 \cdot 10^{-3}T -$ $- 1,92 \cdot 10^{-5}T^2$
Si	-	18,8	-	-	$23,95 + 2,47 \cdot 10^{-3}T -$ $- 4,14 \cdot 10^{-5}T^2$
H <sub>2</sub>	-	130,6	-	-	$27,3 + 3,26 \cdot 10^{-3}T +$ $+ 0,5 \cdot 10^{-5}T^2$
S <sub>2</sub>	-128,7	228,1	-	-	$35,75 + 1,17 \cdot 10^{-3}T -$ $- 3,3 \cdot 10^{-5}T^2$

Ինչպես երևում է նկար 1-ից և աղյուսակ 2-ից, բերված բոլոր ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն ընթացող են: Ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց մեծանում է: 1403 Կ-ից բարձր ջերմաստիճաններում առավել հավանական են 1, 2, 5 և 6 ռեակցիաները: Այսպիսով, նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տալիս



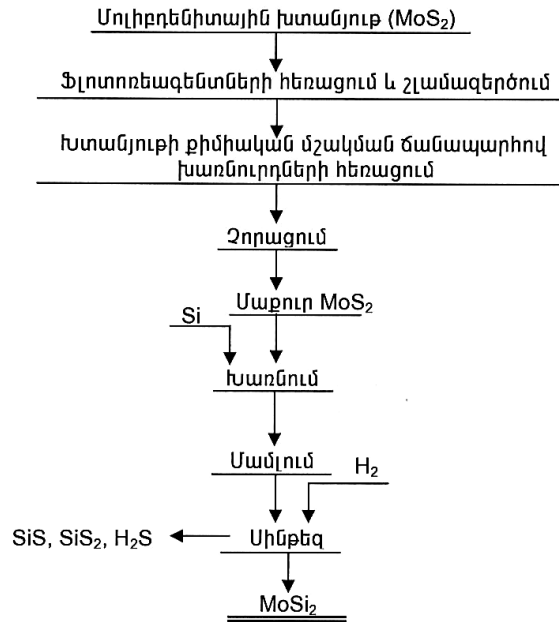
Նկ. 1. Գիբսի էներգիայի կախումը ջերմաստիճանից (ռեակցիաների համարները համընկնում են աղ. 2-ում բերված ռեակցիաների համարների հետ)

Աղյուսակ 2

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների արժեքների կախումը ջերմաստիճանից

	Ռեակցիայի հավասարումը	Ջերմաստիճանը, Կ				
		298	1213	1363	1403	1500
1	$1/4\text{MoS}_2 + \text{Si} = 1/4\text{MoSi}_2 + 1/2\text{SiS}$	$2 \cdot 10^{-11}$	7,3	–	–	$1,6 \cdot 10^2$
2	$1/3\text{MoS}_2 + \text{Si} = 1/3\text{MoSi}_2 + 1/3\text{SiS}_2$	$3,7 \cdot 10^4$	–	60,8	57,3	44,7
3	$1/2\text{MoS}_2 + \text{Si} = 1/2\text{MoSi}_2 + 1/2\text{S}_2$	$13 (10^{-3})$	–	–	–	1,11
4	$1/2\text{MoS}_2 + \text{Si} + \text{H}_2 = 1/2\text{MoSi}_2 + \text{H}_2\text{S}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	2,25
5	$1/3\text{MoS}_2 + \text{Si} + 1/3\text{H}_2 = 1/3\text{MoSi}_2 + 1/3\text{H}_2\text{S} + 1/3\text{SiS}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	4,9	–	–	61,7
6	$3/7\text{MoS}_2 + \text{Si} + 4/7\text{H}_2 = 3/7\text{MoSi}_2 + 4/7\text{H}_2\text{S} + 1/7\text{SiS}_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	–	11,38	12,3	15,14

MoSi<sub>2</sub>-ի ստացման հնարավորությունը ջրածնի ներկայությամբ, սիլիկաջերմային եղանակով:  
 Այլ. 2-ում բերված է մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով բարձր մաքրության մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեման:



Այլ.2. Բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեմա

Կատարված քիմիական վերլուծության արդյունքում պարզվել է, որ ՀՀ-ում արտադրվող մոլիբդենիտային խտանյութերն ունեն հետևյալ մոտավոր բաղադրությունը, %.  
 Mo=51,8; Cu=0,44; Fe=1,8; SiO<sub>2</sub>= 6,90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,82; CaO=0,75; MgO=0,90; S=35,67; Re=0,025: Ինչպես տեսնում ենք, մոլիբդենիտային խտանյութը, հիմնական բաղադրիչից (MoS<sub>2</sub>) բացի, պարունակում է նաև մեծ քանակությամբ խառնուրդներ (Cu, Fe, Zn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO և այլն), որոնք կարող են ազդել ստացվող մոլիբդենի դիսիլիցիդի հատկությունների վրա: Այդ խառնուրդների պարունակության պակասեցման նպատակով կատարվել է մոլիբդենիտային խտանյութի մաքրում:

Մաքրման գործընթացը ներառում է ֆլոտոռեագենտների հեռացում, շլամազերծում և խտանյութի քիմիական մշակում փուլերը: Մաքրված դիսուլֆիդը ֆիլտրվել է և չորացվել օդում, մինչև կշռի կայունացումը: Մաքրումից հետո կատարվել է ստեխիոմետրիկ քանակությամբ ելանյութերի՝ MoS<sub>2</sub>-ի և Kp00 մակնիշի Si-ի խառնում: Ստացված խառնուրդից մամլման եղանակով պատրաստվել են բրիկետներ, որոնք այնուհետև ենթարկվել են սինթեզի: Օքսիդացման գործընթացները կանխելու նպատակով վերականգնումը տարվել է ջրածնի միջավայրում:

Ռեակցիաների արդյունքում մոլիբդենը միանում է սիլիցիումի հետ և առաջացնում մոլիբդենի դիսիլիցիդ, իսկ ծծումբը սիլիցիումի սուլֆիդների (SiS, SiS<sub>2</sub>) տեսքով ամբողջությամբ հեռանում է ռեակցիայի տարածքից և կոնդենսացվում սառնարանում: Առաջացած սիլիցիումի

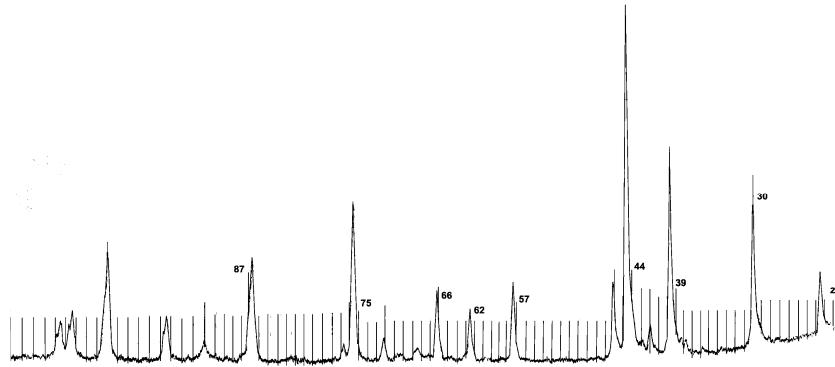
սուլֆիդները կարելի է օգտագործել որպես ֆլոտոռեագենտ՝ պղնձամոլիբդենային հանքանյութերի հարստացման գործընթացում:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշման համար սինթեզն իրականացվել է տարբեր ջերմաստիճաններում: Փորձերը կատարվել են 1073...1473 Կ միջակայքում և տարբեր տևողությամբ (30, 60, 90, 120 րոպե):

Աղյուսակ 1-ից երևում է, որ սիլիցիումի սուլֆիդները (SiS և SiS<sub>2</sub>) գազային վիճակի են անցնում 1403 Կ-ից բարձր ջերմաստիճանում: Այդ իսկ պատճառով, որպեսզի ռեակցիայի տարածքից հեռացվեն սիլիցիումի սուլֆիդները, սինթեզը տարվել է 1403 Կ-ից բարձր ջերմաստիճանում:

Տարբեր ռեժիմներում (ջերմաստիճան, տևողություն) ստացված նմուշների ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ 1423 Կ-ում և մեկ ժամ տևողության դեպքում առաջանում է բարձր մաքրության մոլիբդենի դիսիլիցիդ:

Նկ.3-ում բերված է օպտիմալ պայմաններում (1423 Կ և մեկ ժամ տևողություն) մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով ստացված մոլիբդենի դիսիլիցիդի ռենտգենագիրը, իսկ աղյուսակ 3-ում՝ մոլիբդենի դիսիլիցիդի հետ չափանմուշային ռենտգենագրի դիֆրակցիոն մաքսիմումների համադրությունը:



Նկ. 3. Մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով ստացված մոլիբդենի դիսիլիցիդի ռենտգենագիրը

Ռենտգենագրի վերլուծությունից և դիֆրակցիոն մաքսիմումների համադրությունից (աղյուսակ 3) երևում է, որ նշված պայմաններում ստացվել է բարձր մաքրության մոլիբդենի դիսիլիցիդ: Կատարվել է նաև ստացված արգասիքների քիմիական վերլուծություն, որը նույնպես ապացուցել է բարձր մաքրության մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացումը:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ հայտնի մեթոդների հետ համեմատած, մոլիբդենիտային խտանյութից ջրածնի միջավայրում սիլիկաջերմային մեթոդով MoSi<sub>2</sub>-ի ստացումն ունի որոշակի առավելություններ. այն տնտեսապես շահավետ է և պաշտպանված՝ բնապահպանական տեսակետից:

Աղյուսակ 3

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ռենտգենագրի դիֆրակցիոն մաքսիմումների համադրումը

Փորձնական նմուշ			MoSi <sub>2</sub>	
θ, °	d, ժ	I/I <sub>0</sub>	d, ժ	I/I <sub>0</sub>
15,00	2,9785	40,50	2,94	20
19,85	2,2703	55,80	2,245	50
22,35	2,02725	100	2,01	60
23,10	1,96487	21,15	1,947	20
28,70	1,60525	21,60	1,60	25
31,25	1,48599	14,40	1,471	20
33,60	1,41162	18,90	1,398	25
36,05	1,30994	7,20	1,30	15
37,75	1,25918	41,4	1,245	100
43,40	1,12197	3,15	1,122	50
45,70	1,07621	2,7	1,078	13
46,7	1,05925	10,8	1,050	30
50,65	0,99998	11,7	1,00	80
52,25	0,97496	2,88	0,978	25
52,5	0,97169	3,15	0,972	25

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.** Силициды.-М.: Металлургия, 1979.- 272 с.
2. **Зеликман А.Н.** Молибден.-М.: Металлургия, 1970.- 440с.
3. **Кислый П.С., Бадьян А.Х., Киндышева В.С., Гарибян Ф.С.** Высокотемпературные неметаллические нагреватели.-Киев: Наукова думка, 1981.- 160с.
4. **Рузинов П.П., Гуляницкий Б.С.** Равновесные превращения металлургических реакций.-М.: Металлургия, 1975.- 416с.

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 24.05.2006:

С.Г. АГБАЛЯН, А.О. ОВСЕПЯН, А.С. ГРИГОРЯН, С.М. ИСРАЕЛЯН,  
С.А. АРУТЮНЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ИЗ  
МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Исследована термодинамика реакции получения дисилицида молибдена из молибденитового концентрата методом силикотермии. Рассчитаны величина энергии Гиббса и константы равновесия протекающих реакций в зависимости от температуры. Разработана технологическая схема получения дисилицида молибдена.

**Ключевые слова:** концентрат молибдена, дисилицид молибдена, окалиностойкость, термодинамика, силикотермический метод, синтез.

S.G. AGHBALYAN, A.H. HOVSEPYAN, A.S. GRIGORYAN,  
S.M. ISRAYELYAN, S.A. HARUTYUNYAN

INVESTIGATION OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING MOLYBDENUM DISILICIDE FROM  
MOLYBDENUM CONCENTRATES

The thermodynamics of obtaining molybdenum disilicide from molybdenum concentrates by silicon-thermal method is investigated. The value of the Gibbs energy changing and the constants of equilibiums are calculated for progressing the reactions depending on temperature. The flow sheet of obtaining molybdenum disilicide is developed.

**Keywords:** molybdenum concentrate, molybdenum disilicide, nonscaling, thermodynamics, silicon-thermal method, synthesis.