ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՃԱՐՏԱՐԱԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ
(ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ)

ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԱՐՄԻՆԵ ՍԱՇԱՅԻ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻՑ ՍԻԼԻԿԱՋԵՐՄԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՐԿՍԻԼԻՑԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ե.16.02 – «Սև, գունավոր և հազվագյուտ մետաղների մետալուրգիա»
մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2010

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РА
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ
(ПОЛИТЕХНИК)

ГРИГОРЯН АРМИНЕ САШАЕВНА

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТОДОМ СИЛИКОТЕРМИИ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.16.02 –
"Металлургия черных, цветных и редких металлов"

ЕРЕВАН - 2010

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝ տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Ս. Գ. Աղբալյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Լ. Ե. Սարգսյան
տեխ. գիտ. թեկնածու Ա. Ա. Տեր-Թորոսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ «Արմենիան Մոլիբդեն Փրոդաքշն» ՍՊԸ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2010թ դեկտեմբերի "17"-ին, ժամը 14^{00} -ին Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարանին կից 031 մասնագիտական խորհրդի նիստում:
Հասցեն՝ 0009, Երևան, Տերյան փ., 105:
Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՊԵՀ-ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 2010թ. նոյեմբերի "05 "-ին

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
տեխ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ Լ.Գ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Тема диссертации утверждена ученым советом Государственного инженерного университета Армении.

Научный руководитель: докт. техн. наук, проф. С. Г. Агбалян

Официальные оппоненты: докт. техн. наук, проф. Л. Е. Саргсян
канд. техн. наук А. А. Тер-Торосян

Ведущая организация - ООО "Армениан Молибден Продакшн"

Защита диссертации состоится "17" декабря 2010г. в 14^{00} ч. на заседании специализированного совета 031 Государственного инженерного университета Армении по адресу: 0009, г.Ереван, ул. Теряна, 105
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИУА
Автореферат разослан "05" ноября 2010г.

Ученый секретарь специализированного совета,
канд. техн. наук, доцент Л.Г. ГАЛСТЯН

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի հրատապությունը և արդիականությունը: Մոլիբդենի արդյունահանումը Հայաստանում սկսվել է 1952 թվականից: Շահագործումը իրականացվում է Քաջարանի և Ագարակի պղինձ-մոլիբդենային հանքավայրերում: Ընդ որում Հայաստանում առկա է մոլիբդենի համաշխարհային պաշարների մոտ 7 տոկոսը, իսկ եվրոպական մայրցամաքում՝ ավելի քան 40%: Հանքանյութերը պղնձամոլիբդենային են և աչքի են ընկնում մոլիբդենին ուղեկցող ու ավելի հազվագյուտ ռենիումի բարձր պարունակությամբ:

Չնայած Հանրապետության ընդերքում երկարաժամկետ շահագործման համար մոլիբդենի բավարար պաշարների առկայությանը, տեղում հանքանյութի ու հանքահարստացման արտադրության գոյությանը, ինչպես նաև շուկայի հուսալիությանը՝ մոլիբդենային արտադրանքների նկատմամբ մշտական պահանջարկ ունենալու տեսակետից, Հայաստանում կազմակերպված չէ այդ հումքի վերջնական վերամշակման արտադրություն՝ առավել շահութաբեր արտադրանքի առաջարկ ձևավորելու համար: Կիսամշակված արտադրանքի՝ խտանյութի վաճառքից ստացած օգուտները չնչին մասն են կազմում այդ չափազանց օգտակար հանածոյի օգտագործմամբ պայմանավորված ընդհանուր շահույթի:

Մոլիբդենի միացություններից է հանդիսանում մոլիբդենի երկսիլիցիդը, որը շնորհիվ իր մի շարք հատկությունների (բարձր ջերմաստիճաններում օդի և ագրեսիվ գազերի միջավայրում բարձր կիզակայունություն, էլեկտրա և ջերմահաղորդականություն և այլն) լայն կիրառություն է գտել ժամանակակից տեխնիկայում, հատկապես՝ տաքացուցիչների պատրաստման, ծածկութապատման համար, պողպատի, կոմպոզիցիոն նյութերի արտադրությունում, ջերմափոխանակիչների արտադրության ոլորտներում և այլն:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդ կարելի է ստանալ էլեմենտների սինթեզման, ալյումա-սիլիկաջերմային, պղնձա-սիլիցիդային և կարբոթերմիկ մեթոդներով, նստեցում գազային ֆազերից և քլորիդների խառնուրդներից, $MoSi_2$-ի ստացում բարձրհաճախականության ազոտային պլազմայում, բարձրջերմաստիճանային էլեկտրաքիմիական մեթոդով և այլն:

Թվարկված մեթոդներով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ օգտագործվում է կամ մաքուր մոլիբդենափոշի կամ մոլիբդենի եռօքսիդ: Մաքուր մոլիբդենափոշու ստացման տեխնոլոգիան բազմափուլ է և կապված է մեծ ծախսերի հետ, իսկ դրսից ներկրված մոլիբդենի արժեքը շատ բարձր է, մյուս կողմից մոլիբդենի եռօքսիդ ստանալու համար մոլիբդենի դիսուլֆիդը ենթարկում են թրծման, որի արդյունքում մթնոլորտ է արտանետվում զգալի

քանակությամբ ծծմբային գազեր և աղտոտում շրջակա միջավայրը՝ ինչն անթույլատրելի է:

Վերը նշված խնդիրները հանդիսանում են խիստ հրատապ հատկապես Հայաստանի Հանրապետության համար, որտեղ առկա է մոլիբդենի մեծ պաշարներ: Այս տեսակետից ատենախոսական աշխատանքը, որը վերաբերում է Քաջարանի մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային վերականգնման եղանակով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակմանը և կառուցվածքագոյացման գործընթացի հետազոտմանը, խիստ արդիական է և հրատապ:

Հետազոտության նպատակը և խնդիրները: Ատենախոսության հիմնական նպատակն է Քաջարանի պղնձա-մոլիբդենային կոմբինատի հարստացուցիչ ֆաբրիկայի մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային եղանակով մշակել մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա և հետազոտել արգասիքների կառուցվածքագոյացման գործընթացը:

Աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները.

- Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման թերմոդինամիկան և տեսական հիմնավորումը,
- Սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ելանյութերի ընտրումը և հետազոտման մեթոդիկայի մշակումը,
- Մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման կինետիկայի և մեխանիզմի բացահայտումը,
- Մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման լավարկված ռեժիմների ընտրումն ու հիմնավորումը,
- Ստացված արգասիքների կառուցվածքագոյացման գործընթացի հետազոտումը, ֆազային կազմի որոշումը և հատկությունների ուսումնասիրումը,
- Սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի սինթեզման տեխնոլոգիայի մշակումը և տեխնիկատնտեսական հիմնավորումը:

Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները:

1. Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման մեթոդների վերլուծությունը, կառուցվածքագոյացման սկզբունքները և հետազոտման խնդրի դրվածքը,
2. Մոլիբդենիտի (MoS_2) և սիլիցիումի (Si) փոխազդեցության ու սիլիկաջերմային վերականգնման եղանակով MoS_2-ից $MoSi_2$-ի ստացման ռեակցիաների թերմոդինամիկական հիմնավորումը՝ ինչպես չեզոք (հելիում, վակուում), այնպես էլ վերականգնող (ջրածին) միջավայրերում,
3. Մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային վերականգնման մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի մեխանիզմը, կինետիկան և լավարկված ռեժիմների բացահայտումն ու հիմնավորումը,
4. Մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային վերականգնման մեթոդով ստացված արգասիքների ռենտգենաֆազային, դերիվատոգրաֆիկական և միկրոկառուցվածքային հետազոտությունների արդյունքներն ու հիմնավորումը,
5. Մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային վերականգնման մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը և տեխնիկա-տնտեսական հիմնավորումը:

Աշխատանքի գիտական նորույթը: Հիմնվելով մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության արդյունքների, ինչպես նաև մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ մոլիբդենի և սիլիցիումի փոխադարձ լուծվելիության, բյուրեղային ցանցերի պարբերությունների փոփոխության և սիլիցիդների թերմոդինամիկական հատկությունների վրա, բացահայտվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի առաջացման կինետիկան և մեխանիզմը, արդյունքում առաջին անգամ մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիա, որը ներառում է մաքուր մոլիբդենիտային խտանյութի (MoS_2) և Kp00 մակնիշի սիլիցիումի փոշիների խառնում, ստացված խառնուրդի մամլում և ջրածնի միջավայրում՝ 1423±10 Կ ջերմաստիճանում 1ժ տևողությամբ, մամլվածքի սինթեզ:

Աշխատանքի կիրառական նշանակությունը: Մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիան հնարավորություն է տալիս մոլիբդենի երկսիլիցիդ ստանալ անմիջապես տեղական հումքից (MoS_2) և վերականգնել տաքացուցիչների արտադրությունը Հայաստանի Հանրապետությունում:

Ատենախոսության տեսական, տեղեկատվական և մեթոդական հիմքերը: Ատենախոսության համար տեսական հիմք են հանդիսացել հայրենական և արտասահմանյան դասական և ժամանակակից աշխատությունները: Հետազոտության համար տեղեկատվական հիմք են հանդիսացել հրապարակված պաշտոնական տեղեկատվությունները և

տեղեկագրերը, ինչպես նաև տեխնիկական պարբերականները, պատենտները, ԳՈՍՏ-երը և այլն:

Հետազոտության ընթացքում կիրառվել են գրաֆիկական, ռենտգենաֆազային, ջերմածանրաչափական, քիմիական, մետաղագրական և համեմատական վերլուծությունների մեթոդներ և այլն:

Աշխատանքի արդյունքների փորձարկումը և հրապարակումները: Մշակված տեխնոլոգիայով ստացված մոլիբդենի երկսիլցիդից «Վանաձորի բարձր ջերմաստիճանային տաքացուցիչների գործարան» ԲԲԸ-ում պատրաստված տաքացուցիչները իրենց հատկություններով չեն զիջել ավանդական տաքացուցիչներին, նույնիսկ որոշ պարամետրերով գերազանցել են՝ սառեցման մեծ արագությունների դեպքում ճաքեր չեն հայտնաբերվել, ինչն անխուսափելի է ավանդական տեխնոլոգիայով ստացված տաքացուցիչների մոտ:

Ատենախոսության հիմնադրույթները և գործնական հանձնարարականներն ըստ մշակման ընթացքի զեկուցվել ու քննարկվել են Հայաստանի Պետական Ճարտարագիտական Համալսարանի 2007, 2008 և 2009թթ. տարեկան գիտաժողովներում և «Մետալուրգիա» ամբիոնի գիտական սեմինարներում:

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները հրապարակված են 7 գիտական աշխատություններում, որից մեկը հեղինակային է:

Ատենախոսության կառուցվածքը և ծավալը: Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, չորս գլուխներից, ընդհանուր եզրակացությունից և 100 անուն օգտագործված գրականության ցանկից: Այն շարադրված է 121 համակարգչային տպագիր էջում, ներառում է 28 նկար և 27 աղյուսակ:

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածությունում հիմնավորված է ատենախոսության թեմայի արդիականությունը, ներկայացված են հիմնական նպատակները և պաշտպանության ներկայացվող դրույթներն ու խնդիրները, ինչպես նաև աշխատանքի կիրառական նշանակությունը:

Առաջին գլխում՝ «Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման մեթոդները և նրանց վերլուծությունը», որը բաղկացած է 5 ենթագլուխներից, կատարվել է հայրենական և արտասահմանյան գրականության վերլուծություն: Մոլիբդենիտային խտանյութերը, բացի հիմնական նյութից (MoS_2), պարունակում են նաև խառնուրդներ (Cu, Zn, Fe, Al_2O_3 և այլն), որոնք ազդում են ստացվող մոլիբդենի երկսիլիցիդի հատկությունների վրա: Այդ պատճառով կատարվում է մոլիբդենիտային խտանյութի մաքրում: Գրականության

վերլուծությունից պարզ է դառնում, որ գոյություն ունեն մաքրման տարբեր մեթոդներ՝ հանքահարստացումից հետո խտանյութի քիմիական մշակում, ռեպուլպացիա և այլն:

Mo-Si համակարգի վիճակի դիագրամի ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ այդ համակարգում գոյություն ունեն մոլիբդենի երեք սիլիցիդներ՝ Mo_3Si, Mo_5Si_3, $MoSi_2$: Մոլիբդենի երկսիլիցիդը բարձր ջերմաստիճաններում օդի և ագրեսիվ գազերի միջավայրում օժտված է բարձր հրակայունությամբ: Այն գործնականորեն չի լուծվում հանքային թթուների մեջ՝ կայուն է նաև հալված մետաղների նկատմամբ:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդը կիրառում են արդյունաբերության և տեխնիկայի տարբեր ճյուղերում, այդ թվում պողպատի և տաքացուցիչների արտադրությունում, ծածկույթապատման համար, կոմպոզիցիոն նյութերի արտադրությունում և այլն: Գոյություն ունեն մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տարբեր մեթոդներ, ինչպիսիք են էլեմենտներից սինթեզը, ԲԻՍ-մեթոդը, ալյումա- կամ սիլիկաջերմային մեթոդը, գազերից նստեցումը, կարբոթերմիկ եղանակը, բարձրհաճախականության ազոտային պլազմայում ստացումը, բարձրջերմաստիճանային էլեկտրաքիմիական մեթոդը և այլն:

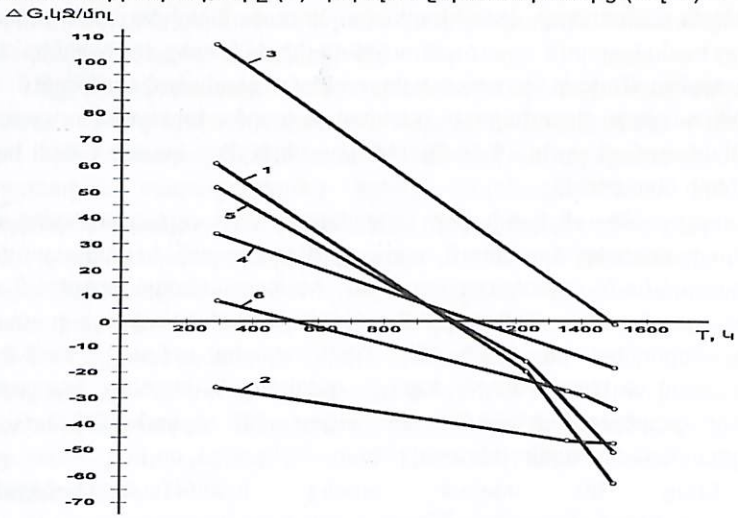
Ցույց են տրված դրանց առանձնահատկությունները, առավելություններն ու թերությունները:

Հայրենական և արտասահմանյան գրականության վերլուծության արդյունքում հիմնավորվել են աշխատանքի նպատակը և հետազոտման խնդիրները:

Երկրորդ գլխում՝ «Ելանյութերի ընտրում, չափիչ-հսկիչ սարքավորումներ և հետազոտման մեթոդիկան», որը բաղկացած է 2 ենթագլուխներից, ընտրվել հիմնավորվել են ելանյութերը: Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման համար որպես ելանյութ ընտրվել և հիմնավորվել է մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդը և Kp00 մակնիշի Si-ը, իսկ որպես վերականգնիչ՝ ջրածինը: Ուսումնասիրվել են ելանյութերի բնութագրերը և կատարվել է չափիչ-հսկիչ սարքավորումների ընտրում ու հիմնավորում: Մշակվել է հետազոտման մեթոդիկան, որը հիմնված է փորձերի արդյունքների և ստացված արգասիքների ինչպես քիմիական, այնպես էլ դիֆերենցիալ ջերմային, ռենտգենաֆազային և մետաղագրական վերլուծությունների վրա:

Երրորդ գլխում՝ «Բարձր մաքրության մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը», որը բաղկացած է ութ ենթագլուխներից, կատարվել է MoS_2–ի և Si-ի փոխազդեցության ռեակցիաների նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկ, պարզելու համար MoS_2-ից $MoSi_2$-ի ստացման ռեակցիաների հավանականությունը սիլիկաջերմային վերականգնման եղանակով՝ ինչպես չեզոք (հելիում, վակուում), այնպես էլ վերականգնող (ջրածին) միջավայրում: Որոշվել է Գիբսի

էներգիայի (ΔG^0_T) փոփոխության արժեքները 298...1500Կ ջերմաստիճանային տիրույթում (նկ. 1) և հաշվարկվել է ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների արժեքները (K)՝ կախված ջերմաստիճանից (աղ. 1):



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

Աղյուսակ 1

Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների արժեքների (K_p) կախումը ջերմաստիճանից

h / h	Ռեակցիաները	Ջերմաստիճանը, Կ				
		298	1213	1363	1403	1500
1	$1/4MoS_2 + Si = 1/4MoSi_2 + 1/2SiS$	$2\cdot10^{-11}$	7,28	-	-	$1,6\cdot10^{2}$
2	$1/3MoS_2 + Si = 1/3MoSi_2 + 1/3SiS_2$	$3,7\cdot10^{4}$	-	60,8	57,3	44,7
3	$1/2MoS_2 + Si = 1/2MoSi_2 + 1/2S_2$	$13,1\cdot10^{-3}$	-	-	-	1,1
4	$1/2MoS_2+Si+ H_2 = =1/2MoSi_2+ 1/2H_2S$	$1,1\cdot10^{-6}$	-	-	-	2,25
5	$1/3MoS_2+Si+1/3H_2=1/3MSi_2+ 1/3H_2S + +1/3SiS$	$7,6\cdot10^{-10}$	4,9	-	-	61,7
6	$3/7MoS_2 + Si + 4/7H_2 = = 3/7MoSi_2 + 4/7H_2S + 1/7SiS_2$	$3,5\cdot10^{-2}$	-	11,4	12,3	15,14

Ինչպես երևում է նկ.1-ից և աղյուսակ 1-ից, բերված բոլոր ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն ընթացող են: Ռեակցիաների ընթանալու հավանականությունը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է: 1403Կ–ից բարձր ջերմաստիճաններում ամենահավանական ընթացող ռեակցիաներն են 1, 2, 5 և 6: Այսպիսով, նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տալիս $MoSi_2$-ի ստացման հնարավորությունը ջրածնի ներկայությամբ սիլիկաջերմային եղանակով:

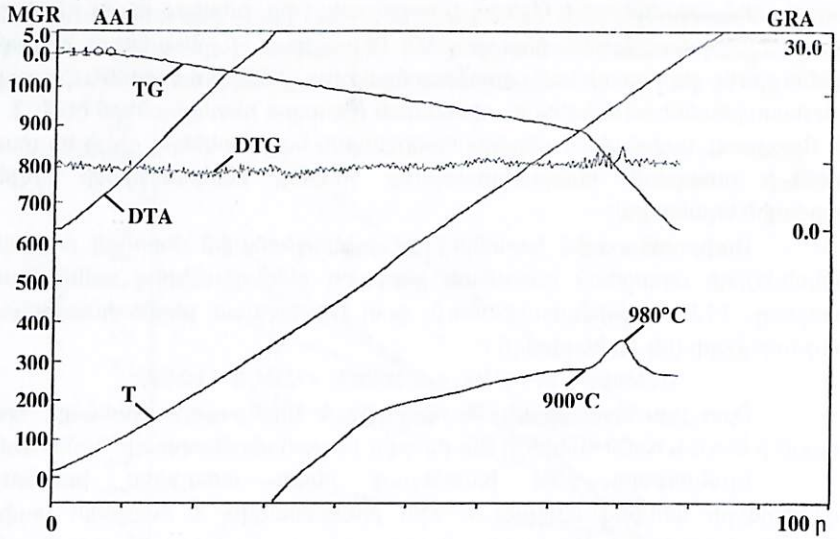
Մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ ընթացող ռեակցիաներից ամենահավանականը, 1423 Կ ջերմաստիճանում, ըստ կատարված թերմոդինամիկական հաշվարկների (նկ.1), հետևյալն է.

$$1/3MoS_2 + Si +1/3H_2 = 1/3MoSi_2 +1/3H_2S +1/3SiS:$$

Ըստ այս ռեակցիայի հաշվարկվել է ելանյութերի քանակը, որոնք (մաքուր MoS_2 և Kp00 մակնիշի Si) վերցվել են ստեխիոմետրիայի համաձայն:

Ելանյութերը լավ խառնելուց հետո ստացված խառնուրդը բրիկետների տեսքով մամլվել է, որն իրականացվել է մամլման տարբեր ճնշումների տակ: Փորձերի արդյունքում որպես լավարկված ճնշում վերցվել է $P_{տես}$=250...300ՄՊա: Ստացված բրիկետները տեղադրվել են СУОЛ 0,4.4/12-М2-У4.2.2 մակնիշի խողովակային էլեկտրավառարանի մեջ և կատարվել է սինթեզ: Օքսիդացման գործընթացները կանխելու նպատակով սինթեզը տարվել է ջրածնի միջավայրում: Վառարանում սինթեզի ժամանակ տեղի ունեցող ռեակցիաների արդյունքում մոլիբդենը միանում է սիլիցիումի հետ և առաջացնում մոլիբդենի երկսիլիցիդ, իսկ ծծումբը՝ սիլիցիումի սուլֆիդների (SiS, SiS_2) տեսքով ամբողջությամբ հեռանում է ռեակցիայի տարածքից և կոնդենսանում սառնարանում:

Կատարվել է բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի դիսուլֆիդից (99,718% MoS_2) սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսլիցիդի ստացման գործընթացի հետազոտում՝ ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության մեթոդով՝ DERIVATOGRAPH-C սարքի միջոցով, 273-1473Կ ջերմաստիճանային տիրույթում, 10աստ/րոպե տաքացման արագությամբ, իներտ (Ar) գազի մթնոլորտում, պոլիթերմիկ տաքացման պայմաններում: Նկ.2–ում բերված է բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի դիսուլֆիդից մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման դերիվատոգիրը, որի վերլուծությունից երևում է, որ մինչև 900°C ջերմաստիճան տաքացնելիս նմուշի զանգվածը դանդաղ պակասում է: 900°C ջերմաստիճանից սկսվում է էկզոթերմ գործընթաց, որն ավարտվում է 980°C-ում: Թերմոդինամիկական հաշվարկները և սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքների ռենտգենաֆազային վերլուծությունները, ինչպես



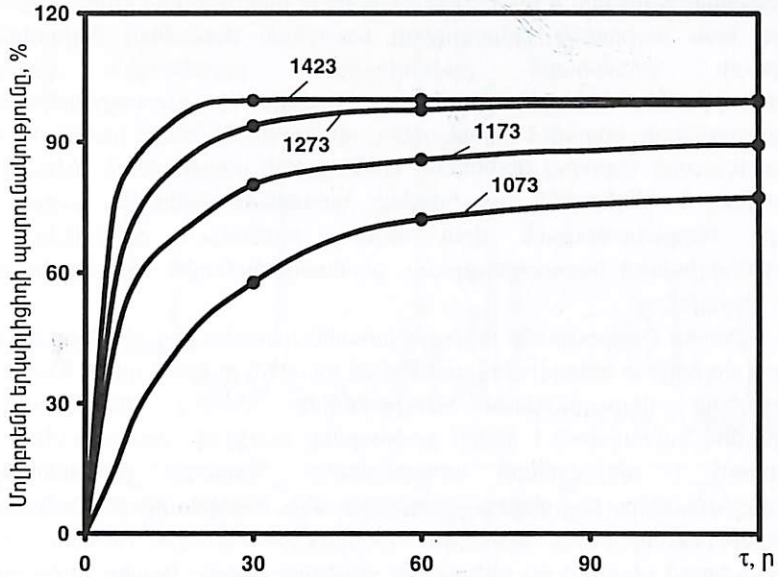
Նկ. 2. Մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման դերիվատոգիրը, TG- կշռի փոփոխությունն է՝ կախված ժամանակից, DTG- զանգվածի փոփոխության արագությունը, DTA- դիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության կորը, T- ջերմաստիճանի փոփոխությունը

նաև քիմիական վերլուծության արդյունքները ցույց են տալիս, որ 800°C և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում առաջանում է մոլիբդենիերկսիլիցիդ, այսինքն 900°C ջերմաստիճանում գրանցված էկզոթերմ էֆեկտը պայմանավորված է մոլիբդենի երկսիլիցիդի գոյացմամբ:

Նմուշի կշիռը, սկսած 940°C ջերմաստիճանից ինտենսիվորեն փոքրանում է, ինչը պայմանավորված է ծծմբի հեռացմամբ՝ SiS-ի տեսքով:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ռեակցիան, ըստ DTA կորի վրա առաջացած էկզոթերմ գործընթացի, բուռն ընթանում է 980°C ջերմաստիճանում:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդի սինթեզման կինետիկան ուսումնասիրելու համար յուրաքանչյուր սինթեզից հետո կատարվել է ստացված արգասիքների քիմիական վերլուծություն՝ նպատակ ունենալով պարզել, թե սինթեզի ժամանակ ելանյութերի քանի տոկոսն է մտել փոխազդեցության մեջ: Նկ.3–ում բերված է սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքներում մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակության կախվածությունը սինթեզի ջերմաստիճանից և տևողությունից:



Նկ.3. Սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքում մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակության կախումը ջերմաստիճանից և պահման տևողությունից

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ 873Կ ջերմաստիճանում մոլիբդենի երկսիլիցիդ չի առաջանում: 1073Կ ջերմաստիճանում պատկերը այլ է. 30ր պահելուց հետո առաջացած մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակությունը կազմել է 57,7%, իսկ 60ր ահելուց հետո՝ 72,2%: Պահման տևողության հետագա ավելացման դեպքում մոլիբդենի երկսիլցիդի պարունակությունը շատ քիչ է փոխվում և 120ր պահման տևողության դեպքում այն կազմել է 77,2%: 1173Կ ջերմաստիճանում և 30ր տևողության դեպքում ստացված արգասիքում մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակությունը կազմել է 80%, 60ր տևողության դեպքում այն կազմել է 85,9%, իսկ 120ր-ի դեպքում՝ 89,5%: 1273Կ ջերմաստիճանում և 30ր տևողության ժամանակ առաջացող մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակությունը կազմել է 93,7%, իսկ 120ր պահելուց հետո՝ 99,5%: 1423Կ ջերմաստիճանում և սինթեզի 30ր տևողության դեպքում մոլիբդենի երկսլիցիդի պարունակությունը կազմել է 99,7%, իսկ 60ր պահելուց հետո այն կազմել է 99,992%, պահման տևողության հետագա ավելացումը բերում է մոլիբդենի երկսիլիցիդի պարունակության չնչին ավելացմանը:

Հաշվի առնելով բարձր մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի

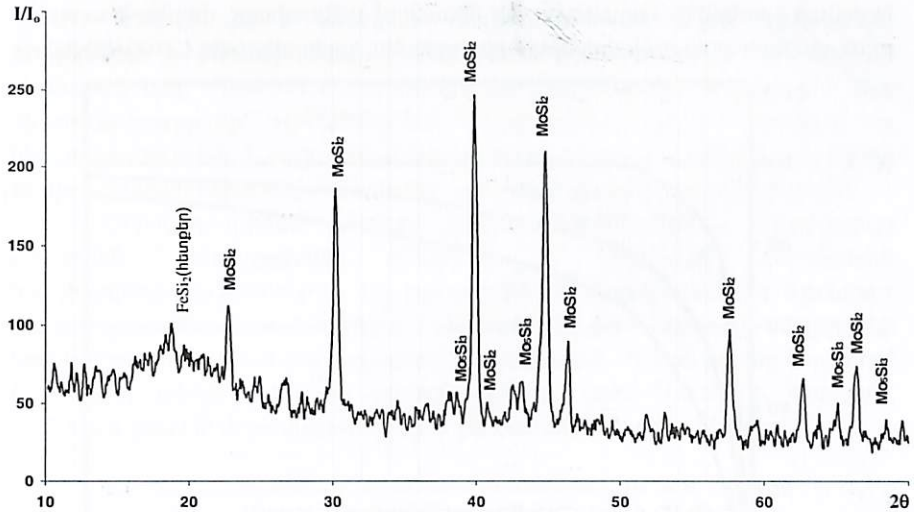
ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության արդյունքները, ինչպես նաև մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ մոլիբդենի և սիլիցիումի փոխադարձ լուծվելիության, բյուրեղային ցանցերի պարբերությունների փոփոխության և սիլիցիդների թերմոդինամիկական հատկությունները, կարելի է եզրակացնել, որ մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի առաջացման մեխանիզմը բազմափուլ է: Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ առաջացող ֆազերի հերթականության վրա ազդող հիմնական գործոններն են մոլիբդեն/սիլիցիում հարաբերությունը, ջերմաստիճանային ռեժիմը, հատիկի չափը, միջավայրը:

Բարձր մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման առաջին փուլում տեղի է ունենում մոլիբդենիտի վերականգնում: Մոլիբդենիտի (MoS_2) վերականգնումը սիլիցիումով կատարվում է ծծմբի ցածրարժեք սուլֆիդի առաջացումով, որը նախորդում է սիլիցիդների առաջացմանը: Հետագա ջերմաստիճանի բարձրացման հետ, սիլիցիումի ատոմների մեծ ակտիվության հետևանքով, մոլիբդենի մակերևույթը պատվում է սիլիցիումով, իսկ կոնտակտային տեղամասերում սկսվում են դիֆուզիոն գործընթացները: Որպես դիֆուզանտ այս դեպքում հանդես է գալիս սիլիցումը, ինչի մասին վկայում են մոլիբդենի ցանցի պարբերությունների փոփոխությունը և սիլիցիումի ցանցի պարբերությունների անփոփոխ մնալը: Հաջորդ փուլը բնութագրվում է բաժանման սահմանում քիմիական ռեակցիայով: Դա տեղի է ունենում թերմոդինամիկորեն ավելի կայուն ֆազի առաջացման ջերմաստիճանում: Սիլիցիումի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջին հերթին առաջանում է սիլիցիումով հարուստ ֆազը, այսինքն՝ բարձր սիլիցիդը ($MoSi_2$): Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ ֆազերի առաջացման սխեման հետևյալն է.

$$MoSi_2 \rightarrow Mo_5Si_3 \rightarrow Mo_3Si:$$

Բարձր մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի սինթեզի ժամանակ տեղի ունեցող ռեակցիաների արդյունքում առաջանում է մոլիբդենի երկսիլիցիդ և սիլիցիումի սուլֆիդներ, ինչպես նաև քիչ քանակությամբ H_2S:

Հետազոտություններ են կատարվել նաև տեխնիկական մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով $MoSi_2$–ի ստացման ուղղությամբ: Սինթեզը տարվել է նույն պայմաններում ինչ մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդի օգտագործման ժամանակ: Սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքի ռենտգենագիրը բերված է նկ.4-ում: Ինչպես երևում է ռենտգենագրից, ստացված արգասիքն իրենից ներկայացնում է մոլիբդենի երկսիլիցիդ: Առկա է նաև քիչ քանակությամբ Mo_5Si_3 և $FeSi_2$-ի հետքեր:



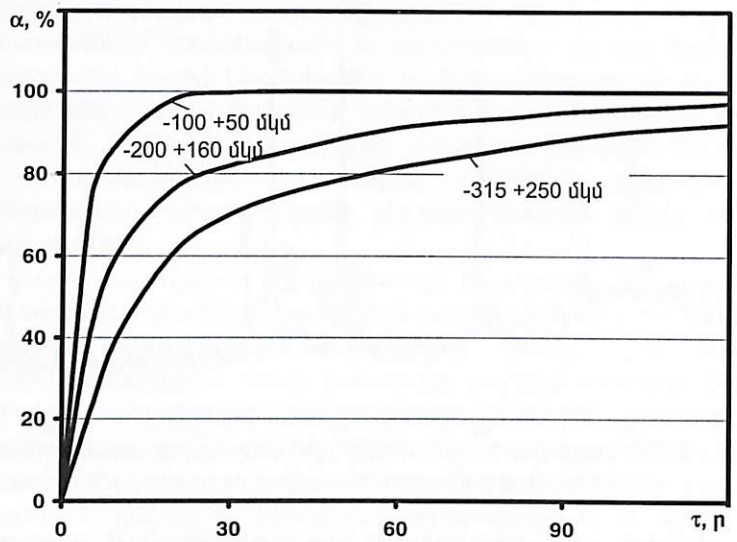
Նկ. 4. Տեխնիկական մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով ստացված արգասիքի ռենտգենագիրը

Կարելի է եզրակացնել, որ տեխնիկական մաքրությամբ մոլիբդենիտային խտանյութերից, այսինքն առանց մաքրման փուլի, սիլիկաջերմային մեթոդով նույնպես ստացվում է մոլիբդենի երկսիլիցիդ, միայն այս դեպքում մոլիբդենիտային խտանյութի բաղադրության մեջ գտնվող խառնուրդներն անցնում են ստացվող մոլիբդենի երկսիլցիդի բաղադրության մեջ, որոնք ազդում են ստացվող մոլիբդենի երկսիլիցիդի հատկությունների վրա: Այս բաղադրությամբ մոլիբդենի երկսիլիցիդը ցանկալի չէ կիրառել տաքացուցիչների արտադրությունում, սակայն այն կարելի է կիրառել այլ բնագավառներում, օրինակ՝ պողպատի արտադրությունում:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի վրա մեծ ազդեցություն ունի որպես ելանյութ օգտագործվող մոլիբդենի դիսուլֆիդի հատիկաչափական կազմը: Հատիկների չափը փոշու կարևորագույն բնութագիրն է, քանի որ դրանով է որոշվում տեսակարար մակերևույթը, հետևապես սինթեզի արագությունը:

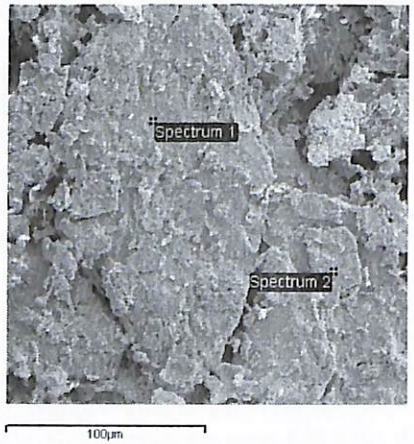
Մոլիբդենի դիսուլֆիդի հատիկաչափական կազմի ազդեցությունը մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի վրա ուսումնասիրելու համար մոլիբդենի երկսիլիցիդի սինթեզը իրականացվել է՝ օգտագործելով տարբեր հատիկաչափական կազմ ունեցող մոլիբդենի դիսուլֆիդ: Ինչպես երևում է նկ.5-ից -200+160 մկմ և -315 +250 մկմ չափերով մոլիբդենի դիսուլֆիդի դեպքում անհրաժեշտ է ավելի երկար ժամանակ, որպեսզի սինթեզը ընթանա մինչև վերջ: Այսինքն, կարելի է եզրակացնել, որ խտանյութի հատիկաչափական կազմից

կախված սինթեզի արագությունը մեծանում է: Այսպիսով, փորձերի արդյունքում որպես խտանյութի մասնիկների օպտիմալ չափս վերցվել է -100+50մկմ -ը:



Նկ. 5. Մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդի հատիկաչափական կազմի ազդեցությունը մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման վրա (α- մոլիբդենի երկսիլիցիդի ելքը, τ- սինթեզի տևողությունը)

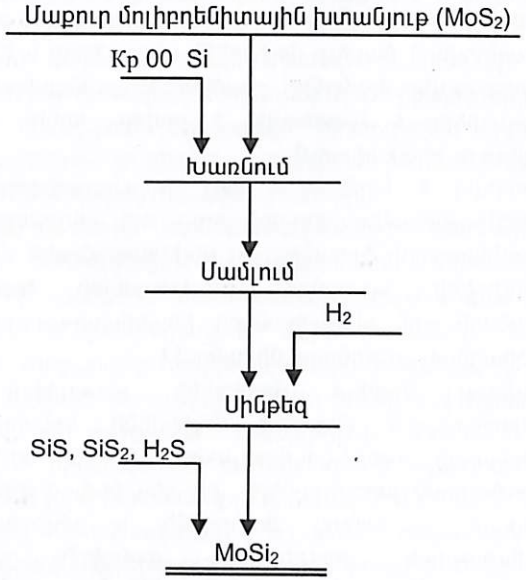
Ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդի միկրոկառուցվածքը բերված է նկ.6-ում:



Նկ. 6. 1423 Կ ջերմաստիճանում և 60ր տևողությամբ սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքի միկրոկառուցվածքը

Հետազոտվել է ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդի քիմիական, ֆիզիկական և մեխանիկական հատկությունները, համաձայն որի հալման ջերմաստիճանը T_h=2021°C, տեսակարար խտությունը γ=6,2գ/սմ^2, իսկ միկրոկարծրությունը՝ H_μ=12950ՄՊա: Միաժամանակ ցույց է տրված, որ կիզակայունությամբ և թթվակայունությամբ ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդը չի զիջում ստանդարտ տեխնոլոգիայով ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդին:

Չորրորդ գլխում՝ «Բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը և ներդրման գործնական երաշխավորվածությունները», որը բաղկացած է 2 ենթագլուխներից, մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեմա (նկ. 7), որն իր մեջ ներառում է հետևյալ տեխնոլոգիական գործընթացները. կոմպոնենտների խառնում, մամլում և ջրածնի միջավայրում բարձր ջերմաստիճանային սինթեզ:



Նկ.7. Մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեմա

Կատարվել է մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման անհրաժեշտ սարքավորումների ընտրում և տեխնիկատնտեսական հիմնավորում, համաձայն որի մեկ տոննայի լրիվ ինքնարժեքը կազմել է 7861,2 հազար դրամ:

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ

1. Մոլիբդենի և սիլիցիումի մետաղագրությանը նվիրված հայրենական և արտասահմանյան գրականության վերլուծության արդյունքում պարզվել է, որ այդ համակարգում գոյություն ունեն մոլիբդենի երեք սիլիցիդներ՝ Mo_3Si, Mo_5Si_3, $MoSi_2$, որոնց ստացումն իրականացվում է տարբեր մեթոդներով, ինչպիսիք են էլեմենտներից սինթեզը, ԲԻՍ-մեթոդը, ալյումա- կամ սիլիկաջերմային մեթոդը, գազերից նստեցումը, կարբոթերմիկ եղանակը, բարձրհաճախականության ազոտային պլազմայում ստացումը, բարձրջերմաստիճանային էլեկտրաքիմիական մեթոդը և այլն: Նշված մեթոդների դեպքում որպես ելանյութ օգտագործվում է մաքուր մետաղական մոլիբդեն կամ մոլիբդենի եռօքսիդ՝ թրծելով մոլիբդենիտային խտանյութը: Արդյունքում մեծ քանակությամբ ծծմբային (SO_2, SO_3) գազեր արտանետվում են մթնոլորտ՝ աղտոտելով այն:
2. Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման համար որպես ելանյութ ընտրվել և հիմնավորվել է մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդը և Kp00 մակնիշի Si-ը, իսկ որպես վերականգնիչ՝ ջրածինը: Ուսումնասիրվել են ելանյութերի բնութագրերը և կատարվել է չափիչ- հսկիչ սարքավորումների ընտրում ու հիմնավորում:
3. Կատարվել է MoS_2-ի և Si-ի փոխազդեցության ռեակցիաների թերմոդինամիկական վերլուծություն, որի արդյունքում հիմնավորվել է մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ռեակցիաների հավանականությունը, համածայն որի ռեակցիաների ինտենսիվությունը ջերմաստիճանի բարձրացման զուգընթաց մեծանում է:
4. Հիմնվելով մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդի խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության արդյունքների, ինչպես նաև մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ մոլիբդենի և սիլիցիումի փոխադարձ լուծվելիության, բյուրեղային ցանցերի պարբերությունների փոփոխության և սիլիցիդների թերմոդինամիկական հատկությունների վրա, բացահայտվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի առաջացման կինետիկան և մեխանիզմը:
5. Գունային երանգավորման, ինչպես նաև ռենտգենաֆազային վերլուծությամբ պարզվել է, որ մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակ բացի մոլիբդենի երկսիլիցիդից առաջանում են նաև սիլիցիումի սուլֆիդներ (SiS, SiS_2), որոնք հեռանում են ռեակցիայի տարածքից և կոնդենսանում սառնարանում:
6. Ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքների հիման վրա որոշվել են մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման լավարկված պայմանները: Որպես լավարկված ջերմաստիճան է ընտրվել 1423±10Կ, իսկ սինթեզի տևողությունը՝ 60ր: Հետազոտելով մոլիբդենի դիսուլֆիդի հատիկաչափական կազմի ազդեցությունը մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացի վրա, ընտրվել է մոլիբդենի դիսուլֆիդի լավարկված մասնիկների օպտիմալ չափը՝ -100+50մկմ-ը:
7. Տարբեր ջերմաստիճաններում մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի սինթեզման արգասիքների միկրոկառուցվածքների վերլուծությամբ ապացուցվել է, որ լավարկված պայմաններում ստացվում է մաքուր մոլիբդենի երկսիլիցիդ:
8. Կատարված փորձագիտական հետազոտությունների հիման վրա ապացուցվել է, որ մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդն իր քիմիական հատկություններով չի զիջում ավանդական եղանակներով ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդի հատկություններին:
9. Կատարված համալիր հետազոտությունների հիման վրա մշակվել է մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա և ընտրվել է անհրաժեշտ տեխնոլոգիական սարքավորումներ: Որպես հումք վերցվել է Քաջարանի մոլիբդենիտային խտանյութերից ստացված մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդը և Kp 00 մակնիշի սիլիցիումը:
10. Կատարվել է մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման տեխնիկա-տնտեսական հիմնավորում, հաշվարկվել է մոլիբդենի երկսիլիցիդի մեկ տոննայի լրիվ ինքնարժեքը, որը կազմում է 7861,2 հազար դրամ: Հաշվարկվել և հիմնավորվել է մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման արտադրամասի տեխնիկա-տնտեսական ցուցանիշները:

Ատենախոսության արդյունքներն արտացոլվել են հետևյալ աշխատանքներում.

1. **Հովսեփյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ա.Ս., Քոչարյան Մ.Մ.** Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացումը մոլիբդենիտային խտանյութերից // ՀՊՃՀ

տարեկան գիտաժողով, Նյութերի ժողովածու.-Երևան.-2002.-հատոր 2.-էջ 430-432:

2. **Հովսեփյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ա.Ս., Քոչարյան Մ.Մ.** Երկաթի սուլֆիդներից սիլիկաջերմային մեթոդով սիլիցիդների ստացումը // ՀՊՃՀ տարեկան գիտաժողով, Նյութերի ժողովածու.-Երևան.-2004.-հատոր 2.-էջ 615-617:
3. **Հովսեփյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ա.Ս., Հարությունյան Ս.Ա.** Մոլիբդենի խտանյութերից բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը // ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ) տարեկան գիտաժողով: Նյութերի ժողովածու.-Երևան.-2005.-Հ 2.-էջ 664-665:
4. **Овсепян А.О., Агбалян С.Г., Григорян А.С.** Синтез дисилицида молибдена из молибденитовых концентратов // Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов.-Ереван.-2007.-С. 142-144:
5. **Գրիգորյան Ա.Ս.** Մոլիբդենիտային խտանյութերից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման գործընթացի հետազոտումը // ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր-75.- Երևան.-2008.-մաս 2.-էջ 596-599:
6. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ա.Ս., Իսրայելյան Ս.Մ., Հարությունյան Ս.Ա.** Մոլիբդենիտային խտանյութերից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.-Երևան.-2008.-Հ 61.- №2.-էջ 237-242:
7. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Գրիգորյան Ա.Ս.** Մոլիբդենի դիսուլֆիդի և սիլիցիումի բարձրջերմաստիճանային փոխազդեցության գործընթացի մեխանիզմի հետազոտումը // ՀՊՃՀ (Պոլիտեխնիկ)-Լրաբեր.-Գիտական և մեթոդական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2010.-Հատ. 2,- №2. էջ 441-444:

РЕЗЮМЕ

Целью работы является разработка технологии получения дисилицида молибдена из молибденитовых концентратов методом силикотермии, выявление оптимального режима синтеза и изучение процесса структурообразования конечных продуктов.

Для достижения вышеуказанных целей разработана методика и обоснована задача исследований. Выбраны исходные материалы, исследована их техническая характеристика. Изучена термодинамика протекающих химических взаимодействий между MoS_2 и Si-ем как в инертной, так и в восстановительной средах.

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа изучен процесс образования $MoSi_2$. Учитывая результаты вышеперечисленных анализов, а также опираясь на данные термодинамических свойств силицидов, установлен механизм образования $MoSi_2$.

Рентгенофазовым анализом конечных продуктов синтеза установлен оптимальный технологический режим процесса (температура - 1423K, время - 60 с).

Выявлено также влияние дисперсности исходных материалов на степень и кинетику образования $MoSi_2$, изучены микроструктура, химический и фазовый состав, физико-механические и химические свойства продуктов, полученных в результате силикотермического синтеза.

На основе проведённых комплексных исследований процесса предложена и экспериментально испытана новая технология получения $MoSi_2$, которая состоит из следующих технологических операций:

- перемешивание чистого дисульфида молибдена с кремнием соответствующей марки Кр00;
- прессование однородно перемешанной порошковой смеси;
- термический синтез полученных брикетов в водородной среде.

Произведено предварительное технико-экономическое обоснование разработанной технологии. Определена рентабельность ожидаемого химического производства в местных условиях.

По теме диссертации опубликовано 7 научных статей.