

*Работа поддержана РФФИ
в исследовательских проектах № 18-08-01475, 18-47-860018,
а также грантом № 13-01-20/28
«Ведущая научная школа
Югорского государственного университета».*

И. В. Милюкова, М. П. Бороненко

УСТОЙЧИВЫЕ РЕЖИМЫ СВС ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ВОЛНОЙ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MoO}_3 - \text{Al}$

Работа посвящена технологии восстановления молибдена из окислов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе $\text{MoO}_3 - \text{Al}$ с добавлением оксида алюминия. Эксперимент проводился в двух режимах: в реакторе при различном давлении без предварительного нагрева и в печи на воздухе до инициирования процесса СВ-синтеза. Получены образцы металлического молибдена в разных режимах синтеза. Рентгенофазовым и рентгеноспектральным анализом установлено, что в синтезированных образцах основной фазой является молибден. Обнаружено присутствие в виде шлака оксидных фаз Al_2O_3 и MoO_2 .

Ключевые слова: молибден, порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, рентгенофазовый анализ, обработка изображений.

I. V. Milyukova, M. P. Boronenko

SHS ROBUST MODES TO RESTORE MOLYBDENUM BY COMBUSTION WAVE IN $\text{MoO}_3 - \text{Al}$ SYSTEM

The work is devoted to the technology for the reduction of molybdenum from oxides by the method of self-propagating high-temperature synthesis in the $\text{MoO}_3 - \text{Al}$ system with the addition of aluminum. The experiment was carried out in two modes: in a reactor at different pressures without preliminary heating and in a furnace in air until the initiation of the SH-synthesis process. Samples of molybdenum metal were obtained in different synthesis modes. X-ray phase and X-ray spectral analysis showed that molybdenum is the main phase in the synthesized samples. The presence of slag oxide phases Al_2O_3 and MoO_2 was detected.

Key words: molybdenum, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis, x-ray phase analysis, image processing.

Введение

Чистый молибден получил широкое распространение благодаря высокой степени стойкости к воздействию коррозии при высоких температурах. Существует несколько методов получения металлического молибдена восстановлением из окислов [1–5], но все они сопряжены со сложными и энергозатратными технологическими процессами [6–8]. В работе принята попытка получить молибден, используя эффективную и недорогую технологию СВ-синтеза [9–11].

Цель работы – исследование свойств восстановленного из оксидов металлического молибдена, полученного при различных устойчивых режимах протекания реакции СВС в системе $\text{MoO}_3 - \text{Al}$.

Методика исследования

Для синтеза использовались порошки оксида молибдена (VI), алюминия марки ПА-4 и сферического Al_2O_3 . Эксперимент проводился в двух режимах: в реакторе со свободно распространяющейся волной горения при давлении от 300 до 600 КПа без предварительного нагрева и в печи с воздушной средой с прогревом шихты до инициирования процесса СВ-синтеза. Для каждого режима использовалась шихта, порошки для которой смешивались в разных пропорциях, что связано с полнотой прохождения реакции (таблица 1).

Таблица 1 – Компоненты шихты и режимы синтеза

Режим синтеза	Компоненты шихты		
	MoO_3	Al	Al_2O_3
в реакторе	73 мас. %	27 мас. %	
в печи	65,7 мас. %	24,3 мас. %	10 мас. %

Для осуществления режима СВС в герметичном стальном реакторе шихта прессовалась в шайбы массой 50 гр. и помещалась в графитовый тигель. В реактор с помощью компрессора закачивался атмосферный воздух до давления 3 атмосферы. Стенд для проведения синтеза показан на рисунке 1.



Рисунок 1 – Стенд для проведения СВ-синтеза

Для инициирования реакции горения на поверхность шихты насыпали мелкодисперсный порошок титана, и зажигание проводили подведенной к образцу спиралью электронагрева. В процессе реакции синтеза происходит восстановление молибдена из окисла в соответствии с реакцией:



Выделяющееся в результате экзотермической реакции тепло приводит к увеличению давления в реакторе, вследствие чего к окончанию синтеза давление в реакторе достигало 6 атмосфер.

Другой эксперимент проводился в печи ПТ-1,3-20 в воздушной среде. В кварцевую пробиру насыпали шихту и грели до самовоспламенения шихты. Для ускорения инициации СВС на поверхность шихты насыпали мелкодисперсный порошок титана. Синтез начинался с температуры 400°C , фиксацию которой проводили по встроенной в печь термопаре. В качестве экспериментальной методики исследования процесса СВ-синтеза использовались как традиционные способы измерения температуры [12–13], так и новые [14; 15], включая быстродействующий программно-аппаратный комплекс яркостной пирометрии высокого разрешения [16; 17], впервые примененный к изучению закономерностей и механизма реакций в системе $\text{MoO}_3\text{-Al}$. Измерение скорости фронта горения СВС и обработку видеоданных при анализе нестабильных режимов горения проводили в программе ImageJ [18–21].

Процесс в разных режимах СВС протекает с большой скоростью и при высоких температурах, приводящих к появлению жидкой фазы. Из-за того, что продукты реакции в жидком

состоянии расслаиваются, восстановленный металлический молибден опускается вниз, а оксидные составляющие в виде шлака всплывают наверх, в застывшем состоянии их легко отделить друг от друга. Кроме того, внутренняя поверхность реактора и печи покрывается слоем диспергированного шлака.

Результаты эксперимента

На рисунке 2 показаны образцы полученного после синтеза металла и оксидов в виде игольчатых и нитевидных кристаллов, образовавшихся на поверхности реактора и печи.

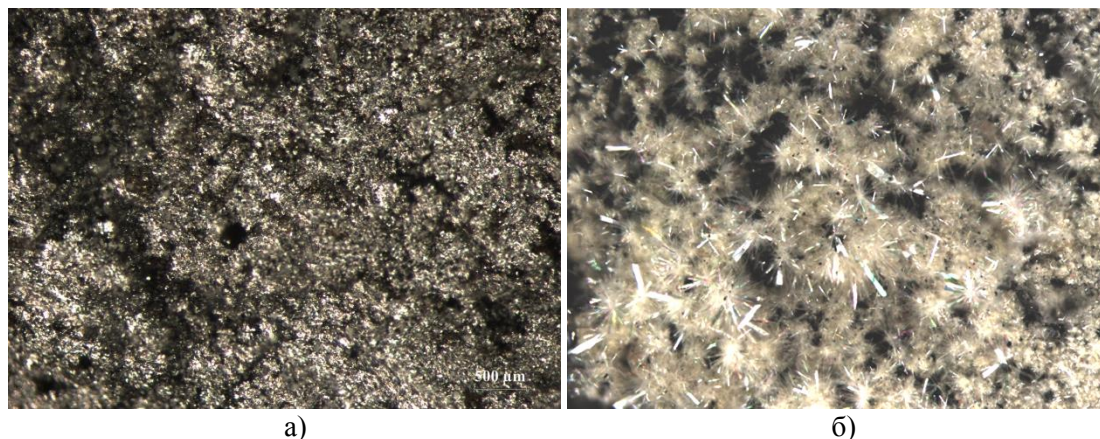


Рисунок 2 – Металлический молибден после СВ-синтеза (а), оксидные кристаллы (б)

Фазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДР-01 «РАДИАН». Диапазон измеряемых углов дифракции 2θ от 10 до 100 градусов.

Исследование микроструктуры полученных образцов проводилось с использованием светового металлографического микроскопа Axiovert – 200 MAT, микротвердость фаз измеряли на микротвердомере DM-8. Травление шлифов производилось в концентрированной азотной кислоте.

Из анализа рентгенограмм следует, что основным продуктом синтеза в обоих режимах является твердый раствор на основе молибдена (рис. 3, а). Пиков чистого Al не зафиксировано. Возможно, часть оставшегося после реакции восстановления алюминия растворилась в решетке Mo по типу замещения. Анализ рентгенограмм шлака показал, что он состоит из кристаллов оксида алюминия Al_2O_3 с ромбоэдрической кристаллической решёткой и оксида молибдена (IV) MoO_2 моноклинной сингонии (рис. 3, б).

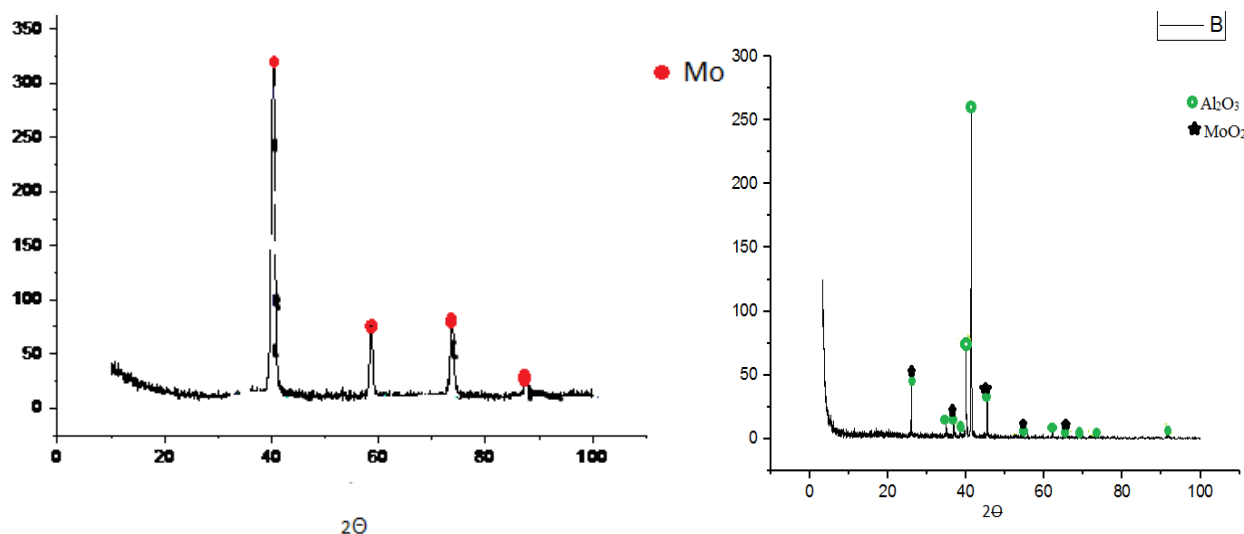


Рисунок 3 – Рентгенограммы продуктов синтеза

В структуре образцов, синтезированных в реакторе, наблюдаются как крупные, так и мелкие зерна молибдена, размеры которых варьируются от 20 до 150 мкм (рис. 4, а). На некоторых участках образцов получилась дендритная структура, соответствующая структуре металла, кристаллизованного из жидкой фазы (рис. 4, б).

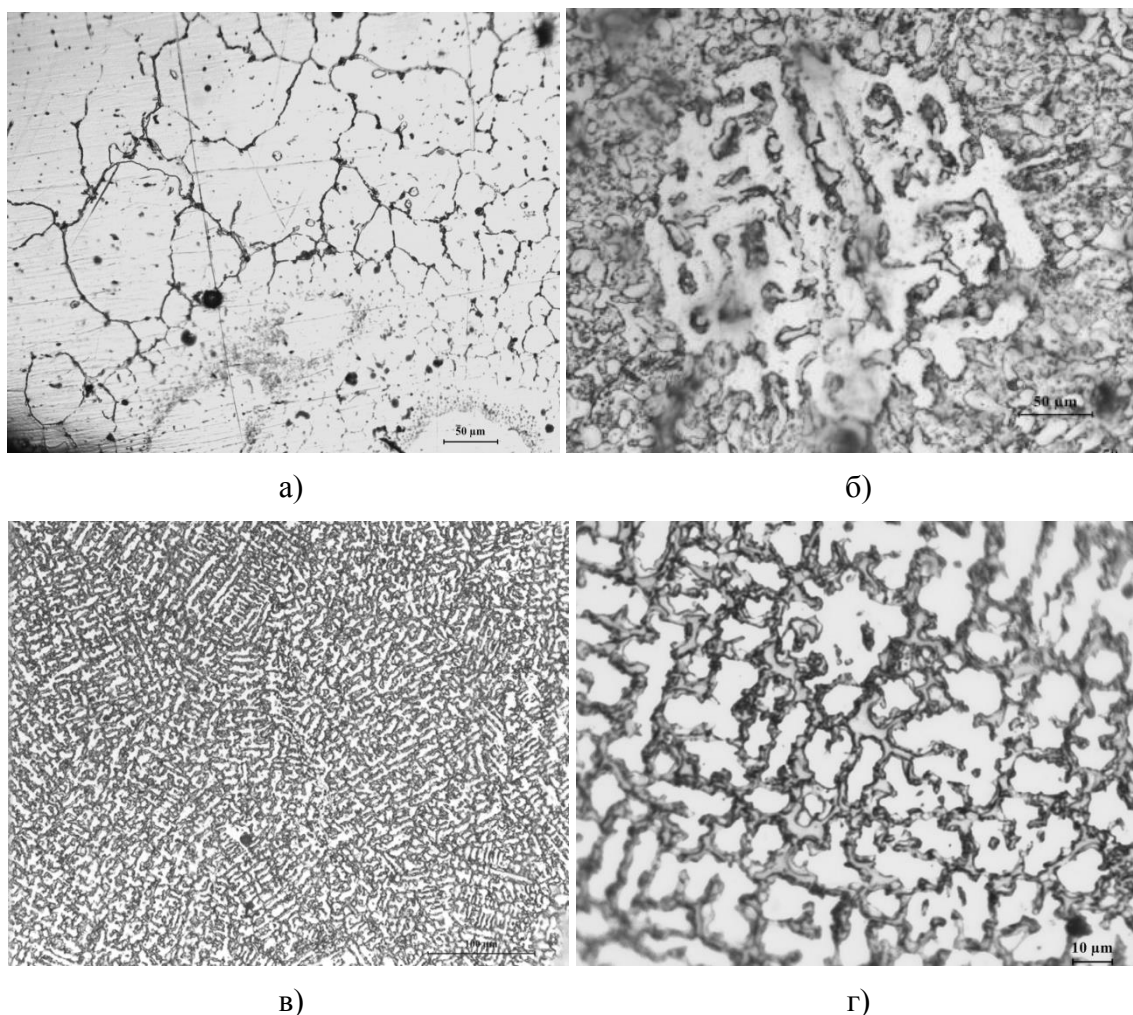


Рисунок 4 – Микроструктура образцов после СВ-синтеза в реакторе (а, б), в печи (в, г)

Микроструктура образцов, синтезированных в печи, представляет собой сплав, состоящий в основном из кристаллов дендритной формы разной дисперсности (рис. 4, в, г).

Твердость структурных составляющих на разных участках образцов варьируется от 270 HV для светлой фазы до 320 HV в области дендритных зерен. На диаграмме состояния Mo – Al видна достаточно обширная область растворимости алюминия в молибдене при высокой температуре, и можно предположить, что при появлении жидкой фазы восстановленного в результате реакции синтеза молибдена и его последующей быстрой кристаллизации образуется твердый раствор на основе молибдена. В более темных областях дендритной структуры возможно выделение из него вторичной фазы химического соединения $AlMo_3$, что увеличивает твердость этих участков, хотя рентгеноструктурный анализ такой фазы не показал.

При проведении СВ-синтеза в печи впервые была измерена скорость фронта волны горения в системе MoO_3 –Al с применением метода пирометрии высокого разрешения с обработкой данных в программе ImageJ. Одним из способов определения скорости является нахождение первой производной по времени от координаты «центра масс». По координатам «центра масс» для прогоревшего вещества на каждом кадре определяли скорость распространения волны горения СВ-синтеза. Для этого указывали порог, по которому осуществля-

ется выделение очагов горения. На рисунке 5 приведен график движения волны СВС, из которого видно, что средняя скорость перемещения фронта горения составила 34,25 мм/с.

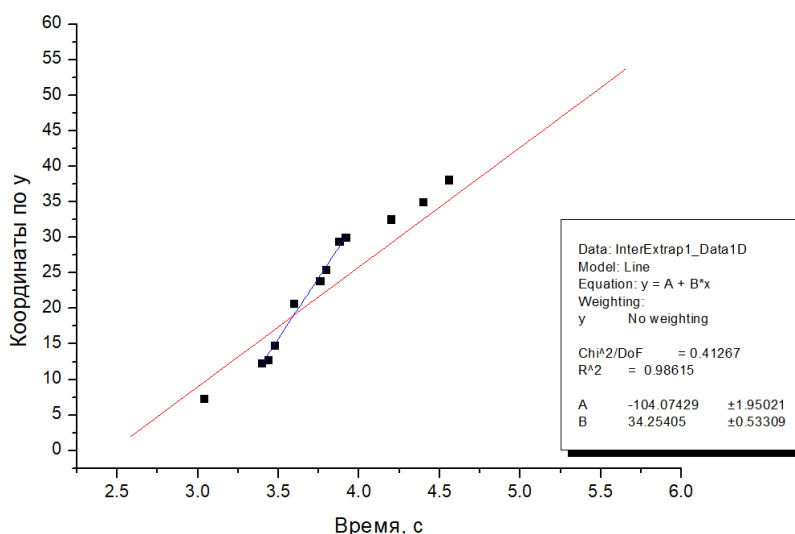


Рисунок 5 – Скорость фронта волны горения

Выводы

1. Получены образцы металлического молибдена в двух режимах СВ-синтеза: автоволнового горения и теплового взрыва. Оба режима обладают высокой тепловой устойчивостью при подборе оптимизированного состава шихты.
2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в синтезированных образцах основной фазой является молибден, также было обнаружено присутствие в виде шлака оксидных фаз Al_2O_3 , MoO_2 .
3. Спектральный анализ показал содержание в твердом синтезированном образце 97 % металлического молибдена.

Литература

1. Научно-технические разработки в области СВС : справочник / под общей редакцией А. Г. Мержанова. – Черноголовка, 1998. – 192 с. – Текст : непосредственный.
2. Microstructure and evolution of $(\text{TiB}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ / NiAl composites prepared by selfpropagation high-temperature synthesis / X .J. Song, H Z. Cui, L .L. Cao, P. Y. Gulyaev. – DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64265-6 // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26. – № 7. – P. 1878–1884.
3. In-situ selfpropagating-hightemperature-synthesis controlled by plasma / H. Z. Cui, P. Yu. Gulyaev, I. V. Milyukova, I. P. Gulyaev // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – P. 28–33.
4. Гуляев, П. Ю. Автоматизация контроля теплофизических параметров в технологиях детонационного напыления / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов. – Текст : непосредственный // Системы управления и информационные технологии. – 2009. – Т. 35. – № 1-2. – С. 230–233.
5. Shock-wave synthesis in powder mixtures / I. V. Saikov, M.I. Alymov, S. G. Vadchenko, P. Yu. Gulyaev. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042012 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1115. – P. 042012.
6. Оценка времени фазообразования в системе горения NiAl методом визуализации тепловых полей / М. П. Бороненко, А. Е. Серегин, П. Ю. Гуляев, И. В. Милукова. – Текст : непосредственный // Научная визуализация. – 2015. – Т. 7. – № 5. – С. 102–108.

7. Гуляев, И. П. Моделирование технологических процессов плазменного напыления покрытий наноразмерной толщины / И. П. Гуляев, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Системы управления и информационные технологии. – 2009. – Т. 35. – № 1-1. – С. 144–148.
8. Гуляев, П. Ю. Физические принципы диагностики в технологиях плазменного напыления / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов. – Текст : непосредственный // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т. 11. – № 5-2. – С. 382–385.
9. Thermal analysis of reaction producing K_xTiO_2 / K. Borodina, N. Blinova, M. Boronenko, P. Gulyaev P. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Т. 131. № 1. С. 561-566. DOI: 10.1007/s10973-017-6840-0.
10. Dolmatov, A. High-speed visualization of combustion synthesis discrete reaction waves: coherent heat microstructures / A. Dolmatov, M. Boronenko, P. Gulyaev. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042021 // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1115. – №. 4. – P. 042021.
11. Correction factor in temperature measurements by optoelectronic systems / M. Boronenko, N. Bikberdina, R. Yunusov, P. Gulyaev. – DOI:10.1088/1742-6596/917/5/052031 // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – P. 052031.
12. Гуляев, П. Ю. Оптико-электронная система диагностики двухфазных потоков динамическим методом счета частиц / П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, И. П. Гуляев. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 9-3. – С. 79–87.
13. Гуляев, И. П. Разрешающая способность виртуальных приборов контроля температуры частиц в плазменных потоках по суммарному спектру / И. П. Гуляев, В. И. Иордан. – Текст : непосредственный // Ползуновский альманах. – 2008. – № 2. – С. 13–14.
14. Гуляев, П. Ю. Методы оптической диагностики частиц в высокотемпературных потока / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, Г. Н. Леонов. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2012. – № 2-1. – С. 4–7.
15. Методы контроля температуры и скорости частиц конденсированной фазы в процессе плазменно-дугового напыления / М.П. Бороненко, И.П. Гуляев, А.В. Долматов, В.И. Иордан //Фундаментальные исследования. 2013. № 10-6. С. 1194-1199.
16. Dolmatov, A. V. Investigation of structure formation in thin films by means of optical pyrometry / A. V. Dolmatov, I. V. Milyukova, P. Y. Gulyaev. – DOI: 10.1088/1742-6596/1281/1/012010 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1281. – P. 012010.
17. Dolmatov, A. Thermal imaging complex with tracking function for joint research of microheterogeneous processes and macrokinetics of SHS phenomenon / A. Dolmatov, P. Gulyaev. – DOI:10.1088/1742-6596/1333/6/062006 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1333. – P. 062006.
18. Григорьевская, А. А. Компьютерная визуализация радиационного теплопереноса в волне горения СВС / А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Ползуновский альманах. – 2019. – № 4. – С. 5–9.
19. Гуляев, П. Ю. Байесовское восстановление цвета цифровых изображений / П. Ю. Гуляев, Ю. П. Гуляев, А. В. Долматов. – Текст : непосредственный // Вестник СГУГиТ. – 1997. – № 2. – С. 114–115.
20. Gulyaev, P. Instability of the Ni-Al combustion wave in the Zeldovich-Barenblatt parameters / P. Gulyaev, A. Dolmatov, V. Jordan. – DOI:10.1088/1742-6596/1353/1/012036 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1353. – № 1. – P. 012036.
21. Dolmatov, A. Chrono-topographic analysis of the fire focus dynamics in the SHS wave / A. Dolmatov, P. Gulyaev, I. Milyukova. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042024 // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1115. – № 4. – P. 042024.