



*This work studies the conditions for obtaining finely dispersed powders of molybdenum and tungsten by restoration of their oxygen compounds by aluminum in molten sodium chloride.*

*В. В. ГОСТИЦЕВ, Институт материаловедения ДВО РАН, ХОСЕН РИ, Тихоокеанский государственный университет, С. Н. ХИМУХИН, Институт материаловедения ДВО РАН, Э. Х. РИ, И. А. АСТАПОВ, С. В. ДОРОФЕЕВ, А. В. КОРНЕЕВА, А. А. МАЛЕЕВА, Тихоокеанский государственный университет*

УДК 669.21

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА АЛЮМИНОТЕРМИЕЙ ИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

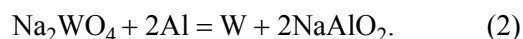
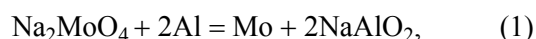
Технология получения металлических порошков молибдена и вольфрама является сложным, многостадийным процессом, предусматривающим переработку рудных концентратов с извлечением полезных компонентов в виде оксидов молибдена или вольфрама и их химическое восстановление. Традиционный метод водородного восстановления кислородных соединений в существующем оформлении не в полной мере отвечает требованиям современных технологий, характеризуется относительно низкой производительностью и высокими затратами [1–3].

Большая практическая значимость металлических порошков молибдена и вольфрама, а также недостатки существующих технологий стимулируют развитие исследований в этой области металлургии, в частности разработку новых методов их получения. Определенный интерес вызывают восстановительные процессы в ионных расплавах, в том числе алюминотермия оксидов молибдена и вольфрама в расплавах солей щелочных металлов [4].

Настоящая работа посвящена изучению условий получения тонкодисперсных порошков молибдена и вольфрама восстановлением их кислородных соединений алюминием в расплаве хлорида натрия.

Процесс получения порошков молибдена и вольфрама состоит из высокотемпературного растворения исходных соединений молибдена или вольфрама ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) в расплаве  $\text{NaCl}$  и их восстановления алюминием в расплаве. Формирование твердой фазы металлических порошков и их осаждение на дно расплава завершается в течение 20–30 мин. Продукты восстановления отделяют от расплава декантацией, отмывают водой от остатков  $\text{NaCl}$ .

Реакции восстановления молибдена и вольфрама с определенной долей приближения описываются следующими уравнениями:



Определены их термодинамические характеристики (табл. 1), из которых следует, что вероятность прохождения этих реакций довольно высока. Восстановление сопровождается значительной убылью величины изобарного потенциала ( $\Delta G$ ) и протекает при весьма больших значениях константы равновесия ( $K_p$ ). Процесс протекает с высокой скоростью до полного исчерпания исходных веществ, что характерно для необратимых реакций. Для сравнения термодинамические условия образования вольфрама по традиционной технологии водородного восстановления неблагоприятны ( $\Delta G_{298\text{K}} = -19$  кДж/моль), что вызывает необходимость 10-кратного избытка водорода. Процесс протекает в несколько стадий и продолжается ~5 ч [1].

Т а б л и ц а 1. Температурные зависимости термодинамических характеристик реакций восстановления

| Номер реакции | T, К | $\Delta H$ , кДж/моль | $\Delta G$ , кДж/моль | $\lg K_p$ |
|---------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| 1             | 298  | -797                  | -756                  | 132       |
|               | 898  | -956                  | -596                  | 34        |
|               | 1098 | -1051                 | -504                  | 32        |
|               | 1273 | -1094                 | -414                  | 17        |
| 2             | 298  | -930                  | -914                  | 160       |
|               | 898  | -938                  | -875                  | 51        |
|               | 1098 | -1012                 | -856                  | 44        |
|               | 1273 | -1018                 | -832                  | 34        |

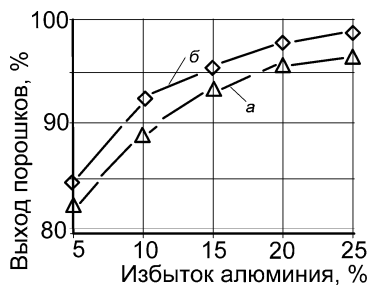


Рис. 1. Зависимость выхода порошков металлов от избытка алюминия в расплаве NaCl: а – молибден; б – вольфрам

Алюминотермическое восстановление оксидов молибдена и вольфрама в среде хлорида натрия охарактеризовано методом дифференциального термического анализа. Определены температурные интервалы превращений в системах MoO<sub>3</sub>-Al-NaCl, WO<sub>3</sub>-Al-NaCl. Анализ показал, что взаимодействие оксидов молибдена и вольфрама с алюминием в среде хлорида натрия при недостатке кислорода протекает менее интенсивно, чем на воздухе и укладывается в интервалы 700–800 °С (MoO<sub>3</sub>) и 760–850 °С (WO<sub>3</sub>).

В ходе экспериментального определения параметров получения порошков молибдена и вольфрама установлено, что восстановление исходных соединений при стехиометрическом соотношении реагентов обеспечивает выход 83 мас.% порошка молибдена и 87 мас.% порошка вольфрама. Выход порошков повышается в результате введения в расплав избытка алюминия относительно расчетного и достигает 97 мас.% (Мо) и 98 мас.% (W) при использовании ~25% избытка восстановителя (рис. 1, табл. 2).

Таблица 2. Условия получения порошков молибдена и вольфрама

| Состав расплава, г                          | Т, К | Содержание алюминия |       | Выход порошков, мас.% |
|---|------|---------------------|-------|-----------------------|
|   |      | г                   | мас.% |                       |
| Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·5 NaCl-25 | 1100 | 1,32                | 100   | 83                    |
| Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·5 NaCl-25  | 1100 | 1,20                | 100   | 87                    |

Методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами восстановления являются порошки молибдена и вольфрама в металлической фазе. По данным элементного анализа, содержание примесных элементов в полученных порошках не превышает 2%. Порошки имеют следующий со-

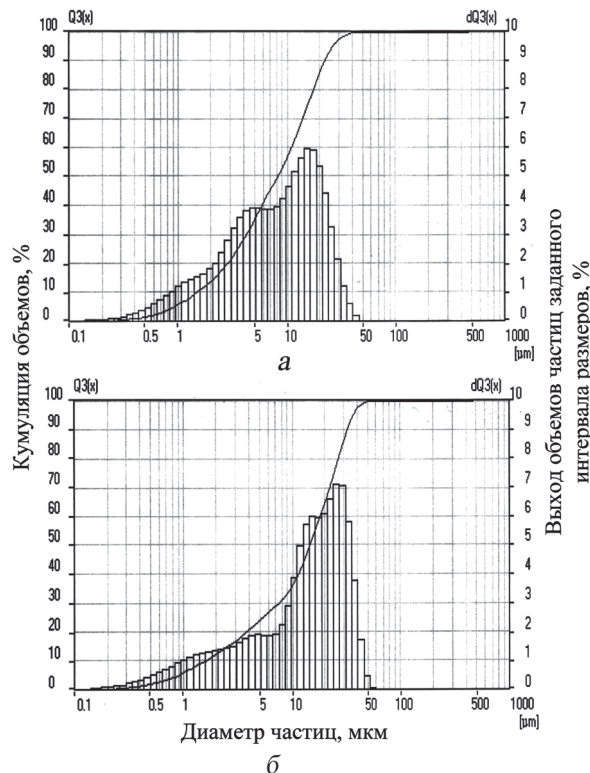


Рис. 2. Гистограммы металлических порошков: а – молибден; б – вольфрам

став, мас. %: Мо – 98,0; Fe – 0,3; Cu – 0,4; неметаллические примеси – 0,5; W – 98,5; Fe – 0,2; Cu – 0,3; неметаллические примеси – 0,4.

Экспериментально с использованием дифракционного анализатора получено распределение объемов частиц порошков по интервалам диаметров (рис. 2). При обработке данных дифракционного анализа определена удельная поверхность (табл. 3).

Таблица 3. Гранулометрические характеристики порошков молибдена и вольфрама

| Наименование порошка | Средний диаметр, мкм | Модальный диаметр, мкм | Медианный диаметр, мкм | Максимальный диаметр, мкм | Удельная поверхность, м <sup>-1</sup> |
|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Молибден             | 10,38                | 15,65                  | 8,18                   | 47,0                      | 16,80·10 <sup>5</sup>                 |
| Вольфрам             | 16,02                | 25,99                  | 14,57                  | 58,4                      | 14,56·10 <sup>5</sup>                 |

Таким образом, восстановление кислородных соединений молибдена и вольфрама алюминием в расплаве хлорида натрия приводит к образованию металлических порошков с большой удельной поверхностью. Равные условия процесса обуславливают получение порошков с близкими гранулометрическими характеристиками.

### Литература

1. П а н о в В. С., Ч у в и л и н А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001.
2. The powder metallurgy processing of refractory metals and alloys / R. Morales, R. E. Aune, S. Seetharaman, O. Grindler // JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2003. Vol. 55. N. 10. P. 20–23.
3. L e o A., R e d d y R a m a n a. Processes production of high purity metal powders // JOM. Jornal Mineral, Metals and material. 2003. Vol. 55. N 3. P. 14–18.
4. Получение порошков молибдена и вольфрама восстановлением их соединений магнием в расплаве хлорида натрия / В. В. Гостищев, В. Ф. Бойко // Химическая технология. 2006. № 8. С. 15–17.