ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ անվ. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԽԱՉԱՏՈՒՐ ՂՈՒԿԱՍԻ ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

ԱՅՅՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ

Մասնագիտություն՝ Բ.00.04 – ֆիզիկական քիմիա

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅՈՒՆ
Քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման համար

Գիտական ղեկավար՝
ՀՀ ԳԱԱ թղթակից անդամ, ֆիզ-մաթ. գիտությունների
դոկտոր, պրոֆեսոր, Ս.Լ. Խառատյան

Երևան 2015

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ներածություն

Աշխատանքի արդիականությունը.

Մոլիբդենը, մոլիբդենի դիսիլիցիդը և վոլֆրամի կարբիդները (WC և W_2C) ունեն կիրառական մեծ նշանակություն՝ շնորհիվ այս նյութերի ցուցաբերած ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների (հալման բարձր ջերմաստիճան, բարձր ջերմա- և էլեկտրահաղորդականություն, բարձր կոռոզիոն կայունություն, կարծրություն, մաշակայունություն, բարձր կատալիտիկ ակտիվություն)։ Շնորհիվ այս նյութերի հիանալի հատկությունների՝ Mo-ի արտադրության զգալի մասը կիրառվում է պողպատների լեգիրման նպատակով, կոռոզիակայուն և ջերմակայուն համաձուլվածքներում, $MoSi_2$-ը լայնորեն կիրառվում է բարձր ջերմաստիճանային տաքացուցիչներում (մինչև 1900 °C), վոլֆրամի կարբիդները կիրառվում են բազմաթիվ կատալիտիկ ռեակցիաներում և հաճախ հաջողությամբ փոխարինում են Pt-ն:

Mo-ի, $MoSi_2$-ի և վոլֆրամի կարբիդների ստացման առավել տարածված տեխնոլոգիական պրոցեսները աշխատատար են, բազմափուլ և ունեն տնտեսապես ոչ մեծ շահավետություն: Բացի այդ, հնարավոր չէ արդյունավետ կառավարել ստացվող նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքն ու ֆազային բաղադրությունը: Այս նկատառումով հեռանկարային է ներկայումս բուռն զարգացող բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) եղանակը, որը լայնորեն կիրառվում է դժվարահալ տարբեր մետաղների և դրանց միացությունների ստացման նպատակով: ԲԻՍ եղանակով նյութերի սինթեզն իրականացվում է ռեակցիոն խառնուրդում էկզոթերմ փոխազդեցության շնորհիվ առաջացող ջերմության հաշվին: Արտաքին էներգիածախսերն անհրաժեշտ են միայն պրոցեսի հարուցման համար, իսկ փոխազդեցության բարձր արագություններն ապահովում են պրոցեսի մեծ արտադրողականություն: Բացի այդ, ԲԻՍ պրոցեսներում կիրառվում են նաև պարզ սարքավորումներ:

Հայտնի են վերոհիշյալ նյութերի ԲԻՍ ռեժիմում ստացման մի շարք եղանակներ ևս: Սակայն մինչ այժմ իրականացված աշխատանքներում նպատակային արգասիքի հատիկները ստացվում են մի քանի մկմ չափսերով և ավելի խոշորահատիկ: Նուրբ փոշիների ստացման նպատակով կիրառվում են կամ նանոչափսի ելանյութեր, կամ

պրոցեսն իրականացվում է մեխանաակտիվացման կամ այլ եղանակների համատեղ կիրառմամբ: Որպես կատալիզատոր վոլֆրամի կարբիդների (WC և W_2C) կիրառման դեպքում՝ անհրաժեշտություն է առաջանում իրականացնել դրանց ոչ համատեղ ստացում, իսկ այնուհետև համասեռ նստեցնել մեծ տեսակարար մակերեսով կրիչների վրա:

Հետևաբար արդիական է առավել պարզ և մատչելի, կարգավորելի ֆազային բաղադրությամբ և միկրոկառուցվածքով, հետևաբար նաև անհրաժեշտ հատկություններով օժտված Mo-ի, $MoSi_2$-ի և ածխածնային կրիչների վրա in situ նստեցված վոլֆրամի կարբիդների (WC/C-ի և W_2C/C-ի) նուրբ փոշիների ստացումը:

Աշխատանքի նպատակը

Ներկայացվող ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է.

- Ուսումնասիրել մոլիբդենի (VI) օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ մոլիբդենի և մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշիների ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում՝ աղային հավելանյութի առկայությամբ, պարզել աղի ազդեցությունն այրման պրոցեսում ու բացահայտել այրման ալիքի տարածման համար պատասխանատու փուլերը;
- Ուսումնասիրել MoO_3-Mg-NaCl մոդելային համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմն ոչ իզոթերմ պայմաններում;
- Ուսումնասիրել մոլիբդենի դիսուլֆիդի ցինկաթերմ վերականգնմամբ մոլիբդենի ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում և պարզել MoO_3+3Mg խառնուրդով ջերմաքիմիական զուգորդման ազդեցությունը MoS_2+2Zn խառնուրդի այրման պարամետրերի և արգասիքների ֆազային բաղադրության վրա;
- Ուսումնասիրել MoS_2-MoO_3-Zn-Mg քառակոմպոնենտ խառնուրդում փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմն արագագործ ջերմաստիճանային սկաներով՝ տաքացման բարձր արագությունների պայմաններում;
- Ուսումնասիրել վոլֆրամի (VI) օքսիդի և ամոնիումի վոլֆրամատի մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ WC/C և W_2C/C կատալիտիկ համակարգերի in situ ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում:

Աշխատանքի գիտական նորույթը

- Առաջին անգամ իրականացվել է մոլիբդենի (VI) օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնում այրման ռեժիմում աղային հավելանյութի առկայությամբ՝ մոլիբդենի նուրբ փոշու ստացմամբ այրման անհամեմատ մեղմ ջերմաստիճանային պայմաններում ($T_ա$ < 1000 °C) և առաջարկվել է փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմը;
- Առաջին անգամ իրականացվել է մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշիների ցածրջերմաստիճանային ($T_ա<T_{Sihալմ.}$) սինթեզ այրման ռեժիմում՝ MoO_3-Si/SiO_2-Mg համակարգերից՝ աղային (NaCl) հավելանյութի առկայությամբ;
- Առաջին անգամ պարզաբանվել է նատրիումի քլորիդի բնույթը որպես ակտիվ (ոչ իներտ) հավելանյութ MeOx+Mg տիպի այրման ռեակցիաներում;
- Առաջին անգամ իրականացվել է մոլիբդենի սուլֆիդից մոլիբդենի ցինկաթերմ վերականգնում այրման ռեժիմում՝ զուգորդված (MoO_3+3Mg) մագնեզիումաթերմ վերականգնման հետ;
- Բացահայտվել է փոխազդեցության ընտրողական բնույթը (MoS_2-Zn)+(MoO_3-Mg) քառյակ ռեակցիոն խառնուրդում՝ արագ տաքացման պայմաններում:
- Առաջին անգամ իրականացվել է վոլֆրամի (VI) օքսիդից և ամոնիումի վոլֆրամատից այրման ռեժիմում մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ WC/C և W_2C/C կատալիտիկ համակարգերի in situ ստացումը: Ցույց է տրվել, որ կիրառելով ներծծման եղանակը, կարելի է սինթեզել խիստ մանրահատիկ և համասեռ բաշխված վոլֆրամի կարբիդ (WC կամ W_2C)՝ նստեցված ածխածնային կրիչի մակերևույթին:

Հետազոտության խնդիրները

- Իրականացնել թերմոդինամիկական վերլուծություններ MoO_3-Mg-NaCl, MoO_3-Mg-Si-NaCl, MoO_3-Mg-SiO_2-NaCl, MoO_3-Mg-Si-MgO, (MoS_2-Zn)-(MoO_3-Mg) և (WO_3)C-Mg համակարգերում՝ մոլիբդենի, մոլիբդենի դիսիլիցիդի և վոլֆրամի կարբիդների ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում պարզելու և օպտիմալ պայմաններ գտնելու համար: Ուսումնասիրել մի շարք պարամետրերի (ելային խառնուրդում ռեագենտների հարաբերակցության, միջավայրի գազի ճնշման, նոսրացուցիչի

քանակության և այլն) ազդեցությունն այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի և առաջացող արգասիքների հավասարակշռական կոնցենտրացիաների վրա;

- Ուսումնասիրել վերոնշյալ համակարգերում այրման օրինաչափությունները, ստացվող արգասիքների քիմիական բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքային առանձնահատկությունները;
- Պարզել (MoS_2-Zn)/(MoO_3-Mg) և WO_3/C համակարգերում ռեագենտների հարաբերակցության, ինչպես նաև MoO_3-Mg և MoO_3-Mg-Si/SiO_2 համակարգերում ջերմային նոսրացուցիչների (NaCl-ի և MgO-ի) ազդեցությունը փոխազդեցության ջերմային ռեժիմների, ստացվող արգասիքների միկրոկառուցվածքի և ֆազային բաղադրության վրա, գտնել այրման ռեժիմում Mo-ի, $MoSi_2$-ի և վոլֆրամի կարբիդների ստացման օպտիմալ պայմանները;
- Բացահայտել MoO_3–Mg–NaCl մոդելային համակարգում մոլիբդենի առաջացման և փոխազդեցության մեխանիզմը՝ գծային տաքացման պայմաններում;
- Բացահայտել MoO_3–Mg/Zn, MoS_2–Mg/Zn և MoS_2/MoO_3–Zn–Mg համակարգերում նյութի տաքացման արագության և ջերմաստիճանի դերը մոլիբդենի առաջացման, փոխազդեցության մեխանիզմի, փուլային ռեակցիաների հաջորդականության և ջերմաստիճանային տիրույթների տեղաշարժի վրա, հստակ տարանջատել պրոցեսի առանձին փուլերը՝ գծային տաքացման բարձր արագության պայմաններում;
- Ուսումնասիրել ջրածնի պերօքսիդում վոլֆրամի (VI) օքսիդից ստացվող վոլֆրամի պերօքսոկոմպլեքսի և ամոնիումի վոլֆրամատի ածխածնով ներծծմամբ և այրման ռեժիմում մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ WC/C և W_2C/C կատալիտիկ համակարգերի in situ ստացման հնարավորությունը:

<u>Գործնական նշանակությունը</u>

- Մշակվել են մոլիբդենի (VI) օքսիդից այրման ռեժիմում մոլիբդենի և մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշիների ստացման պարզ և մատչելի եղանակներ;
- Պարզաբանվել է մոլիբդենի (VI) օքսիդից մոլիբդենի նուրբ փոշու ստացման պրոցեսի մեխանիզմը ոչ իզոթերմ պայմաններում;

- Պարզաբանվել է NaCl-ի դերը որպես ակտիվ (ոչ իներտ) հավելանյութ՝ այրման ռեժիմում մոլիբդենի (VI) օքսիդից մոլիբդենի և մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշիների ստացման պրոցեսներում;
- Պարզաբանվել է տարբեր բնույթի նոսրացուցիչների ազդեցությունն այրման ռեժիմում մոլիբդենի (VI) օքսիդից մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշու ստացման պրոցեսում;
- Առաջարկվել է մոլիբդենի սուլֆիդից մոլիբդենի ցինկաթերմ վերականգնման պարզ և մատչելի եղանակ՝ այրմամբ սինթեզն իրականացնելով ջերմաքիմիական զուգորդման սխեմայով;
- Պարզաբանվել է MoS_2+Zn և MoO_3+Mg ընտրողական փոխազդեցությունների փաստը MoS_2-MoO_3-Mg-Zn խառնուրդում արագ տաքացման պայմաններում;
- Մշակվել է այրման ռեժիմում ածխածնային կրիչի վրա նստեցված վոլֆրամի կարբիդների (WC/C և W_2C/C)՝ որպես կատալիտիկ համակարգերի, in situ ստացման առավել պարզ և մատչելի եղանակ:

Աշխատանքի հրապարակումները

Ատենախոսության հիմնական մասը տպագրված է 4 հոդվածներում [75, 95, 105, 132] և 4 թեզիսներում [70, 109, 124, 131] և զեկուցվել է հետևյալ միջազգային և հանրապետական գիտաժողովներում. XII International Symposium on “Self-propagating High-temperature Synthesis”, 21-24 October, 2013, Padre Island, TX, USA. XI International Symposium on “Self-propagating High-temperature Synthesis”, 5-9 September, 2011, Anavyssos, Attica, Greece. Հայկական Քիմիական Ընկերության II Գիտաժողով, "Նոր Նյութեր և պրոցեսներ", 4-8 հոկտեմբերի, 2010, Երևան – Գորիս, Հայաստան: IX International Symposium on “Self-propagating High-temperature Synthesis”, Dijon, France, 1-5 July 2007.

Ատենախոսության ծավալը և կառուցվածքը

Ատենախոսական աշխատանքը բաղկացած է ներածությունից, 5 գլխից, եզրակացություններից և օգտագործված գրականության ցանկից: Աշխատանքը շարադրված է 145 էջում, պարունակում է 11 աղյուսակ, 77 նկար և 133 հղում:

ԳԼՈՒԽ 1

ԳՐԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

1.1. Մոլիբդենի արդյունահանումն ու վերամշակումը

Ներկայումս մեծ ծավալներով իրականացվում է մոլիբդենի արդյունահանում, իսկ մոլիբդենային հումքի վերամշակման տեխնոլոգիան անընդհատ բարելավվում է: Մոլիբդենի հիմնական հանքավայրերը գտնվում են ԱՄՆ-ում, Կանադայում, Չիլիում, Պերուում, ԱՊՀ երկրներում և Չինաստանում, որոնցում հանքաքարի տարեկան արդյունահանման ծավալները գերազանցում են 50000 տ [1, 2]: Հայաստանում նույնպես առկա են մոլիբդենային հանքեր: Առավել հայտնի են Թեղուտի, Ախթալայի, Դաստակերտի, Ագարակի, Քաջարանի հանքավայրերը, որոնցում մոլիբդենային հանքաքարի պաշարները գնահատվում են միլիոնավոր տոննաներ [3, 4]:

Մոլիբդենը մեծ խնամակցություն ունի ծծմբի և թթվածնի նկատմամբ: Այս պատճառով այն հանդիպում է հիմնականում մոլիբդենի (IV) սուլֆիդի (մոլիբդենիտ- MoS_2) ձևով: Մոլիբդենիտը կապարամոխրագույն, փխրուն, մետաղական փայլով հանքաքար է, հանդիպում է առանձին կամ այլ մետաղների սուլֆիդային հանքերի հետ:

Մոլիբդենի արդյունահանումը մոլիբդենիտից: Մոլիբդենի արդյունահանումը մոլիբդենիտային հանքանյութից հանդիսանում է բարդ և բազմափուլ տեխնոլոգիական պրոցեսների համախումբ: Այն իր մեջ ներառում է հանքաքարի արդյունահանում և մանրացում: Հանքաքարի մանրացման արդյունքում ստացվում է մինչև 10^{-3} մմ հատիկայնությամբ հանքափոշի [5-7]: Քանի որ MoS_2-ի շերտերի միջև գործում են թույլ միջմոլեկուլային ուժեր՝ մանրացնելիս առաջանում են թերթանման կառուցվածքով մասնիկներ: Այս փուլում հանքանյութն առանձնացվում է դատարկ ապարից (SiO_2-ից): Այնուհետև իրականացվում է հանքանյութի հարստացում՝ ֆլոտացիայի միջոցով: Շնորհիվ մոլիբդենիտի բնական բարձր հիդրոֆոբության՝ հնարավորություն է ստեղծվում թույլ հիմնային միջավայրում (pH=8.0÷8.5) ֆլոտացիայի միջոցով MoS_2–ի կորզման աստիճանը հասցնել մինչև 95 զանգ. %-ի [6, 7]: Ֆլոտացիային հաջորդում է հանքաքարի օքսիդացիոն բովման փուլը՝ 400-500 °C-ում թվացյալ եռացող շերտում, որի արդյունքում ստացվում է ավելի քան 57 զանգ. % Mo-ի պարունակությամբ MoO_3-ի խտանյութ (0.1 զանգ. %-ից քիչ ծծումբ): Ստացված MoO_3-ի խտանյութը կիրառվում է

ֆերրոմոլիբդենի, մաքուր MoO_3-ի, կալցիումի մոլիբդատի և մոլիբդենի ստացման համար:

Հարկ է նշել, որ MoO_3-ի խտանյութում առկա են տարբեր խառնուրդներ (Cu-ի, Fe-ի, Zn-ի, Pb-ի օքսիդներ, $CaCO_3$ և $MgCO_3$), որոնք կարող են 500-700 ^oC-ում MoO_3-ի հետ ինտենսիվ փոխազդելով առաջացնել տարբեր մոլիբդատներ: Այդ պատճառով բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդի ստացման նպատակով խտանյութը ենթարկվում է ջերմային կամ քիմիական մշակման [6]: MoO_3-ի խտանյութի ջերմային մշակումն իրականացվում է 1000-1100 ^oC-ում օդի հոսքի պայմաններում: MoO_3-ի հեշտությամբ սուբլիմացվելու հատկությունը հիմք է հանդիսացել մաքուր MoO_3-ի ստացման արդյունաբերական պրոցեսի մշակման համար [6]:

Արդյունաբերության մեջ մաքուր MoO_3 ստացվում է նաև հիդրոմետալուրգիական եղանակով՝ լուծույթում քիմիական մշակում իրականացնելով մոլիբդատների առաջացմամբ: Այդ նպատակով օքսիդային խտանյութը մշակվում է ամոնիակային լուծույթով, ապա նստեցման, ֆիլտրման և էքստրակցիայի միջոցով առանձնացվում խառնուկներից: Ստացված ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթի գոլորշիացման ընթացքում ամոնիակի մի մասը հեռանում է, արդյունքում տեղի է ունենում լուծույթից ամոնիումի պարամոլիբդատի բյուրեղացում: Վերջինիս ջերմային քայքայումից էլ ստացվում է մաքուր MoO_3 [6, 7]:

$$7(NH_4)_2MoO_4 \rightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 8NH_3 + 4H_2O \qquad (1.1)$$

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \rightarrow 6NH_3 + 3H_2O + 7MoO_3 \qquad (1.2)$$

Այս երկու եղանակներով ստացված MoO_3-ը բնութագրվում է բարձր մաքրությամբ և հանդիսանում է հիմնական հումք մետաղական մոլիբդենի ստացման համար:

1.2. Մոլիբդենի ստացման եղանակները, հատկություններն ու կիրառման ոլորտները

Մոլիբդենի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները: Մոլիբդենը հանդիսանում է ծավալակենտրոն խորանարդային բյուրեղացանցով դժվարահալ մետաղ՝ 10.22 գ/սմ^3 խտությամբ (աղյուսակ 1.1): Ջերմային ընդարձակման գործակիցն ու էլեկտրական դիմադրությունը կախված են դեֆորմացիայի աստիճանից: Mo-ի օպտիկական հատկությունները զգալիորեն կախված են ջերմաստիճանից, իսկ մեխանիկական հատկությունները՝ մետաղի մաքրությունից, նախնական մեխանիկական և ջերմային

մշակումից [8, 9]: Մոլիբդենը հանդիսանում է ամենամեծ ջերմահաղորդականությամբ օժտված մետաղներից մեկը: Մեխանիկական հատկությունների վրա էական ազդեցություն ունեն թթվածնի, ածխածնի և ազոտի խառնուկները: Պարզվել է, որ բարձր մաքրությամբ մոլիբդենը սենյակային ջերմաստիճանում պլաստիկ է, եթե (O, N, C) խառնուկների կոնցենտրացիան չի գերազանցում լուծելիության սահմանը: Այլապես, Mo-ի բյուրեղի մակերևույթը պատվում է նիտրիդի, օքսիդի կամ կարբիդի շերտով, որը մեծացնում է նյութի փխրունությունը:

Աղյուսակ 1.1

Մոլիբդենի հիմնական բնութագրերը

Բյուրեղացանցի կառուցվածք	Ծավալակենտրոն խորանարդային
Բյուրեղացանցի հաստատուն	a = 3.1470 Å
Տեսակարար կշիռ	10.22 գ/սմ^3
Հալման և եռման ջերմաստիճաններ	2623 ^{o}C և 4830 ^{o}C
Ջերմային ընդարձակման գործակից	4.8·10^{-6} /Կ 25 ^{o}C-ում
Ջերմահաղորդականություն	138 Վ/մ·Կ 20 ^{o}C-ում
Օքսիդացման աստիճան	0-ից +6
Կոորդինացիոն թիվ	4-ից 8

Mo-ը մինչև 1085 ^{o}C տաքացման պայմաններում Ta-ի և Nb-ի ամրությունը գերազանցում է 2 անգամ: Այն որպես կոնստրուկցիոն նյութ օգտագործման հնարավորությունը սահմանափակ է՝ պայմանավորված նրա հեշտ օքսիդացմամբ: Փոշենման Mo-ը օդում տաքացնելիս օքսիդանում է 300 ^{o}C-ում, սեղմ Mo-ը՝ 400 ^{o}C-ում, իսկ ակտիվ օքսիդացումը սկսվում է 600 ^{o}C-ում: 700 ^{o}C-ում MoO_3-ը ինտենսիվ սուբլիմացվում է, որը բերում է նյութի զանգվածի կորստի: Մոլիբդենը օքսիդացումից պաշտպանելու նպատակով ծածկում են պաշտպանիչ թաղանթով կամ ավելացնում են լեգիրող մետաղներ [10, 11]: Վակուումում 900 ^{o}C ջերմաստիճանում հնարավոր է իրականացնել Mo-ի փոշու ազոտացում: Մոլիբդենը ջրային գոլորշիների առկայությամբ 600-700 ^{o}C-ում առաջացնում է MoO_3 և MoO_2 խառնուրդ: Mo-ը հալոգեններից ֆտորի հետ փոխազդում է սենյակային ջերմաստիճանում՝ առաջացնելով հեքսաֆտորիդ, քլորի դեպքում՝ 500 ^{o}C-ում և ստացվում է պենտաքլորիդ, 400 ^{o}C-ում փոխազդում է ծծմբի հետ՝ առաջացնելով MoS_2: Mo-ը կայուն է ոչ օքսիդիչ հանքային թթուների, NaOH-ի և KOH-ի լուծույթների նկատմամբ, լուծվում է արքայաջրում, խիտ H_2SO_4-ում և HNO_3-ում [6, 7]:

Մոլիբդենի կիրառությունը: Մոլիբդենը և դրա հիման վրա ստացված համաձուլվածքները լայնորեն կիրառվում են ժամանակակից տեխնիկայում: Mo-ի համաշխարհային արտադրության մեծ մասը (~75 %) կիրառվում է բոլոր տեսակի պողպատների և չուգունի (~9 %) լեգիրման նպատակով, իսկ մյուս մասը՝ նիկել-մոլիբդենային կոռոզիակայուն և ջերմակայուն համաձուլվածքների ստացման համար: Սովորաբար մոլիբդենը պողպատի մեջ ներմուծվում է այլ լեգիրող մետաղների հետ միասին (Cr, V, Ni, Mn և այլն): Ti, Zr, V և Nb լիգիրող տարրերի առկայությունը բերում է մոլիբդենային համաձուլվածքների ջերմակայունության մեծացմանը, որը թույլ է տալիս օգտագործել գազային տուրբինների և այրման խցիկների պատրաստման համար: Mo-ի համաձուլվածքները բնութագրվում են հատկությունների եզակի համակցմամբ՝ բարձրջերմաստիճանային ամրություն, բարձր ջերմա- և էլեկտրահաղորդականություն և ցածր ջերմային ընդարձակման գործակից: 5-8.5 % Mo-ի առկայությունը բարելավում է արագ կտրող պողպատների ճաքակայունությունն ու ամրությունը, չժանգոտվող պողպատներում՝ հակակոռոզիոն հատկությունները, քրոմ-նիկելային պողպատներում մեծացնում է ջերմակայունությունը և նվազեցնում փխրունությունը [12, 13]:

Սիլիցիումամոլիբդենային պողպատներից պատրաստում են թթվակայուն սարքավորումներ: Mo-ի կիրառությունը էլեկտրական լամպերի և էլեկտրավակուումային սարքավորումների մեջ պայմանավորված է հալման բարձր ջերմաստիճանով, գոլորշիացման ցածր արագությամբ, ջերմակայունությամբ, համեմատաբար բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ: Mo-ից պատրաստում են էլեկտրական վառարանների տաքացուցիչներ, որոնք կայուն են մինչև 1700 ^{o}C -ում (արգոնի և ջրածնի միջավայրում): Մոլիբդենի միացությունները (MoO_3, MoS_2, ամոնիումի պարամոլիբդատ) կիրառվում են ներկանյութերի, քսայուղերի, սոսինձների արտադրությունում, ինչպես նաև շերտավոր քրոմատոգրաֆիայում և ազոտի օքսիդների անալիզատորներում որպես դետեկտոր:

Մոլիբդենի ստացման եղանակները: Հայտնի են մոլիբդենի ստացման մի շարք տեխնոլոգիական եղանակներ, որոնք հիմնված են MoS_2-ի և MoO_3-ի վերամշակման վրա: Մասնավորապես, մոլիբդենիտից մոլիբդենի ստացումն իրականացվում է MoS_2-ի ջերմային դիսոցման կամ մետաղական անագով վերականգնման եղանակներով, իսկ մոլիբդենի (VI) օքսիդից մոլիբդենի ստացման համար MoO_3-ը վերականգնում են

տարբեր վերականգնիչներով՝ ջրածնով, ածխածնով, մագնեզիումով, կալցիումով, կոմպլեքս վերականգնիչներով և այլն: Ինչպես նաև հայտնի է մոլիբդենի ստացում՝ հալոգենիդների վերականգնմամբ և հալույթների էլեկտրոլիզով: Քննարկենք Mo-ի ստացման առավել հայտնի եղանակները:

MoO_3-ի վերականգնումը ջրածնով: Մոլիբդենի ստացման հիմնական արտադրական եղանակը հանդիսանում է MoO_3-ի վերականգնումը ջրածնով [6,14-16]: Այս եղանակով ստացվում է փոշենման մոլիբդեն, որը ենթարկվում է սեղման փոշեմետալուրգիական կամ մեխանիկական ձուլման եղանակով:

Խեդյուշը և համահեղինակներն իրենց հետազոտություններում [6] ցույց են տվել, որ MoO_3–ից մոլիբդենի ստացումը ջրածնով ընթանում է վերականգնման երկփուլ մեխանիզմով. առաջին փուլում ձևավորվում է MoO_2, իսկ երկրորդ փուլում՝ մոլիբդեն.

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O \qquad (1.3)$$

$$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O \qquad (1.4)$$

Կատարված թերմոգրաֆիական, թերմոգավիմետրական և ռենտգենաֆազային անալիզների արդյունքներից պարզվել է, որ 500 ^oC-ից ցածր ջերմաստիճաններում հիմնականում ստացվում է MoO_3 և MoO_2 խառնուրդ: 500-900 ^oC-ում առաջանում են Mo և MoO_2: Սկսած 900 ^oC-ից ձևավորվող միակ ֆազը հանդիսանում է Mo-ը: Այդ նպատակով MoO_3–ի վերականգնումն իրականացվում է եռացող շերտով վառարաններում՝ 900-1000 ^oC-ում: Պրոցեսի ժամանակ տեղի է ունենում մոլիբդենի (VI) օքսիդի միափուլ վերականգնում և անջատված ջերմությունը ծախսվում է ելանյութի հաջորդ շերտի տաքացման համար: Ռեակտորի վերևի մասից լցվում է MoO_3-ը, իսկ ներքևից տրվում է գազի տաք հոսքը: Վերականգնման բարձր արագություն ապահովելու նպատակով պրոցեսն իրականացվում է չոր ջրածնի հոսքում: Ընդ որում, ջրածնի հոսքը նպաստում է առաջացած ջրային գոլորշիների հեռացմանը [6]: Թթվածնի պարունակությունը եռացող շերտում վերականգնված մոլիբդենում կազմում է 0.015 %: Թարմ ստացված մոլիբդենի փոշին օդից թթվածին և խոնավություն չկլանելու համար պահվում է փակ տարայում՝ իներտ գազի միջավայրում: Այս եղանակը պահանջում է բարդ սարքավորումների կիրառում և մեծ էներգածախսեր: Բացի այդ, մինչ այժմ աշխատանքներ են տարվում պրոցեսի արտադրողականության բարձրացման նպատակով:

MoO_3-ի վերականգնումն ածխածնով: Հայտնի է մոլիբդենի (VI) օքսիդի ածխածնով վերականգնման եղանակը, որն ընթանում է երկփուլ մեխանիզմով [6, 17]. 420-430 °C (էկզոթերմ) և 800-900 °C (էնդոթերմ) ջերմաստիճանային տիրույթներում: Այս եղանակով հնարավոր է ստանալ մոլիբդենի փոշի ոչ ավելի քան 0.5 % ածխածնի և 0.2-0.5 % թթվածնի պարունակությամբ: Սակայն, արտադրության մեջ մոլիբդենի (VI) օքսիդի կարբոթերմ վերականգնում գործնականում չի իրականացվում, քանի որ H_2-ով վերականգնման դեպքում ստացվում է ավելի մաքուր (ածխածնից զերծ) արգասիք:

MoO_3-ի վերականգնումը մագնեզիումով: MoO_3-ի մագնեզիումաթերմ վերականգնման առավելությունը մյուս պինդ վերականգնիչների համեմատ կայանում է նրանում, որ մոլիբդենը չի առաջացնում որևէ միացություն մագնեզիումի հետ: Մոլիբդենի (VI) օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնման պրոցեսը բնութագրվում է մեծ ջերմէֆեկտով, փոխազդեցության ադիաբատ ջերմաստիճանը մոտ 3500 °C է, որի արդյունքում ստեղծվում է նաև բարձր ճնշումներ (~350 մթն): Այսպիսի թերմիտային համակարգերում պրոցեսի մեղմացման համար ելային բովախառնուրդ են տրվում իներտ հավելանյութեր, օրինակ $CaCl_2$: Այս մոտեցումը խիստ նվազեցնում է մագնեզիումաթերմ պրոցեսի ժամանակ առաջացող բարձր ճնշումն ու ջերմաստիճանը [6, 18]: Հարկ է նշել, որ չնայած մագնեզիումաթերմ պրոցեսի պարզությանը, դրա գործնական կիրառությունը կապված է որոշ դժվարությունների հետ՝ պայմանավորված անընդհատ պրոցեսի կազմակերպման և ցածր արտադրողականության հետ:

Մոլիբդենի ստացումը մոլիբդենիտից: Մոլիբդենիտից մոլիբդենի ուղղակի ստացման համար մշակվել են տեխնոլոգիական 2 եղանակներ՝ MoS_2-ի ջերմային դիսոցում վակուումում և վերականգնումն անագով: Այս եղանակների նկատմամբ հետաքրքրությունը պայմանավորված է արտադրության մեջ բարձր մաքրությամբ (99,5 %) MoS_2-ի կիրառման հետ: Այն թթվածին գրեթե չի պարունակում, հետևաբար ստացվող մոլիբդենում թթվածինը պարունակվում է չնչին քանակներով, բացի այդ չի ներառում լրացուցիչ փուլեր: MoS_2-ի դիսոցումն ընթանում է վակուումում 1370 °C-ից բարձր ջերմաստիճանում երկփուլ մեխանիզմով, համաձայն հետևյալ սխեմայի.

$$4MoS_2 \rightarrow 2Mo_2S_3 + S_2 \qquad (1.5)$$

$$2Mo_2S_3 \rightarrow 4Mo + 3S_2 \qquad (1.6)$$

Ստացվող մետաղում ծծմբի պարունակությունը մինչև 0.02 % է:

MoS_2-ի անագով վերականգնման պրոցեսն իրականացվում է 1250-1300 ^oC ջերմաստիճանում ջրածնի հոսքի պայմաններում.

$$MoS_2 + Sn \rightarrow Mo + 2SnS\uparrow \qquad (1.7)$$

Այս եղանակի առավելությունը կապված է պրոցեսի իրականացման ցածր ջերմաստիճաններով և օգտագործվող սարքավորումների պարզությամբ, իսկ թերությունը հանդիսանում է անագի հետագա վերականգնման անհրաժեշտությունը: Արգասիքն իր մաքրությամբ համանման է MoS_2-ի ջերմային դիսոցումից ստացվող Mo-ին [6]:

Մոլիբդենի ստացման այլ եղանակներ: Հայտնի են դասական եղանակներով մոլիբդենի ստացման մի շարք այլ եղանակներ ևս: Մասնավորապես, MoO_3-ի վերականգնումը կալցիում-մագնեզիում խառնուրդով, որն իրականացվում է լեգիրված մոլիբդենի ստացման նպատակով: [19, 20] աշխատանքներում ուսումնասիրվել է MoO_3-ից մոլիբդենի ստացումն ալյումինաթերմ վերականգնման եղանակով: [20] աշխատանքում որպես վերականգնիչ օգտագործվել է Al - 50 % Si խառնուրդը, որտեղ վերականգնման միջին արդյունավետությունը 92 % է: Mo-ի նուրբ փոշու ստացման նպատակով իրականացվում է մոլիբդենի կարբոնիլի ($Mo(CO)_6$) 300-400 ^oC-ում ջերմային քայքայում [6, 21], կամ MoO_3+KBH_4 պինդ ֆազային փոխազդեցություն [22]: Սակայն $Mo(CO)_6$-ից ստացված Mo-ը պարունակում է 2.5 % ածխածին, 4-5 % թթվածին և որոշ քանակությամբ Mo_2C: Բարձր մաքրությամբ Mo ստացվում է $MoCl_6$-ի և MoF_6-ի ջերմային քայքայումից: Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացանում հալոգենիդների վերականգնումը H_2-ով, որի ժամանակ Mo-ը ունենում է նաև մեծ տեսակարար մակերես [6, 23]:

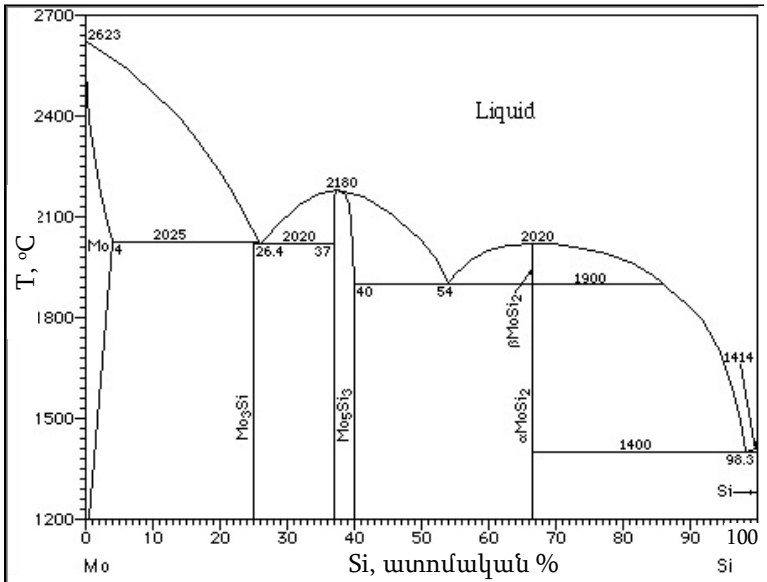
Mo-ի ստացման վերը շարադրված պրոցեսները հանդիսանում են խիստ աշխատատար ու ժամանակատար և իրականացվում են տեխնոլոգիական բարդ և բազմափուլ սխեմայով, պահանջվում է էլեկտրաէներգիայի մեծ ծախս, իսկ ստացվող արգասիքի միկրոկառուցվածքը դժվար վերահսկելի է: Այդ պատճառով Mo-ի ստացման այլընտրանքային, մատչելի և պարզ եղանակի մշակումը հանդիսանում է կարևոր խնդիր:

1.3. Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման եղանակները, հատկություններն ու կիրառությունը

Mo-Si համակարգում առկա են երեք սիլիցիդային ֆազեր՝ Mo_3Si, Mo_5Si_3, $MoSi_2$ և մետաղում Si-ի պինդ լուծույթը (նկ.1.1): Վերը նշված ֆազերից կիրառական մեծ

նշանակություն ունի մոլիբդենի դիսիլիցիդը ($MoSi_2$): Այն ունի C11b տիպի բյուրեղական կառուցվածք, I4/mmm կետային խումբ, իսկ բյուրեղացանցի պարամետրերն են a = 0.3205 նմ և c = 0.7845 նմ, c/a = 2.45: $MoSi_2$–ն ունի հոմոգենության բավականին նեղ տիրույթ (36.49 ÷ 37.02 զանգ. % ըստ Si-ի) և գոյություն ունի ձևափոխությունով: 1900 °C ջերմաստիճանում տեղի է ունենում α-մոդիֆիկացիայի ֆազային փոխարկում β-ի [6, 24]:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ($MoSi_2$) ֆիզիկաքիմիական հատկություններն ու կիրառությունը: $MoSi_2$-ն օժտված է մետաղներին բնորոշ էլեկտրահաղորդականությամբ, ունի հալման բարձր ջերմաստիճան (2020 °C) և միջին խտություն (6.24 գ/սմ³): Մոլիբդենի դիսիլիցիդը գրեթե չի լուծվում հանքային թթուներում (H_2SO_4, HCl, HF, HNO_3) և արքայաջրում, սակայն հեշտությամբ լուծվում է ազոտական և պլավիկյան թթուների խառնուրդում: Մոլիբդենի դիսիլիցիդը համարվում է կտրող գործիքների բարձրջերմաստիճանային պայմաններում կոռոզիայից պաշտպանիչ ծածկույթ: $MoSi_2$-ը մյուս երկու սիլիցիդներից տարբերվում է իր հիանալի հակակոռոզիոն հատկություններով (մինչև 1600÷1800 °C-ում): Շնորհիվ այս հատկության $MoSi_2$ կիրառելի է որպես բարձրջերմաստիճանային կառուցվածքային նյութ, որը պայմանավորված է նմուշի մակերևույթին գազաանթափանց ապակենման սիլիցիումի օքսիդի պաշտպանիչ շերտի ձևավորմամբ: $MoSi_2$-ը համակցելով բավականին մեծ թվով կերամիկական նյութերի հետ՝ ինչպիսիք են Si_3N_4, SiC, Al_2O_3, ZrO_2, TiB_2 և TiC, կարելի է ստանալ թերմոդինամիկապես ավելի կայուն նյութեր [25, 26]:



Նկ. 1.1. Mo-Si համակարգի ֆազային դիագրամը

Բարձր ջերմահաղորդականությունը մեծ առավելություն է շարժիչների արագ սառեցման համար և հետևաբար, նպատակահարմար է օգտագործել շարժիչների մասեր պատրաստելիս: $MoSi_2$-ի առաձգականության մոդուլը մոտ է SiC-ի համապատասխան արժեքին, իսկ ջերմային ընդարձակման գործակիցով՝ Al_2O_3-ին: Վերջինիս համակցումը հնարավորություն է ընձեռում նվազագույնի հասցնել ջերմային ընդարձակման

ժամանակ առաջացող լարվածությունը և բարձրացնում է ջերմային հարվածների նկատմամբ դիմացկունությունը: $MoSi_2$-ի կիրառության ժամանակ հիմնական խոչընդոտը հանդիսանում է ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման պայմաններում ի հայտ եկող կառուցվածքային մասնատումը (վնասվածքների առաջացում, կոռոզիա) [27]: Ընդհանուր առմամբ կարևոր է տարաբաժանել $MoSi_2$-ի օքսիդացման երկու տիպի պրոցեսներ՝ ցածր ջերմաստիճանային (400÷600 °C) և բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացում (>600 °C): Համապատասխանաբար, $MoSi_2$–ի օքսիդացման պրոցեսը սխեմատիկորեն կարելի է ներկայացնել 2 ձևով.

$$2MoSi_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SiO_2 \quad (1.8)$$

$$5MoSi_2 + 7O_2 \rightarrow Mo_5Si_3 + 7SiO_2 \quad (1.9)$$

Ցածրջերմաստիճանային օքսիդացում: Վերը նշված երկու ռեակցիաներն էլ թերմոդինամիկապես թույլատրելի են, սակայն 400÷600 °C ջերմաստիճանային տիրույթում (1.8)-ռեակցիան բերում է “վնասակար” օքսիդացման: Օքսիդացումն ինտենսիվանում է պայմանավորված արգասիքների ֆիզիկական բնութագրերի փոփոխությամբ՝ թեփուկանման MoO_3-ի և ամորֆ SiO_2-ի ձևավորմամբ, հետևաբար նմուշի ծավալային փոփոխությամբ: Ինչպես պարզվել է, օքսիդացման պրոցեսում ձևավորվում է Si-Mo-O կառուցվածքով մետաստաբիլ միջանկյալ վիճակ, որի հետագա փոխարկումը բերում MoO_3-ի և SiO_2-ի ձևավորման:

Ի տարբերություն բազմաբյուրեղային $MoSi_2$-ի՝ մոնոբյուրեղային $MoSi_2$-ի օքսիդացումը տեղի է ունենում միմիայն 1000 °C-ից բարձր ջերմաստիճաններում, ինչը պայմանավորված է օքսիդիչի (թթվածնի) դիֆուզիայի մեխանիզմի փոփոխությամբ՝ միջհատիկայինից ծավալային դիֆուզիայի: Այսպիսի պայմաններում օքսիդացման պրոցեսի արագությունն էապես դանդաղեցնելու նպատակով $MoSi_2$-ին ավելացվում է տարբեր հավելանյութեր՝ Al_2O_3, AlN և այլն, որոնք ամենայն հավանականությամբ բերում են օքսիդացման պրոցեսի կինետիկայի փոփոխության:

Բարձրջերմաստիճանային օքսիդացում: 600 °C-ից բարձր ջերմաստիճաններում $MoSi_2$-ի “վնասաբեր” օքսիդացման երևույթ չի դիտվել. օքսիդացման պրոցեսն ընթանում է հիմնականում (2) ռեակցիայով, որը չի բերում թեփուկանման MoO_3-ի առաջացման [28]: Օքսիդիչ միջավայրում ձևավորված սիլիցիումի օքսիդի շերտը հանդիսանում է

հիանալի պաշտպանիչ թաղանթ ագրեսիվ միջավայրերի նկատմամբ, ինչը պայմանավորված է նրանում թթվածնի ներթափանցման դիֆուզիայի գործակցի փոքր արժեքով:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման եղանակները: Հայտնի են մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման մի շարք եղանակներ: Քննարկենք դրանցից առավել տարածվածները:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացումը բաղադրիչ տարրերից: Կիրառվող եղանակներից համեմատաբար մաքուր $MoSi_2$-ի ստացման եղանակ է հանդիսանում մետաղական մոլիբդենի և սիլիցիումի անմիջական փախազդեցությունը: Պրոցեսն իրականացվում է ելանյութերի փոշեխառնուրդը տաքացնելով 1-2 ժամ 1000-1100 ^oC-ում իներտ գազի միջավայրում: Ռեակցիայի վերջնանյութում կապված սիլիցիումը կազմում է 35 զանգ. %, իսկ ազատ վիճակում չի գերազանցում 0.4 զանգ. %-ը:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ալյումինաթերմ եղանակ: Մոլիբդենի դիսիլիցիդը ստացվում է MoO_3+SiO_2 խառնուրդը վերականգնելով ալյումինով՝ ծծմբի առկայությամբ. վերջինս ձևավորում է հեշտ հալվող սուլֆիդային խարամ: Ստացվող վերջնանյութերը հաջորդաբար մշակվում են NaOH, HCl, HNO_3 լուծույթներով՝ ալյումինի օքսիդից մաքրելու համար:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման պղնձասիլիցիդային եղանակ: Այս եղանակի հիմքում ընկած է պղնձի հալույթում մոլիբդենի և սիլիցիումի փոխազդեցությունը: Ընդ որում, հալույթում առաջացող մոլիբդենի սիլիցիդի բաղադրությունը փոփոխվում է՝ կախված ելային բովախառնուրդում սիլիցիումի պարունակությունից: Այդ է պատճառը, որ այս եղանակով հնարավոր է ստանալ մոլիբդենի բոլոր սիլիցիդային ֆազերը: Սիլիցավորման պրոցեսի ավարտից հետո վերջնանյութերն անցկացվում են թթվային և հիմնային լուծույթներով՝ Cu-ից և չփոխազդած Si-ից առանձնացնելու նպատակով:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման կարբոթերմ եղանակ: Այս եղանակով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացումն իրականացվում է մոլիբդենի և սիլիցիումի օքսիդների համատեղ կարբոթերմ վերականգնումով.

$$MoO_3 + 2SiO_2 + 7C \rightarrow MoSi_2 + 7CO \qquad (1.10)$$

Կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ելային բովախառնուրդը 1900^oC ջերմաստիճանում 15 րոպե տաքացման պայմաններում հնարավոր է ստանալ մոլիբդենի դիսիլիցիդ առանց սիլիցիումի կարբիդի առաջացման: Այս դեպքում ածխածնի պարունակությունը սիլիցիդում տատանվում է 0.2-0.7 զանգ. %:

[29] աշխատանքում մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման համար որպես ելանյութեր օգտագործվել են մետաղական մոլիբդեն և սիլիցիումի նիտրիդ: Փոխազդեցությունն իրականացվել է մամլված նմուշները տաքացնելով ածխածնային վառարաններում որոշակի ջերմաստիճաններում (1400, 1450 և 1480 ^{o}C), N_2-ի միջավայրում.

$$Mo + Si_3N_4 \rightarrow MoSi_2 + 1/3Si_3N_4 + 4/3N_2 \qquad (1.11)$$

$$3Mo + 2Si_3N_4 \rightarrow 3MoSi_2 + 4N_2 \qquad (1.12)$$

Նշված ջերմաստիճաններում 30 րոպե տաքացման պայմաններում նկատվել է, որ բոլոր դեպքերում հիմնական ձևավորվող ֆազը հանդիսանում է $MoSi_2$-ը: Բացի այդ վերջնանյութերում զգալի քանակությամբ ստացվել են մոլիբդենի մյուս սիլիցիդները, որոնց բաժինը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց նվազել է:

Վերը ներկայացված դասական եղանակներով $MoSi_2$-ի ստացումը հանդիսանում է խիստ էներգատար, պահանջվում են բարդ սարքավորումներ և հոմոգենացման երկար ժամանակ: Բացի այդ որոշ դեպքերում մոլիբդենի դիսիլիցիդը ստացվում է ձուլածո տեսքով, իսկ փոշին բավականաչափ խոշորահատիկ է: Ստացված սիլիցիդի փոշին կարող է պարունակել թթվածին և այլ խառնուկներ, որոնք հանդիսանում են անթույլատրելի՝ բարձրջերմաստիճանային կառուցվածքային նյութերի և էլեկտրոնային սարքավորումների համար [6, 30]:

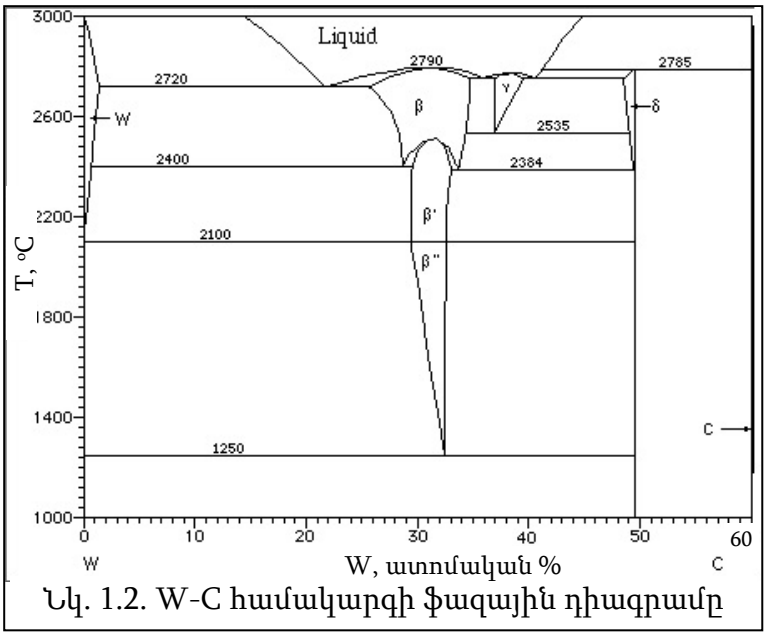
1.4. Վոլֆրամի կարբիդների ստացման եղանակները, հատկություններն ու կիրառությունը

Վոլֆրամի կարբիդների (WC, W_2C) ֆիզիկաքիմիական հատկությունները:

Վոլֆրամի կարբիդը (WC) դասվում է ամենակարծր նյութերի շարքին. միկրոկարծրությունը կազմում է 2100 կգ/մմ^2, ինչը համեմատելի է կորունդի (α-Al_2O_3) և ալմաստի միկրոկարծրության հետ: WC-ն ունի շատ բարձր հալման ջերմաստիճան՝ 2870 ^{o}C: WC-ն քիմիապես կայուն է սենյակային ջերմաստիճանում թթուների նկատմամբ և ենթարկվում է թույլ կոռոզիայի միայն խիստ կոնցենտրիկ թթուներում: Վոլֆրամի կարբիդի քիմիական ակտիվությունն ու թերմոդինամիկական հատկությունները պայմանավորված են նրանում ոչմետաղ–մետաղ հարաբերակցությունից: Չնայած այն հանգամանքին, որ WC-ն ունի հոմոգենության բավականին նեղ տիրույթ (նկ. 1.2),

առավել բնութագրական է ստեխիոմետրիայից շեղումը: Սենյակային ջերմաստիճանում WC-ը փխրուն է, մոտ 1000 °C-ում անցում է կատարվում պլաստիկ վիճակի:

Վոլֆրամի կարբիդների կիրառությունը: Վոլֆրամի կարբիդներն արդյունավետորեն օգտագործվում են ատոմային արդյունաբերությունում որպես նեյտրոնների անդրադարձուցիչ, կոնստրուկցիոն և կերամիկական նյութերում, հղկող, ծակող, կտրող գործիքներում, բարձր ամրության ծածկույթների, մաշադիմացկուն նյութերի արտադրությունում, բարձրջերմաստիճանային պայմաններում շահագործվող մասերի, կոնդենսատորների պատրաստման մեջ և այլ բնագավառներում [31]: Ներկայումս WC-ն լայնորեն օգտագործվում է ինքնաթիռաշինության և տիեզերանավերի շինարարության մեջ [32]: Ցածր էլեկտրական դիմադրությունը՝ համակցված քիմիական ու ջերմային կայունության հետ թույլ են տալիս այն օգտագործել միկրոէլեկտրոնիկայում որպես դիֆուզիոն արգելք [33]: Վերջին տարիներին մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում նանոչափսի WC-ի և դրա հիման վրա ստացվող նանոկառուցվածքային համաձուլվածքները, որոնք բնութագրվում են ցածր եռակալման ջերմաստիճանով և բարձր ջերմամեխանիկական պարամետրերով:



Նկ. 1.2. W-C համակարգի ֆազային դիագրամը

Շնորհիվ ցուցաբերած բարձր կատալիտիկ հատկությունների WC-ն համարվում է պոտենցիալ փոխարինող հազվագյուտ ու թանկարժեք մետաղներին (օրինակ, Pt, Ir): Որպես մաշակայուն և ջերմակայուն ծածկույթներ WC-ի օգտագործումը հնարավորություն է տալիս բարձրացնել և խթանել շարժիչների ու գործիքների հուսալիությունը [34]: WC-ն օգտագործվում է նաև էլեկտրական կոնդենսատորների պատրաստման համար՝ ինչպես ածխածնի հետ, այնպես էլ առանց ածխածնի [35]:

Վոլֆրամի կարբիդների ստացման եղանակները: Տարբեր բնագավառներում վոլֆրամի կարբիդների նկատմամբ աճող հետաքրքրությունն ու պահանջարկը

հանգեցրել է այս նյութերի սինթեզի տարբեր եղանակների մշակման: Ավանդական եղանակներով մետաղների կարբիդների սինթեզն իրականացվում է գրաֆիտով, բարձր ջերմաստիճաններում (T>1000 °C) մետաղների անմիջական կարբիդացմամբ [36]: Այս եղանակով ստացվող WC-ն բնութագրվում են շատ ցածր տեսակարար մակերեսով: Վերջին տարիներին մշակվել են վոլֆրամի կարբիդների ստացման նոր եղանակներ՝ նպատակ ունենալով ստանալ կարբիդներ անհրաժեշտ ֆազային բաղադրությամբ, զարգացած տեսակարար մակերեսով և ծակոտկենությամբ:

Նանոչափսի վոլֆրամի կարբիդի սինթեզը՝ վոլֆրամի օքսիդի և ածխածնի փոխազդեցությունից, ուսումնասիրվել է [37] աշխատանքում: Սինթեզն իրականացվել է KCl-ի հալույթում 1300 °C տաքացման պայմաններում՝ Ni-ի և Fe-ի առկայությամբ: Նիկելը նպաստում է հիմնականում WC-ի ստացմանը՝ խոչընդոտելով միջանկյալ ֆազերի առաջացմանը (W_2C և W), իսկ KCl-ը նպաստում է WO_3-ի վերականգնմանը՝ կանխելով հատիկների ագլոմերացումտ:

[38] աշխատանքում ամոնիումի մետավոլֆրամատ/գլյուկոզա 1/100 մոլային հարաբերակցությամբ խառնուրդը մշակվել է հիդրոթերմալ պայմաններում՝ ավտոկլավում 170 °C-ում 12 ժամ և այնուհետև 950 °C–ում: Այս եղանակով հնարավոր է եղել ստանալ WC և W_2C կարբիդների խառնուրդ, որտեղ հիմնական ֆազը W_2C-ն է, որը բնութագրվում է բավականին մեծ տեսակարար մակերեսով (256 $մ^2/գ$):

[39]-ում ուսումնասիրվել է վոլֆրամի կարբիդի նուրբ փոշու ստացման հնարավորությունը մեխանիկական ակտիվացման պայմաններում: Այդ նպատակով 1:6:1 հարաբերակցությամբ WO_3, Mg, C խառնուրդը 2 օր շարունակ գնդաղացով ենթարկվել է մեխանիկական մանրացման ու ակտիվացման: Ստացված WC-ն որպես անոդային կատալիզատոր (պոլիմերային էլեկտրոլիտային վառելիքային մարտկոցներում), բնութագրվել է բավականին բարձր հոսանքի խտությամբ (0.9 $Ա/սմ^2$):

Արդյունավետ արդյունաբերական կատալիզատոր ստանալու համար անհրաժէշտ է, որ կատալիզատորները բնութագրվեն բավարար մեծ տեսակարար մակերեսով: [40] աշխատանքում WO_3-ը նախ վերածել են վոլֆրամի նիտրիդի ($β-W_2N$), այնուհետև իրականացրել տոպոքիմիական փոխակերպում՝ վոլֆրամի կարբիդի սինթեզի նպատակով: Պրոցեսի արդյունքում ստացվել է մինչև 90 $մ^2/գ$ տեսակարար մակերեսով $α-WC_{1-x}$:

Նանոչափսի կամ մեծ տեսակարար մակերեսով կարբիդների ստացումը շատ դժվար է իրականացնել ավանդական եղանակներով, որտեղ պահանջվում են բարձր ջերմաստիճաններ, մեծ էներգիածախսեր, իսկ արդյունքում ստացվում են խոշոր հատիկավոր և փոքր տեսակարար մակերեսով արգասիքներ: Կատալիտիկ կիրառությունների համար կարևոր խնդիր է հանդիսանում մանրադիսպերս կարբիդների վերահսկելի սինթեզը:

1.5. Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը որպես կերամիկական, մետաղական և կոմպոզիտային նյութերի ստացման եղանակ

1.5.1. Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) պրոցես, ընդհանուր բնութագիրը

Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը (ԲԻՍ պրոցես) հանդիսանում է հետերոգեն այրման տարատեսակ և բնութագրվում է ուրույն առանձնահատկություններով: Հատկանշական է, որ մեծ մասամբ այրման պրոցեսում բացակայում է գազային բոցը [41, 42]: ԲԻՍ պրոցեսի հիմքում ընկած է ելանյութերի՝ երկու կամ ավելի տարրերի և/կամ միացությունների, էկզոթերմ քիմիական փոխազդեցությունը, որն ընթանում է ուղղորդված այրման ռեժիմում [43-52]: Որևէ միացություն ԲԻՍ եղանակով սինթեզելու նպատակով անհրաժեշտ է, որ պրոցեսը լինի բավարար էկզոթերմ, իսկ վերջնանյութի դիսոցիացիան այրման ջերմաստիճաններում՝ փոքր: ԲԻՍ ռեժիմում ստացվում են տարբեր դասի բարձրորակ անօրգանական դժվարահալ միացություններ. պարզ, կերամիկական, կոմպոզիտային նյութեր և այլն:

Դժվարահալ անօրգանական նյութերի սինթեզի փոշեմետալուրգիական և այլ եղանակների հետ համեմատած ԲԻՍ պրոցեսները բնութագրվում են մի շարք անժխտելի առավելություններով: Մասնավորապես.

- նյութերի սինթեզի համար անհրաժեշտ չնչին էներգիածախսեր (միայն պրոցեսի հարուցման համար),
- պրոցեսի մեծ արագություն՝ հետևաբար բարձր արտադրողականություն,
- անհրաժեշտ միկրոկառուցվածքով և ֆազային բաղադրությամբ նպատակային արգասիքի ստացման հնարավորություն,
- կոմպոզիտային նյութերի միափուլ սինթեզի հնարավորություն,

- պարզ և ոչ թանկարժեք սարքավորումների օգտագործում,
- միևնույն սարքավորմամբ տարբեր կառուցվածքային նյութերի սինթեզի հնարավորություն (փոշենման, ծակոտկեն, սեղմ, ծածկույթներ, ձուլածո և այլն):

Բացի այս առավելությունները, ԲԻՍ եղանակը բնութագրվում է անթափոն և էկոլոգիապես անվնաս արտադրություն կազմակերպելու հնարավորությամբ: Շատ դեպքերում նպատակային արգասիքները ստացվում են ավելի բարձր մաքրությամբ, քան ելային ռեագենտներն են՝ պայմանավորված սինթեզի համեմատաբար բարձր ջերմաստիճաններով (1000-4000 °C), որի շնորհիվ անցանկալի շատ խառնուկներ ցնդում, քայքայվում և հեռանում են արգասիքից [53]:

ԲԻՍ պրոցեսները բնութագրող այրման պարամետրերը, այն է այրման առավելագույն ջերմաստիճանը և այրման ալիքի տարածման արագությունը ($T_ա$ և $U_ա$), կախված են մի շարք ֆիզիկաքիմիական պարամետրերից. այդ թվում՝

- *թերմոդինամիական* պարամետրեր – քիմիական միացության առաջացման ջերմություն, ռեակցիայի վերջնանյութի ջերմունակություն, պրոցեսի սկզբնական ջերմաստիճան, խառնուրդի բաղադրություն;
- *քիմիական* պարամետրեր – փոշիների խոնավության աստիճան, դրանցում ադսորբված խառնուրդների և լուծված գազերի կոնցենտրացիա;
- *ֆիզիկական* պարամետրեր – փոշիների խառնուրդի ջերմահաղորդականություն, փոշու մասնիկների ձև և չափս, հաբի խտություն, գազի արտաքին ճնշում;
- *տեխնոլոգիական* պարամետրեր – ելային բովախառնուրդի բաղադրիչների հոմոգենության աստիճան, փոշիների ակտիվացման աստիճան և այլն:

ԲԻՍ պրոցեսների բնութագրական պարամետրերի տիպական արժեքներն են.

- այրման առավելագույն ջերմաստիճան, °C 450-3500
- այրման ալիքի տարածման արագություն, սմ/վ 0.005-20
- փոխազդեցության գոտում նյութի տաքացման արագություն, °C/վ 10^2-10^6
- ռեագենտների մասնիների չափսեր, մկմ 0.1-500
- բովախառնուրդի հարաբերական խտություն 0.1-0.7
- հարուցման ջերմաստիճան, °C 1500-2000
- հարուցման տևողություն, վ 0.5-3
- գազային միջավայրի ճնշում, ՄՊա 0.1-100:

Ներկայումս ԲԻՍ պրոցեսը հանդիսանում է արժեքավոր նյութերի ստացման արդյունավետ ու հեռանկարային եղանակ:

1.5.2. ԲԻՄ պրոցեսների հիմնական դասերը

Կախված այրման ռեակցիայի բնույթից և ռեագենտների ագրեգատային վիճակից, ԲԻՄ համակարգերը պայմանականորեն բաժանվում են չորս հիմնական դասի. ա) անգազ այրում, բ) գազանջատող ԲԻՄ պրոցեսներ, գ) ֆիլտրացիոն այրում և դ) հեղուկաֆազ ԲԻՄ պրոցեսներ՝ վերականգնման փուլով:

ա) Անգազ այրում: Այսպիսի համակարգերում այրում իրականացնելիս փոխազդեցության յուրաքանչյուր փուլում գազանջատումը գործնականում բացակայում է (ոչ մեծ գազանջատում կարող է դիտվել կապված պինդ ֆազի մակերևույթին աբսորբված և նրանում լուծված գազերից ինքնամաքրման պրոցեսներով): Արգասիքների բաղադրությունը, միկրոկառուցվածքը և այրման պարամետրերն արտաքին միջավայրի գազի ճնշման փոփոխությունից ունեն թույլ կախում: Այս հանգամանքը հնարավորություն է տալիս նյութերի սինթեզն իրականացնել ինչպես իներտ գազի միջավայրում, այնպես էլ վակուումում:

Անգազ համակարգերը, կախված փոխազդեցության գոտում ելանյութերի կամ միջանկյալ միացությունների ագրեգատային վիճակից, բաժանվում են 2 ենթադասերի.

- պինդ-պինդ համակարգեր (Mo-B, Ta-C) [54, 55], որտեղ այրման ջերմաստիճանը ցածր է յուրաքանչյուր փուլում առկա միացությունների հալման ջերմաստիճաններից:
- պինդ-հալույթ համակարգեր (Mo-Si, Ti-C) [56, 57]: Այս դեպքում այրման ջերմաստիճանը գերազանցում է ելանյութերից մեկի հալման ջերմաստիճանը: Այրման պրոցեսի սկզբնական փուլում դյուրահալ ելանյութը հալվում և հոսում է դժվարահալ բաղադրիչի մասնիկների մակերևույթով՝ խիստ ինտենսիվացնելով ռեագենտների փոխազդեցությունը:

բ) Գազանջատող համակարգեր: Այս դասին են պատկանում այնպիսի ԲԻՄ պրոցեսները, որոնց դեպքում համակարգում պարունակվում են հեշտությամբ ցնդող տարրեր (S, Se, Te, P, հեղուկացված գազեր՝ հեղուկ N_2), և ռեակցիայի միջանկյալ կամ վերջնական արգասիքների մի մասը հանդիսանում են գազային նյութեր (կարբամիդ, ածխաջրածիններ և այլ օրգանական միացությունների մասնակցությամբ ընթացող այրման ռեակցիաներ):

գ) Ֆիլտրացիոն այրում: Պինդ նյութերի այրումը (մետաղներ, ոչ մետաղներ – Ti, Zr, Al, Nb, B, Si), գազային ռեագենտների միջավայրում (H_2, N_2) կոչվում է ֆիլտրացիոն

այրում [58, 59]: Այրման այսպիսի ռեժիմն իրենից ներկայացնում է ծակոտկեն պինդ ֆազում այրման ալիքի տարածում գազային ռեագենտի միջավայրից փոխազդեցության գոտի անընդհատ հոսքի (ֆիլտրացման) պայմաններում: Այս դեպքում այրման ճակատամասը հանդիսանում է որպես քիմիական “պոմպ”: Այրման ճակատամասում գազի ծախսի հետևանքով ճնշումը կարող է ընկնել ընդհուպ մինչև 0, ձևավորվում է ճնշման գրադիենտ և արդյունքում գազը միջավայրից ինքնակամ թափանցում է ռեակցման գոտի: Ինչպես սինթեզի, այնպես էլ այրման տեսանկյունից անհրաժեշտ է, որ գազի ներթափանցումը դեպի այրման գոտի լինի հնարավորինս մատչելի: Ուստի կարևորվում է նմուշի ծակոտկենության աստիճանը, հարաբերական խտությունը, տրամագիծը, փոխազդող գազի պարցիալ ճնշումը [53]:

Ֆիլտրացիոն այրման պրոցեսում՝ կախված գազի տրման ուղղությունից, տաբերում են *համընթաց ֆիլտրացիոն* և *հակընթաց ֆիլտրացիոն այրում*: Գազային ռեագենտի ֆիլտրացիան դեպի ռեակցման գոտի կարելի է իրականացնել տարբեր եղանակներով: Սակայն գործնականում ամենից հաճախ կիրառվում է այն տարբերակը, երբ նմուշն ամբողջությամբ բաց մակերևույթով տեղադրվում է գազային ռեագենտի միջավայրում, և ֆիլտրացիան իրականանում է ինչպես այրման արգասիքների, այնպես էլ ելանյութերի միջով:

դ) Հեղուկաֆազ ԲԻՄ պրոցեսներ՝ վերականգնման փուլով: Այսպիսի համակարգերի կարևոր առանձնահատկությունն այն է, որ փոխազդեցության ժամանակ անջատված ջերմությամբ տեղի է ունենում այրման գոտում գտնվող միացությունների հալում և հիմնական քիմիական ռեակցիան ինտենսիվ կերպով ընթանում է հալույթում: Հեղուկաֆազ ԲԻՄ պրոցեսներն իրականացվում են մետաղների օքսիդների և վերականգնիչների (մետաղական և ոչ մետաղական), փոշեխառնուրդների տեղային հարուցմամբ: Այպիսի պրոցեսներն իրենց բնույթով նման են դասական մետաղաթերմ մետալուրգիական պրոցեսներին, որի համար կոչվում են նաև ԲԻՄ-մետալուրգիա, սակայն տարբերվում են նրանով, որ ԲԻՄ-մետալուրգիան ներառում է երկու փուլ.

1. վերականգնման փուլ, որոշ դեպքերում ԲԻՄ-պրոցեսն ավարտվում է այս փուլով;
2. բուն ԲԻՄ-պրոցես: Այս փուլում փոխազդեցությունը շարունակվում է այրման ռեժիմում և արդյունքում կարող են ստացվել տարբեր դասի միացություններ:

Վերականգնման փուլով ԲԻՍ պրոցեսն իր մեջ ներառում է 4 փուլ՝ այրում, ֆազաբաժանում, հալված արգասիքների սառեցում-բյուրեղացում, ֆազային անցումներ: Հեղուկաֆազ ԲԻՍ պրոցեսներում փոխազդեցության մեխանիզմը կախված է ելանյութերի հալման և փոխազդեցության ջերմաստիճաններից: Իսկ արգասիքների ֆազային և միկրոկառուցվածքի ձևավորման պրոցեսում մեծ կարևորություն է տրվում հատկապես այրման և արգասիքների պնդեցման ջերմաստիճանային տարբերությանը և արգասիքների տեսակարար կշիռների տարբերությանը: Այրման արգասիքները հիմնականում բազմաֆազ են: Վերականգնիչ մետաղի օքսիդի հալույթը ձևավորում է հոծ միջավայր, իսկ վերականգնված մետաղական ֆազի կաթիլները բաշխված են նրա մեջ: Ֆազերի խտությունների տարբերության շնորհիվ կարելի է իրականացնել ֆազաբաժանում և կախված տեխնոլոգիական նպատակներից, հնարավոր է ստանալ 3 տիպի ֆունկցիոնալ կառուցվածքով նյութեր. լիովին բաժանված, կերմետներ (չբաժանված) և գրադիենտային:

1.5.3. ԲԻՍ պրոցեսներ՝ մագնեզիումաթերմ վերականգնման փուլով

Դեռևս 1865 թվ.-ին Բեկետովը ջերմաքիմիական տեսանկյունից հիմնավորեց և հիմք դրեց մետաղների և համաձուլվածքների ստացման նոր մետաղաթերմ եղանակին՝ մագնեզիումաթերմիային (իրականացնելով ալյումինի վերականգնումը կրիոլիտից) [18]: Հետագայում ցույց տրվեց, որ մագնեզիումը վերականգնում է համարյա բոլոր մետաղներին իրենց օքսիդներից: Mg-ը հանդիսանում է հեռանկարային վերականգնիչ ոչ միայն թթվածնի և այլ ոչ մետաղների նկատմամբ մեծ խնամակցության, այլև երկրակեղևում իր տարածվածության (2.1 զանգ. %) և մաքրության համար (էլեկտրոլիտային եղանակով ստացված Mg-ն ունի 99.9 % մաքրություն): Մագնեզիումային հումքի խոշոր հանքավայրերը, մետաղի ստացման պրոցեսի արդյունավետությունն ու մատչելիությունը պայմանավորում են մագնեզիումի խոշորամասշտաբ արտադրությունը: Այս ամենը ապահովում է մագնեզիումաթերմիայի զարգացումը, որը թույլ է տալիս ստանալ բազմաթիվ մետաղներ, համաձուլվածքներ և միացություններ բավականին արագ և շահավետ եղանակով:

Հայտնի են ԲԻՍ ռեժիմում մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ մետաղների ստացման մի շարք աշխատանքներ: Մասնավորապես [60]–ում ուսումնասիրվել է TiO_2-ից մանրահատիկ տիտանի մագնեզիումաթերմ ստացման հնարավորությունը: Ցույց է

տրվել, որ կախված իներտ գազի ճնշումից և ռեակցիոն խառնուրդում Mg-ի քանակից՝ այրման առավելագույն ջերմաստիճանները կարող են տատանվել բավականին լայն տիրույթում (1200-1750 °C): Ստացվող տիտանի հատիկի չափսը նույնպես կարելի է կարգավորել Mg-ի քանակով. 2-3 մոլ Mg-ի պարունակությամբ նմուշների դեպքում ստացվում է 1-5 մկմ, իսկ 3.5÷4 մոլի դեպքում՝ 1 մկմ-ից փոքր հատիկայնությամբ Ti-ի փոշի:

[61]-ում հետազոտվել է Ta_2O_5-ից տանտալի փոշու ստացման հնարավորությունը ԲԻՍ մագնեզիումաթերմ եղանակով: Այրման ռեակցիան իրականացվել է NaCl-ի առկայությամբ արգոնի միջավայրում: Փոփոխելով ելային խառնուրդում Mg-ի և NaCl-ի հարաբերակցությունը հնարավոր է եղել ստանալ անհրաժեշտ հատիկայնությամբ տանտալի փոշի: Մասնավորապես Ta_2O_5+7Mg+3.5NaCl բաղադրությամբ խառնուրդի այրման արդյունքում ստացվել 0.1-0.5 մկմ հատիկի չափսով տանտալի փոշի:

Հայտնի են նաև բազմաթիվ այլ աշխատանքներ, որտեղ ԲԻՍ մագնեզիումաթերմ եղանկով հնարավոր է եղել ստանալ տարբեր դասի միացություններ, ինչպիսիք են բորիդներ (TiB_2, ZrB_2, ReB_2), նիտրիդներ (TiN, BN), կարբիդներ (SiC, $B_{13}C_2$, B_4C) և այլ միացություններ [45, 62-64]:

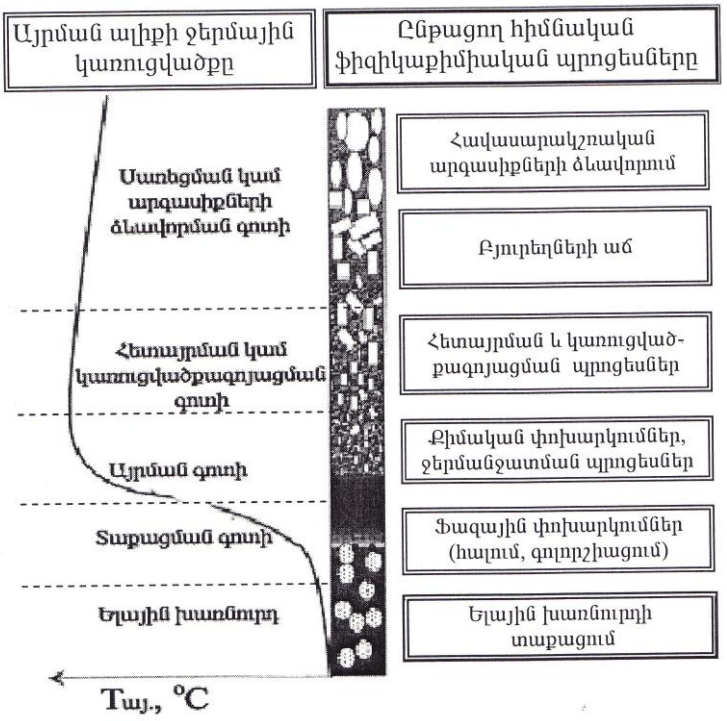
ԲԻՍ մագնեզիումաթերմ պրոցեսների արգասիքներն իրենցից ներկայացնում են երկբաղադրիչ կիսաեռակալված զանգված, որից կարելի է ստանալ 2 տեսակի փոշենման նյութեր՝ պարզ (MgO-ը թթուներում (10-20 % H_2SO_4 կամ 10-30 % HCl) լուծել-հեռացնելով) և կոմպոզիտային: Մագնեզիումաթերմ ԲԻՍ եղանակով փոշիները ստանում են ավելի էժան հումքից: Չնայած հիդրոմետալուրգիական մշակման անհրաժեշտությանը, այն համարվում է տնտեսապես ձեռնտու եղանակ:

1.5.4. ԲԻՍ պրոցեսների կարգավորման եղանակները

Հայտնի է, որ բարձր կալորիական համակարգերում փոխազդեցությունն ընթանում է ելային ռեագենտների և/կամ միջանկյալ միացությունների ինտենսիվ գոլորշիացմամբ: Այն, զուգակցվելով փոխազդեցության բարձր ջերմաստիճաններով, ստեղծում է դժվարություններ պրոցեսի ղեկավարման և արգասիքի միկրոկառուցվածքի կարգավորման համար: ԲԻՍ պրոցեսում, ի տարբերություն նյութերի ստացման դասական տեխնոլոգիաների, հնարավորություն է ընձեռնվում կարգավորել այրման պրոցեսում այրման պարամետրերի և արգասիքների ֆազայի բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքը:

ԲԻՍ պրոցեսները բնութագրող հիմնական պարամետրերը՝ այրման ալիքի տարածման արագությունը ($U_ա$) և առավելագույն ջերմաստիճանը ($T_ա$), որոշվում են քիմիական փոխարկման ժամանակ ջերմանջատման և փոխազդեցության տաք գոտուց դեպի ելային խառնուրդ (սառը գոտի) ջերմատվության պրոցեսներով: Ջերմային պրոցեսները հնարավոր է կարգավորել մի շարք ֆիզիկաքիմիական պարամետրերով. ա) պարամետրեր, որոնք բնութագրում են ելային փոշեխառնուրդը (նմուշի տրամագիծ, խտություն, սկզբնական ջերմաստիճան, մասնիկների չափս և այլն), և բ) պարամետրեր, որոնք բնորոշում են արտաքին պայմանները (գազային միջավայրի ճնշում, փոխազդող գազի կոնցենտրացիան գազային խառնուրդում և այլն): Այրման արգասիքների հիմնական բնութագրերը (ֆազային և քիմիական բաղադրություն, միկրոկառուցվածք և այլն), կախված են այրման ալիքի տարածման արագությունից և առավելագույն ջերմաստիճանից, ինչպես նաև հետայրման գոտում ընթացող ֆազա- և կառուցվածքագոյացման պրոցեսներից:

ԲԻՍ պրոցեսներում ռեակցիոն միջավայրն իրենից ներկայացնում է որոշակի ֆազային բաղադրությամբ և միկրոկառուցվածքով փոշեխառնուրդ, որը քիմիական փոխազդեցության ընթացքում անընդհատ ենթարկվում է որոշակի էվոլյուցիայի: Այրման ալիքում տեղի ունեցող պրոցեսները հասկանալու համար դիտարկենք ալիքի ջերմային կառուցվածքը: Կախված պրոցեսի ընթացքում տեղի ունեցող ֆիզիկաքիմիական երևույթների բնույթից՝ այրման ալիքը բաժանվում է հինգ հիմնական ջերմային գոտիների (նկ.1.3) [65]: Առաջին գոտին համապատասխանում է ելանյութերին: Երկրորդ գոտին կոչվում է նախաբոցային կամ տաքացման գոտի: Հաջորդ՝ երրորդ գոտում տեղի են ունենում



Նկ. 1.3. Այրման ալիքի ջերմային կառուցվածքը և ընթացող հիմնական ֆիզիկաքիմիական պրոցեսները

հիմնական քիմիական փոխազդեցություններն ու ջերմանջատման պրոցեսները: Այս գոտում սկսվում է նաև ձևավորվել այրման արգասիքը: Հետայրման փուլում հիմնականում ընթանում են քիմիական և կառուցվածքային փոխարկումներ: Հինգերորդ գոտին կոչվում է սառեցման կամ այրման արգասիքների վերջնական ձևավորման գոտի: Այրման ալիքի տարբեր փուլերում տեղի ունեցող ջերմային երևույթների հարաբերակցությունից և դրանցում ընթացող ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների բնույթից կախված կարելի է փոփոխել ստացվող արգասիքի ֆազային բաղադրությունը և միկրոկառուցվածքը:

Հայտնի են տարբեր եղանակներ, որոնց միջոցով կարելի է կարգավորել այրման պրոցեսի իրականացման ջերմաստիճանը և արգասիքի բնութագրերը.

- ռեակցիոն խառնուրդ ներմուծելով *գազաֆիկացվող ռեագենտներ*՝ անհրաժեշտ բնութագրական չափսերով և բաշխվածությամբ ծակոտկենություն ապահովելու, ինչպես նաև մանրահատիկ արգասիք ստանալու համար,
- *իներտ նոսրացուցիչներ*՝ անհրաժեշտ բնութագրական չափսով բյուրեղների ստացման, ինչպես նաև փոխարկման բարձր աստիճան ապահովելու համար,
- որոշ դեպքերում տրվում է *դյուրահալ էվտեկտիկա առաջացնող հավելանյութեր*՝ օրինակ, թերմիտային համակարգերում ֆազաբաժանման պրոցեսի կարգավորման նպատակով [66, 67]:

Մեր հետազոտական խմբի կողմից ուսումնասիրվել է Zr-ի հիման վրա կենսահամատեղելի համաձուլվածքների (Zr-Ni, Zr-Co) ստացման օրինաչափություններն այրման ռեժիմում 1-2 զանգ. % պոլիտետրաֆտորէթիլենի առկայությամբ [68]: Որպես ոսկրերի փոխարինիչ անհրաժեշտ ծակոտկենություն (ծակոտիների բնութագրական չափս և բաշխվածություն) ապահովելու համար փոխազդող խառնուրդ է ներմուծվել հեշտությամբ գազաֆիկացվող ռեագենտ՝ հատիկավորված կարբամիդ: Իրականացնելով հետազոտվող նմուշների նախնական ջերմավակուումային մշակում և ապա այրմամբ սինթեզ՝ հաջողվել է ստանալ 60-75 % ծակոտկենությամբ և 100-600 մկմ ծակոտիների չափսով (որտեղ գերակշռում են 200-315 մկմ ծակոտիները), Zr-ի հիման վրա նպատակային համաձուլվածքներ:

[69]-ում հեղինակների կողմից ուսումնասիրվել է CuO-ից մետաղական պղնձի ստացման հնարավորությունը՝ օգտագործելով համակցված վերականգնիչներ (պոլի-

ստիրոլ, ուրոտրոպին, պոլիէթիլեն, պոլիպրոպիլեն): Ցույց է տրվել, որ այրման պրոցեսը կարելի է իրականացնել Cu-ի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններում, մեծ գազանջատման պայմաններում և ստանալ մետաղական պղինձ մանրահատիկ փոշու տեսքով:

Իներտ նոսրացուցիչներով նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքի կարգավորման եղանակը նույնպես լայն կիրառություն է գտել այրմամբ սինթեզներում: Պարզվել է, որ իներտ հավելանյութերի ավելացումը բուռն ընթացող ռեակցիաների դեպքում արդյունավետորեն նվազեցնում է այրման ջերմաստիճանը և ռեակցիայի արագությունը՝ պայմանավորված ջերմակորուստներով և ռեագենտների միջև փոխազդեցության առանձնահատկություններով: Նպատակային արգասիքը այլ հավելանյութերով չաղտոտելու նպատակով որպես իներտ նոսրացուցիչ հաճախ կիրառվում է հենց նպատակային արգասիքը: Ֆիլտրացիոն այրման պրոցեսներում հաճախակի հանդիպող ռեագենտի հալման հետ կապված անցանկալի երևույթներից խուսափելու և վերջնանյութի որակը բարձրացնելու համար ելային խառնուրդ է տրվում ջերմային նոսրացուցիչ՝ նույնպես փոխազդեցության արգասիքը:

Թերմիտային համակարգերում իներտ նոսրացուցիչներով նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքի կարգավորման, հատկապես նուրբ փոշիների ստացման նպատակով վերջին տարիներին լայնորեն կիրառվում է աղային հավելանյութերով նոսրացման եղանակը [70-74]: Այս եղանակով կարելի է ստանալ ոչ միայն մետաղների, այլ նաև միացությունների նանոփոշիներ, ինչպիսիք են կարբիդներ՝ TiC [73], WC [70, 74], սիլիցիդներ՝ $MoSi_2$ [70, 75], բորիդներ՝ TiB_2 [76] և բարդ կոմպոզիտային միացություններ, օրինակ WC-Co [74]:

Որպես աղային հավելանյութեր օգտագործվում են ալկալիական (NaF, KF, NaCl, KCl) և հողալկալիական մետաղների հալոգենիդները (CaF_2, MgF_2) և կրիոլիտը ($NaAlF_6$): Այսպիսի միացություններով ղեկավարվող թերմիտային ռեակցիաներում, արգասիքի միկրոկառուցվածքի կարգավորման նպատակով, կարևորվում են երկու հիմնական գործոններ.

ա) փոխազդեցության պայմանների մեղմացում: Այրման առավելագույն ջերմաստիճանի իջեցումը կանխում է արգասիքի հատիկների ինտենսիվ աճն ու ագլոմերումը:

բ) “իներտ” ֆազի հալույթի առկայությունը փոխազդեցության գոտում: Ինքնատարածվող այրման ռեժիմում անջատված ջերմության հաշվին տեղի է ունենում աղի հալում և

համատարած հալույթի ձևավորում: Այրման արգասիքների հատիկների առաջնային սաղմերի հետագա աճն ու ձևավորումն ընթանում է աղային հալույթում: Վերջինս արհեստական խոչընդոտ է հանդիսանում բյուրեղների աճին և ագլոմերմանը:

Այս գործոնների համադրությունը հնարավորություն է ստեղծում այրման սինթեզներն իրականացնել մեղմ ջերմաստիճանային ռեժիմում և դրական ազդեցություն է ունենում արգասիքի նուրբ փոշու ձևավորման պրոցեսում:

Թերմիտային համակարգերում, ինչպիսին այլումինաթերմիան է, որոշակի աղերի ավելացումը բերում է այրման պրոցեսի արագության զգալի աճին [77]: Ենթադրվում է, որ այլումինի հատիկի մակերևույթին առկա օքսիդային թաղանթը, որը հանդիսանում է որպես դիֆուզիոն բարիեր հիմնական քիմիական փոխազդեցության համար, կարող է հեռացվել ֆտորիդների ազդեցությամբ թերմիտային ռեակցիայի հարուցման ջերմաստիճանից զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում: Համապատասխանաբար նվազում է նաև աղային հավելանյութով թերմիտային համակարգի հարուցման ջերմաստիճանը:

Մի շարք աշխատանքներում [78-80] ցույց է տրվել, որ անցումային շարքի մետաղների օքսիդների, մասնավորապես՝ Ta_2O_5, WO_3, MoO_3 և TiO_2, փոխազդեցությունը NaCl-ի հետ ուղեկցվում է զանգվածի ինտենսիվ կորստով 650-950 ^oC ջերմաստիճանային տիրույթում: Պարզվել է, որ զանգվածի կորուստը տաքացման պրոցեսում պայմանավորված է NaCl-ի գոլորշիացմամբ, հեշտ սուբլիմացվող մետաղների օքսիդների սուբլիմացումով, ինչպես նաև միջանկյալ գազային միացությունների առաջացմամբ (մետաղի քլորիդներ և օքսիքլորիդներ): Մասնավորապես [80] աշխատանքներում ցույց է տրվել, որ 400-800 ^oC տիրույթում MoO_3+NaCl փոխազդեցության արդյունքում ձևավորվում են ջրալուծ նատրիումի մոլիբդատ (Na_2MoO_4) և մոլիբդենի գազային օքսիքլորիդ (MoO_2Cl_2): Իսկ NaCl-ի հալույթում WO_3–ը էլեկտրաքիմիական փոխազդեցության պրոցեսում դիտվում է վոլֆրամի օքսիքլորիդների առաջացում և զանգվածի ինտենսիվ կորուստ 900 ^oC-ում:

Այնուամենայնիվ, մինչև այժմ այրմամբ սինթեզում իրականացված աշխատանքներում աղային հավելանյութերի ազդեցությունը ռեակցիայի քիմիական մեխանիզմի վրա դեռևս ուսումնասիրված չէ, և աղը միշտ դիտարկվել է որպես իներտ հավելանյութ: Սակայն դա բոլորովին էլ չի բացառում, որ այրման ռեժիմում ընթացող փոխազդեցության սկզբնական փուլերում մետաղների օքսիդները կարող են ռեակցիայի

մեջ մտնել աղի հետ՝ առաջացնելով միջանկյալ միացություններ և այդպիսով ազդել պրոցեսի ընթացքի և վերջնանյութի միկրոկառուցվածքի ձևավորման վրա:

1.5.5. ԲԻՄ պրոցեսների ակտվացման եղանակները, ջերմաքիմիական ակտիվացում

Nb-C, Cr-C, Si-C, B-C, W-C, Mo-C, Ni-Al, Ti-Al և մի շարք այլ համակարգերում, որոնք ներկայացնում են մեծ հետաքրքրություն, գործնականում անհնար է իրականացնել փոխազդեցություն ինքնատարածվող այրման ռեժիմում: Այս հանգամանքը պայմանավորված է ռեակցիայի ցածր ջերմային էֆեկտով և/կամ պրոցեսի փոխազդեցության ժամանակ դիտվող դիֆուզիոն մեծ արգելքների պատճառով (Nb-C, մետաղի խոշոր հատիկներ. >50 μm): Այդիսկ պատճառով այսպիսի համակարգերում անհրաժեշտություն է առաջանում որևէ կերպ բարձրացնել ջերմաստիճանը և/կամ խթանել նյութափոխանակության պրոցեսները:

Հետազոտվող խառնուրդներում փոխազդեցությունը խթանելու (ակտիվացնելու) համար առավել հայտնի և արդյունավետորեն կիրառվող եղանակներից են հանդիսանում մեխանիկական և ջերմաքիմիական խթանման եղանակները:

<u>Մեխանիկական խթանում:</u> Վերջին տարիներին տարբեր դասի միացությունների սինթեզի համար կիրառվում է ԲԻՄ պրոցեսների մեխանիկական խթանման եղանակը [81]: Մեխանաակտիվացմամբ իրականացվող համակարգերի ակտիվացումը պայմանականորեն դասակարգվում է երկու խմբի.

ա) Մեխանիկական հարուցմամբ ինքնատարածվող ռեակցիաներ (Mechanically-induced self-propagating reaction - MSR), որտեղ ԲԻՄ պրոցեսները տեղի են ունենում աղացի ներսում՝ խառնուրդի մեխանիկական մշակման փուլում: Այսպիսի պայմաններում հետազոտվող խառնուրդը հասնելով խիստ որոշակի կրիտիկական վիճակի, բռնկվում է և տեղի է ունենում նպատակային արգասիքի սինթեզ:

բ) Մեխանաակտիվացված ԲԻՄ պրոցեսներ (Mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis - MASHS): Այս դեպքում ԲԻՄ պրոցեսներն իրականացվում են հետազոտվող խառնուրդի մեխանիկական ակտիվացումից հետո՝ կիրառելով հարուցման որևէ եղանակ:

Ելային խառնուրդների մեխանիկական ակտիվացումը մեծացնում է ելանյութերի ռեակցիոնունակությունը, ինչը պայմանավորված է բյուրեղացանցում դեֆեկտների առաջացմամբ-կուտակմամբ և մասնիկի չափսի փոքրացմամբ (հետևաբար

փոխազդեցության ընդհանուր մակերեսի մեծացմամբ), հատիկների մակերևույթից օքսիդային շերտի հեռացմամբ, ինչպես նաև ակտիվ կենտրոնների՝ սաղմերի գոյացմամբ: Մեխանիկական մշակումը բարդ պրոցես է, պայմանավորված մի շարք գործոններով. ինչպիսիք են մանրացման ժամանակն ու տեսակը, գնդիկների միմյանց և պատին հարվածի էներգիան և հաճախականությունը, գնդիկ-փոշեխառնուրդ հարաբերակցությունը, մանրացման ջերմաստիճանը և միջավայրը, փոշեխառնուրդի քիմիական բաղադրությունը և այլն: Մեխանաակտիվացումը սովորաբար իրականացվում է գնդաղացներում, տատանողական և մոլորակային աղացներում: Կիրառելով մեխանիկական ակտիվացման եղանակը՝ հնարավոր է այրման ռեժիմում սինթեզել առաջացման փոքր ջերմէֆեկտ ունեցող նյութեր, իջեցնել համակարգի հարուցման ջերմաստիճանն ու սինթեզել մանրահատիկ (մինչև նանոչափսի) նպատակային վերջնանյութեր:

Մեխանիկական լեգիրումը հանդիսանում է հիմնականում չոր և բարդ էներգատար պրոցես, որի կիրառումը հնարավորություն է ստեղծում իրականացնել տարբեր կառուցվածքային նյութերի սինթեզ: Մասնավորապես մետաղականից մինչև իոնական կառուցվածքով միացություններ և համաձուլվածքներ [82], ոչ ստեխիոմետրիկ բաղադրությամբ ամորֆ [83] և բյուրեղական կառուցվածքով նանոնյութեր [84], պինդ լուծույթներ [85] և այլն:

<u>Ջերմաքիմիական խթանում:</u> Ջերմային և ջերմաքիմիական խթանմամբ իրականացվող ԲԻՍ պրոցեսները մանրազնին ուսումնասիրվել և դասակարգվել են [86, 87] աշխատանքներում, որտեղ դիտարկվել է փոխազդեցության բնույթը թույլ և խիստ էկզոթերմ ռեակցիաների զուգորդման պայմաններում:

Հարկ է նշել, որ *ջերմային ակտիվացման* հիմքում ընկած է միմյանցից անկախ խիստ էկզոթերմ ռեակցիայից անջատվող ջերմության փոխանցումը թույլ էկզոթերմ ռեակցիային: Արդյունքում երկրորդ համակարգում ջերմաստիճանի բարձրացումը ստեղծում է նպաստավոր պայմաններ ինտենսիվ ռեակցիայի հարուցման համար: Ջերմային զուգորդմամբ այրման առավելագույն ջերմաստիճանի խիստ փոփոխությամբ իրականացվող ԲԻՍ պրոցեսներում կարելի է փոփոխել նպատակային արգասիքի բաղադրությունը: Ջերմային զուգորդմամբ ԲԻՍ պրոցեսներ հնարավոր է իրականացնել երկու եղանակով. մի դեպքում ջերմություն տվող և ընդունող համակարգերը կարող են

լինել միախառնված [88-90], իսկ մյուս դեպքում՝ տարածականորեն առանձնացված [91]: [88] աշխատանքում ուսումնասիրվել է Mo(W)-C համակարգերում կարբիդացման օրինաչափությունները՝ որպես ջերմային խթանիչ օգտագործելով բարձր կալորիական Mg+(C_2F_4)n խառնուրդը: Հարկ է նշել, որ Mo(W)-C համակարգերին 5-7 զանգ. % Mg+(C_2F_4)n խառնուրդի ավելացումը բերում է այրման ջերմաստիճանի բարձրացման մինչև 2000 ^oC և ավելի և թույլ է տալիս մետաղների կարբիդացումն իրականացնել այրման ռեժիմում:

Երբեմն նպատակային վերջնանյութերն այլ նյութերով չաղտոտելու համար ջերմային խթանումն իրականացվում է ելային նմուշի նախնական տաքացմամբ մինչև որոշակի ջերմաստիճան, ապա հարուցվում այրման պրոցես [91]:

Քիմիական կամ կինետիկական զուգորդմամբ ԲԻՍ պրոցեսների իրականացման համար սովորաբար ներմուծում են որոշակի հավելանյութեր: Այս եղանակը կիրառվում է ինչպես թույլ և խիստ էկզոթերմ ռեակցիաների, այնպես էլ երկու խիստ էկզոթերմ ռեակցիաների զուգորդման պայմաններում: Քանի որ որոշ դեպքերում նույնիսկ բավարար էկզոթերմիկությամբ ռեակցիան հնարավոր չէ կազմակերպել ինքնատարածվող այրման ռեժիմում՝ պայմանավորված առկա կինետիկական և/կամ դիֆուզիոն արգելքներով: Կինետիկական զուգորդմամբ ԲԻՍ պրոցեսներում ներմուծվող հավելանյութերն առաջ են բերում փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխություն՝ նպաստելով նյութափոխանակության պրոցեսների խթանմանը, առանց զգալիորեն ազդելու պրոցեսի ջերմային ռեժիմի վրա:

Ինչպես հայտնի է, պինդ-պինդ մեխանիզմով ընթացող փոխազդեցությունները բնութագրվում են դիֆուզիոն մեծ դժվարություններով: [92-94] աշխատանքներում ցույց է տրվել, որ որպես քիմիական խթանիչ կարելի է կիրառել միացություններ, որոնք ուսումնասիրվող խառնուրդում բաղադրիչներից գոնե մեկի հետ կարող են առաջացնել հեշտությամբ գազաֆիկացվող միջանկյալ նյութեր կամ ցածր հալման կետ ունեցող էվտեկտիկաներ: Բացի այդ օգտագործվող քիմիական խթանիչները պետք է ունենան քայքայման ոչ բարձր օպտիմալ ջերմաստիճան: Որպես այդպիսին հաճախ կիրառվում են հալոգեն պարունակող օրգանական միացությունները՝ պոլիտետրա-ֆլտորէթիլեն, պոլիվինիլ քլորիդ, պոլիստիրոլ և այլն: Հարկ է նշել, որ կինետիկական զուգորդման շնորհիվ կարելի է ոչ միայն բարձրացնել, այլ նաև մեղմել այրման պարա-մետրերը [95-

98]: Շատ դեպքերում քիմիական ռեակցիաների ջերմային և կինետիկական զուգորդումը տեղի է ունենում միաժամանակ, այդ պատճառով համակարգում դիտվում է *“ջերմաքիմիական”* կամ *“ջերմակինետիկական”* զուգորդում [95-99], որոնք բնութագրվում են ուրույն առանձնահատկություններով, մասնավորապես.

- բարձր ընտրողականությամբ,
- նպատակային արգասիքի մեծ ելքեր,
- առաջնային և երկրորդային ֆազերի տարանջատումը փոխազդեցության ընթացքում և այլն:

ԲԻՍ պրոցեսներում քիմիական ռեակցիաների զուգորդումը հզոր միջոց է հանդիսանում կարգավորելու այրման պարամետրերը, նպատակային արգասիքի ֆազային բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքը:

1.6. Տաքացման արագության ազդեցությունը քիմիական ռեակցիաների ընթացքի վրա

Ինչպես հայտնի է քիմիական ռեակցիաների ուսումնասիրման դերիվատոգրաֆիական և կալորիմետրական հետազոտություններից, հետազոտվող համակարգում տաքացման արագության մեծացմանը զուգընթաց դիտվում են բնութագրական ջերմաստիճանների (ինտենսիվ փոխազդեցության սկզբնական ջերմաստիճան, ինքնատաքացման առավելագույն ջերմաստիճան, ինքնատաքացման արագություն) որոշակի տեղաշարժ դեպի ավելի բարձր ջերմաստիճանային տիրույթ [100, 101]: Նմանատիպ երևույթ է դիտվում նաև էլեկտրաթերմոգրաֆիական եղանակով իրականացված հետազոտություններում [102-104]: Փոխազդեցության պրոցեսում դիտվող բնութագրական ջերմաստիճանների տեղաշարժը հաճախ հետևանք են հանդիսանում տաքացման ժամանակ տեղի ունեցող փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխության:

Հարկ է նշել, որ նկատի ունենալով ԲԻՍ ռեժիմում նյութերի ստացման բարձր արդյունավետությունը համեմատած դասական եղանակների հետ (սինթեզի կարճ ժամանակ, պարզ սարքավորումներ, քիչ էներգիածախսեր և այլն), խիստ կարևորվում է տաքացման մեծ արագությունների և բարձր ջերմաստիճանների պայմաններում ընթացող նյութերի սինթեզի մեխանիզմի ուսումնասիրությունը: Միայն այդ պարագայում հնարավոր է կառավարել այրման պրոցեսը և ստանալ անհրաժեշտ ֆազային բաղադրությամբ և միկրոկառուցվածքով նպատակային վերջնանյութեր:

Սակայն այրման պրոցեսում ձևավորվող բարձր ջերմաստիճանների (հիմնականում 1000-3500 °C) և այրման ճակատում նյութի ինքնատաքացման մեծ արագությունների (մինչև 10^6 °/վ) պարագայում զգալի դժվարություններ են առաջանում այրման պրոցեսի մեխանիզմի ուսումնասիրման համար:

Այդ կապակցությամբ հարկ է նկատել, որ դասական դերիվատոգրաֆիական և կալորիմետրական եղանակներում, որոնք լայնորեն կիրառվում են փոշեխառնուրդներում փոխազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրման նպատակով, նյութի տաքացման արագությունները խիստ սահմանափակ են և կազմում են համապատասխանաբար մինչև 20 և 200 °C/րոպե: Իսկ տաքացման առավելագույն ջերմաստիճանը կազմում է 1500 °C: Այսպիսի պարագայում այրման պրոցեսների մեխանիզմի մասին առավել հավաստի պատկերացում կազմելու համար նպատակահարմար է փոխազդեցությունն ուսումնասիրել բուն պրոցեսի ջեմաստիճանաժամանակային պայմաններին համապատասխան տիրույթում:

Այդ նպատակով պինդ նյութերի խառնուրդներում արագ տաքացման ժամանակ ընթացող էկզոթերմ քիմիական ռեակցիաների կինետիկական բնութագրման համար ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի ԲԻՍ-պրոցեսների կինետիկայի լաբորատորիայում նախագծվել է արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ (ԱՋՍ) հետազոտական սարքը: Այն նախատեսված է փոշեխառնուրդներում արագ տաքացման պայմաններում տեղի ունեցող ռեակցիաների մեխանիզմի ուսումնասիրություններ կատարելու համար [101, 105-110]: ԱՋՍ-ն հնարավորություն է տալիս նյութի տաքացումն իրականացնել 60-ից 10^4 °/րոպե արագությամբ, որը մասամբ ընդգրկում է ԲԻՍ պրոցեսներում նյութի ինքնատաքացման արագությունների տիրույթը: Շնորհիվ ԱՋՍ-ի տեխնիկական բնութագրերի, կարելի է իրականացնել հիմնարար հետազոտություններ՝ այրման ռեժիմում ընթացող փոխազդեցությունների ֆիզիկա-քիմիական մեխանիզմի բացահայտման նպատակով:

1.7. Մոլիբդենի, մոլիբդենի դիսիլիցիդի և վոլֆրամի կարբիդների ստացումը ԲԻՍ եղանակով

Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը հանդիսանում է տեխնիկական կարևոր նշանակություն ունեցող բազմազան նյութերի նուրբ փոշիների

ստացման հեռանկարային եղանակ, այդ թվում խնդրո առակա հանդիսացող նյութերի (Mo, $MoSi_2$, WC, W_2C) համար:

ա) Մոլիբդենի փոշու ստացումը ԲԻՄ եղանակով [24, 95, 96, 111-116]: ԲԻՄ եղանակով մոլիբդենի նուրբ փոշու ստացման համար հայտնի են մի շարք աշխատանքներ: Մասնավորապես [111]-ում իրականացվել է MoO_3-ի վերականգնում $NaBH_4$-ով աղային հավելանյութի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ նանոչափսի մոլիբդենի ստացման նպատակով այրման սինթեզի իրականացման կարևորագույն գործոններ են հանդիսանում աղի հալումն ու այրման ալիքում ձևավորվող համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանները (950-1100 ^oC): Այս եղանակի թերությունը կայանում է նրանում, որ որպես վերականգնիչ կիրառվում է թանկարժեք միացություն ($NaBH_4$), իսկ աղի օգտագործումը բերում է Mo-ի ելքի փոքրացման:

ԲԻՄ ռեժիմում Mo-ի ստացման մի շարք այլ աշխատանքներ են իրականացվել նաև մեր հետազոտական խմբի կողմից [96, 112, 113, 115, 116]: Մասնավորապես, [112]-ում ուսումնասիրվել է MoO_3-ի ցինկաթերմ վերականգնման օրինաչափությունները: Բացահայտվել է փոխազդեցության մեխանիզմը և ցույց է տրվել, որ արգասիքը բաղկացած է Mo-ի և ZnO-ի խառնուրդից: [113]-ում մոլիբդենի ստացումն իրականացվել է ամոնիումի պարամոլիբդատի մետաղաթերմ վերականգնմամբ, որպես վերականգնիչ կիրառելով Mg+Zn խառնուրդը: Օպտիմալ պայմաններում հնարավոր է եղել ստանալ 0.1-1 մկմ հատիկայնությամբ, սակայն ոչ մեծ ելքով Mo:

բ) Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացումը ԲԻՄ եղանակով [75, 117-120]: [117] աշխատանքում ցույց է տրվել, որ մոլիբդենի դիսիլիցիդ կարելի է ստանալ այրման ռեժիմում՝ ստեխիոմետրիկ հարաբերակցությամբ բաղադրիչների խառնուրդում հարուցելով այրման պրոցես: Պրոցեսի ամբողջական ընթանալու և միմիայն դիսիլիցիդային ֆազի ստացման նպատակով անհրաժեշտ է, որ որոշակի ճնշման տակ մամլված նմուշի տրամագիծը փոքր չլինի 20 մմ-ից:

[119] աշխատանքում տարրերից $MoSi_2$-ի՝ արտաքին էլեկտրական դաշտով ակտիվացված սինթեզն այրման ռեժիմում համակցվել է մեխանիկական մամլման հետ՝ նպատակ ունենալով ստանալ հոծ նյութեր: Հարկ է նշել, որ նույնիսկ այդ պայմաններում սիլիցիումի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններում սիլիցավորման պրոցես չի գրանցվել: 1700^{o}C-ում ձևավորվել է բարձր խտությամբ մոլիբդենի դիսիլիցիդ (99.2 %):

Աննշան քանակի Mo_5Si_3 ֆազ է հայտնաբերվել միայն $MoSi_2$-ի բյուրեղների մակերևույթներին: Սիլիցիումի ավելցուկի տրման դեպքում հնարավոր է եղել ստանալ $MoSi_2$ առանց Mo_5Si_3 ֆազի առաջացման:

Այրման ռեժիմում մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշու ստացման հնարավորությունն ուսումնասիրվել է [120] աշխատանքում: Ցույց է տրվել, որ տարրերի անմիջական փոխազդեցությամբ կարելի է ստանալ 80 նմ մասնիկի միջին բնութագրական չափսով $MoSi_2$-ի նուրբ փոշի: Նանոչափսի արգասիքի ստացման նպատակով այրմամբ սինթեզն իրականացվել է մեխանաակտիվացման պայմաններում: Ընդ որում ելանյութերը նույնպես եղել են նանո տիրույթում (d_{Mo} = 50 նմ և d_{Si} = 30 նմ):

գ) Վոլֆրամի կարբիդների ստացման ԲԻՄ եղանակները: ԲԻՄ եղանակով վոլֆրամի կարբիդի նուրբ փոշու ստացման համար ուսումնասիրվել է վոլֆրամի օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնման հնարավորությունն ածխածնի առկայությամբ [121]: Այրման ընթացքում ջերմաստիճանները հասնում են 3000 °C և ավելի բարձր, որը կարող է բերել ստացվող վոլֆրամի կարբիդի քայքայման: Այդ պատճառով հետազոտվող խառնուրդին ավելացվել են տարբեր հավելանյութեր, որոնք բերել են այրման ջերմաստիճանների իջեցման և պրոցեսի մեղմացման: Ցույց է տրվել, որ ելային խառնուրդի բաղադրությունն էական ազդեցություն ունի ստացվող արգասիքի ֆազային բաղադրության և կազմաբանության վրա:

[71] աշխատանքում ուսումնասիրվել է WO_3–Mg–C–NaCl/Na_2CO_3 համակարգի փոխազդեցության օրինաչափությունները և գտնվել են օպտիմալ պայմաններ վոլֆրամի մոնոկարբիդի ստացման համար: Ցույց է տրվել, որ որոշակի հարաբերությամբ ելային խառնուրդին 2 մոլ NaCl ավելացնելու դեպքում ստացվում է WC և W_2C կարբիդների խառնուրդ: Միաժամանակ բացահայտվել է, որ 0.075 մոլ Na_2CO_3–ի ավելացումը նպաստում է վոլֆրամի մոնոկարբիդի ստացմանը: Ընդհանուր առմամբ, փոփոխելով ելային խառնուրդի բաղադրությունը, կարելի է ստանալ տարբեր ֆազային բաղադրությամբ կարբիդներ՝ 0.2-3 մկմ հատիկայնությամբ:

W-C համակարգում այրման պրոցեսի խթանման նպատակով [122]–ում դիտարկվել է էլեկտրական դաշտի ազդեցությունը: Ցույց է տրվել, որ ստացվող արգասիքների բնութագրերը կախված են էլեկտրական դաշտի լարվածությունից: Այրման ճակատում կատարված ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ WC-ի

սինթեզը տեղի է ունենում կարբիդային շերտով ածխածնի պինդ-ֆազային դիֆուզիայի շնորհիվ: Տարրերից WC-ի ուղղակի սինթեզի նպատակով իրականացվել է նաև ելային խառնուրդի ջերմային ակտիվացում [123]: Որպես ջերմային ակտիվացնող օգտագործվել է բարձր կալորիական (Mg+(-C_2F_4-)n) խառնուրդ: Ցույց է տրվել, որ այս եղանակով հնարավոր է ստանալ ≤0.01 մմ հատիկայնությամբ WC:

* * *

Ի նկատի ունենալով Mo-ի, $MoSi_2$-ի և վոլֆրամի կարբիդների ստացման դասական եղանակներում առկա տեխնոլոգիական դժվարություններն ու բարձր էներգածախսերը, ինչպես նաև վերը քննարկված ԲԻՍ եղանակով այդ նյութերի սինթեզի թերությունները՝ մասնավորապես, նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքի կարգավորման դժվարությունները, սույն աշխատանքում ուսումնասիրվում են.

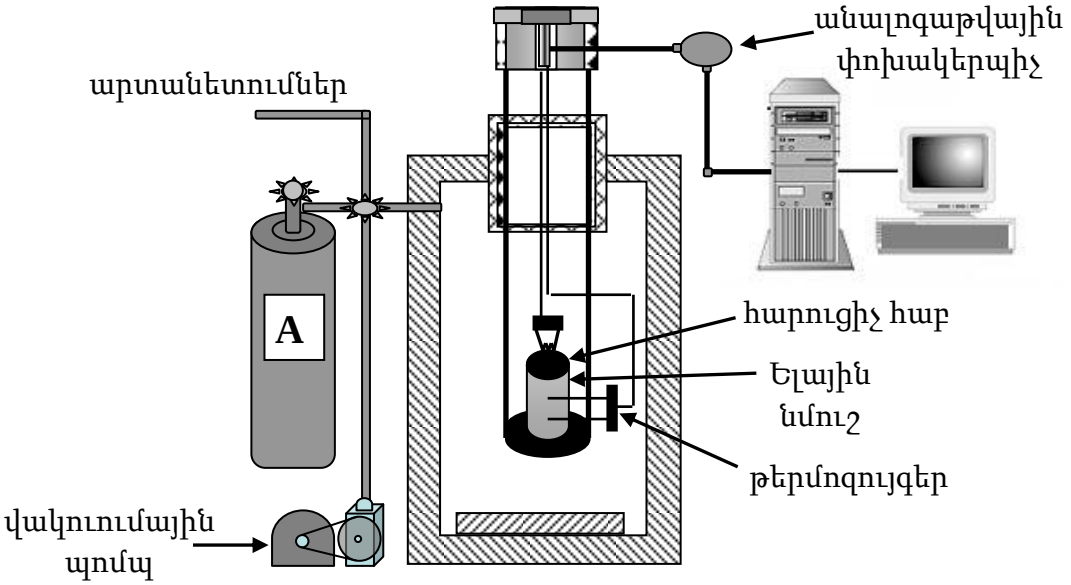
- ա) Mo-ի, $MoSi_2$-ի և WC/C ու W_2C/C նյութերի նուրբ փոշիների ստացման հնարավորություններն առավել մատչելի և այլընտրանքային ԲԻՍ եղանակով՝ առավել կառավարելի ու մեղմ պայմաններում;
- քննարկվող համակարգերում քիմիական փոխարկումների մեխանիզմները՝ ինչպես բուն այրման ռեժիմում, այնպես էլ մոդելային համակարգերում տաքացման բավականին լայն տիրույթում՝ գծային տաքացման պայմաններում:

Գլուխ 2. ՄԵԹՈԴԱԿԱՆ ՄԱՍ

2.1. Այրման պրոցեսների փորձնական հետազոտության սարքը և փորձերի ընթացքի նկարագրությունը

Հետազոտության սարքի սխեման և փորձի նկարագրությունը

Փորձարարական հետազոտություններն իրականացվել են հաստատուն ճնշման ռեակտորում, որի սխեման բերված է նկ. 2.1-ում: Այն հանդիսանում է պողպատե պատերով գլանաձև անոթ, որի մեջ հատուկ հարմարեցված հարթակին տեղադրվում է հետազոտվող խառնուրդից պատրաստված փորձանմուշը: Այդ նպատակով նախապես չորացված ելային ռեագենտների փոշիներից պատրաստվում են համապատասխան փոշեխառնուրդներ անհրաժեշտ հարաբերակցությամբ, որից այնուհետև պատրաստվում են որոշակի բնութագրական չափսերով և խտությամբ մամլված հաբեր: Մամլման համար օգտագործվել է MC-100 մակնիշի հիդրավլիկ մամլիչ:



Նկ. 2.1 Փորձարարական սարքի սխեման

Փորձանմուշը ռեակտորում տեղադրելուց հետո, վերջինս հերմետիկ փակվում է, օդազրկվում վակուումային պոմպի միջոցով, որից հետո ռեակտորը լցվում է իներտ գազով (Ar), ապահովելով անհրաժեշտ ճնշում ռեակտորին միացված մանոմետրի ցուցմունքով: Նմուշում էկզոթերմ ռեակցիայի հարուցումն իրականացվում է մետաղական (նիքրոմ, վոլֆրամ) պարույրի կարճատև էլեկտրական շիկացմամբ (18 վոլտ լարում, տևողությունը՝ 2÷3 վրկ): Հարուցման հուսալիությունն ապահովելու համար նմուշի և

պարույրի միջև տեղադրվում է դյուրավառ հարուցիչ խառնուրդ (օրինակ, Ti+C): Փորձանմուշի կողմնային մակերևույթին արված անցքերի մեջ տեղադրվում են բարակ թերմոզույգեր՝ ջերմաստիճանային չափումների համար: Անալոգաթվային փոխակերպիչի միջոցով թերմոզույգերից ստացված էլեկտրական ազդանշանները (թերմոէլեկտրաշարժ ուժ) փոխարկվում են թվայինի և հաղորդվում համակարգչին: Այնուհետև ստացված արդյունքները մշակվում և արտածվում են աղյուսակային և գրաֆիկական տեսքով: Այրման պրոցեսի ավարտից հետո ստացված նմուշներն ուսումնասիրվել են մի շարք ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով (§ 2.3-ը):

Օգտագործված նյութեր: Հետազոտությունների իրականացման համար օգտագործված քիմիական նյութերի ցանկը և բնութագրական պարամետրերը բերված են աղյուսակ 2.1-ում:

Աղյուսակ 2.1

Օգտագործված նյութերի ցանկը և նրանց բնութագրերը

Օգտագործված նյութեր		մակնիշ	մաքրության աստիճանը, %	Մասնիկի չափսը, մկմ
Մոլիբդենի (VI) օքսիդ	MoO_3	Pobedit Co., ՌԴ	99,5	< 5
Սիլիցիում	Si	KR-1	99	≤ 5
Սիլիցիումի օքսիդ	SiO_2	քվարցային ավազ	99,5	≤ 20
Մագնեզիում	Mg	MPF-3	99,9	150-300
Մագնեզիումի օքսիդ	MgO	ч.д.а. гост 4526-67	97	≤ 10
Նատրիումի քլորիդ	NaCl	Michailovskii Factory of Chemical Reagents, ՌԴ	99,9	≤ 20
Արգոն	Ar	մաքուր	99,8	-
Մոլիբդենի սուլֆիդ	MoS_2	Sigma-Aldrich	բարձր մաքրության	< 2
Ցինկ	Zn	PZR-1, VMP, ՌԴ	99.5	միջին չափս - 50
Ածխածին	C	P-803TM, ՌԴ	-	S=35մ²/գ
Վոլֆրամի կարբիդ	WC	Alldyne powder technologies Co	-	-
Ամոնիումի վոլֆրամատ	$(NH_4)_2WO_4$	ՌԴ	բարձր մաքրության	-
Ջրածնի պերօքսիդ	H_2O_2	-	50 %	-

2.2. Այրման պարամետրերի գնահատման և չափման եղանակները

2.2.1. Այրման պրոցեսների թերմոդինամիկական վերլուծություն

Ուսումնասիրվող համակարգերի այրման պրոցեսի աղիաբատ ջերմաստիճան-ների, առաջացող վերջնանյութերի հավասարակշռային կոնցենտրացիաների, անջատվող գազերի և այլնի մասին որոշակի պատկերացումներ կազմելու նպատակով, նախքան փորձարարական հետազոտություններ իրականացնելը, կատարվել են թերմոդինամիկական հաշվարկներ ուսումնասիրվող համակարգերում: Այս հաշվարկներն իրականացվել են համակարգչային “ISMAN THERMO” ծրագրային փաթեթի օգնությամբ [124], որը մշակվել է ՌԴ ԳԱ Կառուցվածքային մակրոկինետիկայի և նյութաբանության ինստիտուտում՝ հատուկ ԲԻՍ պրոցեսների թերմոդինամիկական վերլուծության համար:

Թերմոդինամիկական վերլուծությունն իրականացվում է՝ ընդունելով հետևյալ մոտարկումները.

ա) պրոցեսն աղիաբատ է և համակարգում հաստատվում է քիմիական և ֆազային հավասարակշռություն,

բ) գազերի և գազային խառնուրդների համար ամբողջությամբ օգտագործվում է իդիալական գազի հավասարումը,

գ) կոնդենսված նյութերի և գազ(եր)ի միջև առկա է ջերմաստիճանային և ֆազային հավասարակշռություն,

դ) կոնդենսված վերջնանյութերը չեն առաջացնում պինդ լուծույթներ և համաձուլվածքներ:

Համակարգի հաշվարկների համար ներառվում է նաև զանգվածի և էներգիայի պահպանման օրենքը: Այս մոտարկումների դեպքում, խնդրի մաթեմատիկական ձևակերպումը հանգում է համակարգի թերմոդինամիկական պոտենցիալի մինիմիզացման սկզբունքին: Այսպիսով, վերջնանյութերի հավասարակշռային կոնցենտրացիաների հաշվարկների համար ընդունվում է, որ համակարգում հաստատվել է քիմիական և ֆազային հավասարակշռություն: Քանի որ Գիբբսի իզոբար-իզոթերմ պոտենցիալը ֆունկցիա է երեք պարամետրերից (ջերմաստիճան - T, ճնշում - P և χ - քիմիական պոտենցիալ), ապա դարձելի քիմիական ռեակցիաների դեպքում

կիրառելով փոփոխական բաղադրությամբ համակարգի իզոբար-իզոթերմ պոտենցիալի փոփոխությունն արտահայտող հավասարումը, ստացվում է.

$$(\partial G/d\chi)_{P,T} = \Sigma \nu_i \mu_i + \Sigma \nu_j \mu_j \qquad (2.1)$$

Եթե համակարգում հաստատվել է հավասարակշռություն, ապա G = f (χ) –ը ձգտում է նվազագույն արժեքի, և

$$(\partial G/d\chi)_{P,T} = \Sigma \nu_i \mu_i + \Sigma \nu_j \mu_j = 0 \qquad (2.2)$$

(2) հավասարումը արտահայտում է քիմիական հավասարակշռության թերմոդինամիկական պայմանը և, հիմնվելով Գիբբսի ազատ էներգիայի մինիմիզացման սկզբունքի վրա, հնարավոր է հաշվել ստացվող վերջնանյութերի բաղադրությունը: Սակայն հարկ է նշել, որ թերմոդինամիկական վերլուծությունից բխող ոչ բոլոր վիճակներն են փորձնականորեն իրականացվում՝ հաշվի առնելով կինետիկական դժվարությունները: Սովորաբար, որպես կանոն, այրման ռեժիմում փորձնականորեն չափված ջերմաստիճանները ցածր են հաշվարկային՝ ադիաբատ ջերմաստիճաններից: Դա պայմանավորված է իրական փորձում առկա ջերմակորուստների հետ: Այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի որոշման հիմնական պայմանն է հանդիսանում սկզբնական ջերմաստիճանում (T_0) ելանյութերի և ադիաբատ ջերմաստիճանում ($T_{ադ.}$) վերջնանյութերի էնթալպիաների հավասարության պայմանը: Իսկ այրման պրոցեսի ջերմէֆեկտը (Q) հավասար է վերջնանյութերի և ելանյութերի էնթալպիաների տարբերությանը համապատասխան ջերմաստիճաններում.

$$Q = \Sigma [\Delta H(T_{ա.}) - \Delta H(T_0)] \qquad (2.3)$$

Անվերջ փոքր փոփոխությունների դեպքում, ստացվում է.

$$dQ_p / dT = \Delta Cp \qquad (2.4)$$

որտեղ, ΔCp-ն ելանյութերի և վերջանյութերի գումարային ջերմունակությունների տարբերությունն է: Վերջին արտահայտությունն ինտեգրելով T_0-ից $T_{ադ.}$ տիրույթում կստացվի.

$$Q_{Tադ.} = Q_{T0} + \Sigma \Delta Cp \, dT \qquad (2.5)$$

Հաշվի առնելով հնարավոր ֆազային փոխարկումները, օրինակ հալումը, ստացվում է.

$$C(T) \, dT = Q - \nu L \qquad (2.6)$$

որտեղ C-ն վերջնանյութի ջերմունակությունն է, ν-ն հեղուկ ֆազի բաժինը, Q-ն ռեակցիայի ջերմէֆեկտը: Այս արտահայտությունն ինտեգրելու համար անհրաժեշտ է իմանալ ելանյութերի և արգասիքների ջերմունակությունների կախումը ջերմաստիճանից ($C = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots$):

Բազմաթիվ հետերոգեն ռեակցիաներում տեղի են ունենում ոչ միայն հալման պրոցեսներ, այլ նաև գոլորշիացում, սուբլիմացում, դիսոցում և այլ ֆազային անցումներ, որոնք նույնպես ներառվում են ճշգրիտ հաշվարկներ կատարելու համար:

2.2.2. Ջերմազույգային եղանակ: Այրման ալիքում ջերմաստիճանի բաշխման կորի (թերմոգրամի) և պրոցեսի առավելագույն ջերմաստիճանի գրանցումն իրականացվել է միկրոջերմազույգային եղանակով: Այս եղանակի հիմքում ընկած է հետևյալ սկզբունքը. հիմք ընդունելով ջերմազույգի համար էլշու-ջերմաստիճանային կախվածությունն ու չափելով էլշուի արժեքները որոշվում է ջերմաստիճանի արժեքները ժամանակի տարբեր պահերին:

Սույն աշխատանքում օգտագործվել են 100 մկմ տրամագծով վոլֆրամ-ռենիումային (20 % Re/W և 5 % Re/W) և քրոմել-ալյումելային ջերմազույգեր, որոնց էլշու-ջերմաստիճան կախվածությունները բերված են ստորև.

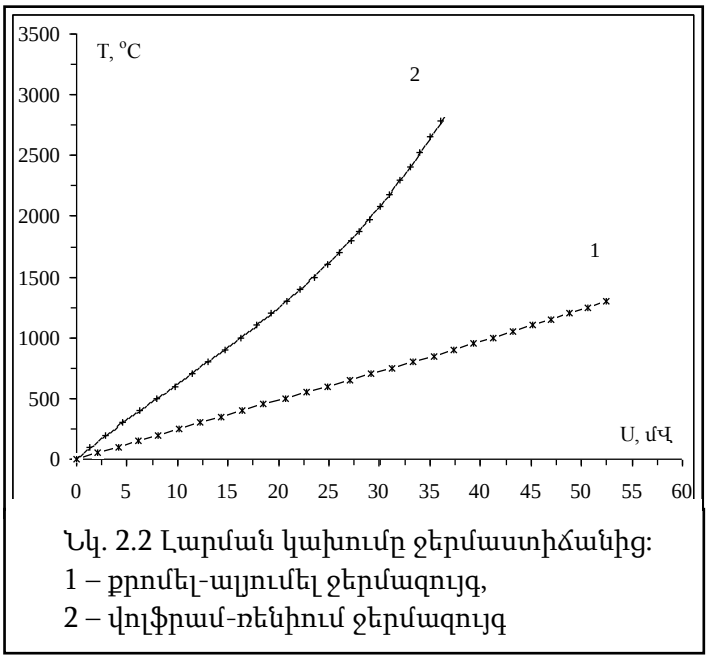
$$T = 68{,}3U - 0{,}98U^2 + 0{,}0338U^3 \qquad \text{չափման տիրույթը } T = 0 \div 2700\ ^{\circ}C \qquad (2.7)$$

$$T = -2{,}2053 + 25{,}785U - 0{,}1072U^2 + 0{,}0017U^3 \qquad \text{չափման տիրույթը } T = 0 \div 1300\ ^{\circ}C \qquad (2.8)$$

որտեղ, U-ն թերմոզույգի լարի ծայրերին առաջացող լարումն է, T-ն՝ չափվող ջերմաստիճանը:

Նկ. 2.2-ից կարելի է տեսնել, որ քրոմել-ալյումելային թերմոզույգի զգայունությունն ավելի մեծ է քան W/Re ջերմոզույգինը: Քրոմել-ալյումել թերմոզույգի աշխատանքի ջերմաստիճանային տիրույթը կազմում է -200 ÷ 1300 °C, իսկ W/Re՝ թերմոզույգինը հասնում է մինչև 2700 °C, այդիսկ պատճառով բարձրջերմաստիճանային պրոցեսների դեպքում օգտագործվում է W/Re ջերմազույգը: Ջերմազույգերի բավարար իներցիոնությունն ու արագընթաց պրոցեսներում չափման մեծ ճշտություն ապահովելու համար կարևորվում է ջերմազույգի տրամագիծը: Ընդունված է օպտիմալ համարել այնպիսի չափս, որը համեմատական է փոխազդող նյութի հատիկների չափսին: Մեծ տրամագծով լարերի դեպքում ջերմազույգը ձեռք է բերում մեծ իներցիոնություն և

չափում է ջերմաստիճանի միջինացված արժեքներ, իսկ բարակ լարերի դեպքում՝ չափվում է տեղային ջերմաստիճան և ստացվող թերմոգրամի վրա կարող են նկատվել ֆլուկտուացիաներ: Ռեագենտների հետ փոխազդեցությունը բացառելու նպատակով ջերմազույգերը պատվում են պաշտպանիչ թաղանթներով (BN, AlN):



Նկ. 2.2 Լարման կախումը ջերմաստիճանից:
1 – քրոմել-ալյումել ջերմազույգ,
2 – վոլֆրամ-ռենիում ջերմազույգ

Մեկից ավելի ջերմազույգերի օգտագործումը հնարավորություն է ստեղծում գնահատել այրման ալիքի տարածման միջին գծային արագությունը (U) ըստ հետևյալ հավասարման.

$$U_{ij} = \Delta L_{ij} / \Delta t_{ij} \qquad (2.9)$$

որտեղ, L_{ij}-ն նմուշում տեղադրված i–րդ և j-րդ ջերմազույգերի միջև եղած հեռավորությունն է, իսկ Δt_{ij}-ն՝ ժամանակը: Ընդ որում, արագության հաշվարկման համար թերմոգրամի վրա ընտրվում է որոշակի ջերմաստիճան (T^*), որի դեպքում նյութի տաքացման արագությունն ունի առավելագույն արժեք:

2.3. Այրման արգասիքների հետազոտման և անալիզի եղանակներ

Այրման ռեժիմում ստացվող վերջնանյութերի բնութագրման նպատակով փորձանմուշները հետազոտվել են հետևյալ եղանակներով. քիմիական, ռենտգենաֆազային, միկրոկառուցվածքային, դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (դերիվատոգրաֆիական), ԲԷԹ եղանակով տեսակարար մակերևույթը չափման:

2.3.1. Ռենտգենաֆազային անալիզ: Պինդ բյուրեղային նյութերն, ունենալով խիստ պարբերական կառուցվածք, հանդիսանում են բնական դիֆրակցիոն ցանցեր ռենտգենյան ճառագայթների համար: Ուսումնասիրության այս եղանակը թույլ է տալիս ոչ միայն նույնականացնել միացությունների քիմիական բաղադրությունները, այլ նաև տարանջատել նրանց պոլիմորֆ ձևափոխությունները: Ռենտգենաֆազային հետազոտության եղանակը հիմնված է նյութի բյուրեղական ցանցից ռենտգենյան

ճառագայթների դիֆրակցիայի սկզբունքի հիման վրա: Դիֆրակցիոն անդրադարձումները տեղի են ունենում այն դեպքում, երբ գործում է Վուլֆ-Բրեգի պայմանը.

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda \qquad (2.10)$$

որտեղ, d-ն բյուրեղական նյութում միջատոմական հեռավորությունն է, Θ -ն՝ “Բրեգգի”անկյունը, λ-ն՝ ռենտգենյան ճառագայթի ալիքի երկարությունը, n-ը ամբողջ թիվ է: Նյութի նույնականացման համար հետազոտվող նմուշի դիֆրակտոգրամը համեմատվում է ստանդարտի հետ: Ստացված դիֆրակտոգրամից կարելի է հաշվել բյուրեղի “թվացյալ” բնութագրական չափսը՝ ըստ Շերրերի հավասարման.

$$d = \lambda k / B(2\Theta)\mathrm{Cos}\Theta \qquad (2.11)$$

որտեղ, d-ն հետազոտվող նյութում բյուրեղի միջին չափսն է, որը կարող է լինել փոքր կամ հավասար մասնիկի չափսին, λ–ն ռենտգենյան ճառագայթի ալիքի երկարությունն է, k-ն անտարաչափ մեծություն է, որը կախված է բյուրեղի փաստացի վիճակից և սովորաբար ընդունում է 0.9 արժեք, B-ն՝ ռեֆլեքսի բարձրության կեսի լայնությունը, Θ-ն՝ “Բրեգի” անկյունը:

Այս աշխատանքում նմուշների ռենտգենաֆազային հետազոտություններն կատարվել են ДРОН-3.0 դիֆրակտոմետրով (25 կՎ և 10 մԱ պայմաններում), որտեղ որպես ճառագայթման աղբյուր օգտագործվել է պղնձե անոդ պարունակող ռենտգենաճառագայթային խողովակ: CuKα ճառագայթի երկարությունը եղել է 1,54056 Å, իսկ β բնութագրական ճառագայթների կլանման համար օգտագործվել է Ni-ի բարակ թիթեղ: Ռենտգենագրամում հայտաբերվում են առկա բոլոր այն ֆազերը, որոնց պարունակությունը գերազանցում է 5 %-ը:

2.3.2. Տեղային ռենտգենսպեկտրալ անալիզ (EDS): Այս եղանակի սկզբունքը կայանում է հետևյալում. հետազոտվող նմուշը լոկալ հատվածում ռմբակոծվում է բարձր էներգիայով օժտված էլեկտրոնների նեղ փնջով: Ռմբակոծվող ատոմների ներքին էներգիական մակարդակներում գտնվող էլեկտրոնները անցնում են գրգռված վիճակի և առաքում տվյալ նյութի համար բնութագրական ռենտգենյան ճառագայթներ: Այս ճառագայթների գրանցումից ստացված սպեկտրի միջոցով իրականացվում է նմուշի անալիզ: Որակական անալիզը հիմնված է ստացված սպեկտրների նույնականացման վրա, իսկ նյութի կոնցենտրացիան գնահատվում է սպեկտրի համապատասխան ռեֆլեքսի ինտենսիվությամբ: Այս եղանակը թույլ է տալիս նույնականացնել մոտ 1 մկմ

խորությամբ շերտով բորից մինչև պլուտոնիում պարունակող նմուշները, որտեղ սահմանային կոնցենտրացիան կազմում է 10^{-6} %: Առավել հուսալի արդյունքների ստացման նպատակով՝ հետազոտվող նմուշի մակերևույթն ենթարկվում է հարթեցման և մաքրման: Մակերևույթային անհարթությունները բերում են առաքվող ռենտգենյան ճառագայթների ցրմանը և հետևաբար էական սխալի քանակական անալիզի դեպքում:

Հետազոտվող նմուշներում քանակական և որակական անալիզիներն իրակացվել են Nova NanoSEM 230 սարքով, որտեղ որոշվել են Mo, Na, Mg, Cl և O տարրերի առկայությունն ու քանակները:

2.3.3. Միկրոկառուցվածքային հետազոտություն: Այրման արգասիքների միկրո-կառուցվածքային ուսումնասիրություններն իրականացվել են BS-300 և Hitachi S-4800 լուսածրային էլեկտրոնային մանրադիտակներով: Դրանց աշխատանքի սկզբունքը կայանում է հետևյալում. վոլֆրամե կատոդից առաքվող էլեկտրոնների փունջը անցնում է բարձր լարման դաշտով՝ ձեռք բերելով մեծ արագություն, այնուհետև, անցնելով էլեկտրամագնիսական ոսպնյակների միջով և ֆոկուսացվելով, ընդունում է կոնաձև տեսք և ընկնում ուսումնասիրվող նմուշի մակերևույթին՝ առաջացնելով երկրորդային էլեկտրոնների գրգռում: Վերջիններս էլեկտրոնաճառագայթային խողովակի էկրանին առաջացնում են տվյալ հատվածի մեծացված պատկերը: Նմուշի մակերևույթին հաճախ կարող է լիցքի կուտակումներ տեղի ունենալ և բարձր որակի պատկերներ ստանալու նպատակով հետազոտվող նմուշները նախապես վակուումային սարքում պատվում են բարձր հաղորդականություն ունեցող մետաղի (Ag, Au) կամ գրաֆիտի բարակ թաղանթով:

2.3.4. Քիմիական անալիզներ

- *Կշռային եղանակ:* Այս եղանակով իրականացվել են չափումներ այրման ռեժիմում փոխազդեցության արդյունքում հետազոտվող նմուշների զանգվածի կրած փոփոխությունը՝ գազային արգասիքների և կոնդենսված արտանետումների բաժինը որոշելու նպատակով:

- Թթվային մշակում, *այրման արգասիքների փուլային մշակում:* Այրման պրոցեսի ավարտից հետո ստացված նպատակային վերջնանյութը երկրորդային արգասիքներից (հիմնականում MgO) առանձնացնելու նպատակով այրման արգասիքն ենթարկվել է թթվային մշակման: Այդ նպատակով նախօրոք մանրացված

վերջնանյութին ավելացվել է 5-10 %-ոց աղաթթվի լուծույթ: Նյութի լուծումն առավել արդյունավետ իրականացնելու համար լուծույթը տեղադրվել է ուլտրաձայնային ավազանում: Այնուհետև լուծույթը ֆիլտրվել է, չլուծված զանգվածը լվացվել թորած ջրով, չորացվել և կշռվել:

Հարկ է նշել, որ մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման պրոցեսում նպատակային արգասիքն անցկացվել է փուլային լվացման հաջորդական շղթայով: Այդ նպատակով վերցվել է նախապես մանրացված վերջնանյութը և լվացվել թորած ջրով՝ նատրիումի քլորիդի հեռացման համար: Ապա ստացված կախույթը ֆիլտրվել է, որից հետո չլուծված զանգվածը չորացվել և կշռվել: Այնուհետև, մեկ անգամ արդեն լվացված նմուշն անցկացվում է լվացման երկրորդ փուլով. այս դեպքում լվացումն իրականացվում է 5 %-ոց աղաթթվի լուծույթով՝ մագնեզիումի օքսիդի հեռացման համար: Երրորդ փուլում լվացումն իրականացվել է ալկալու նոսր լուծույթով (1 %-ոց NaOH), չփոխարկված սիլիցիումից մաքրելու համար: Լվացման յուրաքանչյուր փուլից հետո իրականացվել են չլուծված մասի միկրոկառուցվածքային և ռենտգենաֆազային հետազոտություններ: Այսպիսով, հնարավոր է եղել պարզել այրման արգասիքում առկա բյուրեղների միկրոկառուցվածքային առանձնահատկությունները և ֆազային բաղադրությունը:

➢ *Ազատ սիլիցիումի որոշում:* Մոլիբդենի դիսիլիցիդում ազատ սիլիցիումի քանակությունը որոշելու համար կիրառվել է ֆոտոկոլորիմետրական եղանակը. օգտագործվել է ՖԷԿ-2 մակնիշի ֆոտոկոլորիմետր: Ազատ սիլիցիումի լուծման համար օգտագործվել է 1 %-ոց նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթ: Ստացված լուծույթում լուծված սիլիցիումը մոլիբդենաթթվի ամոնիումային աղի հետ առաջացնում է դեղին գույնի հետերոպոլիթթու:

Քանակական որոշման նպատակով պատրաստվել է սիլիցիում պարունակող հետազոտվող և ստանդարտ լուծույթների շարք, որոնց համար չափվել է օպտիկական խտությունները “կույր” լուծույթի նկատմամբ (λ=490±10 նմ): Ստանդարտ լուծույթների տվյալներով կառուցվել է աստիճանավորման կոր: Հետազոտվող լուծույթում պարունակվող սիլիցիումի կոնցենտրացիան որոշվել է աստիճանավորման կորի օգնությամբ:

2.3.5. Նմուշների տեսակարար մակերեսի չափումներ: Ստացվող վերջնանյութերի փոշիների տեսակարար մակերևույթը չափելու համար օգտագործվել է ԲԷԹ

(Բրունաուեր, Էմմետ, Թելլեր) եղանակը: Այդ նպատակով հետազոտվող նմուշը տեղադրվել է COULTER SA 3100 սարքի հատուկ նախատեսված U-աձև ապակյա խողովակի մեջ և տաքացվել երեք ժամ 200 °C ջերմաստիճանում, խոր վակուումի պայմաններում: Այնուհետև U-աձև ապակյա խողովակը սառեցվել է հեղուկ ազոտով: Այս գործողությունից հետո տրվում է ազոտ: Վերջինիս մի մասը ադսորբվում է փոշու մակերևույթին: Ջերմաստիճանի բարձրացումը բերում է ազոտի դեսորբցիայի: Իսկ դեսորբված գազի ծավալով որոշվում է ադսորբենտի տեսակարար մակերսը:

2.4. Այրման պրոցեսների մեխանիզմի հետազոտություն ջերմային անալիզի եղանակներով

2.4.1. Դիֆերենցիալ ջերմային անալիզ

MoO_3 + 3Mg համակարգում այրման ռեժիմում փոխազդեցության բնույթի վրա որպես նոսրացուցիչ աղային հավելանյութի (NaCl) դերը պարզելու համար ուսումնասիրվող համակարգը հետազոտվել է դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի եղանակով՝ գծային տաքացման պայմաններում, իներտ գազի միջավայրում (He, Ar), 20÷1000 °C ջերմաստիճանային տիրույթում:

Եղանակի հիմքում ընկած է տաքացման ընթացքում ուսումնասիրվող համակարգում ջերմէֆեկտի և կշռի փոփոխությունների գրանցումը: Գծային տաքացման պայմաններում չափվում է էտալոնի ջերմաստիճանը (T), իսկ նմուշում ընթացող ջերմային պրոցեսները՝ էտալոնի (Al_2O_3) և հետազոտվող նմուշի միջև առաջացող ջերմաստիճանների տարբերության հաշվին (DTA): Ինչպես նաև զանգվածի փոփոխությունը (TG) և այդ փոփոխության դիֆերենցիալը (DTG):

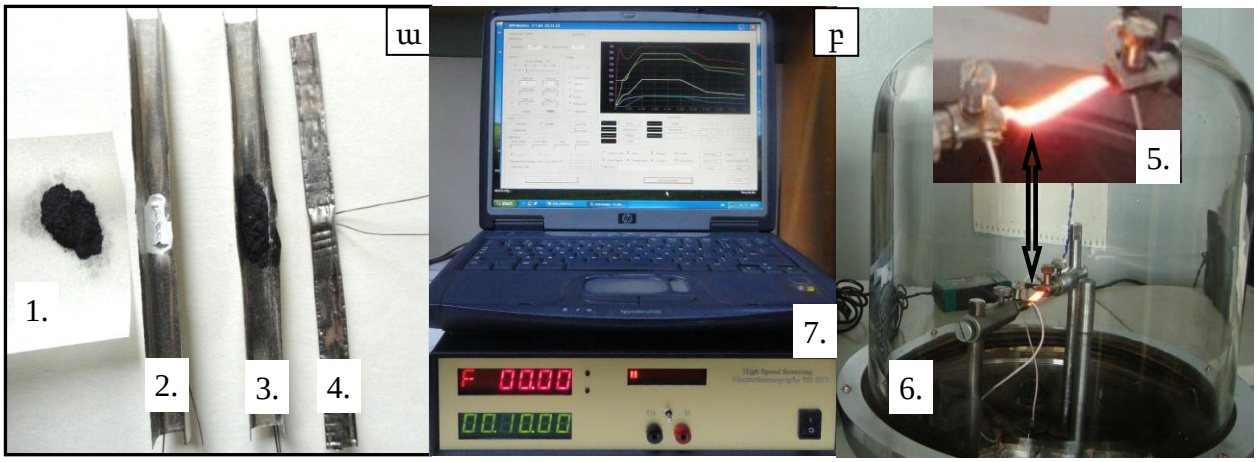
Ուսումնասիրություններն իրականացվել են Derivatograph Q-1500 (MOM, Հունգարիա) տիպի դերիվատոգրաֆով, որտեղ 100 մգ կշռով հետազոտվող նմուշները տաքացվել են 20 °/րոպե արագությամբ: Ռեակցիայի միջանկյալ և վերջնական արգասիքների ֆազային բաղադրությունը փոխազդեցության տարբեր փուլերում որոշվել է ռենտգենաֆազային անալիզի միջոցով:

2.4.2. Արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ (ԱՋՍ)

Այրման ռեժիմում (MoS_2-MoO_3–Zn-Mg) համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմը և առանձին բաղադրիչների միջև (MoS_2 – Zn և MoO_3 – Mg) ընտրողական

փոխազդեցության բնույթը պարզելու նպատակով հետազոտություններն իրականացվել են արագագործ ջերմաստիճանային սկաներով (ԱՋՍ):

ԱՋՍ գիտահետազոտական սարքը (նկ. 2.3) նախագծվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի ԲԻՍ-պրոցեսների կինետիկայի լաբորատորիայում և նախատեսված է իրականացնել հիմնարար հետազոտություններ՝ փոշեխառնուրդներում արագ տաքացման պայմաններում տեղի ունեցող քիմիական փոխարկումների կինետիկական բնութագրման նպատակով: Շնորհիվ ԱՋՍ-ի հիմնական բնութագրական պարամետրերի (աղյուսակ 2.2)՝ հնարավորություն է ընձեռնվում ուսումնասիրել փոշեխառնուրդներում այրման ռեժիմում տեղի ունեցող պրոցեսներն ու առավել հավաստի տեղեկություններ ստանալ փոխազդեցության մեխանիզմի վերաբերյալ:



Նկ. 2.3. ԱՋՍ գիտահետազոտական սարքը. ա. – մետաղական նավակ հետազոտվող խառնուրդի հետ, բ. – ռեակցիոն բջիջը և փորձի ղեկավարման համակարգը. 1 – հետազոտվող խառնուրդ, 2 – Ni-ի թիթեղից պատրաստված նավակ, 3. – հետազոտվող խառնուրդը Ni-ի նավակում, 4. – մետաղական ծրար՝ հետազոտվող խառնուրդով և թերմոզույգով, 5. – տաքացված նմուշ, 6. – ռեակցիոն հանգույց, 7. – ծրագրային և ղեկավարման բլոկ

ԱՋՍ համակարգի աշխատանքային սկզբունքը հիմնված է մետաղական բարակ թիթեղից պատրաստված տաքացվող բջջի անմիջական էլեկտրական տաքացման վրա: Նկ. 2.3-ում բերված է ԱՋՍ-ի և հետազոտվող նմուշի ֆոտոնկարները պատրաստման հաջորդական փուլերում և փորձի ընթացքում: Հետազոտվող նմուշը որոշակի քանակությամբ փոշեխառնուրդի տեսքով հատուկ ձևով ծրարվում-դրվում է մետաղական թիթեղյա տաքացուցիչի մեջ (նկ. 2.3, ա): Այն այնուհետև տեղադրվում է ռեակտորի մեջ և ամրացվում մասսիվ էլեկտրական կոնտակտներով (նկ. 2.3, բ.6):

Նմուշի տաքացումն իրականացվում է 50 հց հաճախությամբ էլեկտրական հոսանքով նախապես որոշված-ծրագրավորված տաքացման օրինաչափությամբ:

Աղյուսակ 2.2

Արագագործ ջերմաստիճանային սկաների (ԱՋՍ-1) հիմնական բնութագրական պարամետրերը

ուսումնասիրվող նյութեր	փոշեխառնուրդներ
նմուշի զանգվածը	5 ÷ 100 մգ
տաքացման արագությունը	60 ÷ 10^4 °/րոպե
տաքացման ջերմաստիճանային տիրույթը	20 ÷ 1300 °C
գրանցման հաճախությունը	50 Հց
սառեցման արագությունը	մինչև 12'000 °/րոպե
գազային միջավայրը	վակուում, օդ, իներտ գազ
գազի ճնշումը	≤ 1 մթն

Նմուշի տաքացման օրինաչափությունը կառուցվում է հետևյալ կերպ. նախապես գծային օրենքով տաքացվում է մետաղական տաքացվող բջիջը: Տաքացման ընթացքում ջերմաստիճանի գծային տաքացման բնույթի ապահովման համար էլեկտրական հզորությունը շարունակ բարձրանում է: Էլեկտրական հզորության ստացված արժեքներից կառուցվում է միջինացված գրաֆիկ և արտածվում է վերջինիս բնութագրող մաթեմատիկական արտահայտությունը՝ պոլինոմիական տեսքով, կախված տաքացման ժամանակից: Նմուշի տաքացումն արտածված օրինաչափությամբ թույլ է տալիս ապահովվել գծային տաքացում, որը հանդիսանում է իներտ տաքացում: Իսկ հետազոտվող նմուշում գրանցված թերմոգրամի գծայինից շեղումով կարելի է պարզաբանել հետազոտվող խառնուրդում տեղի ունեցող էկզո- և էնդոթերմ պրոցեսների բնույթը: Առավել հավաստի տվյալներ ստանալու նպատակով՝ գծային տաքացման մաթեմատիկական օրինաչափությունն արտածվում է մետաղական տաքացուցիչ + իներտ հավելանյութ (օրինակ, γ-Al_2O_3) համակարգի համար: Հարկ է նշել, որ հետազոտվող նմուշների գծային տաքացումն իրականացվում է տաքացման արագությունների բավականին լայն տիրույթում՝ 60-ից մինչև 10^4 °/*ր* տիրույթում: Աղյուսակ 2.2-ում բերված են ԱՋՍ-ի հիմնական բնութագրական պարամետրերը: Որպես տաքացուցիչ բջիջ-ծրար կարող է օգտագործվել բարակ էլեկտրահաղորդիչ

թիթեղ (օր., Ni- 50-100 մկմ հաստությամբ), որը փոխազդեցության մեջ չի մտնում հետազոտվող փոշեխառնուրդի հետ տաքացման ողջ ընթացքում:

Նախքան տաքացումն իրականացնելը՝ ռեակտորում առկա օդը հանվում է վակուումային պոմպի միջոցով, որից հետո ռեակտորը լցվում է 1 մթն իներտ գազով (Ar, 99.8 % մաքրությամբ, թթվածինը՝ <0.1 %): Տաքացման ընթացքում ջերմաստիճանի փոփոխությունը գրանցվում է տաքացուցիչ թիթեղին զոդված քրոմել-ալյումելային թերմոզույգի և ռեակտորի պատին ամրացված ֆոտոէլեմենտի միջոցով: Բացի այդ չափվում են նաև տաքացվող բջջի էլեկտրական հզորությունը, էլեկտրադիմադրությունը, հոսանքի ուժը և լարումը: Փորձի արդյունքները գրանցվում են Excel ֆայլի տեսքով, որը ենթակա է հետագա մշակման:

Փոխազդեցության տարբեր փուլերում պրոցեսը կարելի է ընդհատել՝ էլեկտրական տաքացումն անջատելու միջոցով, և իրականացնել ռենտգենաֆազային ու էլեկտրոնա-միկրոսկոպիական հետազոտություններ՝ ստացված նմուշներում ֆազային բաղադրության և միկրոկառուցվածքի բնութագրման համար:

ԳԼՈՒԽ 3

ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ MoO_3-Mg-NaCl ԵՎ MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl(MgO) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ: Mo-Ի ԵՎ $MoSi_2$-Ի ՄԱՆՐԱՀԱՏԻԿ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

(MoO_3-Mg) և (MoO_3-Mg-Si/SiO_2) համակարգերում, ինչպես հայտնի է, այրման պրոցեսն ընթանում է խիստ բուռն, հաճախ պայթյունային ռեժիմում: Այդ պատճառով, այրման պայմանների մեղմացման նպատակով, մեր կողմից կիրառվել է իներտ հավելանյութերով ջերմային նոսրացման եղանակը [70, 75, 95, 124]: Որպես այդպիսին օգտագործվել է վերջին տարիներին համեմատաբար լայնորեն կիրառվող NaCl-ը:

Ատենախոսության այս բաժնում խնդիր է դրվել ուսումնասիրել NaCl-ի ազդեցությունը այրման ռեակցիայի ջերմային ռեժիմի, քիմիական փոխարկումների և ֆազագոյացման օրինաչափությունների վրա՝ աղային հավելանյութերով ղեկավարվող այրման ռեակցիաներում, ինչպես նաև մշակել համեմատաբար մատչելի և այլընտրանքային ուղի՝ մետաղական Mo-ի և $MoSi_2$-ի նուրբ փոշիների ստացման համար:

3.1. MoO_3-Mg-NaCl և MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl(MgO) համակարգերի թերմոդինամիկական վերլուծությունն և մետաղական Mo-ի և $MoSi_2$-ի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշում

Նախքան փորձարարական հետազոտություններն իրականացնելը կատարվել են (MoO_3-Mg-NaCl), (MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl) և (MoO_3-Mg-Si-MgO) համակարգերի թերմոդինամիկական վերլուծություններ իզոբար պայմաններում: Այդ նպատակով կիրառվել է “ISMAN THERMO” ծրագրային փաթեթը [125], որի միջոցով որոշվել են ուսումնասիրվող համակարգերում փոխազդեցության հնարավոր արգասիքների հավասարակշռային կոնցենտրացիաները, փոխազդեցության ադիաբատ ջերմաստիճանները՝ կախված ելային խառնուրդների բաղադրությունից (հիմնականում NaCl-ի քանակից): Ստացված արդյունքների հիման վրա եզրակացություն է արվել ինչպես այրման ռեժիմում ռեակցիայի իրականացման հնարավորության, այնպես էլ որոշվել են նպատակային արգասիքների ստացման օպտիմալ պայմանները:

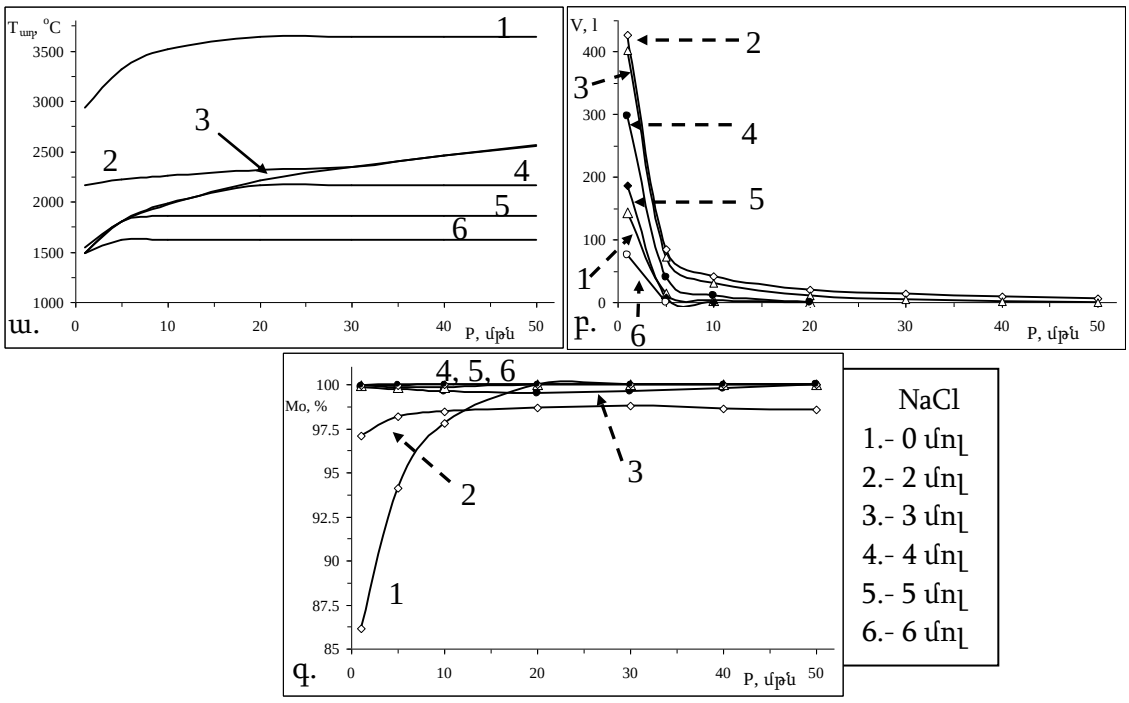
Այժմ քննարկենք հետազոտվող համակարգերի համար իրականացված թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքներն առանձին–առանձին:

3.1.1. MoO_3 – Mg – NaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն և մետաղական Mo-ի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշում

MoO_3–3Mg–nNaCl համակարգում թերմոդինամիկական հաշվարկներն իրականացվել են՝ նպատակ ունենալով պարզելու, թե MoO_3 + 3Mg ռեակցիոն խառնուրդում որպես նոսրացուցիչ աղային հավելանյութի առկայությունն ինչպես է ազդում այրման արգասիքների հավասարակշռային բաղադրության և ադիաբատ ջերմաստիճանի վրա:

<u>MoO_3 + 3Mg + nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն (P = Const):</u>

Նկ. 3.1-ում բերված է MoO_3+3Mg+nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները (ադիաբատ ջերմաստիճանի՝ $T_{ադ}$, անջատված գազի ծավալի՝ V և Mo-ի ելքը՝ արտահայտված զանգ.%-ով), կախված միջավայրի գազի ճնշումից՝ աղի քանակի n=0÷6 մոլ փոփոխման պայմաններում:



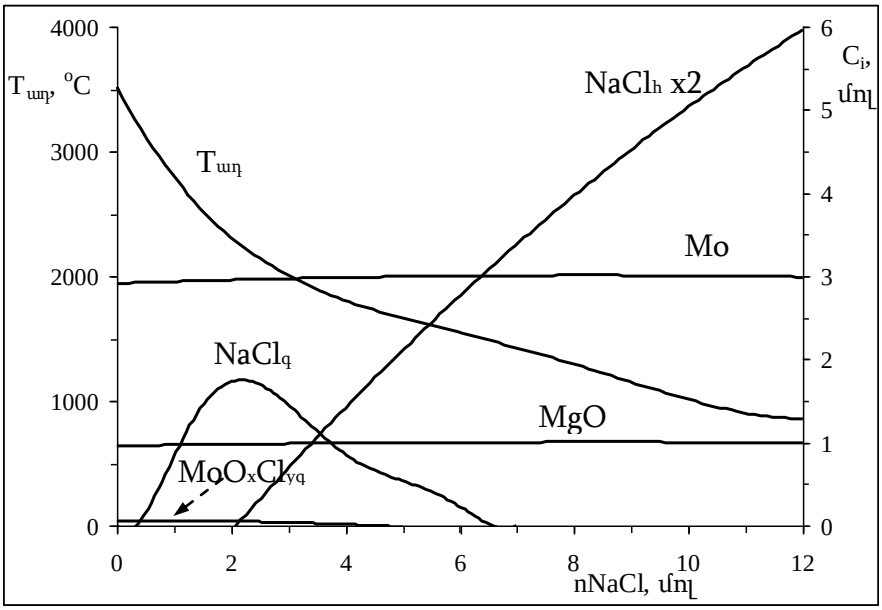
Նկ. 3.1. MoO_3–3Mg–nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները.
ա) հաշվարկային ադիաբատ ջերմաստիճանների, բ) անջատվող գազի ծավալի և
գ) Mo-ի ելքի կախումը գազային միջավայրի ճնշումից և աղի քանակից

Ստացված արդյունքներից պարզվել է, որ աղի բացակայությամբ ընթացող MoO_3 + Mg փոխազդեցության ադիաբատ ջերմաստիճաններն անհամեմատ բարձր են ($T_{ադ}$ > 3000 °C, նկ. 3.1, ա): Գազային միջավայրի ճնշման էական ազդեցություն է դիտվում միայն համեմատաբար ցածր ճնշման արժեքների տիրույթում (P ≤ 10 մթն): Ճնշման հետագա բարձրացումը բերում է այրման ջերմաստիճանի հագեցման: Հետազոտվող խառնուրդին մինչև 2 մոլ NaCl-ի ավելացման պայմաններում դիտվում է այրման ադիաբատ ջերմաստիճանների նվազում մոտ 1400 °C-ով (3500-ից նվազում է ընդհուպ մինչև 2100 °C): 2 և 3 մոլ աղի պարունակությամբ խառնուրդներում ադիաբատ ջերմաստիճանների անընդհատ աճը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ ճնշման բարձրացումը խոչընդոտում է հավասարակշռային խառնուրդում ձևավորվող մեծ թվով գազային նյութերի համակարգից հեռացմանը (նկ. 3.1 բ): Վերջինս նպաստում է նպատակային արգասիքի (Mo-ի) ելքի բարձրացմանը: Ինչպես երևում է նկ. 3.1 բ–ից, 10 մթն ճնշման պայմաններում անջատվող գազի ծավալը նվազում է ավելի քան 10 անգամ, իսկ Mo-ը ստացվում է մոտ 99 զանգ. % ելքով (նկ. 3.1, գ): Աղի ավելի մեծ պարունակությամբ խառնուրդներում ջերմաստիճանային հագեցումը դիտվում է ճնշման ավելի բարձր արժեքների դեպքում: Համապատասխանաբար նվազում է նաև առաջացող գազային նյութերի տեսականին և դրանց ծավալը, իսկ մոլիբդենը վերականգնվում է գրեթե ամբողջությամբ:

Այսպիսով, հիմնվելով ստացված հաշվարկային արդյունքների վրա, թերմոդինամիկական հետագա վերլուծությունների իրականացման նպատակով P = 10 մթն-ը դիտարկվել է որպես ճնշման օպտիմալ արժեք:

Այժմ քննարկենք MoO_3+3Mg+nNaCl խառնուրդներում այրման ադիաբատ ջերմաստիճանների և հավասարակշռային բաղադրության փոփոխությունը կախված ելային ռեակցիոն խառնուրդում աղի քանակից (նկ. 3.2): Ստացված հաշվարկային արդյունքներից կարելի է տեսնել, որ աղային հավելանյութի բացակայության դեպքում (n=0) MoO_3 + 3Mg խառնուրդի համար հաշվարկային այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը կազմում է 3500 °C: Ելային խառնուրդին NaCl-ի ներմուծման և հետագա ավելացման պայմաններում դիտվում է ադիաբատ ջերմաստիճանի բավական կտրուկ նվազում՝ ընդհուպ մինչև 800 °C (n = 12): Ընդ որում, մինչև 4 մոլ NaCl-ի ավելացման պայմաններում համակարգի այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը նվազում է մինչև 2000 °C: n–ի

արժեքների մինչև n = 4 մոլ տիրույթում արգասիքներում առկա են մեծ քանակությամբ գազային միացություններ:



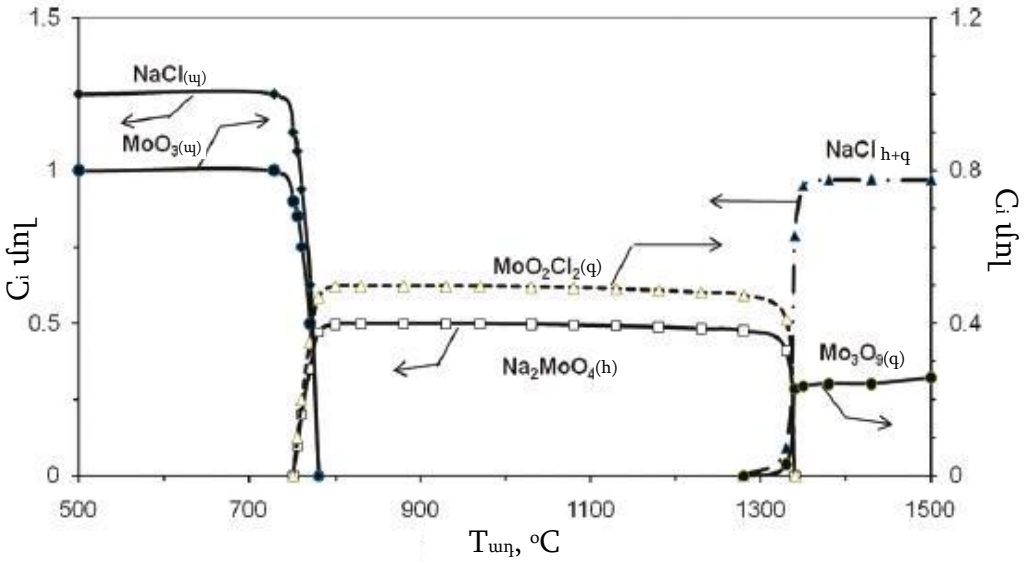
Նկ. 3.2. MoO_3 - 3Mg - nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված NaCl-ի քանակից (P=10 մթն)

Գազային ֆազ է անցնում ինչպես NaCl-ի զգալի մասը, այնպես էլ մոլիբդենի թթվածին և քլոր պարունակող բինար և եռկոմպոնենտ միացությունները ($MoCl_2$, MoO_3, MoO_2, $MoOCl_2$ և MoO_2Cl_2), ինչպես նաև Mg, Na և այլն: Սակայն 2000 °C-ից ցածր ջերմաստիճաններում ($n \geq 4$), ռեակցիայի արգասիքներում մոլիբդենի վերականգնումը տեղի է ունենում ամբողջովին, հիմնական վերջնանյութերն են հանդիսանում Mo, MgO և NaCl: 5 մոլ NaCl–ի առկայության պայմաններում ($T_{ad} \leq 1860$ °C) վերջնանյութերում լիովին բացակայում են գազային նյութերը: NaCl-ի հետագա ավելացման պայմաններում (մինչև 12 մոլ) դիտվում է միայն աղիաբատ ջերմաստիճանի փոփոխություն (n = 12 մոլ, $T_{ադ.}$ = 800 °C):

<u>(MoO_3–NaCl) համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն իզոթերմ պայմաններում</u>

Հաշվի առնելով փորձերից ստացված որոշ արդյունքներ, ինչը հանգամանալից կներկայացվի արդյունքների քննարկման բաժնում, կատարվել է նաև MoO_3-NaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն իզոթերմ պայմաններում: Որոշվել է MoO_3-NaCl համակարգի փոխազդեցության հավասարակշռային բաղադրությունը կախված փոխազդեցության ջերմաստիճանից (նկ. 3.3): Ստացված արդյունքներից պարզվել է, որ մինչև 770 °C տաքացման պայմաններում աղի և մոլիբդենի եռօքսիդի միջև որևէ

քիմիական փոխարկում տեղի չի ունենում, և այս միացությունները գտնվում են պինդ վիճակում: 770 ÷ 1270 °C ջերմաստիճանային տիրույթում MoO_3 + NaCl փոխազդեցության արդյունքում ձևավորվող հեղուկ Na_2MoO_4 և գազային MoO_2Cl_2 ֆազերը հանդիսանում են հիմնական վերջնանյութերը:



Նկ. 3.3. MoO_3 - NaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքներն իզոթերմ պայմաններում՝ կախված ջերմաստիճանից

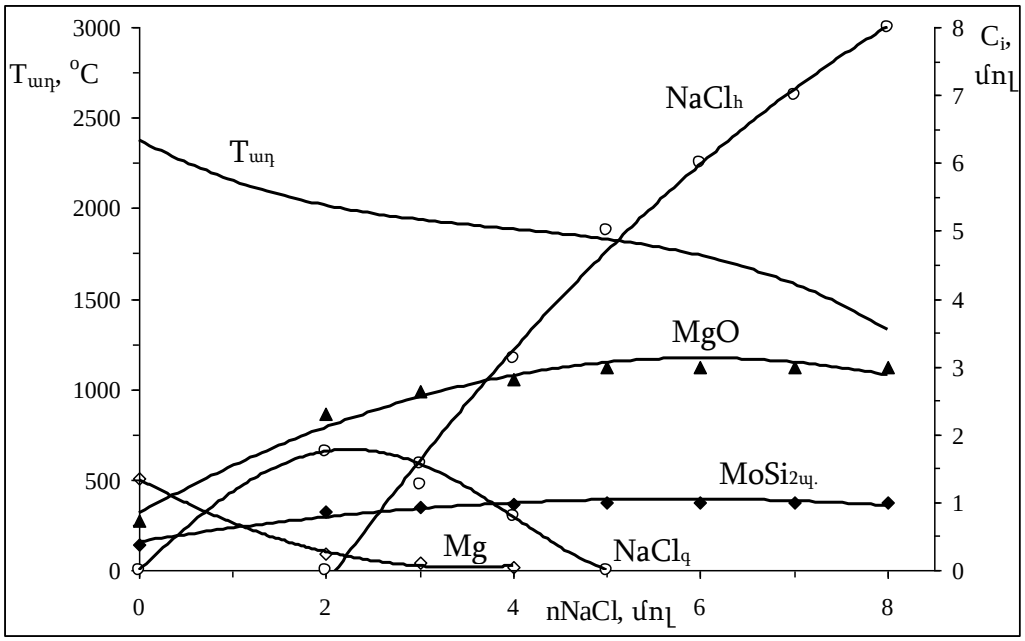
Ստացված արդյունքները վկայում են, որ NaCl-ը լիովին իներտ հավելանյութ չի հանդիսանում աղային նոսրացուցիչներով իրականացվող այրման ռեակցիաներում: Այրման ռեժիմում նպաստավոր պայմանների ձևավորման դեպքում NaCl-ն անշուշտ ռեակցիայի մեջ է մտնում MoO_3-ի հետ և հավանաբար առաջ է բերում փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխություն: Ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հալոգենիդների ոչ իներտ բնույթի մասին են վկայում նաև [78-80] աշխատանքներում կատարված հետազոտությունները:

3.1.2. MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl և MoO_3-Mg-Si-MgO համակարգերի թերմոդինամիկական վերլուծություն և $MoSi_2$-ի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշում

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման համար իրականացվել են նախնական թերմոդինամիկական վերլուծություններ հետևյալ համակարգերում. (MoO_3 – 3Mg – 2Si – ***n***NaCl), (MoO_3 – 7Mg – $2SiO_2$ – ***n***NaCl) և (MoO_3 – 3Mg – 2Si – ***m***MgO), որտեղ **n**-ը և ***m***-ը համապատասխանաբար NaCl-ի և MgO-ի քանակներն են՝ արտահայտված մոլերով: Այս համակարգերում հաշվարկներ իրականացնելու նպատակն է եղել

պարզել, թե մոլիբդենի սիլիցավորման համար որպես սիլիցիումի աղբյուր Si կամ SiO_2 կիրառման պայմաններում ինչպիսին կլինեն այրման ադիաբատ ջերմաստիճանները և հաշվարկային արգասիքների բաղադրությունը՝ կախված այն բանից, թե ելային համակարգում MoO_3-Mg-Si/SiO_2 այրման պայմանների մեղմացման նպատակով ինչ նոսրացուցիչ է կիրառվում (NaCl կամ MgO):

<u>MoO_3 – 3Mg – 2Si – nNaCl համակարգ:</u> Նկ. 3.4-ում բերված է MoO_3 - 3Mg - 2Si - nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները՝ կախված աղային հավելանյութի քանակից: Ստացված արդյունքներից կարելի է տեսնել, որ NaCl-ի քանակի մինչև 7 մոլ մեծացմանը զուգընթաց համակարգի այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը 2400 °C–ից նվազում է մինչև 1400 °C:

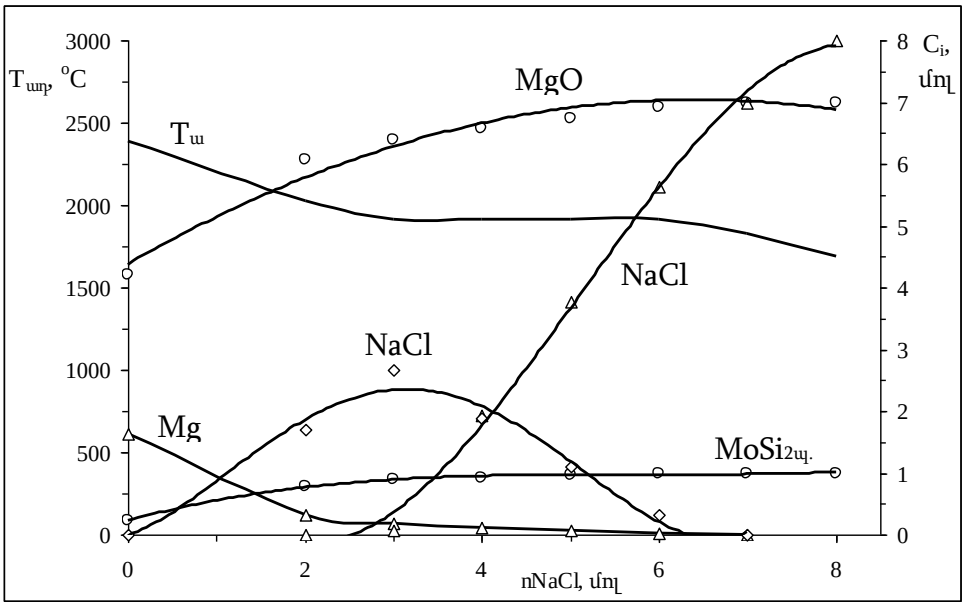


Նկ. 3.4. MoO_3 – 3Mg – 2Si – nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված ելային խառնուրդում աղային նոսրացուցիչի քանակից

n-ի համեմատաբար փոքր արժեքների դեպքում հավասարակշռային վերջնանյութերում առկա են մեծ քանակությամբ տարբեր գազեր (աղյուսակ 3.1): Մասնավորապես ելային Mg-ի և NaCl-ի զգալի մասը գոլորշիանում են, ինչպես նաև վերջնանյութերում առաջանում են մագնեզիումի քլորիդներ, սիլիցիումի մոնոօքսիդ և այլ գազեր: Այս տիրույթում առաջանում են նաև անհամեմատ փոքր քանակներով սիլիցիումով առավել աղքատ մոլիբդենի մյուս սիլիցիդները (Mo_3Si, Mo_5Si_3): Այս սիլիցիդների քանակների փոփոխման կորերը նկարում բերված չեն: $n \geq 5$ (51,82 զանգ. %) արժեքների դեպքում

հավասարակշռական արգասիքներում առաջանում են միայն պինդ ֆազային վիճակում $MoSi_2$, MgO և հալված NaCl:

MoO_3 – 7Mg – $2SiO_2$ – nNaCl համակարգ: Բնույթով նմանատիպ արդյունքներ են ստացվում նաև այս դեպքում, երբ ելային խառնուրդում սիլիցիումը փոխարինվում է սիլիցիումի երկօքսիդով (նկ. 3.5)՝ համարժեք քանակությամբ վերականգնիչի պարագայում: Էական փոփոխություն դիտվում է ջերմաստիճանի և բաղադրության քանակական արդյունքներում (համենատել աղյուսակ 3.1 և 3.2):



Նկ. 3.5. MoO_3 - 7Mg - $2SiO_2$ - nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված ելային խառնուրդում աղային նոսրացուցիչի քանակից

Կտրուկ ավելանում է գազային նյութերի քանակը: Բարձր ելքով նպատակային նյութի ($MoSi_2$-ի) ստացումը հնարավոր է դառնում իրագործել աղային նոսրացուցիչով առավել հարուստ խառնուրդների դեպքում (n≥7), երբ հավասարակշռային արգասիքներում չի դիտվում գազային նյութերի առաջացում, իսկ այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը կազմում է 1900 °C և ավելի ցածր:

*MoO_3 – 3Mg – 2Si – **m**MgO համակարգ.* MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl համակարգերում թերմոդինամիկական հաշվարկների հիման վրա այրման ռեժիմում իրականացված հետազոտությունների արդյունքների վերլուծությունից անհրաժեշտություն առաջացավ պարզել նոսրացուցիչի բնույթի դերը այրման պարամետրերի և ֆազագոյացման օրինաչափությունների վրա: Այդ նպատակով ելային համակարգում NaCl-ը փոխարինվեց MgO-ով:

Աղյուսակ 3.1

MoO_3 - 3Mg - 2Si - nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական հաշվարկի քանակական արդյունքները

	NaCl, մոլ							
	0	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
T_{ad}, °C	2390	1990	1910	1910	1910	1690	1530	1360
V, L	39.75	12.42	2.84	0	–	–	–	–
Mo_5Si_3 (պ.)	0.1261	0	–	–	–	–	–	–
Mo_3Si (պ.)	0	0.0436	0.0213	0.0107	0	–	–	–
$MoSi_2$ (պ.)	0.3697	0.8692	0.936	0.9678	1	1	1	1
Mg_2SiO_4 (հ.)	0.4657	0.1622	0.0841	0.0423	0	–	–	–
MgO (պ.)	0.7208	2.2958	2.6413	2.8194	3	3	3	3
SiO (գ.)	0.416	0.0554	0.0223	0.0163	0	–	–	–
Mg (գ.)	1.346	0.2374	0.1026	0.0517	0	–	–	–
$MgCl_2$ (գ.)	0	0.1078	0.0713	0.0359	0	–	–	–
MgCl (գ.)	0	0.035	0.0166	0	–	–	–	–
NaCl (հ.)	–	0	1.2736	3.1328	5	6	7	8
NaCl (գ.)	0	1.7489	1.5669	0.7869	0	–	–	–
Na (գ.)	0	0.2494	0.1585	0.0798	0	–	–	–

Աղյուսակ 3.2

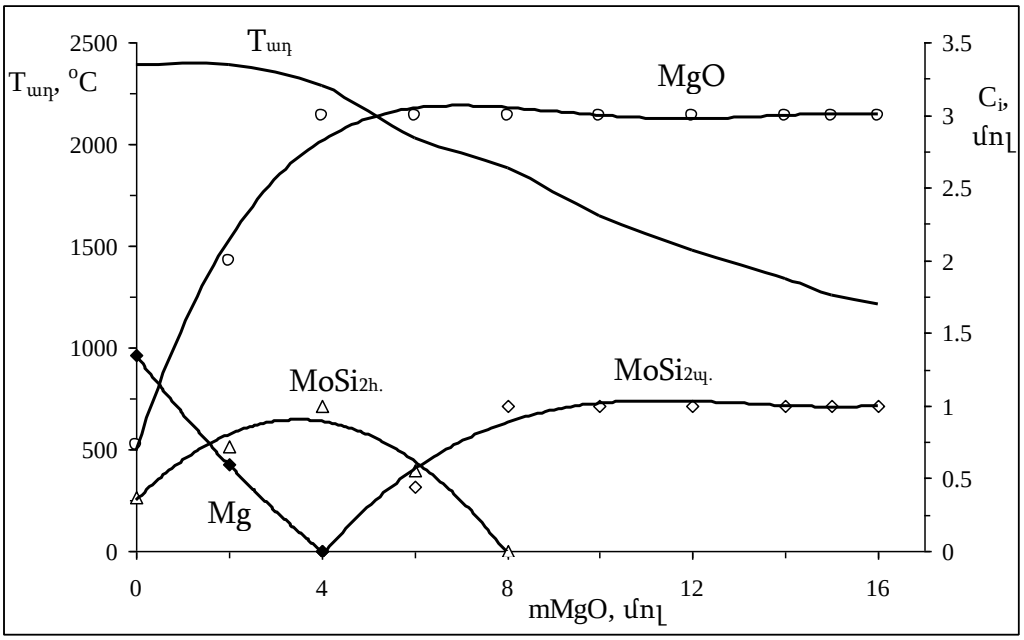
MoO_3 - 7Mg - $2SiO_2$ - nNaCl համակարգի թերմոդինամիկական հաշվարկի քանակական արդյունքները

	NaCl, մոլ							
	0	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
T_{ad}, °C	2390	2030	1910	1910	1910	1910	1830	1690
V, L	48.5	47.98	54.82	38.86	22.85	6.84	0	–
Mo_5Si_3 (պ.)	0.1538	0.0416	0	–	–	–	–	–
Mo_3Si (պ.)	–	0	0.0364	0.0257	0.0151	0.0045	0	–
$MoSi_2$ (պ.)	0.2209	0.7923	0.8909	0.923	0.9547	0.9865	1	1
Mg_2SiO_4 (հ.)	0.5689	0.2099	0.1433	0.1012	0.0595	0.0178	0	–
MgO (պ.)	4.2171	6.0799	6.3887	6.5682	6.7462	6.924	7	7
SiO (գ.)	0.5071	0.0804	0.0382	0.0269	0.0158	0.0047	0	–
Mg (գ.)	1.6431	0.3319	0.1751	0.1235	0.0726	0.0217	0	–
$MgCl_2$ (գ.)	0	0.1225	0.1213	0.0859	0.0505	0.0151	0	–
MgCl (գ.)	0	0.0468	0.0283	0.02	0.0118	0.0035	0	–
NaCl (հ.)	–	0	0.0719	1.9215	3.7729	5.6344	7	8
NaCl (գ.)	0	1.7096	2.6569	1.8866	1.1093	0.332	0	–
Na (գ.)	0	0.2886	0.2697	0.1909	0.1122	0.0336	0	–

Վերջինս, ունենալով բավականաչափ բարձր հալման ջերմաստիճան (2600 °C), այրման գոտում գտնվում է պինդ վիճակում, ինչպես նաև հանդիսանում է ռեակցիայի

արգասիքներից մեկը, որի շնորհիվ հնարավորություն է ստեղծվում նաև խուսափել ելային համակարգ լրացուցիչ բաղադրիչի ներմուծումից:

Թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները ցույց են տալիս, որ MoO_3 + 3Mg + 2Si համակարգին մինչև 4 մոլ MgO-ի ավելացման պայմաններում այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը գերազանցում է 2300 °C-ը, իսկ հավասարակշռական արգասիքներում առկա է մեծ քանակությամբ չփոխազդած Mg (նկ. 3.6): Այս տիրույթում դիտվում է նաև գազային SiO-ի, հալույթի տեսքով մագնեզիումի սիլիկատի (Mg_2SiO_4) և սիլիցիումով աղքատ մոլիբդենի սիլիցիդների (Mo_5Si_3 և Mo_3Si) առաջացում, սակայն փոքր քանակներով ստացվելու պատճառով նշված նյութերը նկարում բերված չեն:



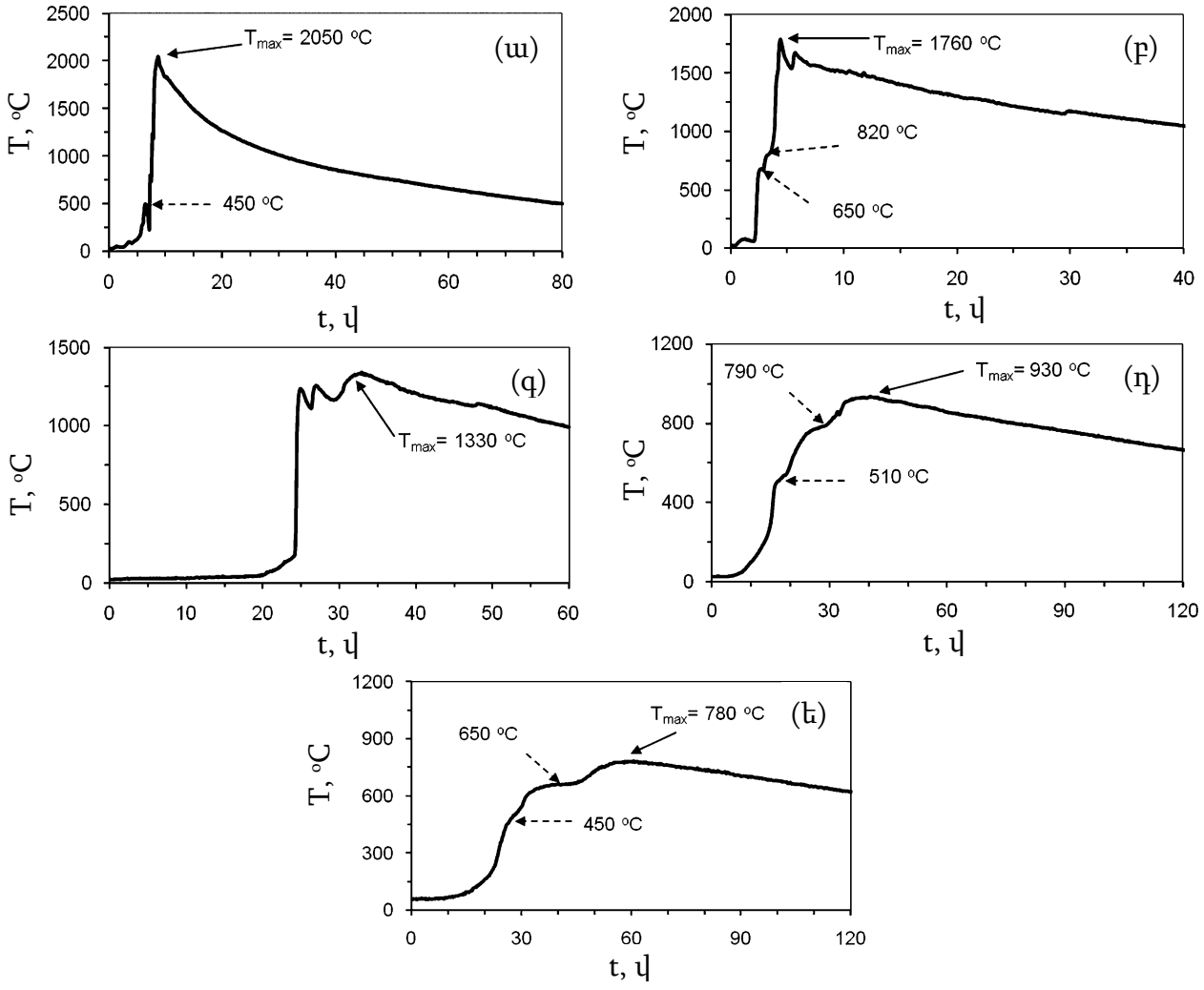
Նկ. 3.6. MoO_3 - 3Mg - 2Si - mMgO համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված ելային խառնուրդում մագնեզիումի օքսիդի քանակից

m-ի արժեքից կախված ուսումնասիրված ամբողջ տիրույթում դիտվում է $MoSi_2$-ի առաջացում: ***m*** < 4 մոլի դեպքում $MoSi_2$-ը ստացվում է հեղուկ ֆազի տեսքով, իսկ ***m*** ≥ 4 պայմաններում՝ պինդ վիճակում: Ընդ որում ելային համակարգում 4 մոլ և ավելի MgO-ի առկայության պայմաններում հավասարակշռային խառնուրդում մոլիբդենի դիսիլիցիդի ելքը տեսականի նկատմամբ կազմում է 100 %:

3.2. Այրման օրինաչափությունները MoO_3-Mg-NaCl համակարգում և մետաղական Mo-ի ստացումը

3.2.1. Այրման օրինաչափությունները $MoO_3 – 3Mg – nNaCl$ համակարգում

Հաշվի առնելով հաշվարկային տվյալները՝ փորձարարական հետազոտություններն իրականացվել են ելային խառնուրդում 2 և ավելի մոլ աղի առկայության [95, 124] և արգոնի 10 մթն ճնշման պայմաններում: Նկ. 3.7-ում բերված են այրման թերմոգրամները՝ ստացված n-ի տարբեր արժեքների համար: Ինչպես երևում է ստացված թերմոգրամներից, ելային համակարգում աղի փոքր քանակների առկայության պայմաններում (n ≤ 2) այրման պրոցեսն ընթանում է խիստ բուռն:



Նկ. 3.7. MoO_3 + 3Mg + nNaCl խառնուրդների այրման թերմոգրամները կախված NaCl-ի քանակից. n = (ա) – 2, (բ) – 3, (գ) – 4, (դ) – 4.5 և (ե) – 5 մոլ.

Նկ. 3.7-ում թերմոգրամների և աղյուսակ 3.3-ում թվային արժեքների համեմատությունից պարզ է դառնում, որ այրման առավելագույն ջերմաստիճանների

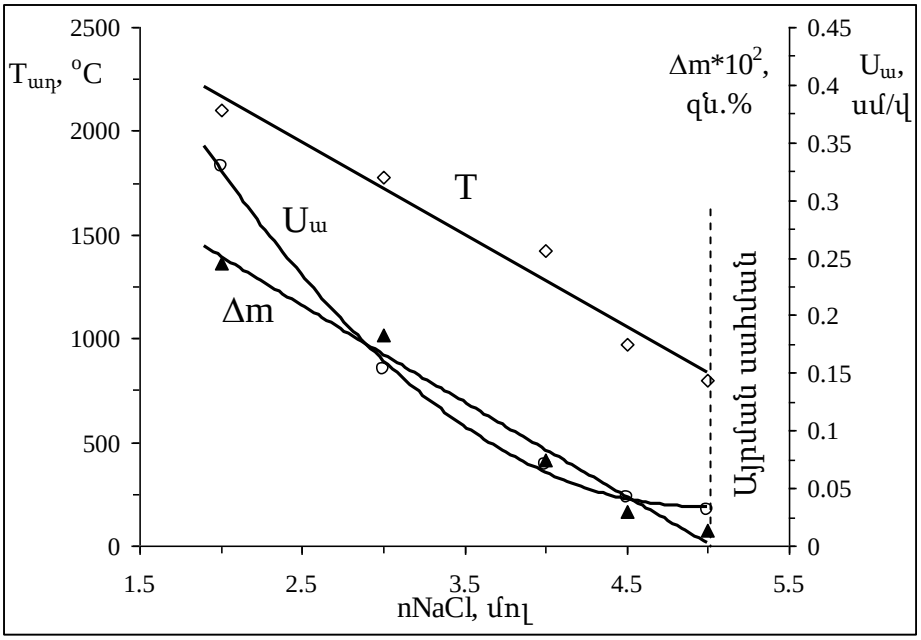
նվազումը n ≤ 2 տիրույթում տեղի է ունենում բավականին կտրուկ: Համապատասխանաբար բարձր է նաև այրման պրոցեսում տեղի ունեցող արտանետումների բաժինը՝ Δm > 25 զանգ. % (նկ. 3.8): MoO_3–3Mg–nNaCl համակարգում աղի հետագա ավելացման պայմաններում այրման առավելագույն ջերմաստիճանը շարունակվում է ինտենսիվ նվազել և n > 5 արժեքների դեպքում դիտվում է այրման սահման: Այրման սահմանին մոտ տիրույթում գրանցվել է 770 °C ջերմաստիճան, որը ցածր է NaCl-ի հալման ջերմաստիճանից (801 °C): Արդյունքում այրման ալիքում աղը չի հալվում, այլ գտնվում է պինդ վիճակում:

Աղյուսակ 3.3

Հաշվարկային և այրման ջերմաստիճանների, նյութի ինքնատաքացման արագության կախումը MoO_3 + 3Mg + nNaCl խառնուրդում աղի քանակից

nNaCl, մոլ	$T_{աղ}$, °C	$T_{ա.}$, °C	$V_{տ.}$, °C/վ
0	3500	–	–
2	2260	2050	1500
3	1970	1760	350
4	1970	1330	50
4,5	1880	930	35
5	1780	770	20
6	1600	այրում չկա	
8	1270		
10	1030		
12	800		

MoO_3+3Mg+nNaCl խառնուրդներում աղի քանակից կախված էապես փոխվում է նաև այրման ալիքի տարածման գծային արագությունը ($U_ա$): Այսպես, աղային հավելանյութի ուսումնասիրված տիրույթում այրման արագությունը նվազում է ավելի քան 10 անգամ՝ 0.33-ից նվազելով մինչև 0.03 սմ/վ (նկ. 3.8): Ընդ որում n-ի բոլոր արժեքների դեպքում դիտվում է ստացիոնար այրման ռեժիմ: Միաժամանակ նվազում է նաև այրման պրոցեսում արտանետումների բաժինը և այրման սահմանի մոտ կազմում է ընդամենը 1.3 զանգ. %: Բոլոր դեպքերում այրման պրոցեսից հետո ռեակտորի պատերին նկատվում են սպիտակ գույնի նյութի կուտակումներ, որն ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի իրենից ներկայացնում է NaCl: Այստեղից կարելի է եզրակացնել, որ այրման պրոցեսում նմուշի զանգվածի կորուստը հիմնականում պայմանավորված է աղի գոլորշիացմամբ:



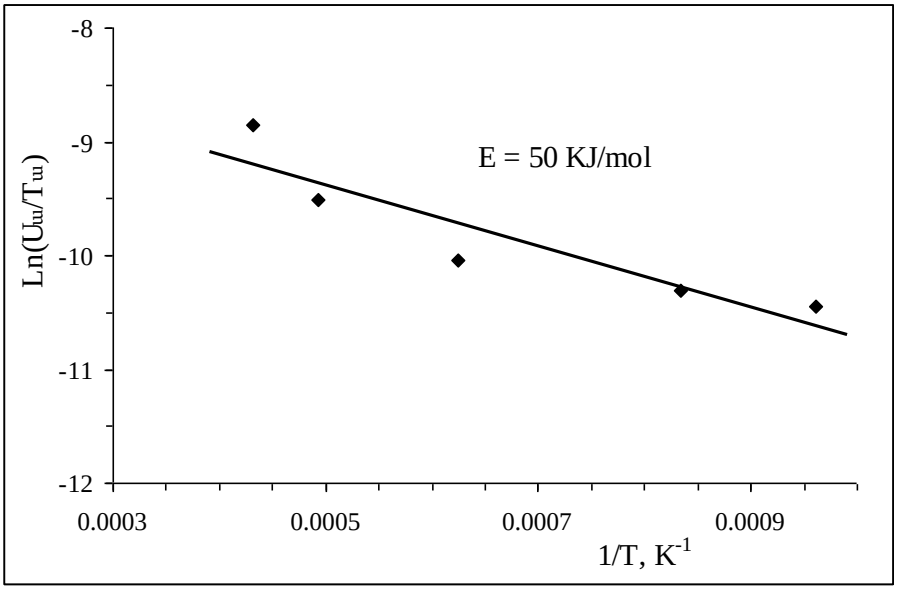
Նկ. 3.8. MoO_3 – 3Mg – nNaCl համակարգում այրման պարամետրերի ($T_{ա.}$ և $U_{ա.}$) և զանգվածի փոփոխության (Δm) կախումը աղի քանակից

Այրման մեկ այլ բնութագիր, որն էապես փոփոխվում է պայմանավորված ելային համակարգում աղային հավելանյութի քանակից, հանդիսանում է ռեագենտների սառեցման արագությունն այրման ալիքում ($V_{տ}$, °C/վ): Նկ. 3.7-ում բերված թերմոգրամներից ակնհայտ է, որ n-ի փոքր արժեքների դեպքում (n ≤ 2 մոլ) V-ն կազմում է ավելի քան 1500 °C/վ, n = 3 մոլի դեպքում՝ V = 350 °C/վ: n-ի ավելի մեծ արժեքների համար ինքնատաքացման արագությունն ընդունում է այրման պրոցեսներին ոչ հատուկ ցածր արժեքներ՝ 20 - 50 °C/վ: Հարկ է նշել, որ այրման թերմոգրամներում դիտվում են նաև որոշակի իզոթերմ ջերմաստիճանային հարթակներ՝ 450-510, 650 և 790-820 °C ջերմաստիճաններում: Ընդ որում այս հարթակներն այրման պրոցեսում առավել հստակ նկատվում են այն խառնուրդների դեպքում, որտեղ նյութի ինքնատաքացման արագություններն զգալի փոքր են, այսինքն n –ի մեծ արժեքների դեպքում (նկ. 3.7, դ,ե):

Նկատի ունենալով այրման ալիքի տարածման արագության խիստ կախվածությունը այրման առավելագույն ջերմաստիճանից՝ կարելի է որոշել այրման ալիքի տարածման համար պատասխանատու ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, հիմք ընդունելով, որ այրման առավելագույն ջերմաստիճանի, արագության և էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի միջև առկա կապն արտահայտվում է ներքոբերված հավասարմամբ [126].

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{U_{ա.}}{T_{ա.}}\right) = \mathrm{Constant} - \frac{E_{էֆ.}}{2RT_{ա}} \qquad (3.1)$$

որտեղ, $E_{էֆ.}$-ն պրոցեսը բնութագրող էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան է, R-ը՝ ունիվերսալ գազային հաստատունը: Այս հավասարման համաձայն $Ln(U_ա/T_ա)$ - $1/T_ա$ կոորդինատներով գրաֆիկն իրենից ներկայացնում է ուղիղ գիծ, որի թեքության անկյան տանգենսով կարելի է որոշել պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան:



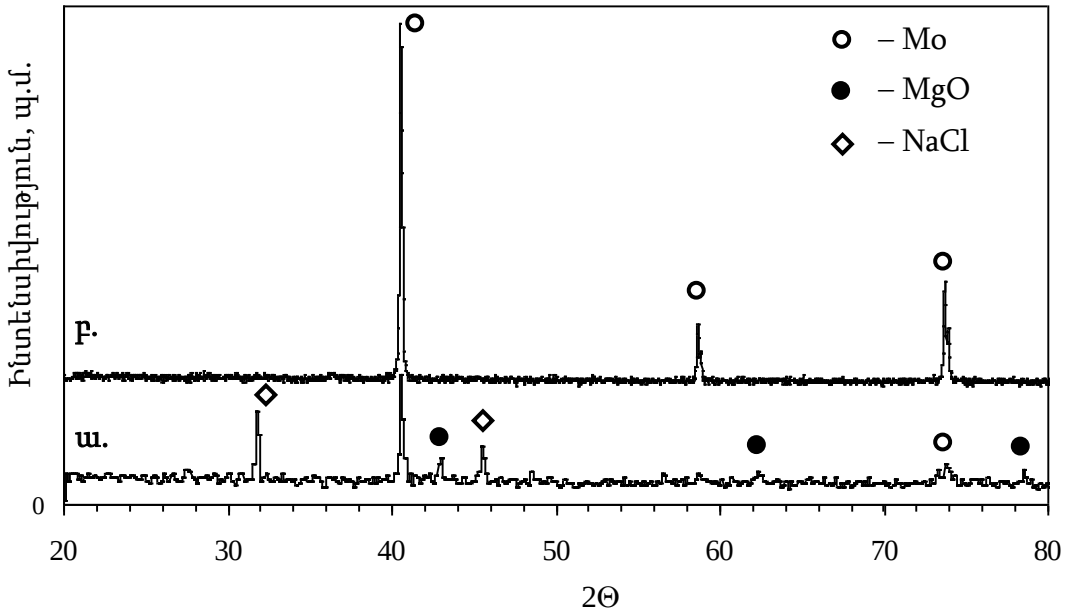
Նկ. 3.9. էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի որոշումը MoO_3 – 3Mg – nNaCl համակարգի համար

MoO_3–3Mg–nNaCl համակարգի համար ակտիվացման էներգիայի գրաֆիկն արտահայտված Արենիուսական կոորդինատներով բերված է նկ. 3.9-ում, իսկ ակտիվացման էներգիայի արժեքը կազմում է 50 կՋ/մոլ:

3.2.2. Այրման արգասիքների բնութագրում

Այրման պրոցեսի ավարտից հետո ստացված արգասիքներն ուսումնասիրվել են ֆիզիկաքիմիական անալիզի տարբեր եղանակներով, ինչպիսիք են XRD, SEM, EDS, DTA և այլն:

Այրման պինդ արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքները ցույց են տալիս, որ փոխազդեցության հիմնական արգասիքներն են հանդիսանում Mo, MgO և NaCl-ը՝ գործնականում n-ի բոլոր արժեքների համար: Նկ. 3.10-ում բերված է n=4 մոլի դեպքում ստացված այրման արգասիքի դիֆրակտոգրամներն իրականացված թթվային մշակումից առաջ և հետո: Ինչպես կարելի է համոզվել, թթվային մշակումից հետո դիֆրակտոգրամում դիտվում են միայն մոլիբդենին բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեկսներ:

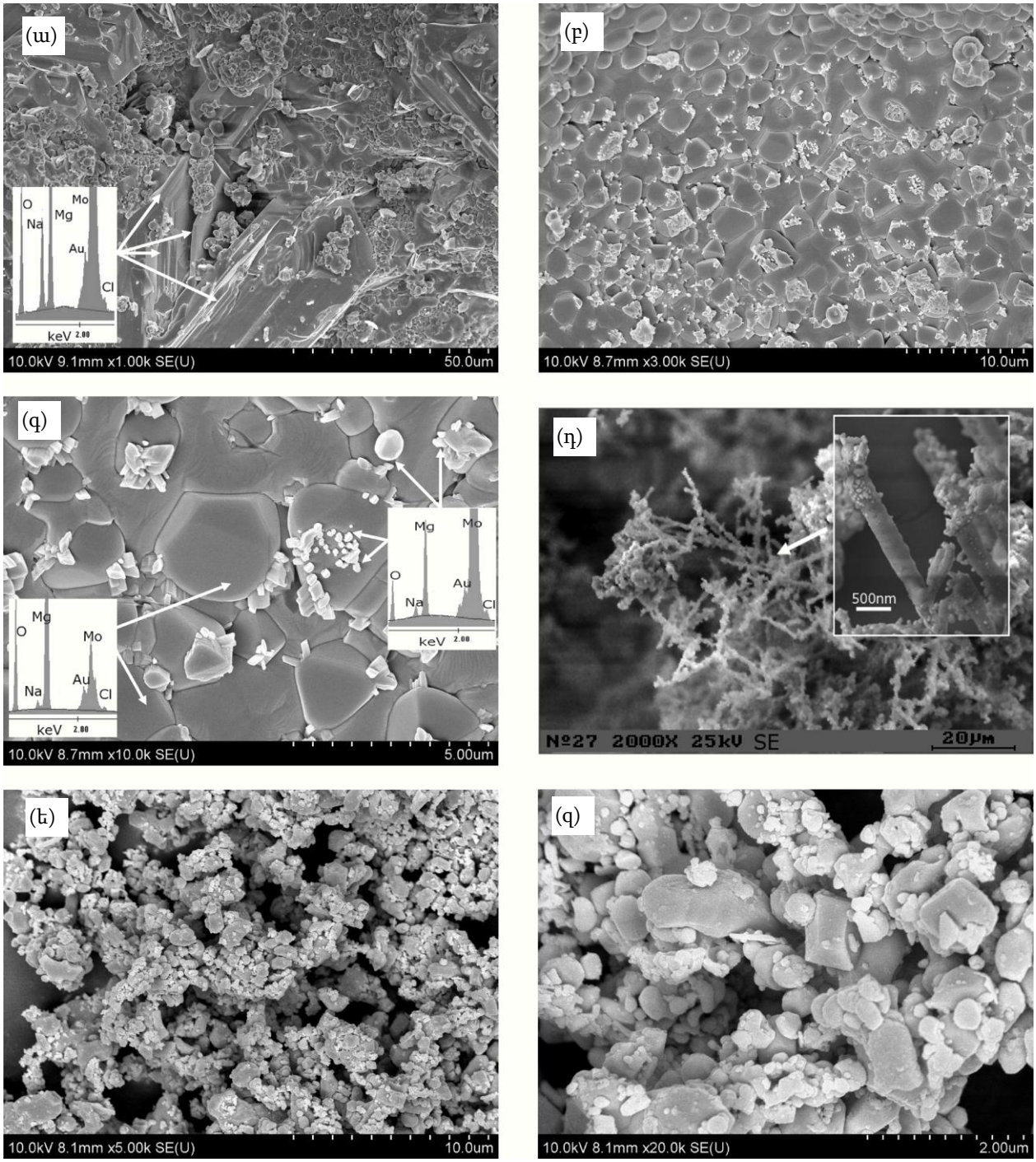


Նկ. 3.10. MoO_3 + 3Mg + 4NaCl խառնուրդի այրման արգասիքի դիֆրակտոգրամները թթվային մշակումից առաջ (ա) և հետո (բ)

Հարկ է նշել, որ այրման արգասիքում մետաղական Mo-ի առանձնացնելուց հետո, ստացված լուծույթում հայտնաբերվել է զգալի քանակությամբ մոլիբդենի իոններ: Այս արդյունքը վկայում է այն մասին, որ փոխազդեցության վերջանյութերում ձևավորվում են նաև ջրալուծ մոլիբդենային միացություններ: Լուծույթ անցած Mo-ի քանակի վերահաշվարկից պարզվում է, որ այն կազմում է ռեակցիոն խառնուրդում 1.25-1.45 զանգ. %:

Այրման արգասիքների կառուցվածքային առանձնահատկությունները պարզելու համար իրականացվել են SEM և EDS անալիզներ: Ինչպես ցույց է տրված նկ. 3.11, ա-ում, հետազոտվող նմուշների մեծ մասում դիտվում են որոշակի տեղամասեր՝ ձևավորված աղային հալույթից: Այս տեղամասերում իրականացված մոլիբդենի, մագնեզիումի և թթվածնի միկրոանալիզի արդյունքներից կարելի է ենթադրել, որ փոխազդեցության արգասիքների բյուրեղների զգալի մասը ձևավորվում է հալված աղի միջավայրում: Հարկ է նշել, որ նմանատիպ տիրույթներ հաճախ դիտվում են աղով առավել հարուստ խառնուրդներում: Բոլորովին այլ կառուցվածքային առանձնահատկություններ են դիտվում աղի փոքր պարունակությամբ խառնուրդների այրման արգասիքներում (նկ. 3.11, բ): Այս դեպքում արգասիքի միկրոկառուցվածքում դիտվում են հիմնականում հատիկավոր կառուցվածքով բյուրեղներ:

Նկ. 3.11, գ-ում բերված է միևնույն բ) նկարի մի հատվածի մեծացված պատկերը,

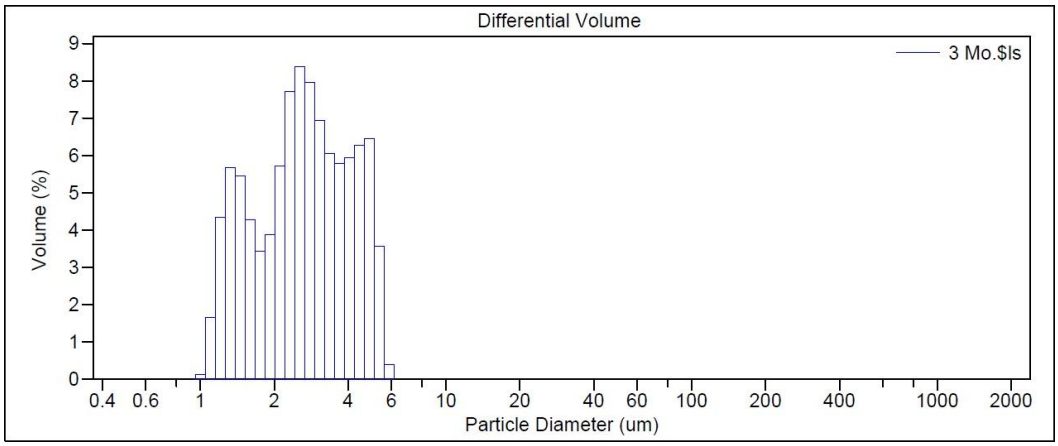


Նկ. 3.11. MoO_3+3Mg+nNaCl խառնուրդների այրման արգասիքների SEM և EDS անալիզի արդյունքները: (ա) n=4, (բ, գ) n=2, (դ) թելանման կառուցվածքով ձևավորված բյուրեղներ՝ n=4, (ե, զ) MoO_3+3Mg+4NaCl խառնուրդի այրման արգասիքը՝ թթվային մշակումից հետո

որտեղ ըստ միկրոանալիզի տվյալների, 0.3-1 մկմ հատիկայնությամբ սպիտակավուն բյուրեղներն իրենցից ներկայացնում են Mo, իսկ մինչև 5 մկմ չափս ունեցող բյուրեղները՝ MgO: Ակնհայտ է, որ Mo-ի մասնիկները գլխավորապես ձևավորվում են միկրոնի կարգի մեծության մագնեզիումի օքսիդի միջհատիկային սահմաններում: Աղի մեծ

պարունակությամբ խառնուրդների այրման արգասիքներում պարունակվում են նաև 0.5-1 մկմ տրամագծով և մինչև մի քանի տասնյակ մկմ երկարությամբ թելանման կառուցվածքով բյուրեղներ (նկ. 3.11, դ): Այս բյուրեղներում իրականացված տարրերի անալիզը ցույց է տալիս, որ նրանում առկա են ինչպես նատրիում և քլոր, այնպես էլ մոլիբդեն, մագնեզիում և թթվածին: Մեծ խոշորացումների պայմաններում իրականացված միկրոկառուցվածքային հետազոտություններից պարզվել է, որ թելանման կառուցվածքով բյուրեղները պատված են 0.05-0.3 մկմ բնութագրական չափսի բյուրեղներով:

Նկ. 3.12-ում բերված է 4 մոլ աղի պարունակության դեպքում ստացված մոլիբդենի մասնիկների չափսի բաշխման հիստոգրամը: Ինչպես ցույց է տալիս անալիզի արդյունքը՝ Mo-ը բնութագրվում է 1-6 մկմ բնութագրական չափսով: Սակայն հարկ է նշել, որ n=4 մոլի դեպքում ստացված Mo-ի կառուցվածքային ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ նպատակային արգասիքը ձևավորվում է ագլոմերատների տեսքով (նկ. 3.11, ե): Միևնույն հատվածի մեծացված տեղամասում կարելի է հստակորեն առանձնացնել իրարից էապես տարբեր բնութագրական չափսերով արգասիքի երկու



ֆրակցիաներ (նկ. 3.11. զ):

Նկ. 3.12. Mo-ի մասնիկների չափսի բաշխման հիստոգրամ MoO_3+3Mg+4NaCl խառնուրդի համար

Ֆրակցիաներից մեկում մասնիկների միջին չափն ընկած է 0.3-1 մկմ տիրույթում, իսկ մյուսում դիտվում է 0.05-0.3 մկմ հատիկայնությամբ նուրբ փոշի:

Հարկ է նշել, որ լվացումից հետո պինդ մնացորդում բացակայում են թելանման կառուցվածքով բյուրեղները: Ստացված մոլիբդենի փոշու տեսակարար մակերեսի չափումները ցույց են տալիս, որ այն կազմում է 1.35 $մ^2/գ$, թթվածնի պարունակությունը մոտ 0.2 զանգ. % է, իսկ դերիվատոգրաֆիական եղանակով օդի միջավայրում տաքացված մոլիբդենի փոշու օքսիդացման սկզբնական ջերմաստիճանը գրանցվել է 400 °C:

3.2.3. Ստացված արդյունքների քննարկում

Ստացված փորձարարական արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ փոխազդեցության բնույթը MoO_3–Mg–nNaCl համակարգում էապես կախված է աղի քանակությունից: Աղի քանակի ավելացմանը զուգընթաց այրման առավելագույն ջերմաստիճանները կարող են նվազել ընդհուպ մինչև 800 °C: Հարկ է նշել, որ աղի քանակից կախված էապես փոխվում է նաև այրման ալիքում ռեագենտների տաքացման արագությունը:

3.1.1. բաժնում ներկայացված թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքները և արգասիքների թթվային մշակման ժամանակ լուծույթում հայտնաբերված բավականին բարձր կոնցենտրացիայով մոլիբդենը թույլ են տալիս ենթադրել, որ MoO_3-ն այրման ռեժիմում փոխազդում է նաև NaCl-ի հետ՝ բերելով Na_2MoO_4 և MoO_2Cl_2 միացությունների առաջացմանը ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$2MoO_3(պ.) + 2NaCl(պ.) = MoO_2Cl_2(գ.) + Na_2MoO_4(պ., հ.) \qquad (1)$$

Այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքային հետազոտությունից պարզվել է, որ ելային խառնուրդ ներմուծվող աղը խիստ կերպով ազդում է նաև ձևավորվող արգասիքների միկրոկառուցվածքի վրա: Այսպես, աղի փոքր քանակների առկայության պայմաններում արգասիքների հատիկների ձևավորումը հիմնականում տեղի է ունենում մագնեզիումի հալույթում: Նկ. 3.11, բ, գ-ից ակընհայտ է, որ մոլիբդենի հատիկները հալույթից առանձնանալով ձևավորվում են MgO-ի միջհատիկային սահմաններում: Բոլորովին այլ է մոլիբդենի բյուրեղների առաջացման և հետագա աճի մեխանիզմն աղով

առավել հարուստ խառնուրդներում: Այս դեպքում արգասիքի հատիկների առաջացումը հիմնականում ընթանում է հալված աղի միջավայրում (նկ. 3.11, ա): Բյուրեղների ձևավորման վրա աղի ունեցած նման ազդեցությունը հավանաբար պայմանավորված է պրոցեսի համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններով և հետայրման փուլում աղի հալույթում հատիկների միաձուլման և աճի համար ստեղծված դժվարություններով:

Թելանման բյուրեղների առկայությունը նկ. 3.11, դ-ում, որոնք առաջացել են գոլորշի-հեղուկ-պինդ փոխազդեցության մեխանիզմով (1), վկայում է այրման ռեժիմում ներքոբերված ռեակցիայի հավանական ընթանալու մասին.

MoO_2Cl_2(գ.) + Na_2MoO_4(պ., հ.) + 6Mg(հ., գ.) = 2Mo(պ.) + 6MgO(պ.) + NaCl(հ., գ.) (2)

Ենթադրվում է, որ թթվային մշակումից հետո ստացված 0.05-0.3 մկմ հատիկայնությամբ Mo-ի նուրբ փոշին ձևավորվել է հիմնականում (2) ռեակցիայի ընթանալու արդյունքում: Իսկ MoO_3–3Mg–nNaCl համակարգի համար ստացված ակտիվացման էներգիայի նման ցածր արժեքը (50 կՋ/մոլ) նույնպես վկայում է գազային (հեղուկ) ֆազի մասնակցությամբ ընթացող ռեակցիայի ունեցած էական դերին նպատակային արգասիքի ձևավորման պրոցեսում:

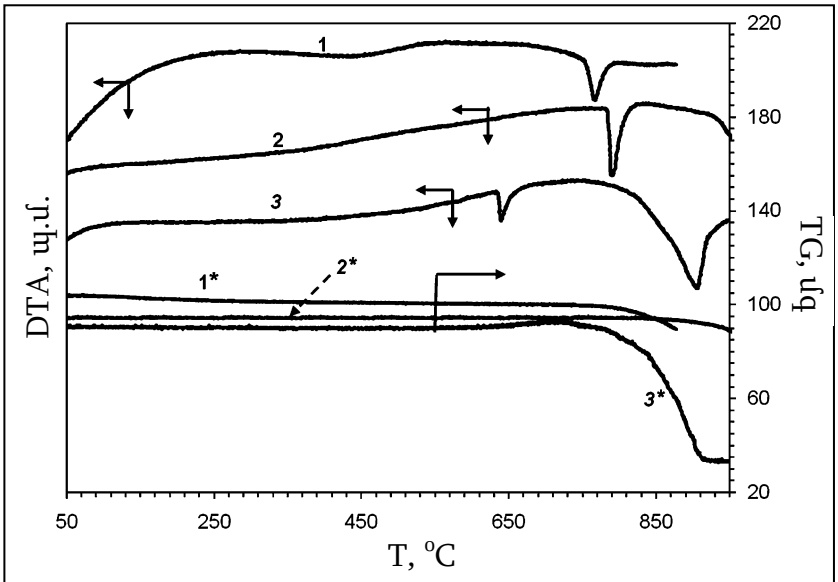
3.3. MoO_3-Mg-NaCl համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրությունը դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի եղանակով

Հարկ է նշել, որ աղերը միշտ դիտարկվել են որպես իներտ միջավայր և դրանց ազդեցությունը փոխազդեցության մեխանիզմի վրա դեռևս մանրամասն ուսումնա–սիրված չէ:

Նախկինում կատարված [78, 79] աշխատանքներում ուսումնասիրվել է անցումային շարքի մի շարք մետաղների օքսիդների (Ta_2O_5, WO_3, MoO_3, TiO_2) փոխազդեցությունը NaCl-ի հետ: Ստացված արդյունքներից պարզվել է, որ այս համակարգերում 650-950 °C տիրույթում տեղի է ունենում ինտենսիվ զանգվածի կորուստ, որը պայմանավորված է NaCl-ի գոլորշիացմամբ, ելային մետաղի օքսիդի հնարավար սուբլիմացմամբ, ինչպես նաև պրոցեսի միջանկյալ փուլերում ձևավորվող մետաղների գազային քլորիդներով և օքսիքլորիդներով: Պարզվել է նաև, որ MoO_3-ն ավելի ինտենսիվ է փոխազդում NaCl-ի հետ՝ ի տարբերություն այլ անցումային մետաղների օքսիդների [78-80]: Այդ պատճառով NaCl-ի ազդեցության ուսումնասիրությունն այրման ռեժիմում թերմիտային

ռեակցիաներում փոխազդեցության սկզբնական փուլերի վրա ունի կարևոր նշանակություն:

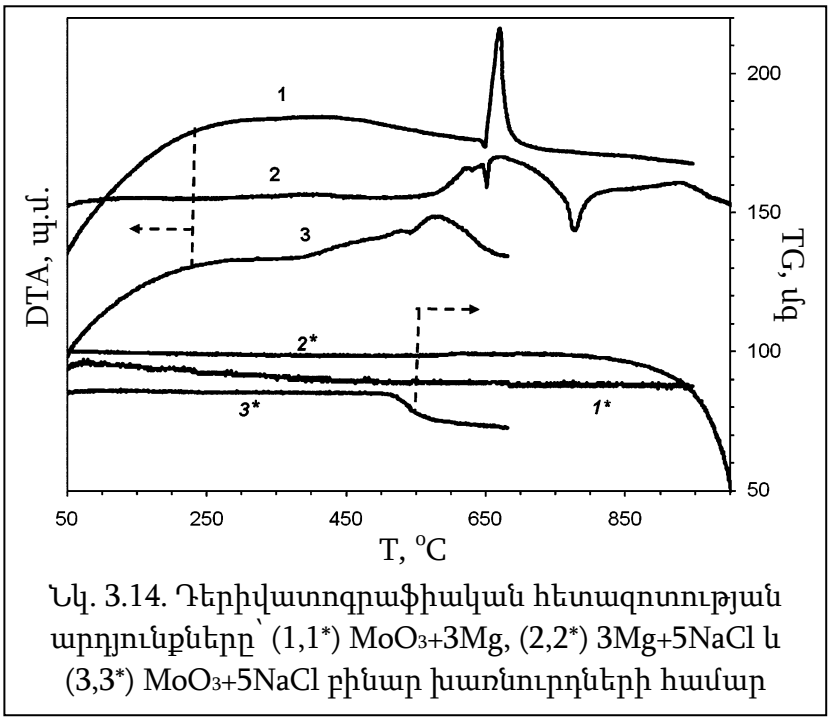
Հետազոտություններն իրականացվել են դերիվատոգրաֆիական սարքով՝ 20 °C/րոպե գծային տաքացման արագության և 20 մլ/րոպե Ar հոսքի պայմաններում: Եռյակ համակարգում ֆիզիկաքիմիական փոխարկումներն առավել լավ պատկերացնելու նպատակով նախապես ուսումնասիրվել են առանձի ռեագենտների, այնուհետև դրանց բինար կոմբինացիաների վարքը գծային տաքացման պայմաններում: Դիտարկենք յուրաքանչյուր դեպքն առանձին առանձին:



Նկ. 3.13. Ելային ռեագենտների DTA և TG կորերը: (1,1*) MoO_3, (2,2*) NaCl և (3,3*) Mg

Ելային ռեագենտների դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի արդյունքները բերված են նկ. 3.13-ում: Ինչպես երևում է բերված արդյունքներից՝ մոլիբդենի (VI) օքսիդի DTA կորի վրա առկա են երկու էնդոթերմ տիրույթներ: Առաջին էնդոթերմը 400-450°C ջերմաստիճանային տիրույթում համապատասխանում է MoO_3–ի α→ß ֆազային փոխարկման ջերմաստիճանին: Երկրորդ էնդոթերմը, որը սկսվում է 780 °C–ից, համապատասխանում է MoO_3–ի բյուրեղացանցի ձևափոխությանը և սուբլիմացմանը: Այն հստակորեն դիտվում է նաև TG կորի վրա՝ պայմանավորված զանգվածի կորստով: Նկ. 3.13-ում բերված են նաև Mg-ի և NaCl-ի հետազոտության կորերը: DTA կորերի վրա 650 °C (Mg-ի համար) և 800 °C (NaCl-ի համար) ջերմաստիճանների մոտ դիտվող էնդթերմ տիրույթները բնութագրում են ռեագենտների հալման պրոցեսները: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում դիտվում են հալված ռեագենտների գոլորշիացմամբ պայմնավորված էնդոթերմ կախումներ. 770 °C-ում՝ Mg-ի դեպքում և 880 °C-ում՝ NaCl-ի դեպքում: Այս պրոցեսները հաստատվում են TG կորերում դիտվող զանգվածի զգալի նվազմամբ:

Այնուհետև դիտարկվել են (Mg-NaCl), (MoO_3-Mg) և (MoO_3-NaCl) բինար համակարգերում հնարավոր փոխազդեցությունների բնույթը (նկ. 3.14): Ստացված արդյունքներից երևում է, որ MoO_3 + 3Mg բինար խառնուրդի դեպքում (նկ. 3.14, 1,1*) Mg-ի հալման պրոցեսին անմիջապես հաջորդում է ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցություն, որն իրենից ներկայացնում է մոլիբդենի (VI) օքսիդից մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ Mo-ի առաջացման ռեակցիան: 3Mg+5NaCl խառնուրդի դեպքում (նկ. 3.14, 2,2*) DTA կորի վրա դիտվում է խառնուրդի առանձին բաղադրիչների էնդոթերմ հալման, Mg-NaCl հալույթի առաջացման և ավելի բարձր ջերմաստիճանում՝ գոլորշիացման ջերմաստիճանային տիրույթները:



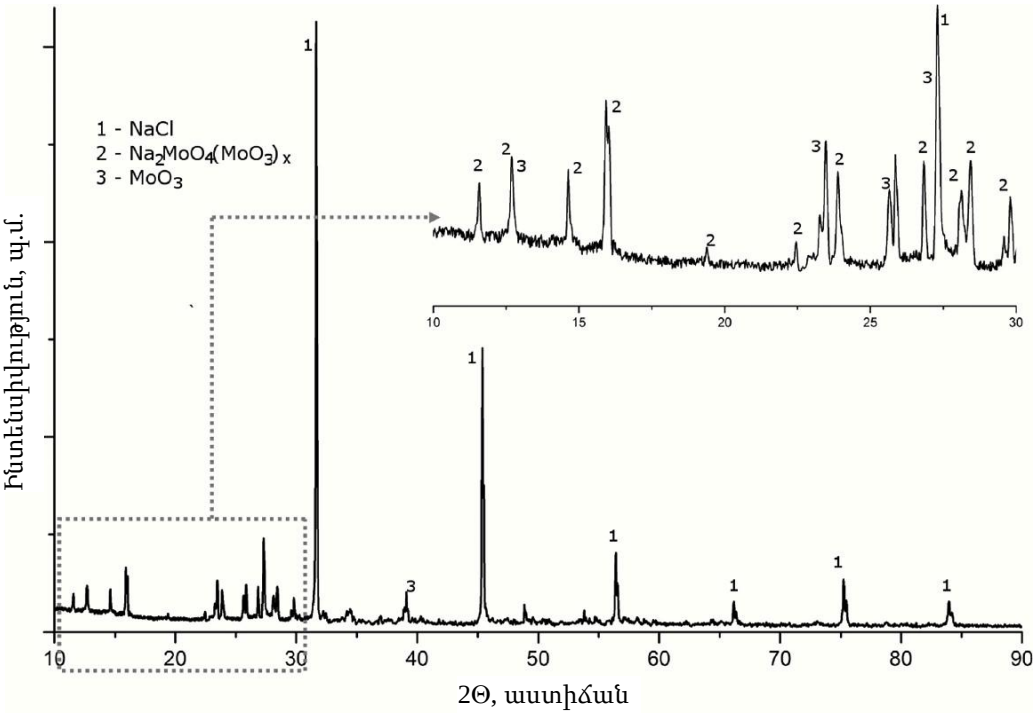
Նկ. 3.14. Դերիվատոգրաֆիական հետազոտության արդյունքները՝ (1,1*) MoO_3+3Mg, (2,2*) 3Mg+5NaCl և (3,3*) MoO_3+5NaCl բինար խառնուրդների համար

MoO_3 + 5NaCl բինար խառնուրդի դեպքում 450 ÷ 650 °C ջերմաստիճանային տիրույթում տեղի է ունենում էկզոթերմ փոխազդե-ցություն, որն ուղեկցվում է զանգվածի զգալի կորստով: Այս պրոցեսում զանգվածի կորուստը պայմանավորված է փոխազդեցության ժամանակ ձևավորված MoO_2Cl_2 գազային ֆազի առաջացմամբ [127]: Էկզոթերմ ռեակցիայի ավարտից անմիջապես հետո տաքացումն ընդհատած նմուշի պինդ մնացորդի համար իրականացվել է ռենտգենաֆազային անալիզ (նկ. 3.15): Դիֆրակտոգրամում դիտվում են NaCl-ի, MoO_3-ի և $Na_2MoO_4(MoO_3)x$ բաղադրությամբ ֆազերի բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ:

Ելային համակարգում առանձին ռեագենտների և դրանցից կազմված բինար համակարգերի DTA հետազոտություններից հետո տաքացման միևնույն պայմաններում ուսումնասիրվել է MoO_3 + 3Mg + 5NaCl խառնուրդում փոխազդեցության բնույթը (նկ. 3.16): Ինչպես երևում է ստացված արդյունքներից, DTA կորում դիտվում է Mg-ի և NaCl-ի

հալման էնդոթերմեր: Ընդ որում Mg-ի հալման պրոցեսին անմիջապես հաջորդում է MoO_3 + Mg ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցությունը:

MoO_3-Mg–NaCl համակարգում այրման թերմոգրամների (նկ. 3.7), դերիվատոգրաֆիական և արագասիքների ռենտգենաֆազային հետազոտությունների համատեղ վերլուծությունը վկայում են այն մասին, որ վերականգնիչի հալումից անմիջապես հետո տեղի է ունենում հետևյալ փոխազդեցությունը.

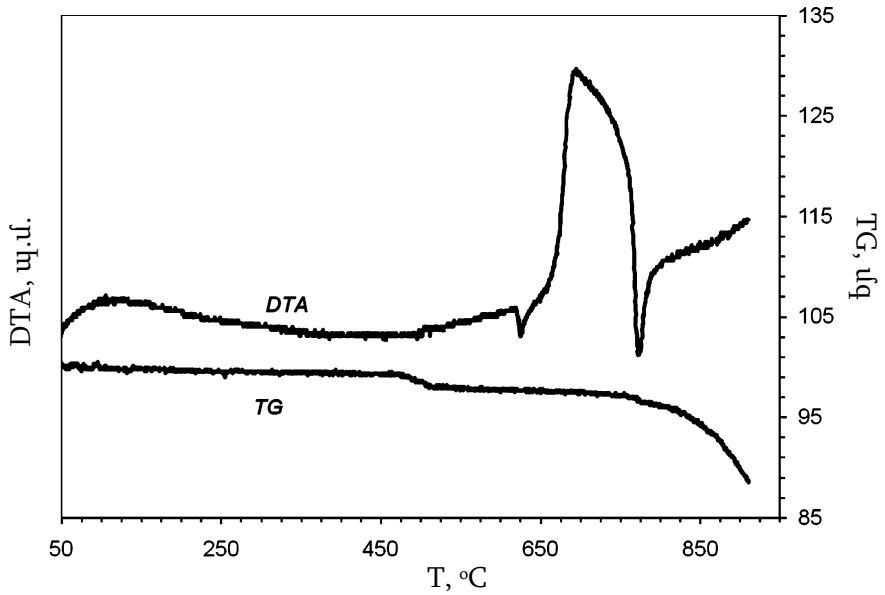


Նկ. 3.15. MoO_3 + 5NaCl խառնուրդում էկզոթերմ փոխազդեցությունից անմիջապես հետո տաքացումն ընդհատված նմուշի դիֆրակտոգրամը

$$MoO_3(պ.) + 3Mg(հ.) = Mo(պ.) + 3MgO(պ.) \qquad (3.2)$$

իսկ NaCl-ի հալման էնդոթերմ և MoO_3 + Mg էկզոթերմ փոխազդեցության տիրույթները մասամբ վերաճածկում են իրար: Ավելի ցածր տաքացման արագություններում (օրինակ 5 °C/րոպե) հնարավոր է եղել այս պրոցեսները (NaCl-ի հալումն և MoO_3 + Mg փոխազդեցությունը) տարանջատել միմյանցից: Հարկ է նշել, որ DTA կորի վրա չի դիտվում MoO_3+NaCl էկզոթերմ փոխազդեցություն, որը հավանաբար պայմանավորված է ռեակցիոն խառնուրդում աղի հարաբերական մեծ քանակներով: Սակայն զանգվածի ոչ մեծ կորուստ դիտվել է TG կորի վրա 470÷530 °C ջերմաստիճանային տիրույթում (նկ. 3.16):

Ելային ռեագենտների և նրանց տարբեր կոմբինացիաների ջերմային անալիզի արդյունքները թույլ են տալիս պարզել այրման ռեժիմում փոխազդեցության թերմոգրամներում լավ արտահայտված ջերմաստիճանային տիրույթներում ընթացող պրոցեսները: DTA հետազոտության արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ MoO_3 + 3Mg + nNaCl խառնուրդների այրման ալիքում ֆիզիկաքիմիական պրոցեսները կարող են ընթանալ համանման հերթականությամբ:



Նկ. 3.16. DTA հետազոտության արդյունքները MoO_3 + 3Mg + 5NaCl խառնուրդի համար

Այսպես, օրինակ աղի համեմատաբար մեծ պարունակությամբ նմուշների այրման թերմոգրամներում (նկ. 3.7) նկատվում են DTA կորերում գրանցված էֆեկտների համապատասխան ջերմաստիճանային տիրույթները: Մասնավորապես 450-650 °C ջերմաստիճանային տիրույթում մոլիբդենի (VI) օքսիդը էկզոթերմ փոխազդեդության մեջ է մտնում NaCl-ի հետ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$2MoO_3(պ.) + 2NaCl(պ.) = MoO_2Cl_2(գ.) + Na_2MoO_4(պ., հ.) \qquad (3.3)$$

Շնորհիվ այս փոխազդեցության, Mo-ի հետագա վերականգնումը կարող է ընթանալ նաև հեղուկ և գազ ֆազերից, ինչի արդյունքում ձևավորվում են թելանման կառուցվածքով բյուրեղներ (նկ. 3.11, դ): Իհարկե, կասկածից դուրս է, որ մոլիբդենի զգալի մասը վերականգնվում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի.

$$MoO_3(պ.) + 3Mg(հ.) = Mo(պ.) + 3MgO(պ.) \qquad (3.4)$$

MoO_3 + 5NaCl խառնուրդի փոխազդեցության արգասիքներում նատրիումի մոլիբդատի ածանցյալների հայտնաբերումը (նկ. 3.15, $Na_2MoO_4(MoO_3)x$) հաստատում է

այրման ռեժիմում (3.3) ռեակցիայի տեղի ունենալը՝ դրանով իսկ վկայելով թերմոդինամիկական վերլուծության և այրման ալիքում ստացված փորձարարական արդյունքների հավաստիությունը:

3.4. Այրման օրինաչափությունները MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl համակարգերում և $MoSi_2$-ի մանրահատիկ փոշու ստացումը

3.4.1. Փոխազդեցության օրինաչափությունները MoO_3-Mg-Si/SiO_2-NaCl համակարգերում և $MoSi_2$-ի մանրահատիկ փոշու ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում

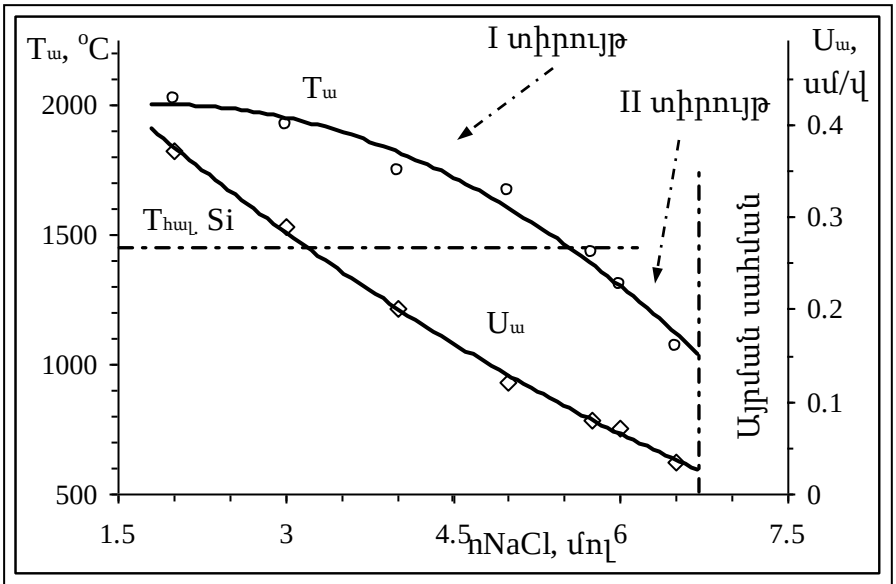
Հիմնվելով 3.1 բաժնում քննարկված թերմոդինամիկական անալիզի արդյունքների վրա՝ ուսումնասիրվել է MoO_3+3Mg+2Si և MoO_3+7Mg+2SiO_2 խառնուրդների այրման պրոցեսներն իներտ գազի (արգոնի) միջավայրում 1 ՄՊա ճնշման պայմաններում [70, 75]: Ինչպես և սպասվում էր, այս համակարգերի այրումն ընթանում է շատ բուռն, այնպես որ նույնիսկ միկրոթերմոզույգային եղանակով հնարավոր չէ իրականացնել այրման պարամետրերի հստակ չափումներ ($T_ա$ և $U_ա$):

Այրման արգասիքների գրավիմետրական անալիզի արդյունքները ցույց են տալիս, որ այս դեպքում այրման պրոցեսն ուղեկցվում է մոտ 50 զանգ. % կորստով: Վերջինս պայմանավորված է այրման նախաբոցային և ռեակցման գոտիներում ելային ռեագենտների և միջանկյալ նյութերի մասնակի գոլորշիացմամբ և նմուշից դրանց հեռացմամբ: Այրման պինդ արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզների արդյունքներից պարզվել է, որ առկա են մագնեզիումի օքսիդ, մոլիբդենի դիսիլիցիդ և սիլիցիումով աղքատ այլ սիլիցիդներ, ինչպես նաև փոքր քանակությամբ ազատ սիլիցիում և մագնեզիումի սիլիկատային միացություններ:

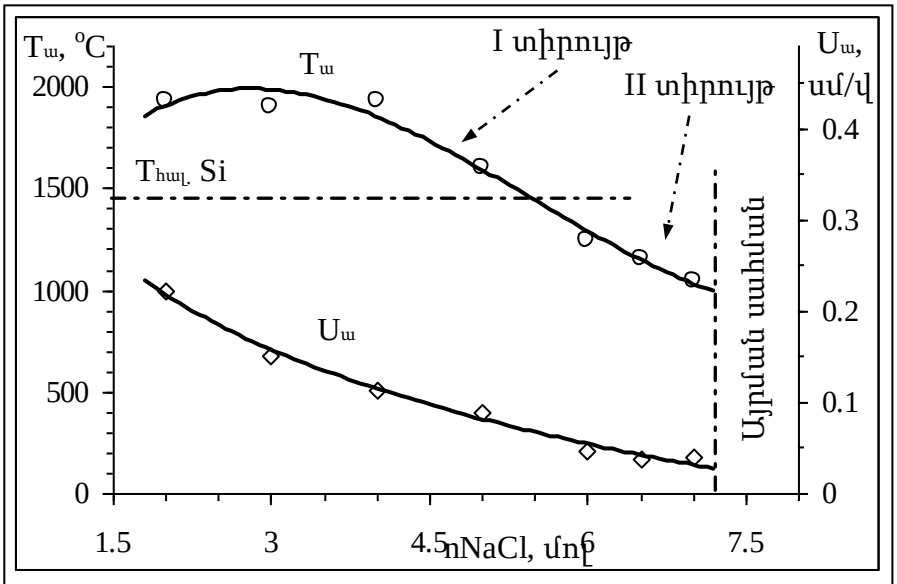
Այրման պայմանների մեղմացման նպատակով ելային խառնուրդ է ներմուծվել նատրիումի քլորիդ, որպես «իներտ» նոսրացուցիչ: Ինչպես արդեն նշվել է, ալկալիական մետաղների հալոգենիդներով նոսրացման եղանակը լայն կիրառում է գտել տարբեր բնույթի ԲԻՍ պրոցեսներում [71-74, 76]: Մեր կողմից ուսումնասիրվել են (MoO_3+3Mg+2Si+nNaCl) և (MoO_3+7Mg+2SiO_2+nNaCl) խառնուրդների այրման պարամետրերի ($T_ա$ և $U_ա$), կրած փոփոխություններն ու ֆազագոյացման օրինաչափությունները՝ կախված ելային խառնուրդում նատրիումի քլորիդի քանակից

(n, մոլ): Կատարված հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ նոսրացուցիչի ներմուծման և հետագա ավելացման պայմաններում այրման պրոցեսը տեղափոխվում է մեղմ, կառավարելի ռեժիմ: Դա հնարավորություն է ստեղծում ոչ միայն մեծացնել ելանյութի փոխարկման աստիճանը՝ սահմանափակելով արտանետումների բաժինը և կարգավորել նպատակային վերջնանյութի ($MoSi_2$-ի) միկրոկառուցվածքը, այլ նաև իրականացնել այրման պարամետրերի չափումներ միկրոթերմոզույգային եղանակով:

Կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ելային խառնուրդում նոսրացուցիչի քանակության մեծացումը բերում է այրման արագության և ջերմաստիճանի նվազման՝ ընդհուպ մինչև այրման սահմանի ի հայտ գալը (նկ. 3.17): MoO_3–3Mg–2Si–nNaCl համակարգում այրման սահմանն ըստ NaCl-ի քանակության դիտվել է 7 մոլի դեպքում (58.3 զանգ. % NaCl), իսկ MoO_3–7Mg–$2SiO_2$–nNaCl համակարգում՝ 7.5 մոլ արժեքի դեպքում (50 զանգ. % NaCl) (նկ. 3.18): Ինչպես երևում է ստացված արդյունքներից, այրման ալիքի տարածման արագությունն երկու համակարգերի դեպքում էլ նվազում է 8÷10 անգամ՝ այրման սահմանի մոտ կազմելով ընդամենը 0.035 ÷ 0.037 սմ/վ: Միևնույն ժամանակ երկու համակարգերի դեպքում



Նկ. 3.17. MoO_3–3Mg–2Si–nNaCl համակարգի այրման պարամետրերի փոփոխությունը կախված նոսրացուցիչի քանակից



Նկ. 3.18. MoO_3–7Mg–$2SiO_2$–nNaCl համակարգի այրման պարամետրերի փոփոխությունը կախված NaCl-ի քանակից

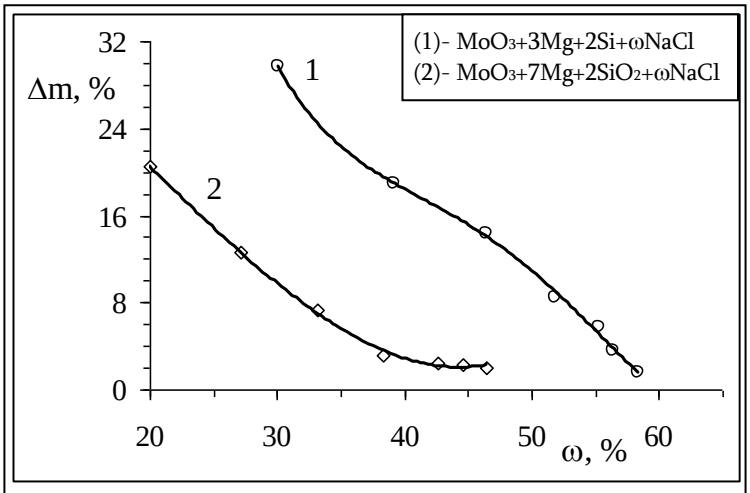
էլ այրման ջերմաստի-ճանները նոսրացուցիչի քանակի մեծացմանը զուգընթաց նվազում են մոտ երկու անգամ՝ 2000 °C-ից նվազելով մինչև 1050 °C-ի:

Հարկ է նշել, որ երկու համակարգերի դեպքում էլ այրման պրոցեսն ընթանում է ջերմաստիճանային երկու տարբեր ռեժիմներում՝ I (բարձր ջերմաստիճանային) տիրույթ. դա Si-ի հալման կետից բարձր ջերմաստիճաններն են ($T_ա$ > 1410 °C), և II (ցածր ջերմաստիճանային) տիրույթ. սիլիցիումի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններն են (1410÷1050 °C): Այսպիսով, աղային նոսրացման պայմաններում հաջողվել է այրման պրոցեսն իրականացնել նաև սիլիցիումի հալման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճաններում:

Ըստ այրման արգասիքների գրավիմետրական անալիզի արդյունքների, զանգվածի հարաբերական փոփոխությունը ($\Delta m=(m_{ել}-m_{արգ})/m_{ել})*100$ %) ելային նմուշի զանգվածի նկատմամբ n–ի արժեքի մեծացման հետ նվազում է անընդհատ կերպով (նկ. 3.19): Ընդ որում MoO_3–3Mg–2Si–nNaCl համակարգի դեպքում Δm-ի փոփոխությունն ավելի զգալի է: Սակայն երկու համակարգերում էլ այրման սահմանին մոտ Δm-ի արժեքը կազմում է ընդամենը 1.5÷3.5 զանգ. %:

Նկ. 3.17 և 3.18-ից պարզորոշ երևում է, որ երկու համակարգերում էլ այրման սահմանին մոտ այրման ջերմաստիճանը ցածր է նատրիումի քլորիդի եռման ջերմաստիճանից (1470 °C), ինչով և պայմանավորված է Δm-ի նվազագույն արժեքները:

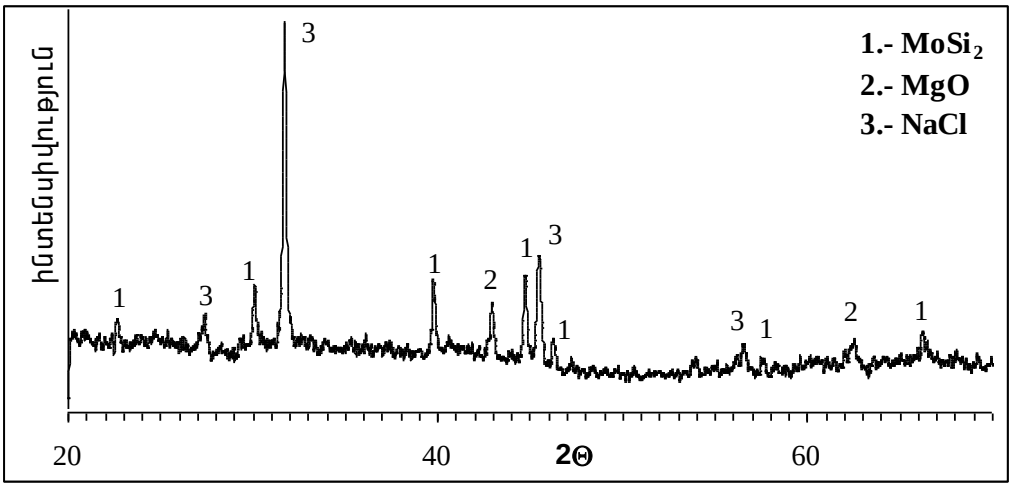
Նոսրացուցիչի համեմատաբար փոքր քանակների ներմուծման դեպքում՝ ω<40 զանգ. % (T≥1800 °C), այրման պրոցեսից հետո հաստատուն ճնշման ռեակտորի պատերին նկատվել է սպիտակ գույնի մեծ քանակությամբ փաթիլանման արտանետումներ: Վերջինիս դիֆրակտոգրամում գրանցվել են NaCl-ին բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ:



Նկ. 3.19. Ռեակցիոն համակարգերի այրման արգասիքների զանգվածի հարաբերական փոփոխությունը (Δm) կախված NaCl-ի քանակից

Իրականացվել է նաև այրման արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզ: Պարզվել է, որ վերը նշված երկու համակարգերի

դեպքում նոսրացուցիչի քանակի փոփոխման ողջ տիրույթում այրման արգասիքները պարունակում են NaCl, MgO և $MoSi_2$ (նկ. 3.20):



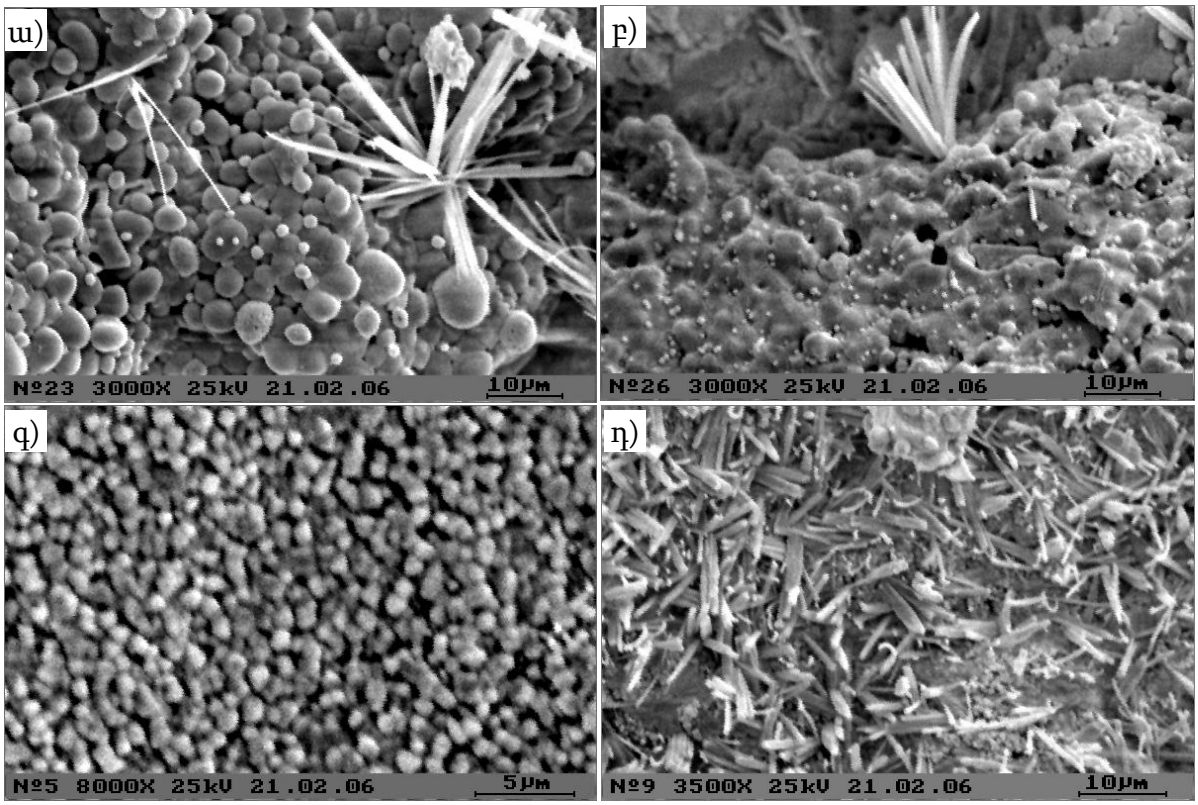
Նկ. 3.20. MoO_3+3Mg+2Si+56.3%NaCl խառնուրդի այրման արգասիքի դիֆրակտոգրամը

Հարկ է նշել, որ նույնիսկ նոսրացուցիչի մեծ պարունակությամբ խառնուրդների դեպքում, այրման ջերմաստիճանի բավականաչափ ցածր լինելու պայմաններում ($T_{ա.}<T_{հալ}(Si)$), տեղի է ունենում մոլիբդենի սիլիցավորման պրոցես: Եվ ինչպես տեսնում ենք ստացված դիֆրակտոգրամից՝ մոլիբդենի սիլիցիդներից գլխավորապես մոլիբդենի դիսիլիցիդին բնորոշ բնութագրական ռեֆլեքսներն են վառ արտահայտված, իսկ Mo-ի մյուս սիլիցիդային ֆազերը կամ չեն առաջացել, կամ էլ այնքան քիչ քանակներով են ստացվել, որ դրանց բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսները չեն նկատվում դիֆրակտոգրամում: Այսպիսով այրման ռեժիմում առաջին անգամ հնարավոր է եղել իրականացնել մոլիբդենի սիլիցավորման պրոցես սիլիցիումի հալումից ցածր ջերմաստիճաններում՝ որպես հիմնական արգասիք ստանալով մոլիբդենի դիսիլիցիդը: Այս արդյունքները հաստատվել են նաև արգասիքներում իրականացված քիմիական անալիզներով: Պարզվել է, որ սիլիցիումի հալումից ցածր ջերմաստիճաններում այրման արգասիքներում ազատ սիլիցիումի քանակությունը ելային խառնուրդի նկատմամբ նվազում է ավելի քան 6 անգամ՝ հասնելով մինչև 1-1.3 զանգ. %-ի:

3.4.2. Նատրիումի քլորիդի ազդեցությունը այրման արգասիքի միկրոկառուցվածքի ձևավորման վրա

Ուսումնասիրվող համակարգերում այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքի ձևավորման վրա NaCl-ի ունեցած ազդեցությունը պարզաբանելու նպատակով

MoO_3+2Mg+3Si+ωNaCl խառնուրդների այրման արգասիքները հետազոտվել են լուսածրային էլեկտրոնային մանրադիտակով (նկ. 3.21):

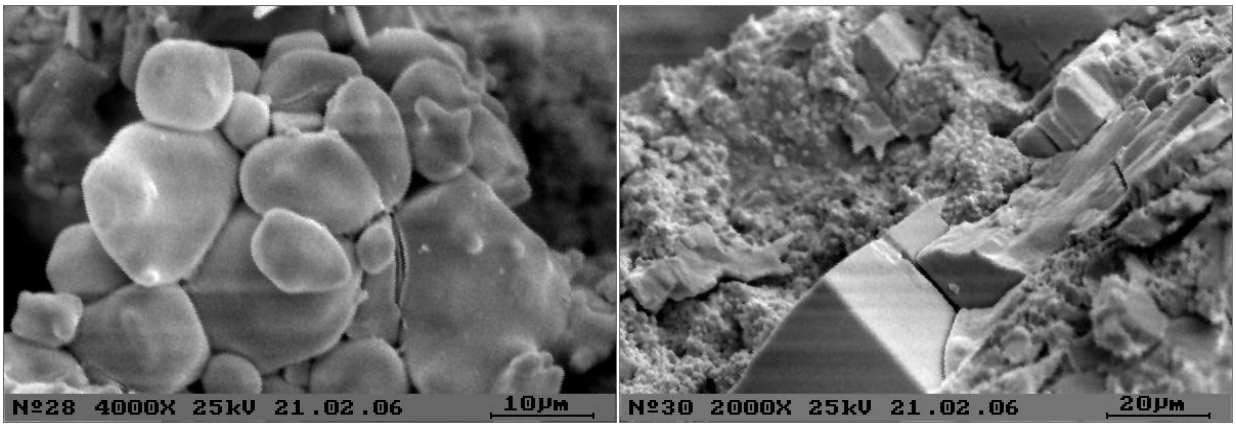


Նկ. 3.21. MoO_3+3Mg+2Si+ωNaCl խառնուրդների այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքները. ա) ω = 30, բ) ω = 46.25, գ) և դ) ω = 56.3 զանգ. %

Ստացված արդյունքներից պարզվել է, որ ելային խառնուրդում 30 զանգ. % նատրումի քլորիդի առկայության դեպքում ստացված արգասիքի միկրոկառուցվածքում առկա են 5÷15 մկմ չափսեր ունեցող գնդաձև և մինչև մի քանի տասնյակ մկմ երկարությամբ ձողաձև բյուրեղներ (նկ. 3.21, ա): NaCl-ով առավել հարուստ խառնուրդների դեպքում, մասնավորապես ω = 46.25 զանգ. %, այրման արգասիքներում առկա են հալույթից ձևավորված միաձուլված տիրույթներ (նկ. 3.21, բ), որոնցում պարզորոշ կերպով առանձնացվում են մեծ քանակությամբ 2÷5 մկմ չափսեր ունեցող հատիկավոր բյուրեղներ: Այստեղ նույնպես նկատվել են ձողաձև բյուրեղներ: Աղի առավելագույն պարունակության դեպքում (ω = 56.3 զանգ. %) ելային խառնուրդի այրման արգասիքներում առկա են հիմնականում թեփուկավոր և 0.5-1 մկմ չափսերով բյուրեղներ (նկ. 3.21, գ և դ):

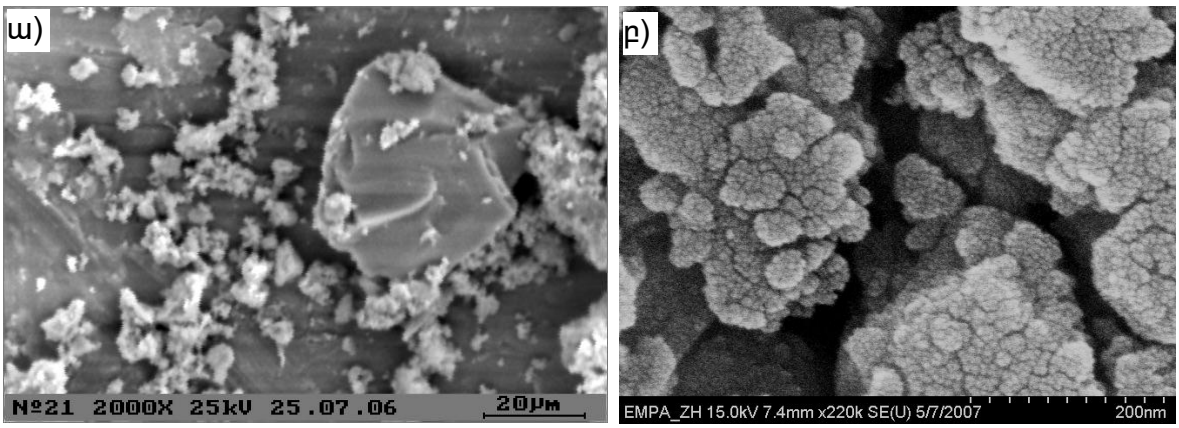
Բացի վերը նշվածներից, բոլոր դեպքերում այրման արգասիքներում նկատվում են նաև 30÷50 մկմ և 10÷30 մկմ չափսերի խորանարդաձև և խոշոր հատիկավոր բյուրեղներ

(նկ. 3.22): Այսպիսով պարզվում է, որ այրման արգասիքներում առկա են մի քանի տեսակի բնութագրական բյուրեղներ: Այս բյուրեղները նույնականացնելու նպատակով այրման արգասիքներն ենթարկվել են փուլային մշակման:



Նկ. 3.22. MoO_3+3Mg+2Si+ωNaCl խառնուրդի այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքները

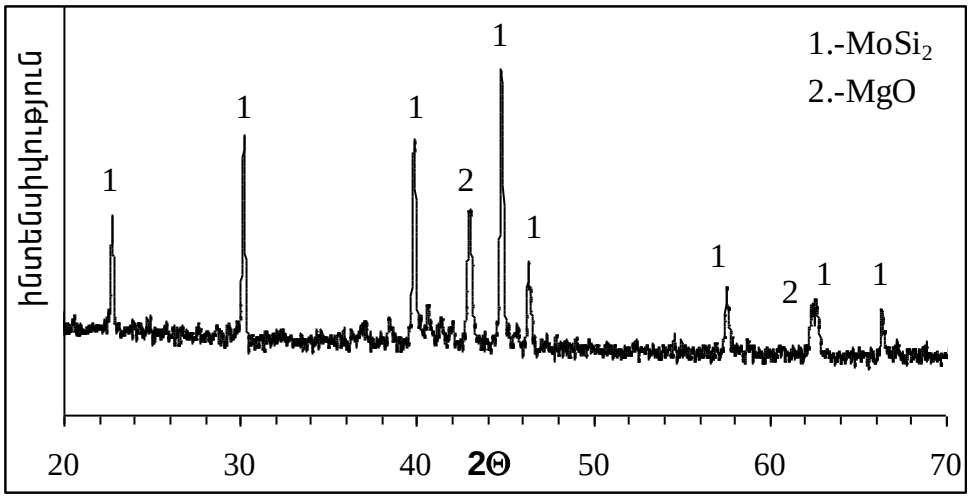
MoO_3+3Mg+2Si+56.3%NaCl համակարգի այրման արգասիքը թորած ջրով լվանալուց հետո կատարվել է չլուծված մասի միկրոկառուցվածքային անալիզ (նկ. 3.23, ա): Ստացված արդյունքներից պարզվել է, որ ջրային լվացումից հետո չլուծված պինդ ֆազում բացակայում են ձողաձև, թեփուկավոր և խորանարդային բյուրեղները, և առկա են խոշոր հատիկավոր (15÷30 մկմ) և ենթամիկրոնային չափսի բյուրեղներ: Նույն նմուշներում իրականացված ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքից կարելի է տեսնել, որ ստացված դիֆրակտոգրամում բացակայում են նատրիումի քլորիդին բնորոշ բնութագրական ռեֆլեքսները (նկ. 3.24):



Նկ. 3.23. MoO_3+3Mg+2Si+56.3%NaCl այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքային անալիզները ա) ջրային լվացումից և բ) թթվային մշակումից հետո

Այս արդյունքները համեմատվել են հետևյալ տեսական հաշվարկի հետ: Այրման արգասիքը թորած ջրով լվանալուց հետո չորացվել է վառարանում և կշռվել: Պարզվել է,

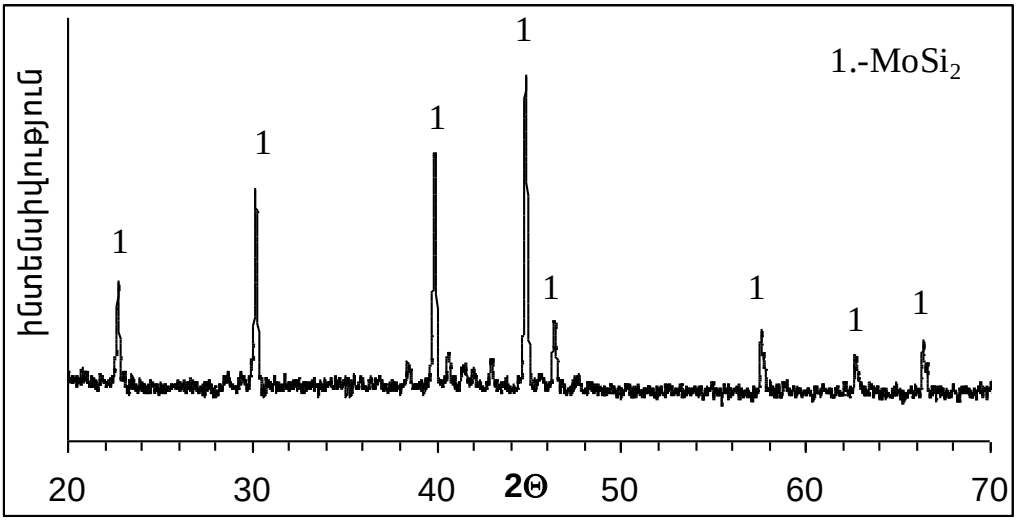
որ նմուշի զանգվածի կորուստը լվացման արդյունքում կազմում է 54.8 զանգ.%, այն դեպքում, երբ ելային խառնուրդում նատրիումի քլորիդի պարունակությունը կազմում է 56.3 զանգ.%:



Նկ. 3.24. MoO_3+3Mg+2Si+56.3%NaCl այրման արգասիքի ջրային լվացումից հետո չլուծված պինդ մնացորդի դիֆրակտոգրամը

Այսինքն վստահորեն կարելի է պնդել, որ վերը նշված խորանարդային, թեփուկավոր և ձողաձև բյուրեղներն իրենցից ներկայացնում են նատրիումի քլորիդի բյուրեղներ: Թորած ջրով լվացումից հետո նմուշներն անցկացվել են մշակման երկրորդ փուլով՝ 5 %-ոց աղաթթվի լուծույթով: Չլուծված պինդ մնացորդի համանման մշակումից հետո զանգվածի կորուստը կազմել է 73.5 զանգ. %: Ըստ տեսական հաշվարկների թթվային մշակմամբ համակարգից NaCl-ի և MgO-ի հեռացման դեպքում զանգվածի գումարային կորուստը պետք է կազմեր 75.6 զանգ. %: Ստացված արդյունքները հաստատվում են նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզներով (նկ. 3.25), ըստ որի ստացված դիֆրակտոգրամում բացակայում են MgO-ին բնորոշ բնութագրական ռեֆլեքսները: Կրկնակի մշակումից հետո ստացված նմուշի միկրոկառուցվածքային անալիզի արդյունքում ստացված նկարում առկա է միայն նանոչափսի հատիկավոր բյուրեղներ (նկ. 3.23, բ): Այստեղից կարելի է եզրակացնել, որ խոշորահատիկ բյուրեղներն իրենցից ներկայացնում են մագնեզիումի օքսիդ: Ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների համաձայն այրման արգասիքի թթվային մշակումից հետո ստացված զանգվածն իրենից ներկայացնում է մոլիբդենի դիսիլիցիդ (նկ. 3.25): Սակայն, ինչպես երևում է

դիֆրակտոգրամից, բացի մոլիբդենի դիսիլիցիդին բնորոշ ռեֆլեքսներից առկա են նաև փոքր ինտենսիվությամբ այլ ռեֆլեքսներ, որոնք բնութագրական են Mo_5Si_3 սիլիցիդին:



Նկ. 3.25. MoO_3+3Mg+2Si+56.3%NaCl այրման արգասիքների թթվային լվացումից հետո նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքը

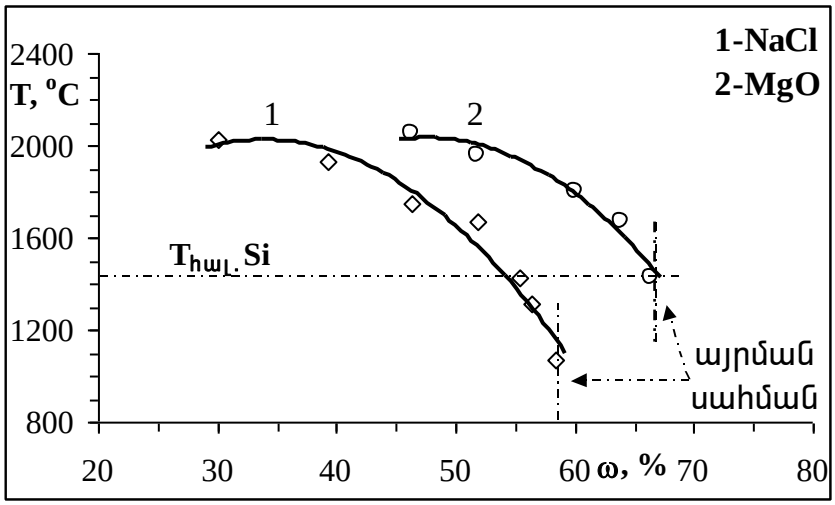
Հարկ է նշել, որ MoO_3+7Mg+2SiO_2+48%NaCl խառնուրդի այրման արգասիքի ջրային լվացումից և թթվային մշակումից հետո ստացված նյութի դիֆրակտոգրամում առկա են ոչ միայն Mo_5Si_3 բաղադրությամբ սիլիցիդ, այլ նաև մետաղական մոլիբդեն:

Այրման արգասիքներում թթվային մշակումից հետո կատարված ազատ սիլիցիումի որոշման անալիզների համաձայն, նրանցում առկա է 6÷6.5 % ազատ սիլիցիում, սակայն նկ. 3.25-ում սիլիցիումին բնորոշ ռեֆլեքսներ չեն դիտվում: Այս հանգամանքը թույլ է տվել ենթադրել, որ ազատ սիլիցիումն այրման արգասիքներում գտնվում է, ամենայն հավանականությամբ, ամորֆ վիճակում:

Հիմնվելով նկ. 3.25-ում ստացված ռենտգենագրամի տվյալներից՝ Շերրերի հավասարումով գնահատվել է մոլիբդենի դիսիլիցիդի բյուրեղի բնութագրական չափսը, որի համար ստացվել է 40 նմ միջին բնութագրական չափս: Սակայն, ինչպես տեսնում ենք նկ. 3.23, բ-ից, ձևավորված արգասիքը, չնայած գտնվում է ագլոմերատի ձևով, բայց այնուամենայնիվ առանձին բյուրեղներն ունեն 10 նմ միջին բնութագրական չափս: Այդ նմուշների տեսակարար մակերեսի չափումներն ըստ ԲԷԹ եղանակի տվել են 24 մ^2/գ արժեք: Եթե ստացված $MoSi_2$-ի բյուրեղները լինեին կատարյալ գնդաձև կառուցվածքով, ապա ԲԷԹ-ի եղանակով ստացված տեսակարար մակերեսը կհամապատասխաներ 6.7 նմ միջին բնութագրական չափսով բյուրեղահատիկների:

3.4.3. Նոսրացուցիչի բնույթի ազդեցությունը MoO_3+3Mg+2Si խառնուրդի այրման պարամետրերի վրա

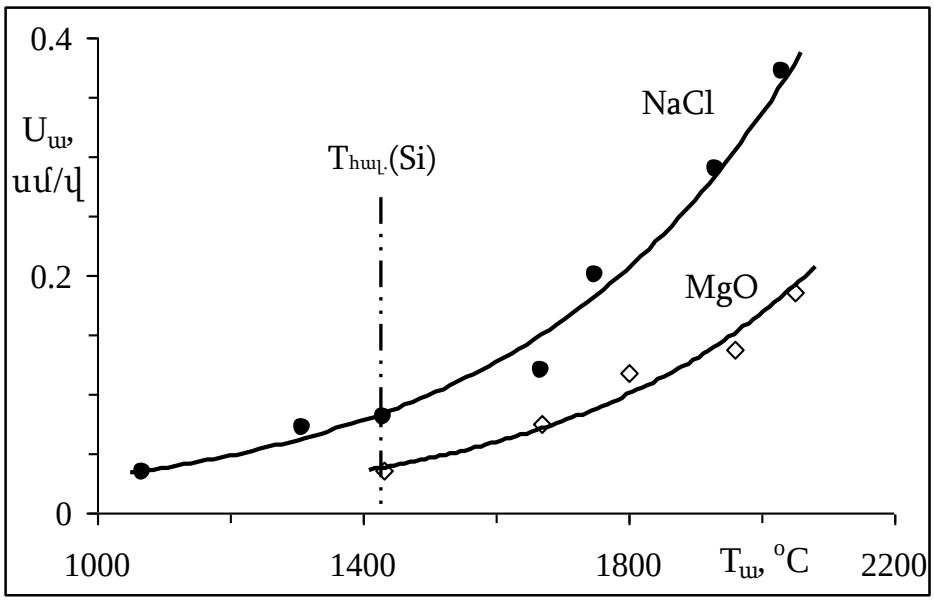
Հետազոտվող համակարգում այրման պրոցեսի, ինչպես նաև նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքի ձևավորման վրա նոսրացուցիչի բնույթի ունեցած ազդեցության պարզաբանման նպատակով NaCl-ը փոխարինվել է այլ բնույթի նոսրացուցիչով՝ մագնեզիումի օքսիդով: Վերջինի ընտրությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ մագնեզիումի օքսիդի հալման ջերմաստիճանը (2830 °C) բավականաչափ բարձր է այրման առավելագույն ջերմաստիճաններից, ի տարբերություն նատրիումի քլորիդի, և այրման պրոցեսում այն գտնվում է պինդ վիճակում: Կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ MoO_3–3Mg–2Si համակարգում մագնեզիումի օքսիդի ներմուծումը բերում է այրման ջերմաստիճանի զգալի նվազման: Մասնավորապես, ելային խառնուրդում 45 զանգ. % մագնեզիումի օքսիդի առկայության դեպքում այրման ալիքում առավելագույն ջերմաստիճանը գրանցվել է 2050 °C: Այս դեպքում այրման սահմանն ըստ նոսրացուցիչի քանակության դիտվել է ելային խառնուրդում 66.5 զանգ. % MgO-ի դեպքում, իսկ այրման ջերմաստիճանը կազմել է 1425 °C: Համեմատության համար նկ. 3.26-ում բերված է MoO_3+3Mg+2Si խառնուրդի այրման ջերմաստիճանի փոփոխությունը կախված տարբեր բնույթի նոսրացուցիչների զանգվածային բաժնից: Ինչպես երևում է նկարում բերված համեմատությունից, NaCl-ով նոսրացման



Նկ. 3.26. MoO_3+3Mg+2Si խառնուրդի այրման ջերմաստիճանի փոփոխությունը կախված նոսրացուցիչի զանգվածային բաժնից և բնույթից

դեպքում այրման սահմանը գրանցվել է ω =58 զանգ. % արժեքի դեպքում, այսինքն նոսրացուցիչի ավելի փոքր զանգվածային բաժնի դեպքում, քան MgO-ի պարագայում (66.5 զանգ. %): Մյուս կողմից, համեմատած մագնեզիումի օքսիդի հետ համեմատած նատրիումի քլորիդի դեպքում այրման սահմանը գրանցվել է ավելի ցածր ջերմաստիճանում (1050 °C): Այս հանգամանքը, հավանաբար, պայմանավորված է նոսրացուցիչների ջերմունակությունների զգալի տարբերությամբ, ինչպես նաև NaCl-ի ֆազային փոխարկումով: Նշենք, որ նատրիումի քլորիդի տեսակարար ջերմունակությունը հավասար է 50.5 Ջ/մոլ.K, իսկ մագնեզիումի օքսիդի համար այն կազմում է 37.2 Ջ/մոլ.K:

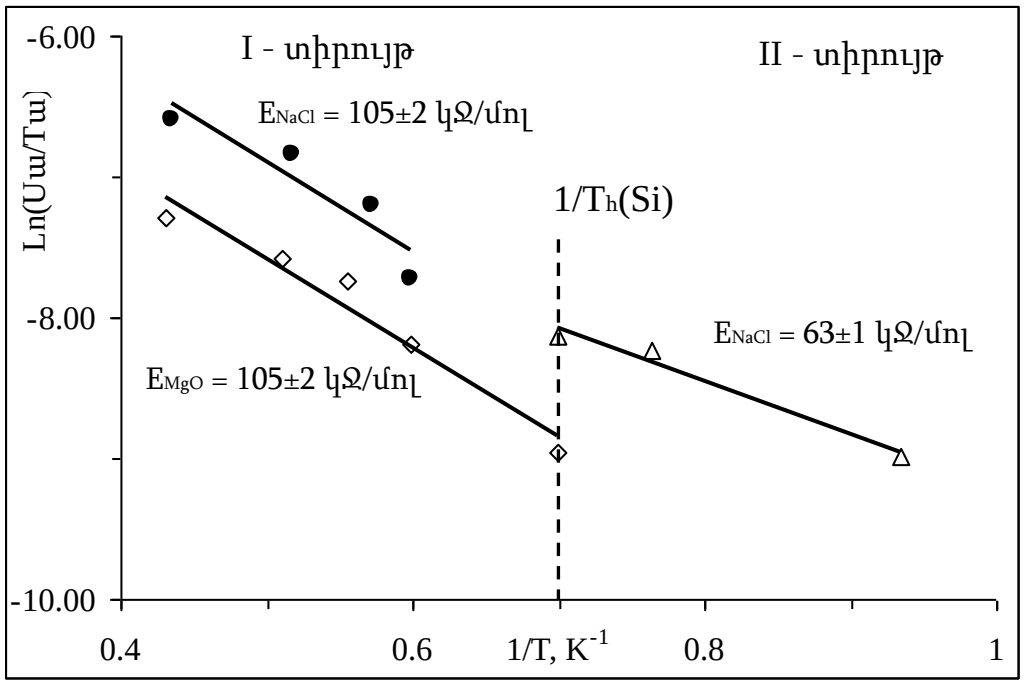
Ինչպես երևում է նկ. 3.26-ում բերված կորերից, սիլիցիումի հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում ստացված $T_ա$ – ω կախման օրինաչափություններն երկու նոսրացուցիչների դեպքում ունեն համանման բնույթ: Օգտագործված նոսրացուցիչների դեպքում այրման արագությունների տարբերությունը գնահատելու նպատակով կառուցվել են այրման ջերմաստիճան–արագություն կախումները: Նկ. 3.27-ում բերված կորերի համեմատությունից ակնհայտ է, որ MoO_3+3Mg+2Si խառնուրդում երկու նոսրացուցիչներով նոսրացման դեպքում այրման ջերմաստիճան–արագություն օրինաչափություններն ընդհանուր առմամբ ունեն համանման բնույթ՝ արտահայտված էքսպոնենցիալ օրենքով:



Նկ. 3.27. MoO_3+3Mg+2Si+ωMgO/NaCl խառնուրդների այրման արագության փոփոխությունը կախված այրման առավելագույն ջերմաստիճանից

Սակայն բարձր ջերմաստիճանային տիրույթում ($T_{ա.} \geq T_{հալ.}(Si)$), $MoO_3+3Mg+2Si$ խառնուրդը NaCl-ով նոսրացնելիս այրման արագությունը 2÷2.5 անգամ ավելի մեծ է՝ համեմատած մագնեզիումի օքսիդով նոսրացման դեպքի հետ:

Այրման արագության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտված արենիուսային կոորդինատներով բերված է նկ. 3.28-ում, որով հնարավորություն է ստեղծվում գնահատել այրման պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան:



Նկ. 3.28. $MoO_3+3Mg+2Si+\omega NaCl/MgO$ խառնուրդների այրման արագության փոփոխությունը կախված այրման առավելագույն ջերմաստիճանից՝ արենիուսային կոորդինատներով

Կատարված հաշվարկներից պարզվել է, որ սիլիցիումի հալման ջերմաստիճանից բարձր տիրույթում անկախ նոսրացուցիչի բնույթից այրման պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան կազմում է 105±2 կՋ/մոլ, որը զգալի ցածր է [118] աշխատանքում բերված արժեքից (140 կՋ/մոլ): Si-ի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններում ակտիվացման էներգիայի արժեքը զգալիորեն նվազում է՝ կազմելով 63±2 կՋ/մոլ: Վերջինս վկայում է այրման պրոցեսում փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխության մասին:

Հետաքրքրություն էր ներկայացնում նաև այրման նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքների համեմատությունը տարբեր բնույթի նոսրացուցիչների կիրառման պայմաններում: Պարզվել է, որ այրման միևնույն ջերմաստիճանային

պայմաններում (մասնավորապես, $T_{ա.}$ = 1660 °C) NaCl-ի միջավայրում ձևավորված արգասիքների մասնիկների բնութագրական չափսը փոքր է 5 մկմ-ից, իսկ MgO-ի դեպքում՝ 15 մկմ-ից:

* * *

Ստացված արդյունքների համեմատությունը թույլ է տալիս ենթադրել, որ հալված աղն առավել բարենպաստ պայմաններ է ստեղծում այրման ալիքում մոլիբդենի սիլիցավորման պրոցեսի համար: Դրա օգտին է վկայում այն փաստը, որ նատրիումի քլորիդի՝ որպես նոսրացուցիչի, օգտագործման դեպքում այրման պրոցեսի նվազագույն ջերմաստիճանը կազմում է 1050 °C (նկ. 3.26): Մինչդեռ մագնեզիումի օքսիդի դեպքում այրման նվազագույն ջերմաստիճանը համապատասխանում է սիլիցիումի հալման ջերմաստիճանին: Այսինքն, հալված աղն ինտենսիվացնում է նյութափոխանակության պրոցեսներն անհամեմատ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում: Մյուս կողմից, միևնույն ջերմաստիճանային պայմաններում տարբեր նոսրացուցիչների միջավայրում ստացված մոլիբդենի դիսիլիցիդի մասնիկների չափսերի զգալի տարբերությունը հետևանք է այն բանի, որ հալված աղը կանխում է ձևավորված հատիկների աճն ու դրանց ագլոմերացումը հետայրման փուլում: Ընդ որում նկ. 3.28-ում բերված կորերից ակնհայտ է, որ NaCl-ի դեպքում փոխվում է կորի թեքության անկյան տանգենսը, հետևաբար նաև ռեակցիայի մեխանիզմն ու համապատասխանաբար, այրման ալիքի տարածումը պայմանավորող պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան:

ԳԼՈՒԽ 4

(MoS_2+Zn) ԵՎ (MoO_3+Mg) ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԶՈՒԳՈՐԴՈՒՄ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՑԻՆԿԱԹԵՐՄ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

1-ին գլխում մանրամասն քննարկվեց Mo-ի ստացման առավել հայտնի տեխնոլոգիական եղանակները: Գրականությունում հայտնի աշխատանքները գլխավորապես վերաբերվում են MoO_3-ից մոլիբդենի ստացման եղանակներին: Հարկ է նշել, որ MoO_3-ի ստացումը մոլիբդենիտ հանքանյութից ինքնին հանդիսանում է բազմափուլ և տևական պրոցես, որն ուղեկցվում է նաև մեծ քանակությամբ SO_2-ի անջատմամբ: Ինչպես հայտնի է, SO_2-ը լուրջ էկոլոգիական խնդիր առաջացնող արգասիք է սուլֆիդային հանքանյութերից նպատակային մետաղների կորզման պրոցեսում, և ներկայումս, SO_2-ի վնասազերծումը հանդիսանում է արդիական խնդիր: Հայտնի են նաև մոլիբդենի ստացման տեխնոլոգիական եղանակներ, որոնք հիմնված են անմիջական մոլիբդենիտի մշակման հիման վրա՝ մասնավորապես մոլիբդենիտի վերամշակումն անագով [6]: Չնայած այն հանգամանքին, որ այս եղանակներով հնարավոր է ստանալ բարձր մաքրությամբ Mo և խուսափել SO_2-ի առաջացումից, այն հանդիսանում է խիստ էներգատար պրոցես (պրոցեսն իրականացվում է 1250÷1650 ^oC -ում), անհրաժեշտ են մեծ քանակությամբ անջատվող ծծմբի գոլորշիների չեզոքացում, ծծմբի գոլորշիների նկատմամբ բարձր ջերմաստիճանային հրակայուն և կոռոզիակայուն վառարաններ, ինչպես նաև անագի հետագա վերականգնում (§ 1.3): Ուստի, մոլիբդենի ստացման այլընտրանքային, մատչելի և պարզ եղանակի մշակումը հանդիսանում է կարևոր խնդիր և ունի գործնական մեծ նշանակություն:

Այս բաժնում կքննարկվի Mo-ի ստացումը MoS_2-ի անմիջական վերականգնմամբ՝ այրման ռեժիմում (ԲԻՍ եղանակով) [96]: Այդ նպատակով որպես վերականգնիչ նախընտրելի է կիրառել ցինկը: Ցինկի ընտրությունը պայմանավորված է մի շարք հանգամանքներով: Նախ, վերջին տարիներին այն լայնորեն կիրառվում է այրման սինթեզներում որպես վերականգնիչ [112-114, 128, 129]: Շնորհիվ MoS_2+Zn էկզոթերմ փոխազդեցության՝ մոլիբդենի ստացումը MoS_2-ից կարելի է իրականացնել ինքնատարածվող այրման ռեժիմում: Բացի այդ ցինկի սուլֆիդը հանդիսանում է բավականին կայուն միացություն և հեշտությամբ չի հիդրոլիզվում օդի և խոնավության

պայմաններում՝ բերելով H_2S-ի առաջացման, ի տարբերություն այլ վերականգնիչ մետաղների սուլֆիդների (MgS, Al_2S_3): Այսպիսի հանգամանքներում կարելի է MoS_2-ի վերամշակումը և երկրորդային արգասիքներից Mo-ի մաքրումն իրականացնել էկոլոգիապես առավել անվտանգ պայմաններում:

Հարկ է նշել սակայն, որ մոլիբդենի ցինկաթերմ վերականգնման պրոցեսը ինքնատարածվող այրման ռեժիմում կազմակերպելու համար առկա են որոշ դժվարություններ՝ պայմանավորված MoS_2+Zn փոխազդեցության փոքր ջերմէֆեկտով (ΔH=-31 կԿալ/մոլ, $T_{ադ}$ = 960 ^oC): Հետևաբար հետազոտվող համակարգում քիմիական փոխազդեցությունը խթանելու նպատակով անհրաժեշտություն է առաջանում ռեակցիոն խառնուրդին հաղորդել հավելյալ էներգիա: Այդ նպատակով MoS_2+Zn փոխազդեցության բնույթն ուսումնասիրվել է ջերմաքիմիական ակտիվացման պայմաններում՝ հետազոտվող համակարգ ներմուծելով ոչ մեծ քանակությամբ MoO_3+3Mg բարձր կալորիականություն ունեցող խառնուրդ: Առկա խնդրի լուծման նպատակով առաջարկվող մոտեցումը պայմանավորված է մի շարք առավելություններով: Մասնավորապես, MoO_3+3Mg փոխազդեցությունը բնութագրվում է մեծ ջերմէֆեկտով, իսկ ռեակցիայի արդյունքում ձևավորվող արգասիքներից մեկը հանդիսանում է նպատակային նյութը՝ մոլիբդենը: Ենթադրվում է, որ ցածր կալորիական MoS_2+2Zn խառնուրդում փոխազդեցությունն էապես կարելի է բարելավել՝ այն զուգորդելով բարձր կալորիական MoO_3+3Mg փոխազդեցությամբ: Փաստորեն սույն մոտեցումը հնարավորություն է ստեղծում իրականացնել Mo-ի տարբեր միացությունների (օքսիդային և սուլֆիդային) միաժամանակյա վերականգնում: Ջերմաքիմիական զուգորդման պայմաններում ենթադրվում է, որ պետք է ընթանան MoS_2+Zn և MoO_3+Mg փոխազդեցությունները՝ բերելով Mo-ի, MgO-ի և ZnS-ի առաջացմանը: Ստացված մոլիբդենը երկրորդային արգասիքներից՝ MgO-ից և ZnS-ից կարելի է առանձնացնել արգասիքի թթվային մշակմամբ: Այնուհանդերձ պետք է նկատի ունենալ, որ հիմնական ռեակցիաներին զուգահեռ կարող են ընթանալ նաև (MoS_2+Mg) և (MoO_3+Zn) փոխազդեցությունները՝ MgS-ի և ZnO-ի առաջացմամբ: Սակայն այս ռեակցիաների տեղի ունենալը քիչ հավանական է՝ պայմանավորված Mg-ի թթվածնի նկատմամբ ավելի մեծ խնամակցությամբ, քան ծծմբի, ինչպես նաև ցինկի ծծմբի նկատմամբ ավելի մեծ խնամակցությամբ, քան թթվածնի: Ի վերջո, մագնեզիումը

թթվածնի հետ, իսկ ցինկը ծծմբի հետ առաջացնում են թերմոդինամիկապես ավելի կայուն միացություններ, քան հակառակ դեպքում:

MoS_2+Zn և MoO_3+Mg ռեակցիաների ջերմաքիմիական զուգորդման պայմաններում փոխազդեցությունն ուղղորդված այրման ռեժիմում կազմակերպելու և ռեագենտների միջև ընտրողական փոխազդեցությունն ուսումնասիրելու նպատակով իրականացվել են նախնական թերմոդինամիկական վերլուծություններ և այնուհետև փորձարարական հետազոտություններ:

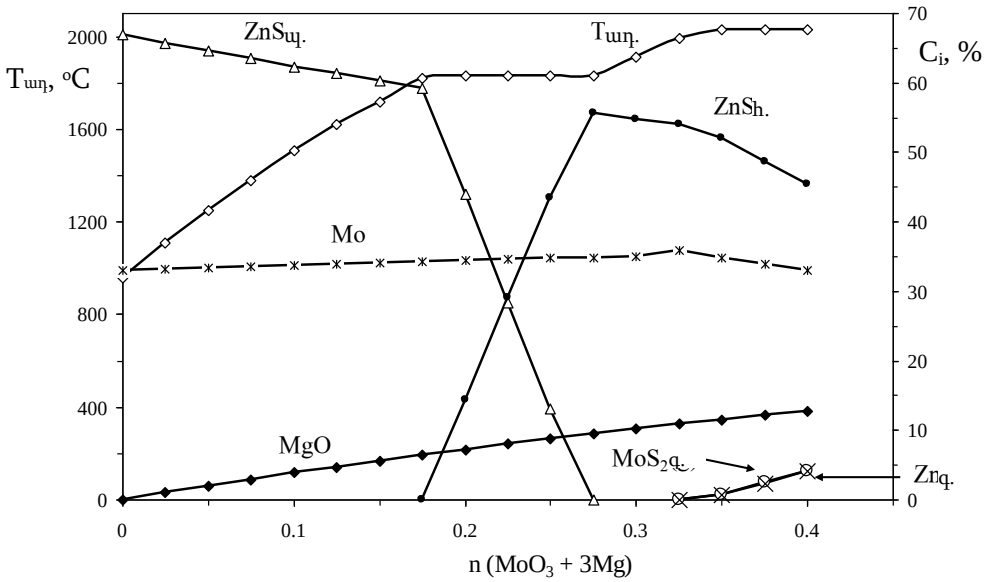
4.1. (MoS_2 + 2Zn) – n(MoO_3 + 3Mg) համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն և այրման ռեժիմում մետաղական Mo-ի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշում

(MoS_2+2Zn) – n(MoO_3+3Mg) համակարգում ռեագենտների հարաբերակցության ազդեցությունը հավասարակշռային բաղադրության և ադիաբատ ջերմաստիճանի վրա

Մինչ փորձարարական հետազոտություններ իրականացնելը՝ ուսումնասիրվող համակարգում կատարվել է նախնական թերմոդինամիկական վերլուծություններ “ISMAN-THERMO” ծրագրային փաթեթով [124]: Հաշվարկների իրականացման նպատակն է եղել պարզել հավասարակշռային արգասիքների բաղադրությունն ու այրման ադիաբատ ջերմաստիճանները MoS_2+Zn ցածր և MoO_3+3Mg բարձր կալորիական խառնուրդների ջերմաքիմիական զուգորդման պայմաններում:

Նկ. 4.1-ում բերված են (MoS_2+2Zn)+**n**(MoO_3+3Mg) խառնուրդի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները, որտեղ **n**-ը բնութագրում է բարձր կալորիական խառնուրդի բաժինը՝ արտահայտված մոլերով: Ստացված արդյունքներից կարելի է տեսնել, որ MoO_3+3Mg խառնուրդի առկայության պայմաններում այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը զգալի բարձրանում է: Այսպես, n = 0.35 արժեքի դեպքում $T_{ադ}$-ը ստացվում է ավելի քան կրկնակի անգամ բարձր (մոտ 2030 ^oC)՝ համեմատած n = 0 դեպքի: n = 0 ÷ 0.175 ($T_{ադ}$≤1820 ^oC) արժեքների տիրույթում այրման հավասարակշռային արգասիքները պարունակում են հիմնականում պինդ մոլիբդեն, մագնեզիումի օքսիդ և ցինկի սուլֆիդ: **n** ≥0.175 արժեքների դեպքում ZnS-ն առաջանում է ինչպես պինդ, այնպես էլ հալված վիճակում: **n**–ի հետագա մեծացումը նպաստում է ZnS-ի ամբողջովին հալման և միայն դրանից հետո է նկատվում համակարգի $T_{ադ}$-ի բարձրացում: Հարկ է նշել, որ

հավասարակշռային արգասիքներում դիտվում են զգալի քանակությամբ ցինկի գոլորշիներ (n ≥ 0.325), որը բերում է մոլիբդենի սուլֆիդի ոչ լրիվ փոխարկման:



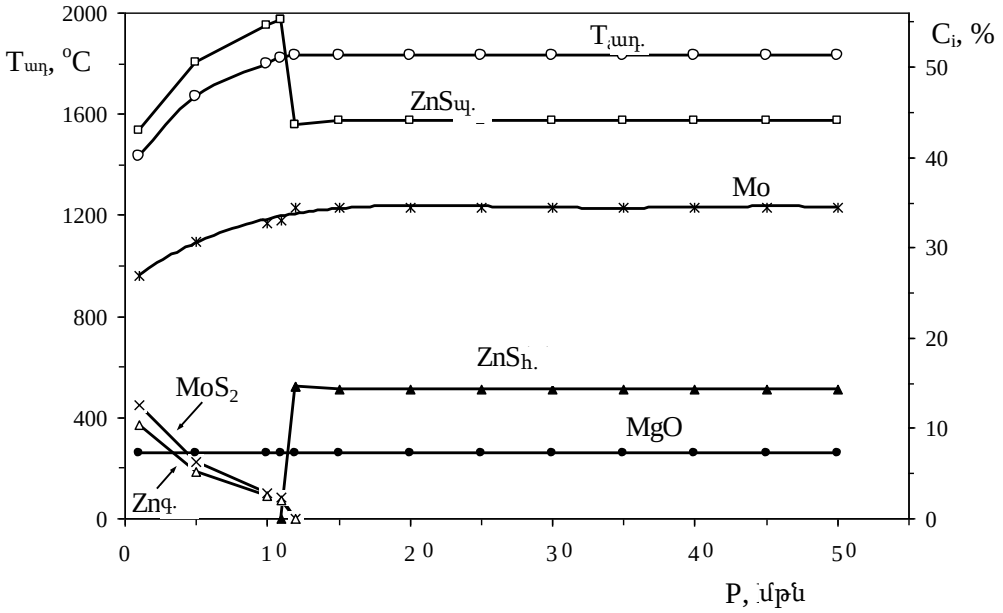
Նկ. 4.1. (MoS_2+2Zn) – **n**(MoO_3+3Mg) համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները՝ կախված **n**-ի արժեքից (P = 25 մթն)

Ստացված արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ չնայած **n**-ի մեծացումը նպաստում է համակարգի ադիաբատ այրման ջերմաստիճանի բարձրացմանը, ինչը հնարավորություն է տալիս Mo-ի ստացումը կազմակերպել ինքնատարածվող այրման ռեժիմում, սակայն n≥0.35 արժեքների տիրույթում դիտվում է ոչ լրիվ փոխարկում՝ պայմանավորված Zn-ի գոլորշիացմամբ:

<u>Գազային միջավայրի ճնշման ազդեցությունն այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի և արգասիքների հավասարակշռային բաղադրության վրա</u>

Ըստ նկ. 4.1-ում բերված թերմոդինամիկական վելուծության արդյունքների, այրման հավասարակշռային արգասիքներում դիտվում են զգալի քանակությամբ Zn-ի գոլորշիներ: Ընդ որում ***n***-ի արժեքի մեծացումը նպաստում է ինչպես այրման առավելագույն ջերմաստիճանների բարձրացմանը (նկ. 4.3), այնպես էլ Zn-ի ինտենսիվ գոլորշիացմանը (նկ. 4.5) և այրման արգասիքներում ոչ ցանկալի միացությունների առաջացմանը (նկ. 4.4): Այդ պատճառով խնդիր դրվեց ուսումնասիրել գազային միջավայրի ճնշման ազդեցությունը հետազոտվող համակարգում:

Նկ. 4.2-ում բերված է թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները $(MoS_2+2Zn) + 0.2(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդի համար՝ կախված միջավայրի գազի ճնշումից: Այստեղ n = 0.2 արժեքը դիտարկվել է որպես օպտիմալ արժեք՝ հիմք ընդունելով այրման ռեժիմում ստացված նախնական փորձարարական արդյունքները:



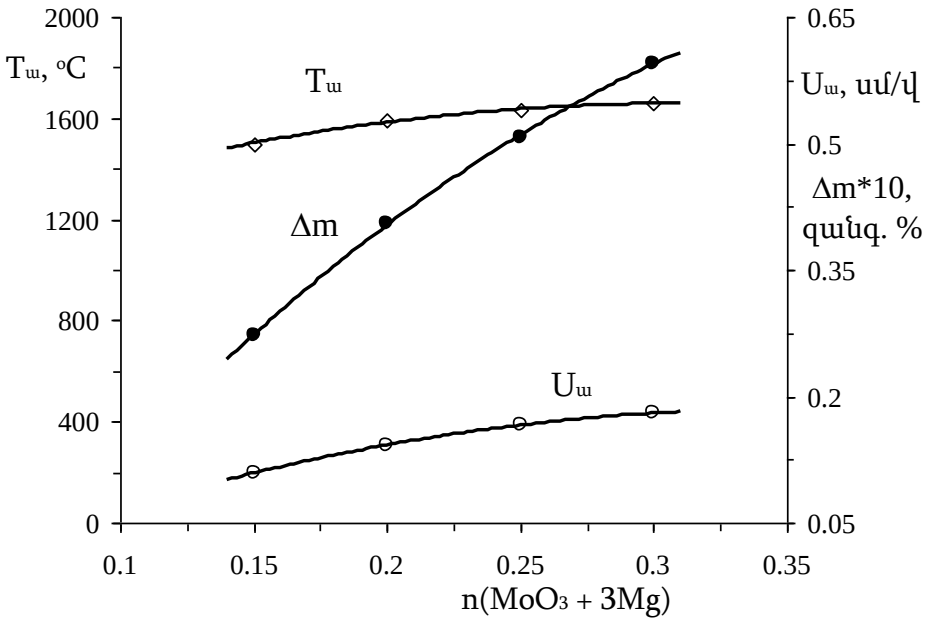
Նկ. 4.2. $(MoS_2+2Zn) + 0.2(MoO_3+3Mg)$ համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված գազային միջավայրի ճնշումից

Նկ. 4.2-ում բերված արդյունքներից կարելի է տեսնել, որ ցինկի գոլորշիներ և չփոխարկված MoS_2 դիտվում են միայն ճնշման 12 մթն–ից ցածր արժեքների դեպքում: Ճնշման բարձրացումը խոչընդոտում է ցինկի գոլորշիացմանը, որը նպաստում է նպատակային նյութի բարձր ելքով ստացմանը: Այրման ջերմաստիճանը բարձրանում է ճնշման մեծացմանը զուգընթաց և P ≥ 12 մթն արժեքների դեպքում մնում հաստատուն, որտեղ գրանցվում է ռեագենտների ամբողջական փոխարկում: Ստացված արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ մոլիբդենի սուլֆիդի ամբողջական փոխարկում մոլիբդենի դիտվում է հենց գազային միջավայրի 12 մթն –ից բարձր ճնշման պայմաններում:

4.2. Այրման օրինաչափությունները (MoS_2+Zn) և (MoO_3+Mg) ռեակցիաների ջերմաքիմիական զուգորդման պայմաններում և մետաղական մոլիբդենի ստացումը

*4.2.1. Այրման բնույթը (MoS_2+2Zn)+**n**(MoO_3+3Mg) խառնուրդում՝ կախված բաղադրիչների հարաբերակցությունից*

Հիմնվելով թերմոդինամիկական վելուծության արդյունքների վրա՝ ուսումնասիրվել է (MoS_2+2Zn)+**n**(MoO_3+3Mg) խառնուրդի փոխազդեցության օրինաչափություններն այրման ռեժիմում կախված *n*-ի արժեքից: Հետազոտություններն իրականացվել են իներտ գազի 25 մթն ճնշման պայմաններում: Այրման պարամետրերի ($T_ա$ և $U_ա$) և նմուշի զանգվածի փոփոխությունը (Δm, զանգ. %) կախած *n*-ի արժեքից բերված են նկ. 4.3-ում:

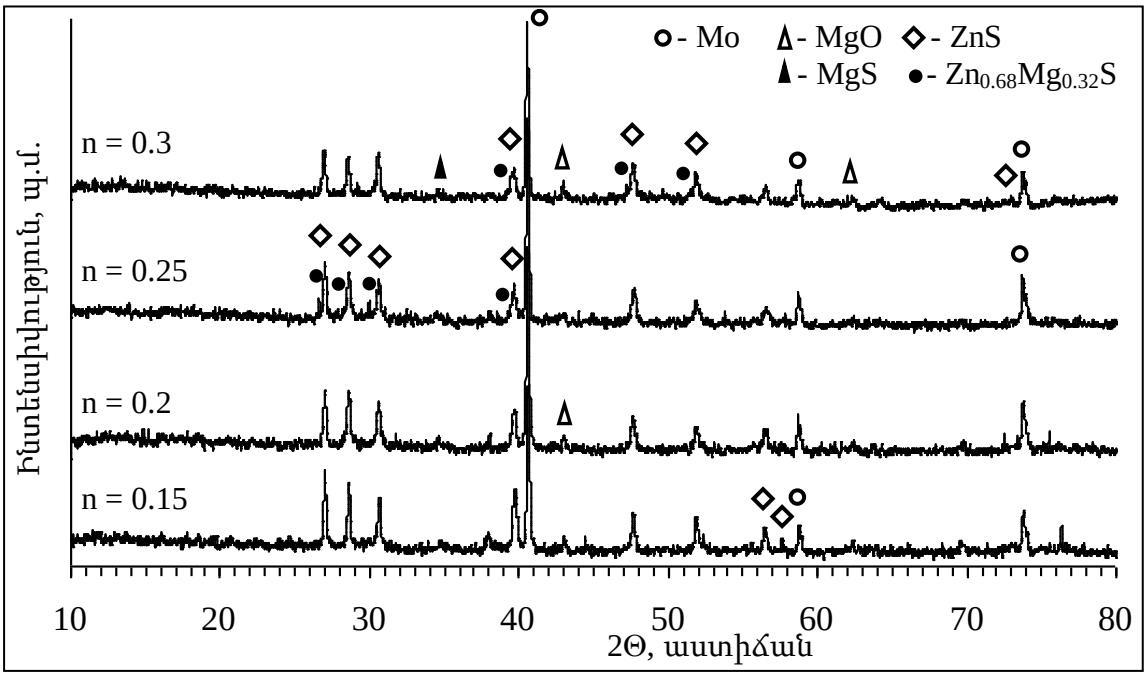


Նկ. 4.3. Այրման պարամետրերի ($T_ա$ և $U_ա$) և զանգվածի (Δm) փոփոխման օրինաչափությունները կախված **n**-ի արժեքից

Ստացված արդյունքներից պարզ է դառնում, որ փոխազդեցությունը հնարավոր է իրականացնել այրման ռեժիմում $n \geq 0.15$ դեպքում: Այսպիսով այրման ստորին սահմանը դիտվել է $n=0.15$ դեպքում, որտեղ փոխազդեցության առավելագույն ջերմաստիճանն ու արագությունը կազմել են համապատասխանաբար 1500 °C և 0.11 սմ/վ: Ինչպես կարելի է տեսնել ստացված արդյունքներից, այրման պարամետրերը ($T_ա.$ և $U_ա.$) դանդաղորեն աճում են *n*-ի մեծացմանը զուգընթաց ($n = 0.15 \div 0.3$ տիրույթում):

Այրման արգասիքների ֆազային բաղադրության փոփոխությունը, կախված ելային խառնուրդում բաղադրիչների հարաբերակցությունից, պարզելու նպատակով իրականացվել է այրման վերջնանյութերի ռենտգենաֆազային անալիզ: Անալիզների

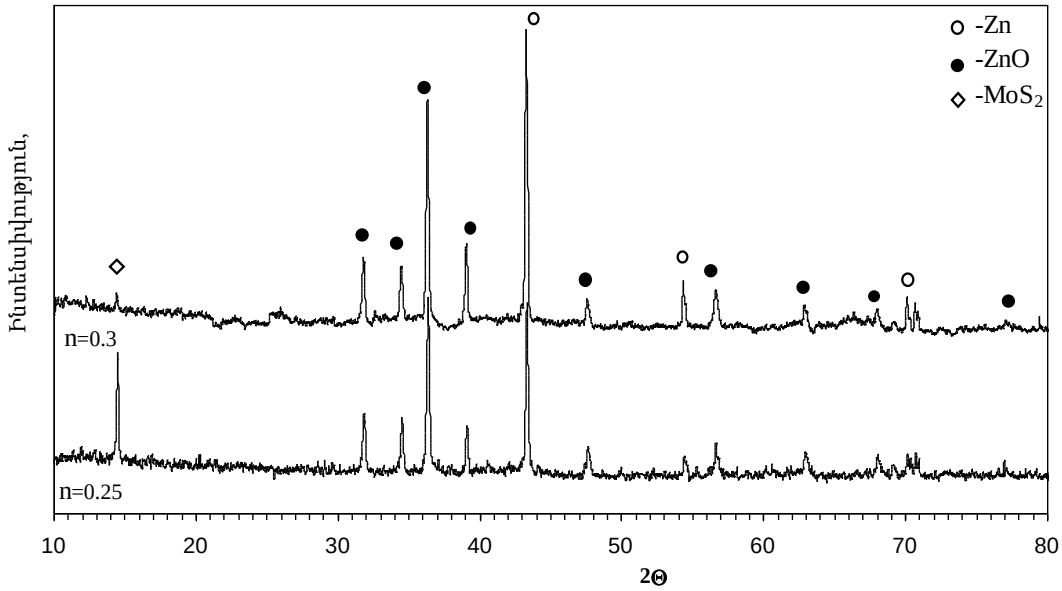
արդյունքներից պարզ է դառնում, որ **n**-ի բոլոր արժեքների դեպքում հիմնական ձևավորվող ֆազերը հանդիսանում են մետաղական մոլիբդենը, ցինկի սուլֆիդը և մագնեզիումի օքսիդը (նկ. 4.4): Հարկ է նշել, որ անկախ ելային համակարգում բաղադրիչների հարաբերակցությունից և փոխազդեցության պայմաններից, փոխազդեցության արդյունքում ձևավորվում են թերմոդինամիկապես առավել կայուն միացություններ՝ ZnS և MgO: Zn-ը գերազանցապես փոխազդում է MoS_2-ի հետ՝ բերելով օդի և խոնավության պայմաններում կայուն, հեշտությամբ չհիդրոլիզվող միացության (ցինկի սուլֆիդի) առաջացմանը, իսկ Mg-ը փոխազդում է MoO_3-ի հետ՝ MgO-ի առաջացմամբ: Մոլիբդենի օքսիդ-սուլֆիդ խառնուրդում վերականգնիչ մետաղի նման ընտրողական փոխազդեցությունը հանդիսանում է հեռանկարային՝ MoS_2-ից մետաղական մոլիբդենի էկոլոգիապես գործնականում անվտանգ արտադրություն կազմակերպելու առումով:



Նկ. 4.4. Այրման արգասիքների դիֆրակտոգրամները կախված **n**-ի արժեքից

Այրման առավելագույն ջերմաստիճանների հետագա բարձրացման պայմաններում ($n \geq 0.25$ արժեքների դեպքում), այրման արգասիքների դիֆրակտոգրամներում նկատվում են հարաբերական ցածր ինտենսիվությամբ $Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$ և MgS ոչ ցանկալի միացությունների դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ: Հարկ է նշել, որ դիֆրակտոգրամներում չի հայտնաբերվել ZnO-ին բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ *n*-ի որևէ արժեքի դեպքում: Նկատի ունենալով նկ. 4.3.-ում Δm-ի հարաճուն աճը

կախված՝ *n*-ի արժեքից, և ստացված ռենտգենագրամներում MgS-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների առկայությունը՝ կարելի է ենթադրել, որ նման անցանկալի միացությունների ($Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$ և MgS), առաջացումը պայմանավորված է այրման գոտում Zn-ի ոչ բավարար քանակի առկայությամբ՝ մասնավորապես Zn-ի գոլորշիացմամբ և ռեակցման զոնայից մասնակի արտահոսքի պարագայում: Այս հանգամանքը պարզելու նպատակով իրականացվել է այրման պինդ արտանետումների ռենտգենաֆազային անալիզ (նկ. 4.5):



Նկ. 4.5. Այրման պինդ արտանետումների դիֆրակտոգրամները $(MoS_2+2Zn)+\mathbf{n}(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդների համար ա) $\mathbf{n} = 0.25$ և բ) $\mathbf{n} = 0.3$

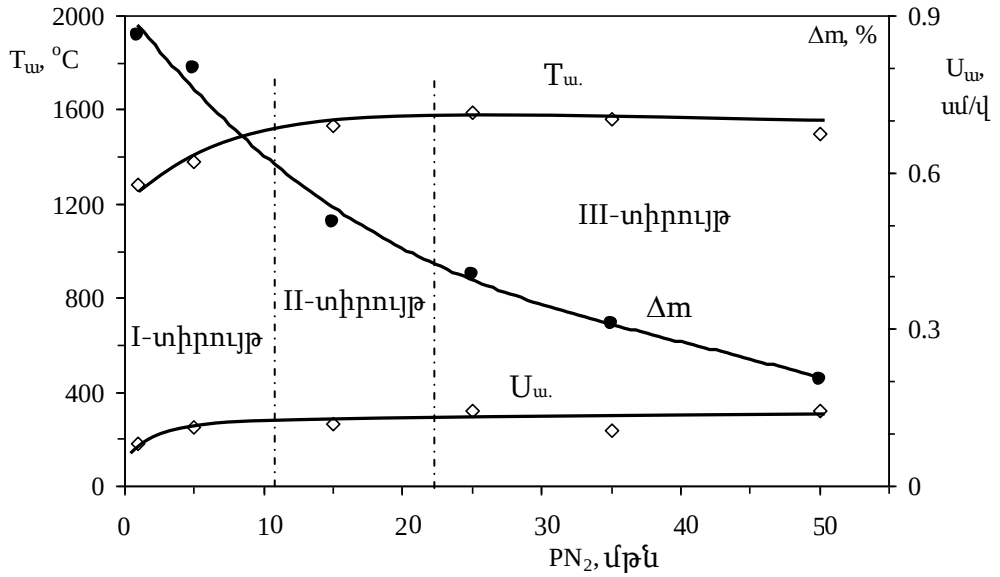
Ռենտգենաֆազային անալիզի ստացված արդյունքներից ակնհայտ է, որ *n*-ի բարձր արժեքների դեպքում արտանետումների գերակշիռ մասը հանդիսանում է Zn: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ այրման գոտուց ցինկի մասնակի արտահոսքը հետևանք է հանդիսանում այրման արգասիքներում MgS-ի և $Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$-ի առաջացմանը:

4.2.2. Միջավայրի գազի ճնշման ազդեցությունն այրման պարամետրերի և ֆազագոյացման օրինաչափությունների վրա

Այրման պրոցեսում տեղի ունեցող զանգվածի զգալի կորուստը կանխելու և դրանով իսկ ոչ ցանկալի սուլֆիդային միացությունների առաջացումից խուսափելու հանգամանքները բացահայտելու նպատակով $(MoS_2+2Zn)–n(MoO_3+3Mg)$ համակարգի հետագա ուսումնասիրություններն այրման ռեժիմում իրականացվել են կախված

միջավայրի գազի ճնշումից: Ի նկատի ունենալով § 4.1.-ում բերված թերմոդինամիկական վերլուծության և վերը նկարագրված փորձարարական հետազոտության արդյունքները՝ հետագա ուսումնասիրություններն իրականացվել են n = 0.2 արժեքի դեպքում:

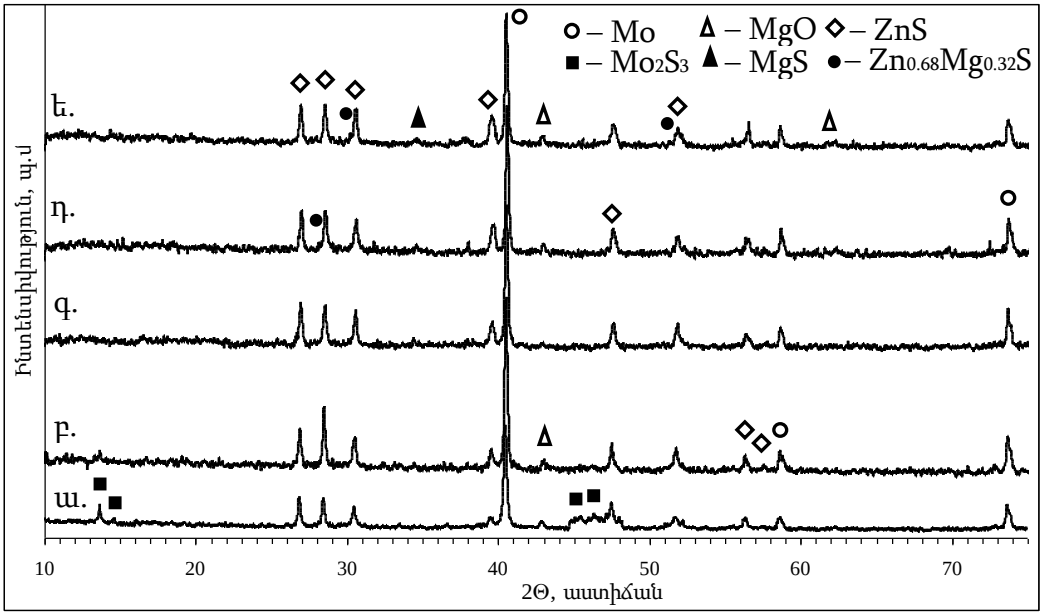
Ստացված արդյունքներից (նկ. 4.6) պարզվել է, որ այրման պարամետրերը ($T_ա$ և $U_ա$) ունեն զգալի կախում ճնշման ցածր արժեքների տիրույթում և գործնականում որևէ փոփոխության չեն ենթարկվում P≥15 մթն արժեքների դեպքում: Բոլորովին այլ օրինաչափություն է դիտվում զանգվածի փոփոխության դեպքում: Այրման արգասիքների գրավիմետրական անալիզի արդյունքում պարզվել է, որ 1-ից 50 մթն տիրույթում ճնշման բարձրացմամբ արտանետումների բաժինը նվազում է ավելին քան 4 անգամ՝ 8.6-ից 2 զանգ. %-ի:



Նկ. 4.6. $(MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդի այրման պարամետրերի և զանգվածի փոփոխության կախումը միջավայրի գազի ճնշումից

Ինչպես կարելի է տեսնել գազի ճնշման բարձրացումը զգալիորեն կանխում է այրման պրոցեսում տեղի ունեցող արտանետումների բաժինը: Հարկ է նշել, որ ճնշման ցածր արժեքների դեպքում (I տիրույթ, P<15 մթն), փոխազդեցությունն ուղեկցվում է զգալի արտանետումներով (8.6÷5 զանգ. %): I տիրույթում ստացված արգասիքների դիֆրակտոգրամներում (նկ. 4.7, ա և բ) հստակորեն կարելի է տեսնել ինչպես Mo, ZnS և MgO, այնպես էլ մոլիբդենի մասնակի վերականգնված սուլֆիդային Mo_2S_3 ֆազը: 15 մթն-ից բարձր ճնշման պայմաններում մոլիբդենի սուլֆիդային միացություններին բնորոշ

դիֆրակցիոն ռեֆլեքսները բացակայում են (նկ. 4.7, գ, դ և ե): Իսկ P≥25 մթն տիրույթում, որտեղ արտանետումների բաժինը նվազագույն է, այրման արգասիքներում ձևավորվում են MgS և $Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$ միացությունները (նկ. 4.7, դ և ե):



Նկ. 4.7. $(MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդի այրման արգասիքների դիֆրակտոգրամները կախված գազի ճնշումից. ա. – 1, բ. – 5, գ. – 15, դ. – 25 և ե. – 35 մթն

Ստացված արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ ուսումնասիրված ողջ տիրույթում մետաղական մոլիբդենը, մագնեզիումի օքսիդը և ցինկի սուլֆիդը հանդիսանում են այրման հիմնական արգասիքները: Եվ չնայած այն հանգամանքին, որ կախված այրման պրոցեսի իրականացման պայմաններից, փոխազդեցությունը կարող է ուղեկցվել.

- Mo-ի մասնակի վերականգնմամբ՝ պայմանավորված այրման գոտուց Zn-ի մասնակի հեռացմամբ գոլորշիացման ճանապարհով (I տիրույթ);
- զուգահեռ ընթացող այլ ռեակցիաներով, որոնք բերում են (MgS և $Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$) ոչ ցանկալի միացությունների առաջացմանը (III տիրույթ),
- ռեագենտների հարաբերակցության և միջավայրի գազի ճնշման որոշակի արժեքների դեպքում կարելի է իրականացնել մոլիբդենի սուլֆիդի վերամշակում՝ տեխնոլոգիապես ապահով պայմաններում և ստանալ Mo (II տիրույթ):

Ինչպես կարելի է տեսնել ստացված արդյունքներից՝ միջավայրի ճնշման բարձրացումը բերում է արտանետումների քանակի զգալի նվազեցման և փոխարկման

աստիճանի էական աճին: Սակայն P≥25 մթն ճնշման պայմաններում, որտեղ զանգվածի կորուստը զգալիորեն ցածր է, այրման արգասիքներում ձևավորվում են MgS և $Mg_{0.68}Zn_{0.32}S$ ոչ ցանկալի միացությունները:

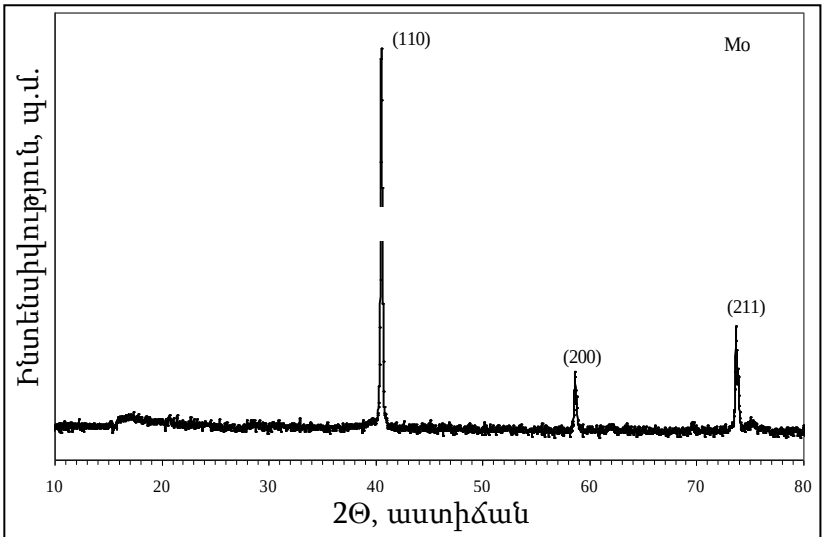
Հարկ է նշել, որ [112] աշխատանքում MoO_3-ի ցինկաթերմ վերականգնման օրինաչափությունները ուսումնասիրելիս՝ հեղինակները ցույց են տվել, որ միջավայրի գազի ճնշման որոշակի պայմաններում հնարավոր է լինում կանխել Zn-ի գոլորշիների հեռացումն այրման գոտուց: Սակայն տեղի է ունենում Zn-ի տեղաշարժ՝ այրման գոտուց դեռևս չփոխարկված տիրույթ: Մեկ այլ աշխատանքում, [129] ուսումնասիրելով WO_3-ի ցինկաթերմ վերականգնման ռեակցիայի մեխանիզմը, ցույց է տրվել, որ այրման ռեժիմում WO_3+Zn փոխազդեցության բնույթը կարող է էական կախում ունենալ Zn-ի գոլորշիների պարցիալ ճնշումից: Այս աշխատանքների մանրազննին քննարկումից պարզ է դառնում, որ մետաղների ցինկաթերմ վերականգնումն առավել ինտենսիվ ընթանում է Zn-ի գոլորշիներով, իսկ Zn-ի ինտենսիվ տեղաշարժ է տեղի ունենում, երբ այրման առավելագույն ջերմաստիճանը զգալի գերազանցում է Zn-ի եռման ջերմաստիճանը:

4.2.3. Այրման նպատակային արգասիքի՝ Mo-ի բնութագրում

Այրման նպատակային արգասիքը՝ մոլիբդենը երկրորդային արգասիքներից (MgO-ից և ZnS-ից) առանձնացնելու նպատակով իրականացվել է նմուշների թթվահիմնային մշակում: Մշակման պրոցեսում անջատված H_2S-ը կլանվել է NaOH-ի լուծույթով՝ առաջացնելով Na_2S, որը հանդիսանում է կարևոր նյութ հիդրոմետալուրգիական պրոցեսներում: Չլուծված պինդ մնացորդի դիֆրակտոգրամում առկա են միայն Mo-ին բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ (նկ. 4.8):

Շերրերի եղանակով հաշվարկված մոլիբդենի բյուրեղների չափսը կազմում է մոտ 250 նմ (աղյուսակ 4.1): Միևնույն նմուշում իրականացված միկրոկառուցվածքային հետազոտությունից պարզվել է, որ մոլիբդենի բյուրեղները գտնվում են սուբմիկրոնային տիրույթում (նկ. 4.9): Իրականացվել է նաև ստացված մոլիբդենի փոշու տեսակարար մակերեսի չափումներ ԲԷԹ եղանակով (աղյուսակ 4.1): Ինչպես ցույց են տալիս ստացված արդյունքները, n = 0.15-ի դեպքում ստացված մոլիբդենը բնութագրվում է առավելագույն տեսակարար մակերեսով (~ 5 $մ^2/գ$):

Աղյուսակ 4.1-ում բերված են որոշ նմուշների դեպքում ստացված մոլիբդենի տեսակարար մակերեսի և մասնիկի չափսի համար կատարած հաշվարկների արդյունքները: Այս արդյունքների համեմատումից պարզ է դառնում, որ գազի ճնշման և այրման առավելագույն ջերմաստիճանի բարձրացումը բերում է տեսակարար մարերեսի փոքրացման և հատիկների բնութագրական չափսի մեծացման:



Նկ. 4.8. $(MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդի այրման արգասիքի դիֆրակտոգրամը՝ թթվային մշակումից հետո

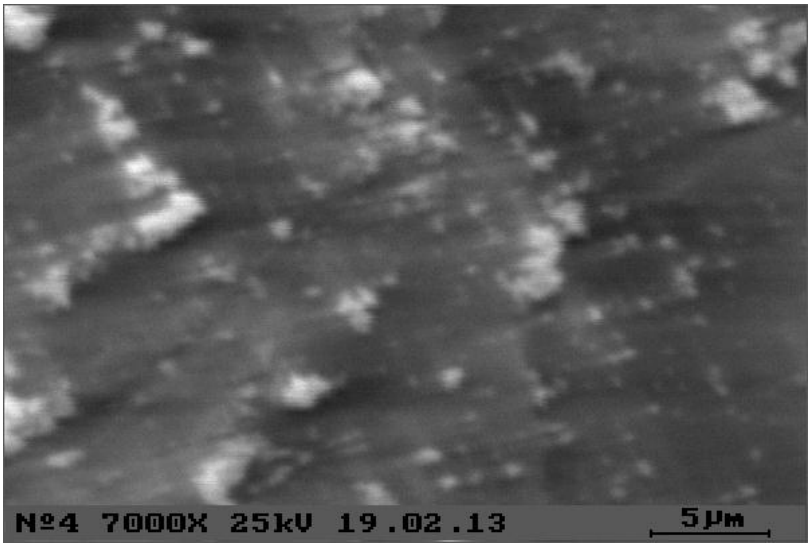
$(MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg)$ խառնուրդի արագ տաքացման պայմաններում բաղադրիչների միջև ընտրողական փոխազդեցության մեխանիզմի պարզաբանման նպատակով նշված համակարգում պրոցեսն ուսումնասիրվել է արագագործ ջերմաստիճանային սկաներով:

Աղյուսակ 4.1

Mo-ի տեսակարար մակերեսը և մասնիկի միջին չափսը

	N	P, մթն		
		15	25	35
S, $մ^2/գ$	**0.15**	-	5.0	-
	0.2	4.0	3.76	3.5
d, նմ	**0.15**	-	116	-
	0.2	146	155	168
d, ըստ Շերրերի	**0.15**		184	
	0.2	250	290	330

Նախ ուսումնասիրվել են փոխազդեցության օրինաչափությունները բինար համակարգերում (MoO_3-Mg, MoO_3-Zn, MoS_2-Mg և MoS_2-Zn), եռյակ համակարգերում (MoO_3-Mg-Zn և MoS_2-Mg-Zn), այնուհետև քառակոմպոնենտ խառնուրդում $(MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg)$: Քննարկենք յուրաքանչյուր համակարգն առանձին առանձին:



Նկ. 4.9. (MoS_2+2Zn)+0.2(MoO_3+3Mg) նմուշի միկրոկառուցվածքը թթվային մշակումից հետո

4.3. MoO_3-Mg, MoO_3-Zn, MoS_2-Mg և MoS_2-Zn բինար համակարգերում փոխազդեցության առանձնահատկություններն արագ տաքացման պայմաններում

4.3.1. MoO_3 – Mg համակարգում փոխազդեցության օրինաչափություններն արագ տաքացման պայմաններում:

Մինչ այժմ MoO_3+3Mg փոխազդեցությունն այրման ռեժիմում չի ուսումնասիրվել կապված ռեակցիայի խիստ բուռն (պայթյունավտանգ) ընթացքով ($T_{ադ} \approx 3000$ °C): Այս հանգամանքով է պայմանավորված մոլիբդենի (VI) օքսիդից մետաղական Mo-ի ստացման այնպիսի ուղիների որոնումը, որի դեպքում MoO_3+3Mg խիստ բուռն ընթացող ռեակցիան հնարավոր կլինի կազմակերպել մեղմ, ղեկավարելի պայմաններում:

Դասական եղանակներով MoO_3-ից Mo ստացումն իրականացվում է մեծ ռեսուրսների և ժամանակատար պրոցեսների կիրառմամբ [6, 14-20, 22, 23]: Հայտնի են մի շարք աշխատանքներ, որտեղ մոլիբդենի վերականգնումն ինքնատարածվող այրման ռեժիմում իրականացվում է հիմնական վերականգնիչին (Mg-ին) ավելացնելով տարբեր բնույթի հավելանյութեր, ինչպիսիք են այլ վերականգնիչները (Zn, C) [113, 115, 116]: Բացի այդ, որոշ աշխատանքներում Mo-ի վերականգնումն իրականացվել է նաև համալիր վերականգնիչներով ($NaBH_4$, KBH_4), որոնք ունեն էկզոտիկ բնույթ [111], իսկ նպատակային արգասիքը (Mo-ը) ստացվում է նանո չափսի:

Հարկ է նշել, որ մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ իրականացված բոլոր աշխատանքներում միշտ առկա է եղել երրորդ բաղադրիչը, որի ազդեցությունը Mo-ի

վերականգնման պրոցեսում եղել է տարաբնույթ. կամ որպես իներտ հավելանյութ, կամ առաջ է բերել պրոցեսի մեխանիզմի փոփոխություն: Մասնավորապես MoO_3 + Mg խառնուրդին Zn-ի փոքր քանակների ավելացումը խիստ կերպով ազդում է պրոցեսի ջերմային բալանսի վրա: Փոխազդեցության սկզբնական փուլում ձևավորվում են Zn_xMg_y տարբեր հարաբերակցությամբ միացություններ, որոնց մասնակցությամբ վերականգնման պրոցեսի ջերմէֆեկտն ավելի փոքր է ի համեմատ Mg-ի դեպքի: Բացի այդ MoO_3+Zn/Zn_xMg_y փոխազդեցությունը սկսվում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում՝ քան MoO_3 + Mg դեպքում:

MoO_3 + Mg համակարգի ջերմաքիմիական զուգորդումը MoO_3 + C ցածր կալորիականությամբ խառնուրդով՝ փոխազդեցության առաջին փուլն ընթանում է ածխածնի մասնակցությամբ՝ բերելով MoO_2-ի առաջացման: [95] աշխատանքում հիմնական խառնուրդին (MoO_3 + 3Mg) ավելացվել է աղային հավելանյութ (NaCl), որը նույնպես բերում է ռեակցիայի մեխանիզմի փոփոխության: Այսպես աղի քիչ քանակների առկայության պայմաններում MoO_3 + Mg ռեակցիայի արդյունքում անջատված ջերմության հաշվին NaCl-ը նախ հալվում է, այնուհետև անցնում գազային ֆազ՝ կլանելով համակարգից ջերմություն և խոչընդոտելով բուն վերականգնման պրոցեսին: Իսկ աղի համեմատաբար մեծ քանակների առկայության դեպքում MoO_3 + NaCl = Na_2MoO_4 + MoO_2Cl_2 ռեակցիան դառնում է գերիշխող: Վերջնական արգասիքի առաջացումն ընթանում է Na_2MoO_4+Mg և MoO_2Cl_2+Mg միջանկյալ ռեակցիաների վրայով:

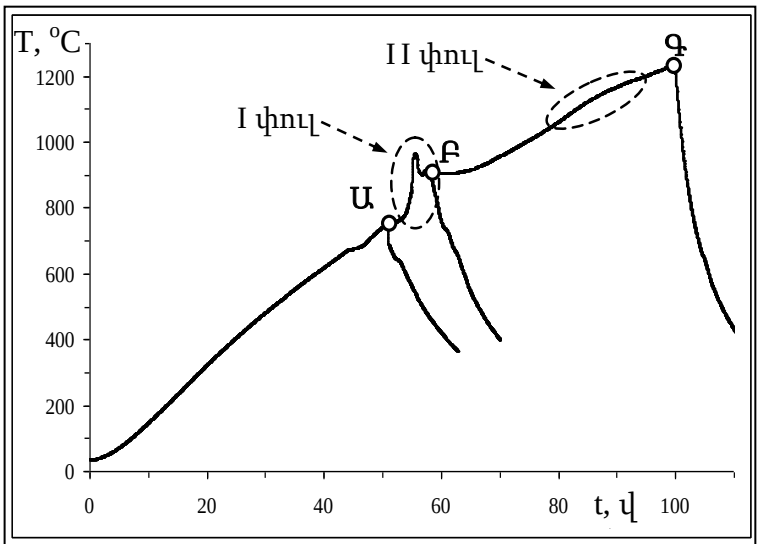
Ինչպես վերը նշվեց MoO_3 + Mg խառնուրդին երրորդ բաղադրիչի ավելացումը բերում է փոխազդեցության ժամանակ անջատվող ջերմության ցրման և/կամ փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխության: Քիմիական փոխազդեցության տեսանկյունից հետաքրքրություն է ներկայացնում մեխանիզմի փոփոխությամբ ընթացող ռեակցիաների բնույթը: Ինչպես հայտնի է MoO_3 + Mg խառնուրդի դերիվատոգրաֆիական հետազոտություններից, Mg-ը ռեակցիայի մեջ է մտնում հալվելուց անմիջապես հետո [95], որը հաճախ դիտվում է այրման ռեժիմում ընթացող ռեակցիաների թերմոգրամներում: Երբեմն էլ Mg-ի հալումը չի նկատվում [130], ինտենսիվ փոխազդեցությունը սկսվում է մինչև Mg-ի հալվելը՝ պինդ + պինդ մեխանիզմով:

MoO_3 - Mg համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմի պարզաբանման համար նպատակ դրվեց ուսումնասիրել MoO_3+nMg խառնուրդների վարքն արագագործ

բարձրջերմաստիճանային սկաներ հետազոտական սարքի (HSTS-1) օգնությամբ՝ կախված տաքացման արագությունից և MoO_3/Mg հարաբերակցությունից [105]:

Հետազոտությունների իրականացման համար պատրաստվել են 50 և 100 մգ զանգվածով հետազոտվող խառնուրդներ և տաքացվել գծային օրենքով՝ տարբեր արագություններով: Փորձերն իրականացվել են 390 ÷ 3120 °/րոպե տաքացման արագությունների տիրույթում, Ar-ի 1 մթն ճնշման պայմաններում: Սկզբում ուսումնասիրվել է n = 1 մոլի դեպքը՝ հաշվի առնելով, որ (MoO_3–nMg) համակարգում փոխազդեցությունն ընթանում է ավելի բուռն՝ Mg-ի մոլերի թվի 1-ից 3 մեծացմանը զուգընթաց: Նկ. 4.10-ում բերված է MoO_3+Mg ռեակցիոն խառնուրդի համար ստացված փոխազդեցության թերմոգրամը: Ինչպես երևում է թերմոգրամում առկա են հետևյալ ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները.

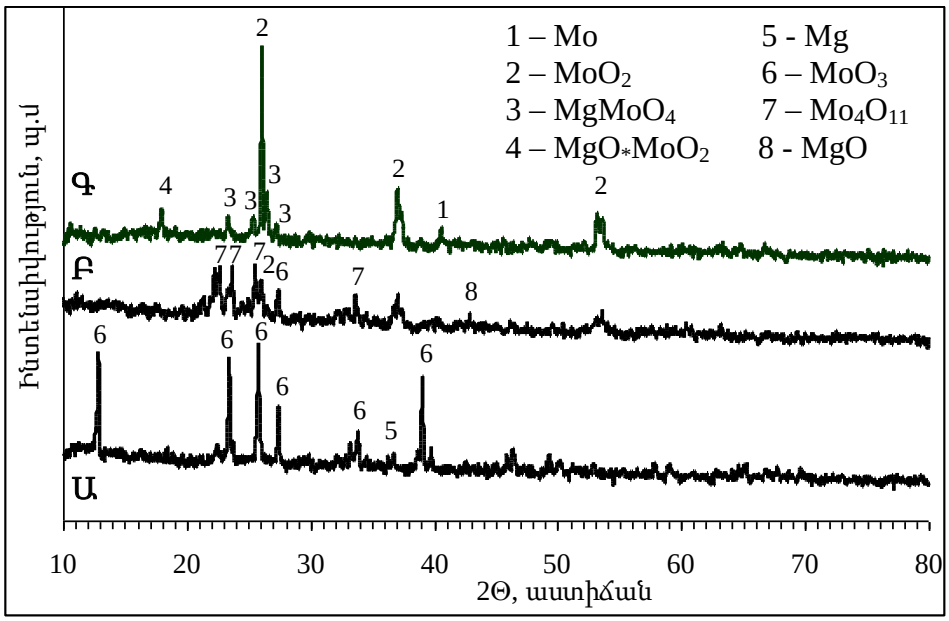
- 650 °C ջերմաստիճանին մոտ տիրույթում տեղի է ունենում Mg-ի հալում,
- 770÷900 °C ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցություն (I փուլ),
- 1060÷1190 °C ջերմաստիճանային տիրույթում դիտվում է ևս մեկ էկզոթերմ փոխազդեցություն (II փուլ):



Նկ. 4.10. MoO_3+Mg խառնուրդի փոխազդեցության թերմոգրամը 780 °/ր տաքացման պայմաններում

Հարկ է նշել, որ ինտենսիվ փոխազդեցության I փուլը տեղի է ունենում Mg-ի հալման ջերմաստիճանից բավական բարձր ջերմաստիճաններում: Վերջինս զգալիորեն տարբերվում է [95, 130] աշխատանքներում դիտված ինտենսիվ փոխազդեցության ջերմաստիճանային տիրույթներից, որտեղ այն ընթանում էր Mg-ի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններում՝ պինդ + պինդ մեխանիզմով, կամ անմիջապես ընդգրկում էր մագնեզիումի հալման փուլը:

MoO_3+Mg խառնուրդում փոխազդեցության մեխանիզմը պարզելու համար հետազոտվող նմուշների տաքացումն ընդհատվել է պրոցեսի տարբեր բնութագրական ջերմաստիճաններում (նկ. 4.10, Ա, Բ և Գ) և իրականացվել են ստացված արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզներ (նկ. 4.11)։ Թերմոգրամի “Ա” կետում (T=750 ^oC) տաքացումն ընդհատած նմուշի դիֆրակտոգրամում դիտվում են հիմնականում MoO_3–ի և Mg–ի բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ (նկ. 4.11, Ա)։ Նկատի ունենալով [95, 130] աշխատանքներում գրանցված ինտենսիվ փոխազդեցության ջերմաստիճանային տիրույթները և նկ. 4.10 “Ա” կետում նմուշի ջերմաստիճանը՝ ենթադրվում էր, որ այս դեպքում ևս MoO_3+Mg խառնուրդում պետք է ընթանար որոշակի փոխարկում։ Փաստորեն արագ տաքացման ապայմաններում դիտվում է փոխազդեցության սկզբնական ջերմաստիճանի զգալի տեղաշարժ դեպի ավելի բարձր ջերմաստիճանային տիրույթ։



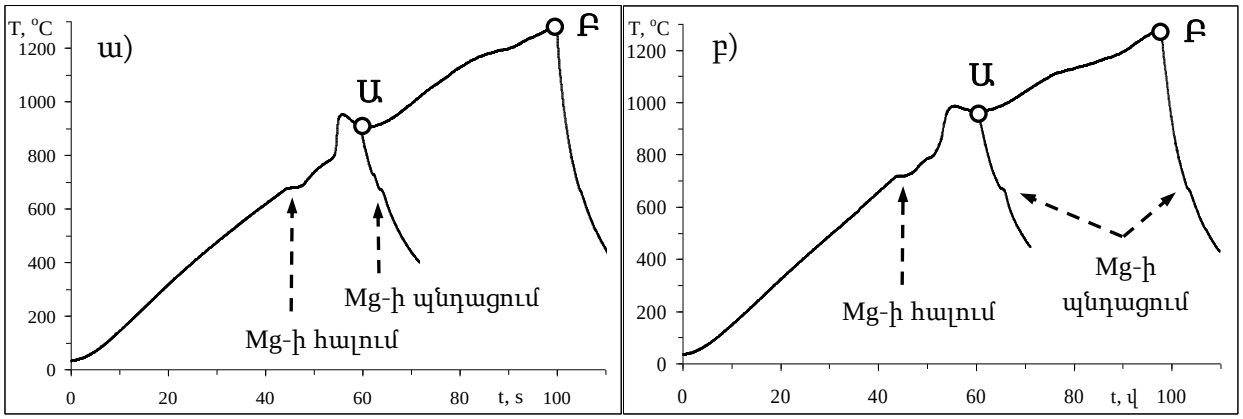
Նկ. 4.11. MoO_3 + Mg խառնուրդում բնութագրական ջերմաստիճաններում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները, Ա.– T = 750, Բ – 900 և Գ – 1200 ^oC

Նկ. 4.10-ում դիտված ինտենսիվ փոխազդեցության I փուլից (“Բ” կետ) հետո (T = 900 ^oC) տաքացումն ընդհատելիս թերմոգրամի սառեցման փուլում դեռևս դիտվում է Mg-ի պնդեցման տիրույթը։ Վերջինս վկայում է այն մասին, որ մագնեզիումը միայն մասամբ է մասնակցել ռեակցիային։ Իսկ նմուշում, ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի, հիմնական ֆազերն են հանդիսանում Mo_4O_{11}–ը և MoO_2–ը (նկ. 4.11 Բ)։ Նկատելի է, որ այս դեպքում MoO_3-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները զգալի նվազում

են և գրեթե անհետանում՝ համեմատած “Ա” կետից սառեցված նմուշի դիֆրակտոգրամի հետ: Տաքացման պրոցեսի վերջում՝ II փուլից հետո, “Գ” կետում (T = 1200 ^{o}C), ռեակցիայի արգասիքներ են հանդիսանում MoO_2–ը և $MgMoO_4$-ը: Նկ. 4.11 Գ-ում դիտվում են նաև ցածր ինտենսիվությամբ Mo (110) և $MgO*MoO_2$ (003) բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ:

<u>Mg/MoO_3 հարաբերության ազդեցությունը փոխազդեցության օրինաչափությունների վրա</u>

MoO_3-nMg համակարգում ռեագենտների հարաբերակցության ազդեցությունը փոխազդեցության մեխանիզմի վրա պարզելու համար ուսումնասիրվել են նաև Mg-ով ավելի հարուստ խառնուրդները՝ *n*=2 և 3 մոլ (նկ. 4.12): Ստացված արդյունքներից ակնհայտ է, որ *n*-ի մեծացմանը զուգընթաց, ընդհանուր առմամբ դիտվում են վերը նշված միևնույն ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները:

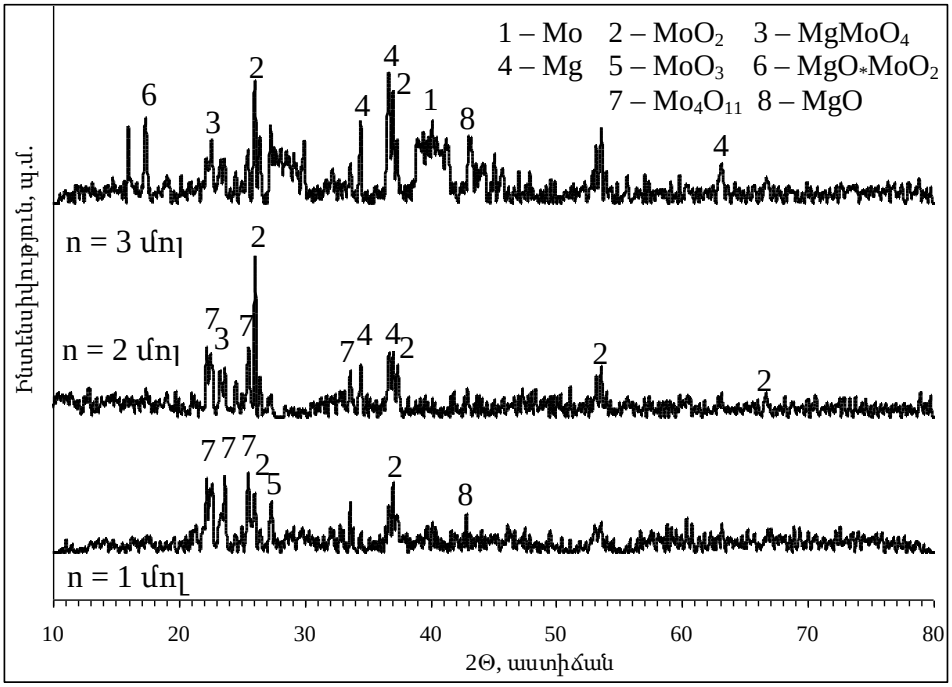


Նկ. 4.12. MoO_3 + 2Mg (ա) և MoO_3 + 3Mg (բ) խառնուրդների փոխազդեցության թերմոգրամները ($V_{տ}$ = 780 °/*ր*)

Սակայն *n*=2 և 3 արժեքների դեպքում տաքացման թերմոգրամներում տեղի է ունենում բնութագրական ջերմաստիճանային տիրույթների տեղաշարժ, Mo-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվության մեծացում, Mo-ի միջանկյալ օքսիդների դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվության փոքրացում և ապա անհետացում (նկ. 4.13. և 4.14): Ընդ որում *n*-ի յուրաքանչյուր արժեքի դեպքում I փուլից անմիջապես հետո տաքացման պրոցեսն ընդհատած նմուշների սառեցման թերմոգրամներում դիտվում են Mg–ի պնդացման տիրույթներ (նկ. 4.10 և 4.12): Հարկ է նշել, որ նկ. 4.12, բ -ում սառեցման փուլում Mg–ի պնդացման տիրույթ է դիտվում ոչ միայն “Ա” կետում, այլ նաև “Բ” կետում

տաքացման ընդհատումից հետո: Տաքացման պրոցեսի այդ փուլում չփոխազդած Mg-ի առկայությունը հավանաբար պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ II փուլն առավել ձգված է ժամանակի մեջ և դեռևս չի ավարտվել: Մյուս կողմից, սառեցման փուլում դիտվող Mg–ի պնդացումը վկայում է “Բ”-կետից խառնուրդի սառեցման բավականին մեծ արագության մասին: Այլ կերպ ասած, հետազոտվող խառնուրդը սառում է այնպիսի մեծ արագությամբ (աղյուսակ 4.2), որ գործնականում կանգ են առնում քիմիական փոխարկումները: Այդ մասին են վկայում նաև նկ. 4.14-ում առկա MoO_2-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների առկայությունը:

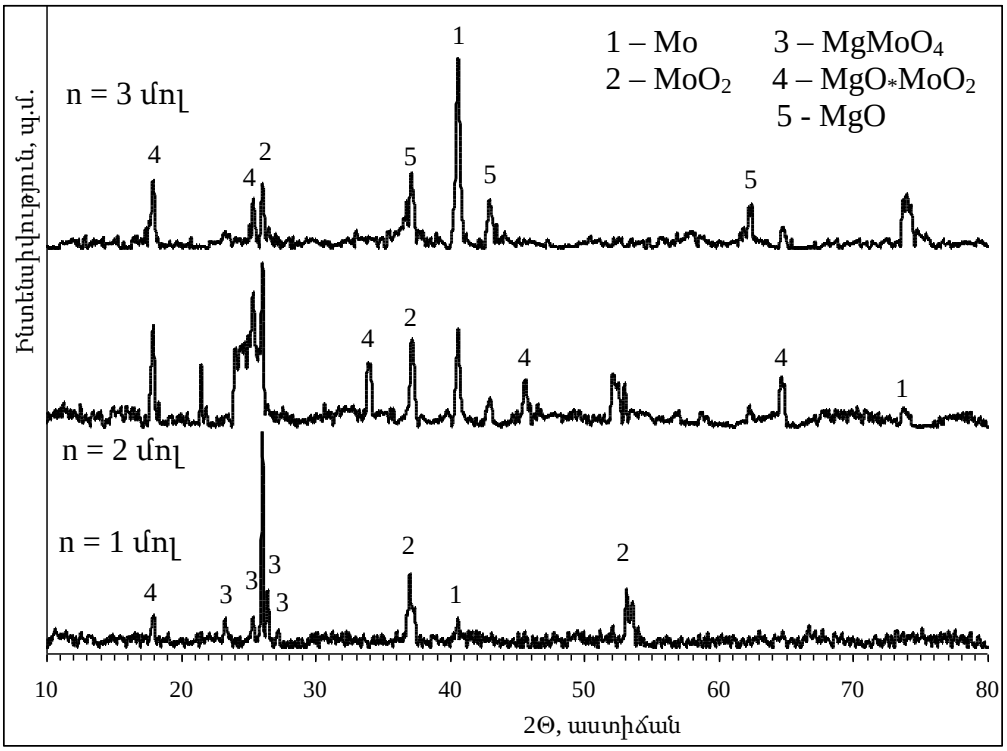
n-ի արժեքը 1-ից 3 փոփոխելիս MoO_3+*n*Mg խառնուրդում փոխազդեցության I և II փուլերում ձևավորվող ֆազերի փոփոխությունն առավել ակնհայտ է նկ. 4.13-ում և նկ. 4.14.-ում բերված ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների համեմատությունից:



Նկ. 4.13. MoO_3 + *n*Mg խառնուրդներում I փուլից հետո (“Ա” կետում) տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները

Ինչպես արդեն ցույց է տրվել նկ. 4.11-ում, *n*=1 դեպքում փոխազդեցության I փուլում ձևավորվում է Mo_4O_{11} ֆազը: *n*=2 մոլի դեպքում ձևավորվող հիմնական ֆազերը MoO_2–ը և Mo_4O_{11}-ն են, որտեղ Mo_4O_{11} ֆազի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները նվազում են (նկ. 4.13): Իսկ *n*=3 մոլի դեպքում փոխազդեցության I փուլից հետո Mo_4O_{11} ֆազը բացակայում է, դիտվում են MoO_2–ի և MgO^*MoO_2 ֆազերի

առաջացում: MoO_3+*n*Mg փոխազդեցության II փուլում ձևավորվող ֆազերի փոփոխության դինամիկան բերված է նկ. 4.14 -ում:



Նկ. 4.14. MoO_3 + nMg խառնուրդներում II փուլից հետո (“**Բ**” կետում) տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները

Աղյուսակ 4.2

MoO_3 + nMg փոխազդեցության բնութագրական փուլերի ջերմաստիճանները՝ կախված *n*-ի արժեքից

$V_{տ}$ = 780 °/*րոպե*	**n**Mg, *մոլ*		
	1	**2**	**3**
I փուլ, °C	770÷900	790÷905	800÷965
$T_{I.}$ max, °C	960	950	980
II փուլի սկիզբը, °C	1060	1020	1020
Mg-ի պնդացում, °C	650	670	670
$V_{ս.}$, °C/*րոպե**	7800	7800	7200

* Սառեցման միջին արագություններն ($V_{ս}$) որոշվել են “Գ” կետից (~1280 °C) նմուշը մինչև 700 °C ջերմաստիճանին հասնելու տիրույթի համար:

Կատարված ռենտգենաֆազային անալիզները ցույց են տալիս, որ փոխազդեցության II փուլում, *n*=1 մոլի դեպքում հիմնական ձևավորվող ֆազը հանդիսանում է MoO_2-ը: Ընդ

որում MoO_2-ի բնութագրական ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները նվազում են, իսկ Mo-ի ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները աճում են *n*-ի մեծացմանը զուգընթաց:

Դիֆրակտոգրամներում դիտվում են նաև MgO, մագնեզիումի մոլիբդատ և $MgO*MoO_2$ ֆազերը: Հարկ է նշել, որ փոխազդեցության I փուլից հետո (նկ. 4.10. "Բ" կետ և 4.12. "Ա" կետ) սառեցման փուլում Mg-ի պնդացման տիրույթ է դիտվում *n* = 1, 2 և 3 արժեքների դեպքում: Այս հանգամանքը ևս վկայում է այն մասին, որ n=Mg/MoO_3 բոլոր հարաբերությունների դեպքում Mo-ի վերականգնումը MoO_3–ից ընթանում է երկփուլ մեխանիզմով՝ մոլիբդենի միջանկյալ օքսիդների առաջացմամբ:

<u>MoO_3–ի սուբլիմացման ազդեցությունը MoO_3+Mg փոխազդեցության մեխանիզմի վրա</u>

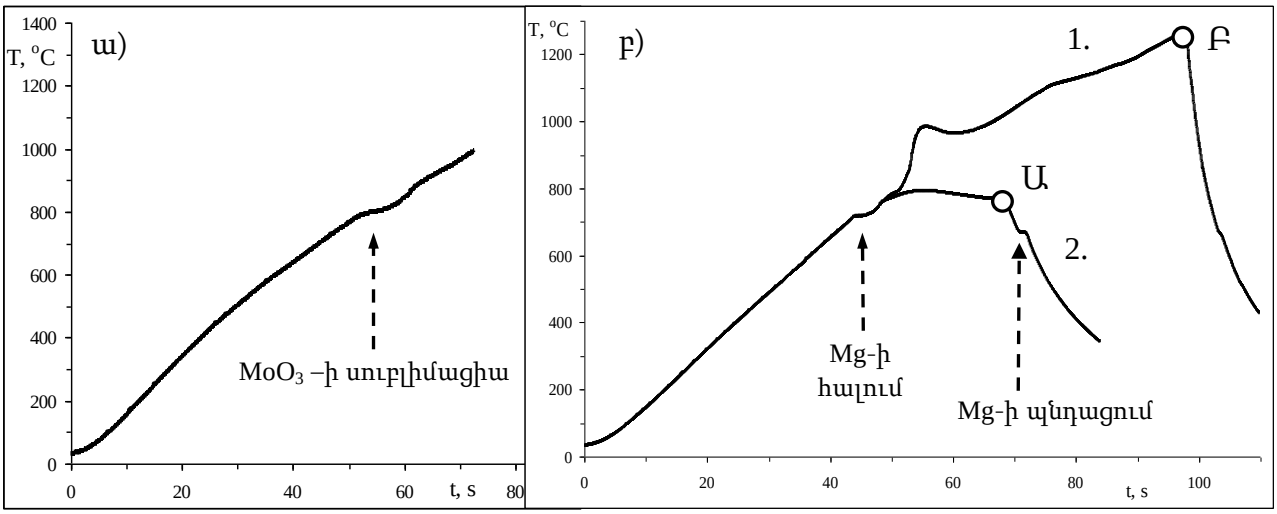
Որպեսզի բացահայտվի, թե ինչու ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցությունը MoO_3 – Mg համակարգում անմիջապես չի հաջորդում Mg-ի հալմանը, այլ զգալիորեն ուշանում է ջերմաստիճանաժամանակային առումով, իրականացվել են որոշ լրացուցիչ հետազոտություններ:

(ա) MoO_3–ը տաքացվել է առանձին՝ հետազոտվող խառնուրդների տաքացման արագությամբ (նկ. 4.15 ա, $V_{տ}$=780 °/*ր*): Ինչպես երևում է, սկսած 790 °C-ից թերմոգրամի վրա ի հայտ է գալիս արտահայտված էնդոթերմ տիրույթ, որն ակնհայտորեն կապված է MoO_3–ի սուբլիմացման հետ: Հարկ է նշել, որ MoO_3–ի սուբլիմացման ջերմաստիճանային տիրույթը նախորդում է MoO_3+Mg փոխազդեցության I փուլին կամ ընթանում է նրա հետ միասին՝ n-ի բոլոր արժեքների դեպքում (նկ. 4.10 և 4.12, աղյուսակ 4.2): Ենթադրվում է, որ MoO_3–ի սուբլիմացումը կարող է պատճառ հանդիսանալ ռեակցիայի մեխանիզմի փոփոխության:

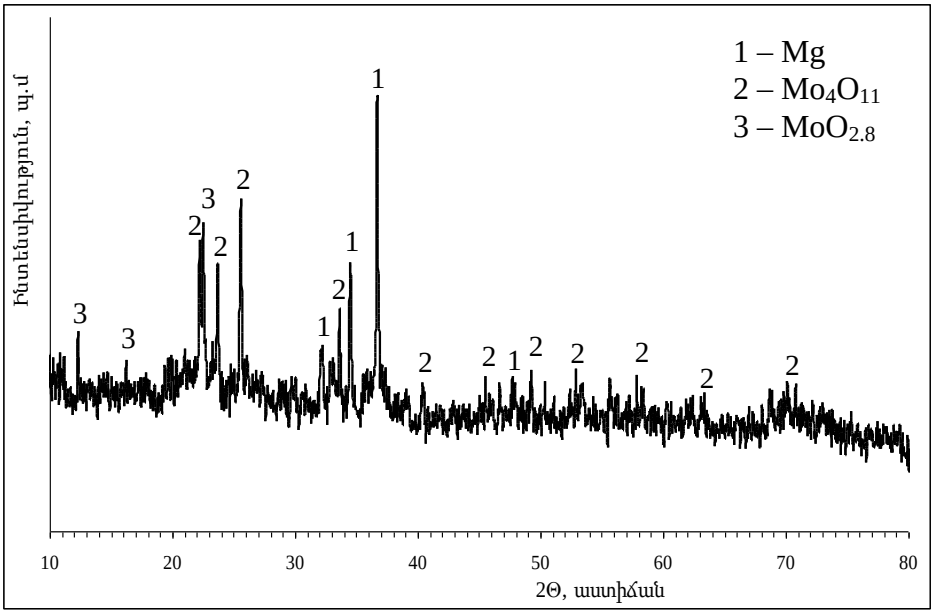
(բ) MoO_3+3Mg ռեակցիոն խառնուրդը տաքացվել է մինչև 750 °C և 20 վ պահվել հաստատուն ջերմաստիճանում (նկ. 4.15, բ): "Ա" կետում տաքացումն ընդհատելիս թերմոգրամի սառեցման փուլում դիտվում է Mg-ի պնդացման տիրույթ: Mg-ի առկայությունը հաստատվել է նաև նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզով (նկ. 4.16): Նկ. 4.16 -ում բերված դիֆրակտոգրամում դիտվում են նաև Mo_4O_{11} և $MoO_{2.8}$ ֆազերը: Ստացված արդյունքները վկայում են այն մասին, որ Mg-ի հալումից հետո, առնվազն մինչև 750 °C, դիտարկվող համակարգում էական փոխազդեցություն դեռևս տեղի չի ունենում:

Վերը նկարագրված երկու փորձերի արդյունքներից կարելի է ենթադրել, որ MoO_3–ի սուբլիմացումը որոշակի դեր ունի MoO_3-ի մագնեզիումաթերմ վերականգնման

պրոցեսում, և արագ տաքացման պայմաններում Mg-ի հալումը լիովին բավարար չէ MoO_3–Mg համակարգում ինտենսիվ փոխազդեցություն սկսվելու համար՝ ի տարբերություն տաքացման ցածր արագությունների [95, 130]:



Նկ. 4.15. MoO_3 –ի (ա) և MoO_3 + 3Mg ռեակցիոն խառնուրդի (բ) տաքացման թերմոգրամները: 1 – մինչև 1300 և 2. – մինչև 750 °C, ($V_{տ.}$ = 780 °/*ր*)



Նկ. 4.16. MoO_3 + 3Mg խառնուրդի դիֆրակտոգրամը 750 °C-ում 20 վրկ տևողությամբ տաքացնելուց հետո

<u>MoO_3–Mg փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմը:</u> Ստացված արդյունքները համադրելով՝ կարելի է առաջարկել MoO_3–Mg համակարգում փոխազդեցության հետևյալ սխեման: Հետազոտվող խառնուրդի տաքացման առաջին փուլում տեղի է ունենում Mg-ի հալում 650 °C-ին մոտ տիրույթում (1), այնուհետև 750-ից 790 °C

ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է MoO_3-ի ինտենսիվ սուբլիմացում (2): MoO_3-ի սուբլիմացմանն անմիջապես հաջորդում է MoO_3+Mg էկզոթերմ փոխազդեցության I փուլը:

$$Mg_{\text{պինդ}} \xrightarrow{\text{հալում}} Mg_{\text{հալված}} \qquad (1)$$

$$MoO_{3\ \text{պինդ}} \xrightarrow[\text{սուբլիմացում}]{750 \div 790\ ^oC} MoO_{3\ \text{գազ}} \qquad (2)$$

Ելնելով փորձնականորեն ստացված տվյալներից, կարելի է ենթադրել, որ կախված MoO_3/Mg հարաբերակցությունից փոխազդեցությունը հիմնականում կարող է ընթանալ ներքոբերված (3)-րդ, (4)-րդ կամ (5)-րդ սխեմային համաձայն:

$$\left.\begin{array}{l} MoO_{3\ \text{գազ}} + Mg_{\text{հալված}} \xrightarrow{770 \div 900\ ^oC\ (\text{I փուլ})} Mo_4O_{11\ \text{պինդ}} + MgO_{\text{պինդ}} \\ Mo_4O_{11\ \text{պինդ}} + Mg_{\text{հալված}} \xrightarrow{1060 \div 1190\ ^oC\ (\text{II փուլ})} MoO_{2\ \text{պինդ}} + MgO_{\text{պինդ}} \end{array}\right\} \quad (3)$$

Ելային խառնուրդում բաղադրիչների 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում MoO_3+Mg փոխազդեցությունն ընթանում է հիմնականում (3)-րդ սխեմայով: Էկզոթերմ փոխազդեցության I փուլը տեղի է ունենում 770-900 ^oC և II փուլը՝ 1060-1190 ^oC ջերմաստիճանային տիրույթներում: Համապատասխանաբար ձևավորվող հիմնական մոլիբդենային ֆազերն են հանդիսանում Mo_4O_{11}-ը (I փուլում) և MoO_2-ը (II փուլում):

Ռեագենտների 1:2 մոլային հարաբերության դեպքում փոխազդեցությունը հիմնականում տեղի է ունենում (4)-րդ սխեմայով: 790-910 ^oC տիրույթում դիտվում է էկզոթերմ փոխազդեցության I փուլը, որի ժամանակ ձևավորվում են հիմնականում MoO_2 և Mo_4O_{11} ֆազերը: II էկզոթերմ պրոցեսում տեղի է ունենում այս միացությունների հետագա վերականգնում՝ Mo-ի և MoO_2-ի առաջացմամբ:

$$\left.\begin{array}{l} MoO_{3\ \text{գ}} + Mg_{\text{հ}} \xrightarrow{790 \div 910\ ^oC\ (\text{I փուլ})} MoO_{2\ \text{պ}} + Mo_4O_{11\ \text{պ}} + MgO_{\text{պ}} \\ MoO_{2\ \text{պ}} + Mo_4O_{11\ \text{պ}} + Mg_{\text{հ}} \xrightarrow{1020 \div 1200\ ^oC\ (\text{II փուլ})} Mo_{\text{պ}} + MoO_{2\ \text{պ}} + MgO_{\text{պ}} \end{array}\right\} \quad (4)$$

MoO_3+3Mg խառնուրդի փոխազդեցության պրոցեսում վերականգնման ռեակցիաներն ընթանում են ըստ (5)-րդ սխեմայի: I էկզոթերմ ռեակցիայի ժամանակ (800-970 ^oC) ձևավորվող հիմնական ֆազը հանդիսանում է MoO_2-ը, իսկ II էկզոթերմ ռեակցիայում (1020-1140 ^oC)՝ մետաղական մոլիբդենը:

$$\left.\begin{array}{l} MoO_{3\,q} + Mg_{\,h} \xrightarrow{800 \div 970\ ^oC\ (I\ փուլ)} MoO_{2\,պ} + MgO_{\,պ} \\ MoO_{2\,պ} + Mg_{\,h} \xrightarrow{1020 \div 1140\ ^oC\ (II\ փուլ)} Mo_{\,պ} + MgO_{\,պ} \end{array}\right\} \quad (5)$$

4.3.2. Տաքացման արագության ազդեցությունը փոխազդեցության մեխանիզմի վրա $MoO_3(MoS_2) – Mg(Zn)$ բինար համակարգերում

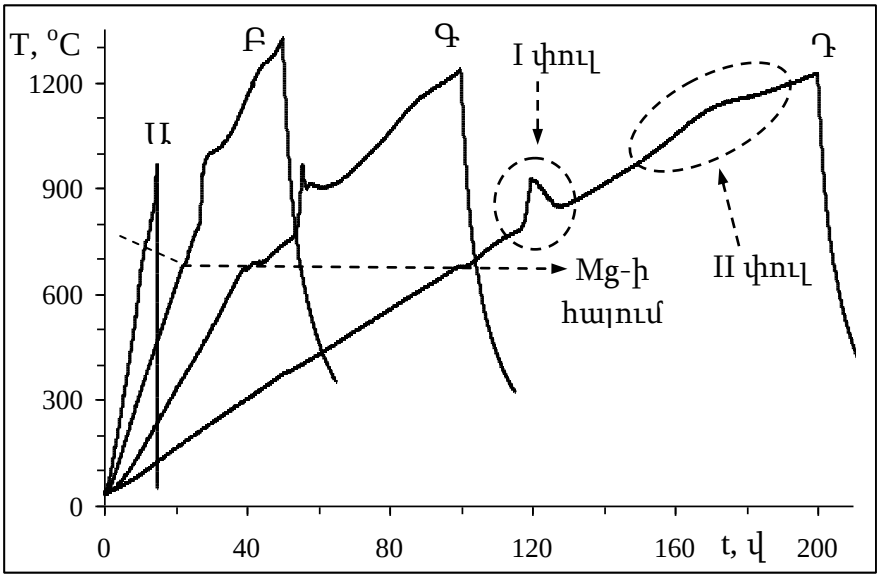
<u>MoO_3 – Mg համակարգ.</u> Վերը շարադրվածից պարզ դարձավ, որ շնորհիվ ընտրված տաքացման համեմատաբար մեծ արագության (780 °/ր), հնարավոր է իրարից տարանջատել և բացահայտել փոխազդեցության փուլային մեխանիզմը MoO_3-Mg համակարգում: Ինչպես նշվել է մեթոդական մասում, դա անհնար էր իրականացնել ինչպես բուն այրման պրոցեսում՝ նյութի ինքնատաքացման անհամեմատ մեծ արագությունների (~10^5 °/ր) հետ կապված մեթոդական դժվարություններով, այնպես էլ դերիվատոգրաֆիական հետազոտությունների միջոցով՝ տաքացման շատ փոքր արագությունների (մինչև 20 °/ր) պատճառով: Սակայն հարկ է նշել, որ տաքացման միայն մեկ արագությամբ իրականացված հետազոտություններն ամբողջական պատկերացում չեն կարող տալ MoO_3 + Mg փոխազդեցությունների դինամիկայի մասին տաքացման արագությունների ավելի լայն տիրույթում, մասնավորապես այրման պրոցեսին յուրահատուկ բարձր տաքացման արագություններում:

Այդ նպատակով ուսումնասիրվել է MoO_3-Mg փոխազդեցության օրինաչափությունները տաքացման արագությունների ավելի լայն տիրույթում: Կատարված հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ տաքացման արագության մեծացումը բերում է ֆիզիկաքիմիական փոխարկումների բնութագրական ջերմաստիճանների տեղաշարժի՝ դեպի ավելի բարձր ջերմաստիճանային տիրույթ: Համապատասխանաբար բարձրանում է նաև էկզոթերմ փոխազդեցության առավելագույն ջերմաստիճանը (աղյուսակ 4.3):

Հատկանշական է, որ տաքացման արագության մի որոշակի արժեքից սկսած MoO_3 - nMg համակարգում ընթացող պրոցեսն անցնում է պայթյունային ռեժիմի՝ նույնիսկ վերականգնիչ մետաղի ստեխիոմետրական հարաբերակցությունից զգալիորեն փոքր արժեքների դեպքում: Մասնավորապես n = 1 դեպքում, MoO_3+Mg խառնուրդն անցնում է պայթյունային ռեժիմի $V_{տ}$ = 3120 °/ր արագությամբ տաքացման պայմաններում (նկ. 4.17):

MoO_3 + Mg խառնուրդում ընթացող փոխազդեցության փուլերի բնութագրական ջերմաստիճանները՝ կախված տաքացման արագությունից

$V_{տ.}$, ^oC/րոպե	**390**	**780**	**1560**	**3120**
Mg հալում, ^oC	675	685	680	750
MoO_3 սուբլիմացում, ^oC	770	750	780	860
I էկզոթերմ փուլ, ^oC	785÷850	775÷900	800÷1030	865÷ --
$T_{I.}$ max, ^oC	920	960	1000	-
II էկզոթերմ փուլ, ^oC	1025÷1165	1070÷1190	1120÷1265	-
$T_{II.}$ max, ^oC	1135	1150	1250	-
$V_{u.}$, ^{o}/րոպե	7200	7800	9100	-

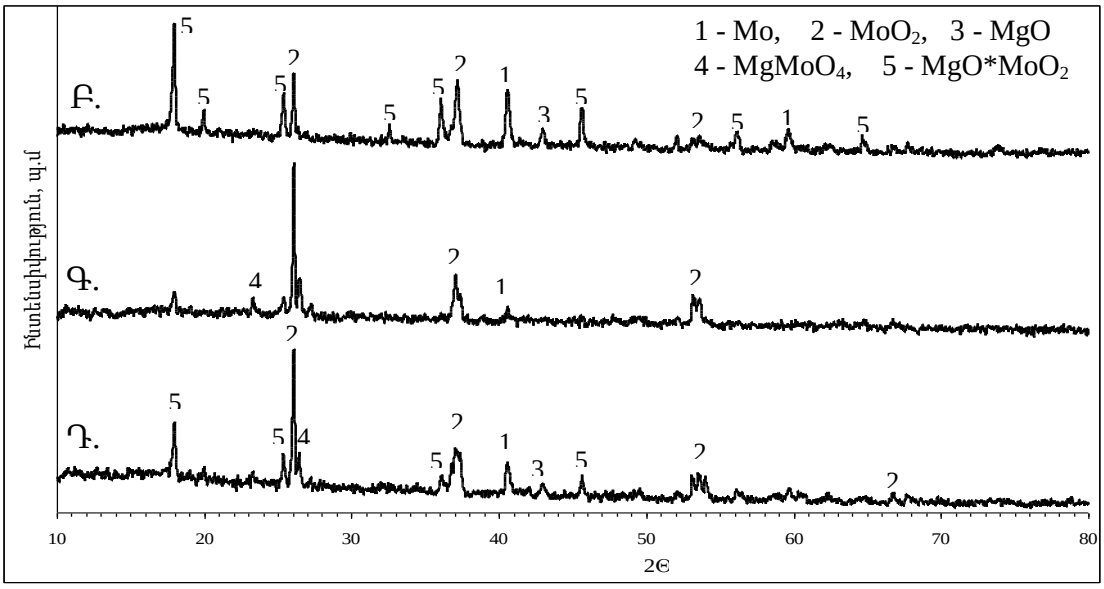


Նկ. 4.17. MoO_3 + Mg խառնուրդի տաքացման թերմոգրամները՝ կախված տաքացման արագությունից. Ա - V = 3120, Բ - 1560, Գ – 780 և Դ - 390 °/րոպե

(MoO_3 + Mg) խառնուրդի համեմատաբար դանդաղ տաքացման դեպքում ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները տեղի են ունենում ժամանակի մեջ առավել ձգված: Տաքացման արագության մեծացմանը զուգընաց թերմոգրամում դիտվող էնդո- և էկզոթերմ պրոցեսները վերածածկում են միմյանց: Նման դեպք սովորաբար հանդիպում է այրման թերմոգրամներում: Արագ տաքացման պայմաններում նյութը չի հասցում հեռանալ փոխազդեցության գոտուց՝ սուբլիմացման կամ գոլորշիացման ճանապարհով, որը բերում է քիմիական ռեակցիայում փոխարկման աստիճանի բարձրացմանը:

Նկ. 4.18-ում բերված է MoO_3 + Mg խառնուրդի փոխազդեցության դիֆրակտոգրամները կախված տաքացման արագությունից: Ստացված արդյունքներից

ակընհայտ է, որ բոլոր դեպքերում առաջանում են MoO_2, $MgO*MoO_2$, Mo, ինչպես նաև MgO և $MgMoO_4$: Ընդ որում տաքացման արագության մեծացմանը զուգընթաց բարձրանում են Mo-ի բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները:



Նկ. 4.18. MoO_3 + Mg խառնուրդի տարբեր արագությամբ տաքացված նմուշների դիֆրակտոգրամները (պրոցեսի ընդհատումը՝ T = 1200÷1300 °C տիրույթում) Բ. – V = 1560, Գ. - 780 և Դ. - 390 °/ր

<u>MoO_3-Zn համակարգ.</u> MoO_3-Zn փոխազդեցության բնույթը պարզելու համար բաղադրիչ ելանյութերի ստեխիոմետրիկ հարաբերակցությամբ 100 մգ փոշեխառնուրդը տաքացվել է 780 °/րոպե արագությամբ, Ar-ի 1 մթն ճնշման պայմաններում: MoO_3 + 3Zn ռեակցիոն խառնուրդի համար ստացված փոխազդեցության թերմոգրամները բերված են նկ. 4.19-ում: Կատարված հետազոտություններից պարզվել է, որ նշված խառնուրդի գծային տաքացման պայմաններում դիտվում են հետևյալ երևույթները.

- վերականգնիչ մետաղի էնդոթերմ հալում (T_{Zn} = 420 °C),
- MoO_3 - Zn ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցություն (430 ÷ 715 °C տիրույթում),
- Mo-ի վերականգնման երկփուլ մեխանիզմ, ընդ որում I փուլում ձևավորվող հիմնական ֆազը հանդիսանում է MoO_2-ը, իսկ II փուլում՝ Mo-ը (նկ. 4.20):

Փաստորեն, հետազոտվող MoO_3 – Zn համակարգում ի տարբերություն MoO_3-Mg համակարգի.

- I փուլը տեղի է ունենում վերականգնիչ մետաղի (Zn-ի) հալման պրոցեսից անմիջապես հետո,

- ռեակցիոն խառնուրդի ինքնատաքացումը զգալիորեն ավելի մեծ է. $\Delta T = \sim 340\ ^{o}C$,
- վերականգնման պրոցեսն ընթանում է համեմատաբար մեղմ պայմաններում. փոխազդեցության I փուլը սկսվում է մոտ 350 ^{o}–ով ավելի ցածր ջերմաստիճանում,
- փոխազդեցության I փուլում ձևավորվող հիմնական ֆազի հետ համատեղ ստացվում է նաև մետաղական մոլիբդեն,
- փոխազդեցության թերմոգրամում մոտ 880 ^{o}C -ում դիտվում է Zn-ի ինտենսիվ գոլորշիացման էնդոթերմ տիրույթ,
- փոխազդեցության II փուլն անմիջապես հաջորդում է մնացորդային Zn-ի գոլորշիացման պրոցեսին:

Աղյուսակ 4.4

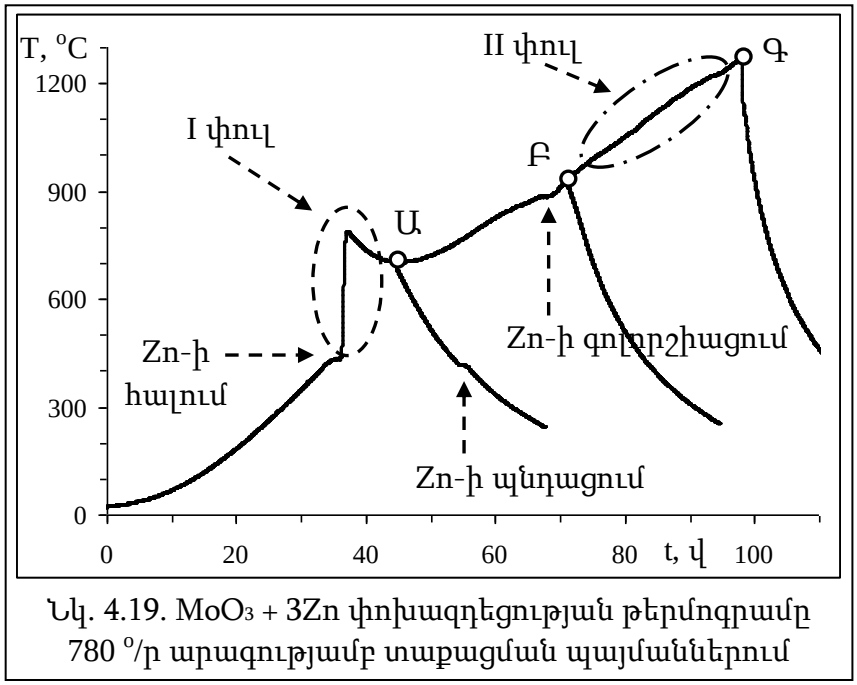
$MoO_3 + 3Zn$ փոխազդեցության փուլերի բնութագրական ջերմաստիճանները

$V_{տ.}$ = 780 ^{o}C/րոպե	**Ա. – 700 ^{o}C**	**Բ. - 925 ^{o}C**	**Գ. – 1270 ^{o}C**
Zn հալում, ^{o}C	420	418	430
I փուլ, ^{o}C	425÷725	425÷715	430÷700
$T_{I.}$ max, ^{o}C	800	790	786
Zn գոլորշիացում, ^{o}C	-	-	880
II փուլ, ^{o}C	-	-	890÷ -
$T_{II.}$ max, ^{o}C	-	-	-
Zn պնդացում, ^{o}C	415	-	-
$V^{*}_{u.}$, ^{o}C/րոպե	2100	3000	5100

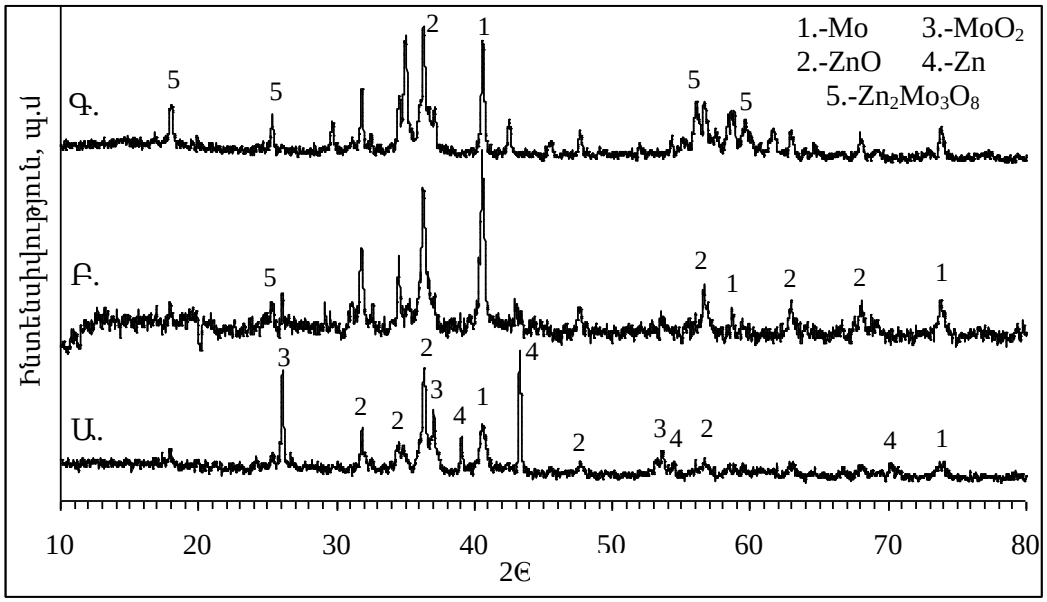
*Սառեցման արագության հաշվարկները կատարվել են ընդհատման կետից մինչև 500 ^{o}C սառելու ջերմաստիճաններով:

Էկզոթերմ փոխազդեցության I փուլից անմիջապես հետո տաքացումն ընդհատած նմուշի (նկ. 4.19 Ա – 700 ^{o}C) ռենտգենաֆազային անալիզը ցույց է տալիս, որ այս փուլում ձևավորվող հիմնական ֆազերն են հանդիսանում MoO_2, ZnO և Zn (նկ. 4.20 Ա): Թերմոգրամի սառեցման փուլում՝ 415 ^{o}C-ում դիտվում է Zn-ի էկզոթերմ պնդացման տիրույթ: Բացի այդ Mo-ի մի մասը վերականգնվում է, և ռենտգենագրամում դիտվում է Mo-ի փոքր ինտենսիվությամբ (110) և (211) բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսները: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում (նկ. 4.19 Բ – 925 ^{o}C) տաքացումն ընդհատած նմուշի դիֆրակտոգրամում կարելի է տեսնել, որ MoO_2-ի և Zn-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները նվազել են, իսկ մետաղական մոլիբդենի և ZnO-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները բարձրացել են:

Բացի այդ, ռենտգենագրամում նկատվում է նաև ցինկի մոլիբդատի ($Zn_2Mo_3O_8$) առաջացում: Վերջինիս դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտենսիվությունները դառնում են զգալի ավելի բարձր ջերմաստիճաններում (նկ. 4.20 Գ – 1270 °C): Այս հանգամանքը հավանաբար պայմանավորված է ռեակցման միջավայրից Zn-ի ինտենսիվ գոլորշիացմամբ - հեռացմամբ:



Նկ. 4.19. MoO_3 + 3Zn փոխազդեցության թերմոգրամը 780 °/ր արագությամբ տաքացման պայմաններում



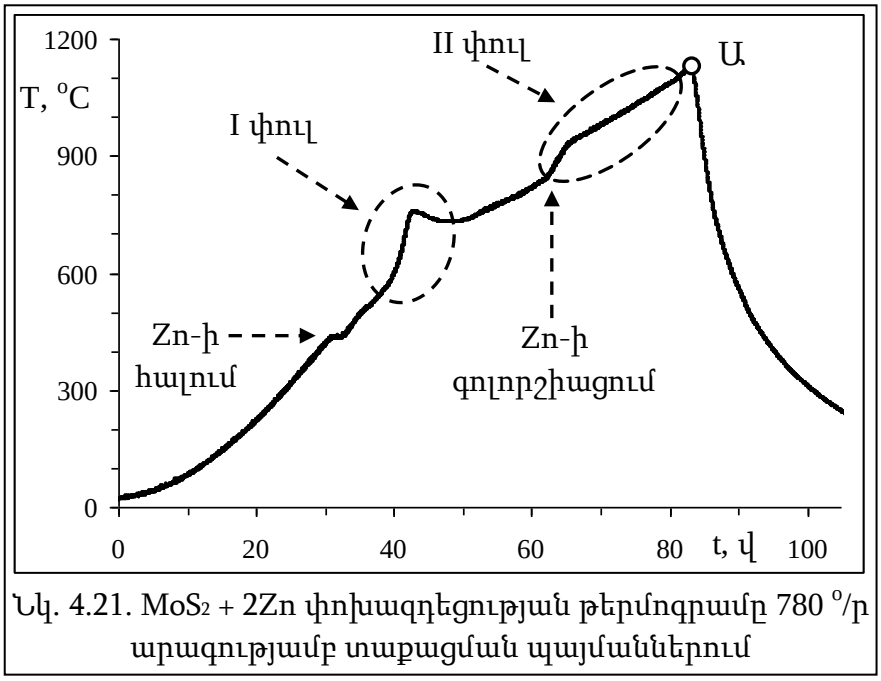
Նկ. 4.20. MoO_3 + 3Zn փոխազդեցության բնութագրական ջերմաստիճաններում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները.
Ա. – T = 700, Բ. – 925 և Գ. – 1270 °C

<u>MoS_2 - Zn համակարգ.</u> MoS_2+2Zn փոխազդեցության թերմոգրամը, վերը դիտարկված (MoO_3+3Zn)-ին համանման տաքացման պայմաններում, բերված է նկ. 4.21-ում:

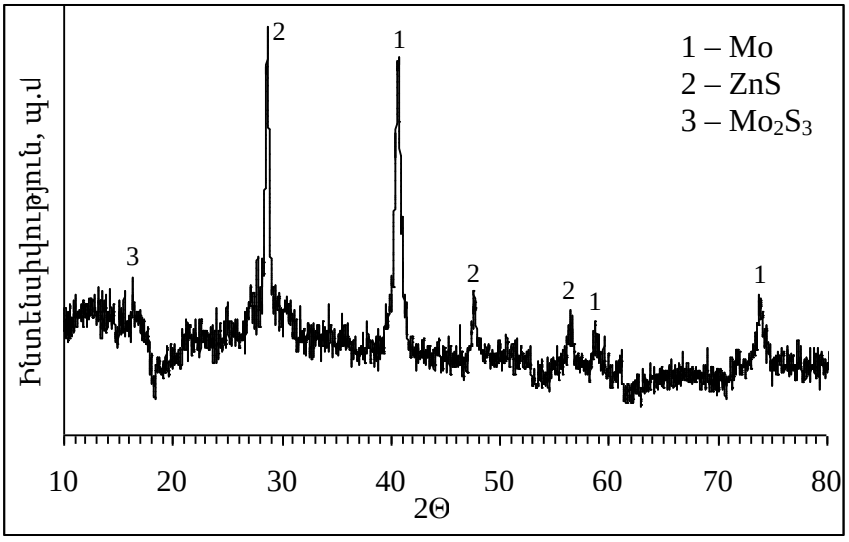
Ինչպես կարելի է տեսնել բերված թերմոգրամից՝ ~425 °C ջերմաստիճանում տեղի է ունենում Zn-ի էնդոթերմ հալում: Այնուհետև, 570 ÷ 730 °C ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցության I փուլը, իսկ սկսած 855

°C –ից՝ II փուլը: Հարկ է նշել, որ MoO_3 – Mg փոխազդեցությանը համանման MoS_2 - Zn համակարգում նույնպես դիտվում է մետաղի հալման և փոխազդեցության I փուլի միջև որոշակի ժամանակաջերմաստիճանային ուշացում:

Համեմատելով նկ. 4.21-ում MoS_2+Zn փոխազդեցության արդյունքները (MoO_3 + 3Zn) խառնուրդի դեպքում ստացված արդյունքների հետ, կարելի է պնդել, որ փոխազդեցության I փուլում MoS_2-ից Mo-ի վերականգնումն ընթացել է մասնակի, և հետագա փոխարկումը տեղի է ունենում Zn-ի գոլորշի-ների մասնակցությամբ (II փուլ): Նկ. 4.22-ում բերված է թերմոգրամի “Ա”-կետում տաքացումն ընդհատած նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքը, ըստ որի փոխազդեցության արգասիքը հիմնականում կազմված է Mo-ից և ZnS-ից: Դիֆրակտոգրամում դիտվում է նաև Mo_2S_3-ի թույլ ինտենսիվությամբ (-101) բնութագրական ռեֆլեքսը:

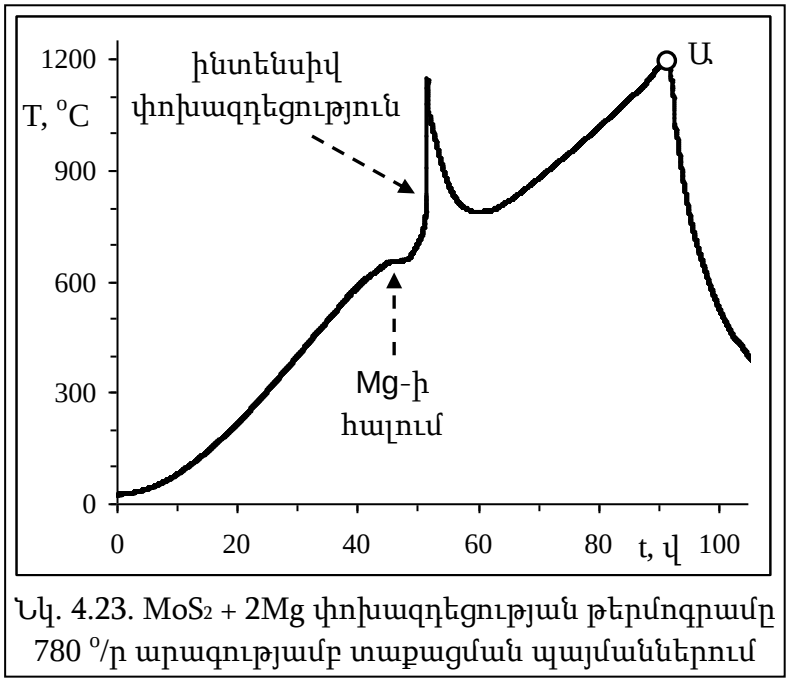


Նկ. 4.21. MoS_2 + 2Zn փոխազդեցության թերմոգրամը 780 °/ր արագությամբ տաքացման պայմաններում



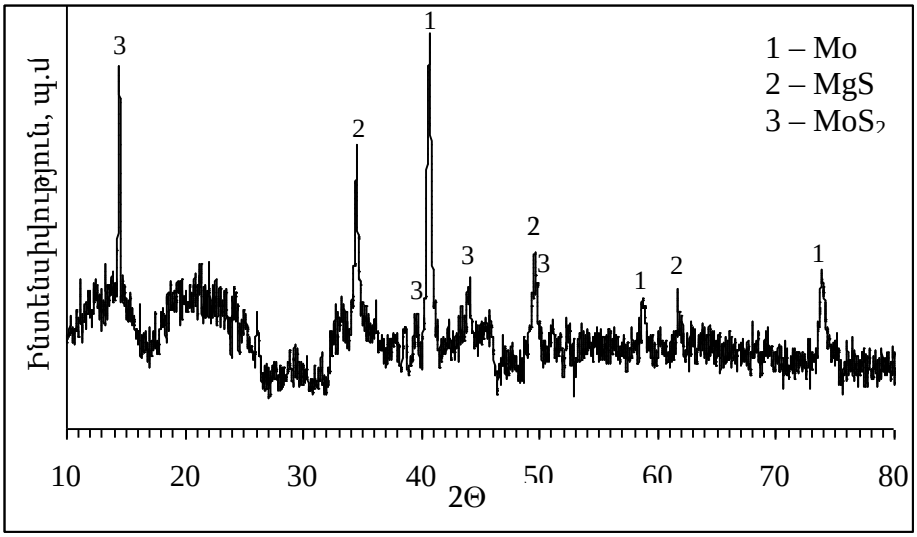
Նկ. 4.22. MoS_2 + 2Zn ռեակցիոն խառնուրդի **Ա.** – T = 1130 °C -ում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամը

<u>MoS_2 - Mg համակարգ.</u> Փոխազդեցության թերմոգրամը, նախորդ համակարգերի համանման պայմաններում, բերված է նկ. 4.23-ում: Այս դեպքում նկատվում է վերականգնման միայն մեկ փուլ՝ խիստ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտով: Ընդ որում ինտենսիվ ռեակցիան սկսվում է Mg-ի հալումից անմիջապես հետո 660 ÷ 785 °C ջերմաստիճանային տիրույթում՝ ի տարբերություն (MoO_3 – Mg) համակարգի: Բուռն փոխազդեցության արդյունքում համակարգի ինքնատաքացումը կարող է հասնել ընդհուպ մինչև 550 °C-ի:



Նկ. 4.23. MoS_2 + 2Mg փոխազդեցության թերմոգրամը 780 °/ր արագությամբ տաքացման պայմաններում

Ռեակցիոն խառնուրդի հետագա տաքացման պայմաններում թերմոգրամում փոխազդեցության որևէ այլ փուլ չի դիտվել: Թերմոգրամի “Ա” կետում տաքացումն ընդհատելուց հետո կատարվել է նմուշի ռենտգենաֆազային հետազոտություն (նկ. 4.24): Ստացված դիֆրակտոգրամում դիտվում են Mo-ի, MgS-ի և MoS_2 –ի դիֆրակցիոն պիկեր: Քանի որ MoS_2+2Mg փոխազդեցությունն ընթանում է ավելի բուռն քան MoS_2+2Zn խառնուրդում, ապա



Նկ. 4.24. MoS_2 + 2Mg ռեակցիոն խառնուրդի **Ա.** – T = 1200 °C -ում տաքացումն ընդհատած նմուշի դիֆրակտոգրամը

կարելի է ենթադրել, որ ռեակցիայի արգասիքներում չփոխարկված MoS_2–ի առկայությունը պայմանավորված է ռեակցիոն միջավայրից Mg-ի զոլորշիացմամբ - հեռացմամբ: Իսկ MoS_2 – Zn համակարգում մոլիբդենի առաջացումն ընթանում է երկփուլ փոխազդեցությամբ՝ միջանկյալ սուլֆիդի առաջացմամբ, իսկ վերականգնման պրոցեսը ժամանակի մեջ առավել ձգված բնույթ է կրում:

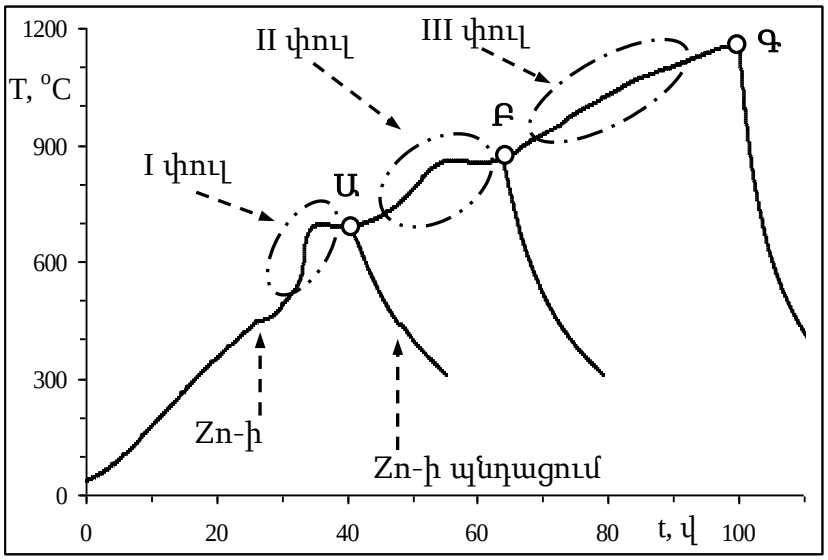
4.3.3. MoO_3-Mg-Zn և MoS_2-Mg-Zn եռյակ համակարգերում փոխազդեցության առանձնահատկություններն արագ տաքացման պայմաններում

<u>MoO_3 – Mg – Zn համակարգ.</u>

MoO_3 – nMg – mZn (n + m = 3) և MoS_2 – Mg – Zn եռյակ համակարգերում փորձարարական ուսումնասիրությունների համար պատրաստվել են 50 և 100 մգ զանգվածով խառնուրդներ և տաքացվել 780 °/րոպե տաքացման արագությամբ, Ar-ի 1մթն ճնշման պայմաններում:

Այժմ քննարկենք յուրաքանչյուր համակարգն առանձին առանձին:

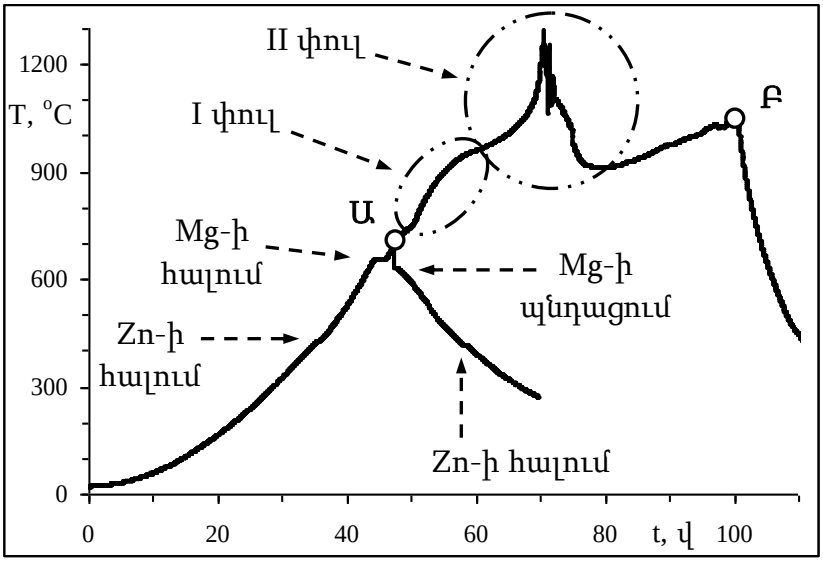
<u>MoO_3–Mg–Zn համակարգ.</u> MoO_3+Mg+2Zn և MoO_3+2Mg+Zn խառնուրդների տաքացման թերմոգրամները բերված է նկ. 4.25. և 4.26–ում:



Նկ. 4.25. MoO_3 + Mg + 2Zn փոխազդեցության թերմոգրամները 780 °/րոպե տաքացման պայմաններում

Ստացված արդյունքներից կարելի է տեսնել, որ ցինկով հարուստ (MoO_3 + Mg + 2Zn) խառնուրդում փոխազդեցությունն ընթանում է երեք փուլով: Նախ 430 °C-ում տեղի է

ունենում Zn-ի հալում, որին հաջորդում է ինտենսիվ էկզոթերմ ռեակցիա 550÷690 °C ջերմաստիճանային տիրույթում (I փուլը): Թերմոգրամի “Ա” կետում տաքացումն ընդհատելիս սառեցման թերմոգրամում (435 °C-ում) դիտվում է էկզոթերմ տիրույթ, որը համապատասխանում է Zn-ի պնդացմանը: Այս նմուշում իրականացված ռենտգենաֆազային

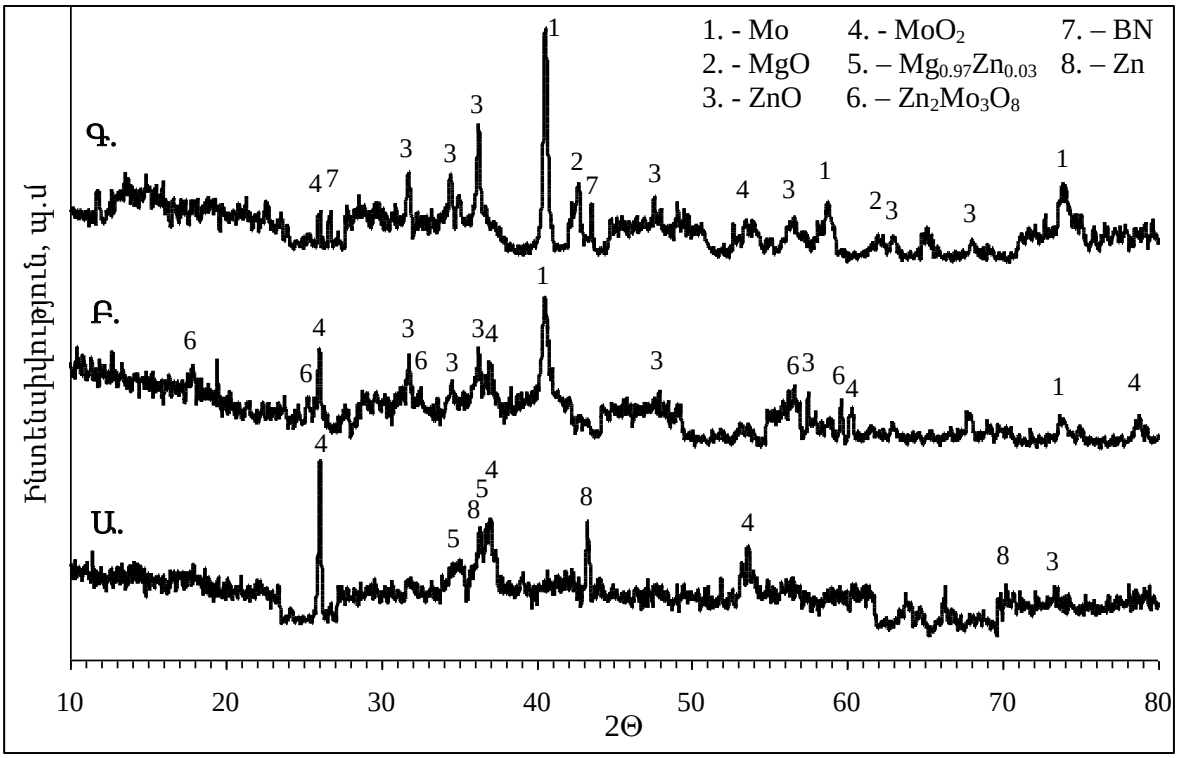


Նկ. 4.26. MoO_3 + 2Mg + Zn փոխազդեցության թերմոգրամները 780 °/ր տաքացման պայմաններում

անալիզի արդյունքը ցույց է տալիս, որ “Ա” կետում ձևավորվող հիմնական ֆազերը հանդիսանում են MoO_2 և չռեակցված Zn (նկ. 4.27 Ա): Ռենտգենագրամում դիտվում են նաև $Mg_{0.97}Zn_{0.03}$ և ZnO ֆազերի բնութագրական ռեֆլեքսները: Հաշվի առնելով, որ Mg-ի հալման ջերմաստիճանը համընկնում է (MoO_3+Mg+2Zn) խառնուրդի փոխազդեցության I փուլի ջերմաստիճանային տիրութի վերին սահմանի հետ, կարելի է ենթադրել, որ փոխազդեցության I փուլում MoO_3-ը փոխազդում է հալված Zn-ի հետ: Չի բացառվում նաև, որ հալված Zn-ում կարող է տեղի ունենալ Mg-ի լուծման և Mg_xZn_y ֆազերի առաջացման պրոցեսներ, իսկ արդյունքում MoO_3-ի վերականգնումն ընթանա նաև այսպիսի միջանկյալ ֆազերի մասնակցությամբ:

Ռեակցիոն խառնուրդի հետագա տաքացման պայմաններում, թերմոգրամի 760 ÷ 855 °C ջերմաստիճանային տիրույթում, դիտվում է մեկ այլ էկզոթերմ ռեակցիա (II փուլ): Այս փուլում ռեակցիան ընթանում է համեմատաբար ավելի մեղմ քան I փուլում: Թերմոգրամի “Բ” կետում տաքացումն ընդհատելիս սառեցման փուլում չի դիտվում մետաղների պնդեցման որևէ պրոցես: Սա վկայում է այն մասին, որ մետաղական վերականգնիչի բաժինը փոխազդեցության II փուլում զգալի նվազել է: Այն ակնհայտ է նաև նկ. 4.27 Բ-ում բերված նմուշի դիֆրակտոգրամից, որում չեն դիտվում մետաղներին բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ: Սակայն ակնհայտ է MoO_2-ի բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսների ինտնսիվության նվազումը և ZnO-ի դիֆրակցիոն

ռեֆլեքսների ինտնսիվության աճը, ի հայտ են գալիս Mo–ի բնութագրական դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներy: II փուլում ձևավորվում է նաև $Zn_2Mo_3O_8$ բաղադրությամբ ֆազը, որը հետազոտվող խառնուրդի հետագա տաքացման պայմաններում դիֆրակտոգրամում չի նկատվում (նկ. 4.27. Գ):

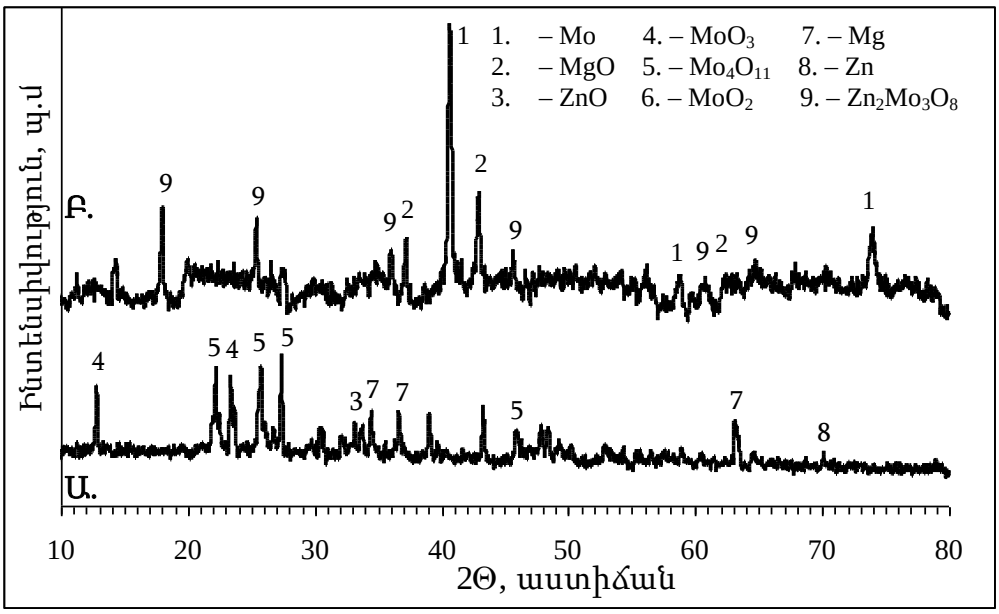


Նկ. 4.27. MoO_3 + Mg + 2Zn փոխազդեցության բնութագրական փուլերում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները.
Ա. – T = 680, **Բ.** – 860 և **Գ.** – 1150 °C

Հետազոտվող խառնուրդի տաքացումը շարունակելիս թերմոգրամում դիտվում է ևս մեկ էկզոթերմ փոխազդեցություն (III փուլ), որը սկսվում է մոտ 880 °C-ում: Այս դեպքում փոխազդեցությունը շատ ավելի մեղմ է և հավանաբար պայմանավորված է մնացորդային Zn-ի գոլորշիացմամբ: Իսկ ռենտգենաֆազային անալիզը ցույց է տալիս հիմնականում մետաղական մոլիբդենի, MgO-ի և ZnO-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսներ:

Մագնեզիումով հարուստ (MoO_3+2Mg+Zn) խառնուրդի դեպքում փոխազդեցությունը տեղի է ունենում բոլորովին այլ կերպ: Նկ. 4.26-ում բերված տաքացման թերմոգրամում հստակորեն դիտվում են առանձին մետաղների (Zn-ի և Mg-ի) հալման էնդոթերմերը՝ համապատասխանաբար 425 և 650 °C ջերմաստիճաններում: Այնուհետև 760 °C-ում դիտվում է էկզոթերմ փոխազդեցություն (I փուլ), իսկ մոտ 1030 °C-ում մեկ այլ ինտենսիվ էկզոթերմ ռեակցիա (II փուլը):

Նախքան փոխազդեցության I փուլը՝ “Ա” կետում տաքացումն ընդհատելիս թերմոգրամի սառեցման փուլում դիտվում են Mg-ի և Zn-ի էկզոթերմ պնդեցման տիրույթներ, համապատասխանաբար 630 և 410 °C ջերմաստիճաններում: Իսկ ստացված նմուշի դիֆրակտոգրամից ակնհայտ է, որ ռեակցիոն խառնուրդում նշանակալի փոխարկումներ տեղի չեն ունեցել (նկ. 4.28 Ա): Նկ. 4.28 Ա-ում դիտվում են ինչպես Mo_4O_{11}-ի, այնպես էլ MoO_3-ի և մետաղներին (Mg և Zn) բնորոշ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսները, ինչպես նաև ZnO-ի փոքր ինտենսիվությամբ դիֆրակցիոն ռեֆլեքսը:

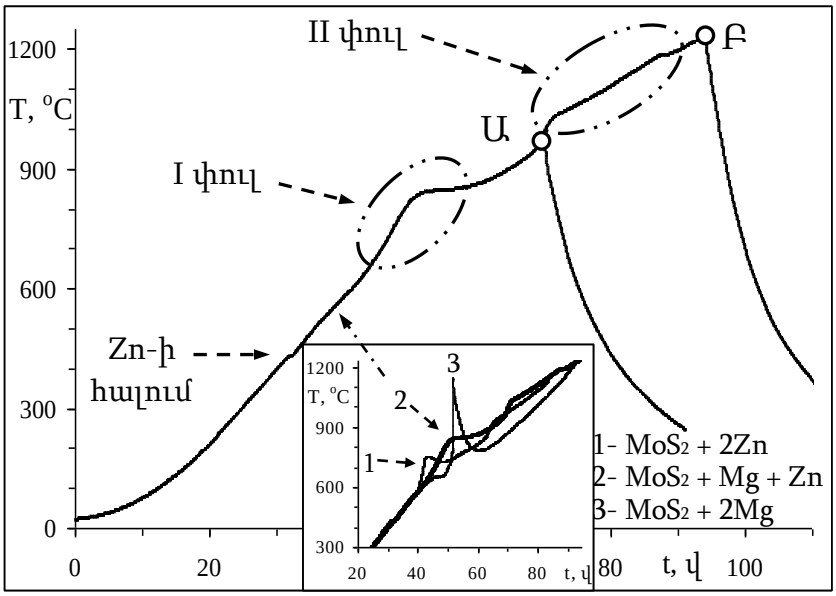


Նկ. 4.28. $MoO_3 + 2Mg + Zn$ փոխազդեցության տարբեր փուլերում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները. **Ա.** – T = 700 և **Գ.** – 1050 °C

Փոխազդեցության II փուլից հետո (նկ. 4.26 **Բ**) տաքացումն ընդհատած նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքը ցույց է տալիս, որ “**Բ**” կետում (1050 °C-ում) ձևավորվող հիմնական ֆազերը հանդիսանում են Mo, MgO և ZnO (նկ. 4.28 Բ): Սակայն ZnO-ի զգալի մասը ձևավորվում է $Zn_2Mo_3O_8$ ֆազի տեսքով: Հարկ է նշել, որ Mg-ով հարուստ (MoO_3+2Mg+Zn) խառնուրդում փոխազդեցությունն ընթանում է անհամեմատ բուռն և վերականգնիչ մետաղի մասնակի գոլորշիացմամբ ու համակարգից հեռացմամբ: Իսկ վերջնական արգասիքներում դիտվում է մոլիբդենի չվերականգնված թթվածնային միացություններ:

<u>MoS_2 – Mg – Zn համակարգ.</u> Մոլիբդենի սուլֆիդից մետաղական մոլիբդենի ստացման պրոցեսում դիտվում են ինչպես նմանություններ համապատասխան բինար համակարգերին, այնպես էլ տարբերություններ դրանցից (նկ. 4.29): Այսպես, $MoS_2 + Mg +$

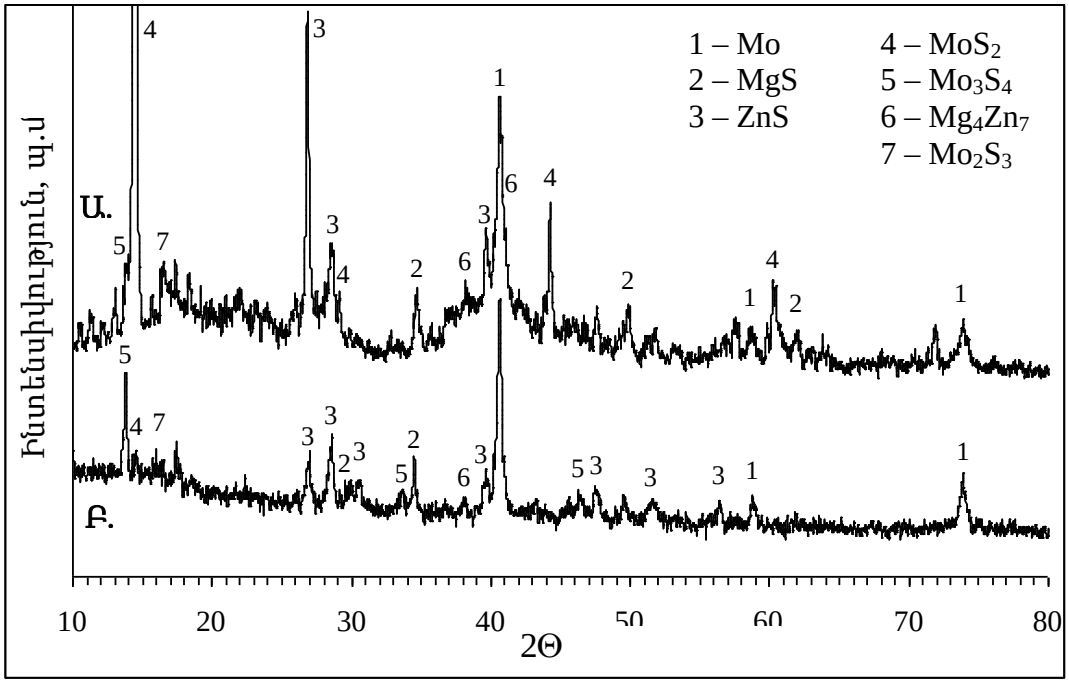
Zn խառնուրդում Mo-ի վերականգնման պրոցեսն ընթանում է երկփուլ մեխանիզմով՝ համանման MoS_2+Zn փոխազդեցությանն և ի տարբերություն MoS_2-ի մագնեզիումաթերմ վերականգնմանը, որը միափուլ է: Տաքացման սկզբնական մասում տեղի է ունենում Zn-ի հալում 430 °C ջերմաստիճանում: Այնուհետև, 670 ÷ 865 °C ջերմաստիճանային տիրույթում՝ ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցություն (I փուլ): Այս փուլում համակարգի ինքնատաքացումը համեմատաբար փոքր է, սակայն ինտենսիվ փոխազդեցության տիրույթն ավելի ձգված է ժամանակի մեջ: MoS_2 + 2Zn խառնուրդին համանման, այստեղ նույնպես մոլիբդենի ստացումը տեղի է ունենում միջանկյալ սուլֆիդների առաջացմամբ (նկ. 4.30):



Նկ. 4.29. MoS_2 + Mg + Zn փոխազդեցության թերմոգրամները 780 °/ր տաքացման պայմաններում

Նկ. 4.29 Ա-կետում (980 °C-ում) տաքացումն ընդհատելիս ստացված նմուշի դիֆրակտոգրամում առկա է ինչպես MoS_2, այնպես էլ Mo_3S_4 և Mo_2S_3 ֆազերը (նկ. 4.30 Ա): I փուլում մոլիբդենի սուլֆիդի մի մասը վերականգնվում է մինչև մետաղական մոլիբդեն: Փոխազդեցության այս փուլում ստացված արդյունքները համեմատելով համապատասխան բինար համակարգերի հետ կարելի է պնդել, որ ինտենսիվ փոխազդեցությունը սկսվում է MoS_2 + Zn ռեակցիայով, որը խթան է հանդիսանում MoS_2 + Mg ռեակցիային: Արդյունքում, Mo-ը ստացվում է հիմնականում մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ: MoS_2+Mg+Zn խառնուրդի հետագա տաքացման պայմաններում

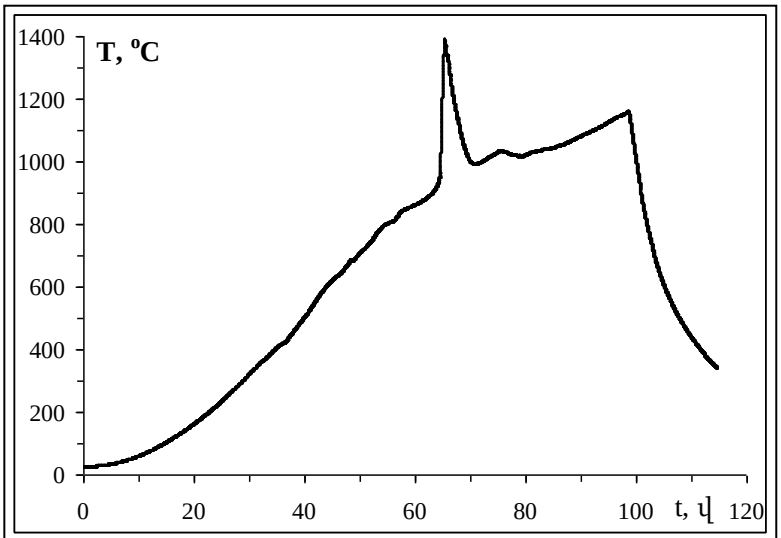
թերմոգրամում դիտվող փոխազդեցության II փուլը տեղի է ունենում մնացորդային Zn-ի գոլորշիների մասնակցությամբ՝ համանման $MoS_2 + 2Zn$ համակարգին:



Նկ. 4.30. $MoS_2 + Mg + Zn$ փոխազդեցության տարբեր փուլերում տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները. **Ա.** – T = 980, **Բ.** – 1220 °C

4.3.4. MoS_2 - MoO_3 – Mg – Zn համակարգի փոխազդեցության բնույթն արագ տաքացման պայմաններում

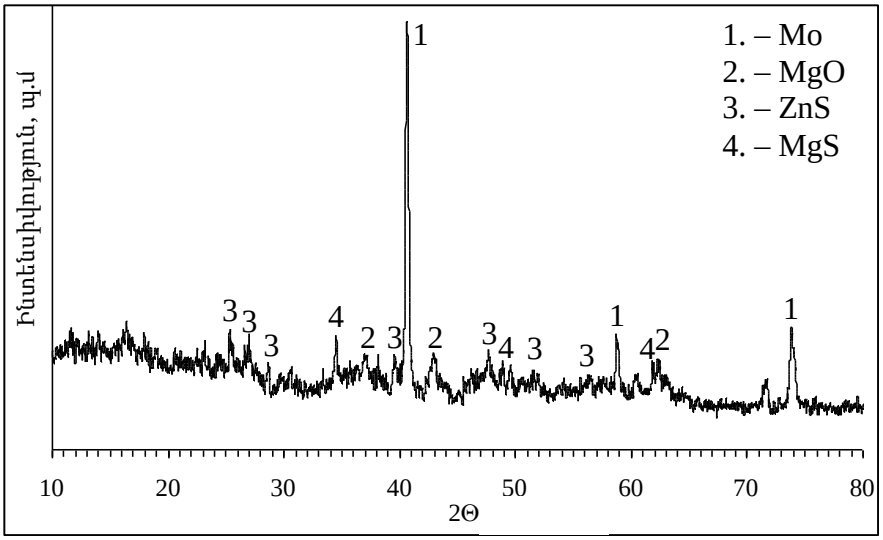
Հիմք ընդունելով բինար և տրինար համակարգերում կատարված հետազոտությունների արդյունքները, ուսումնասիրվել է MoS_2+ MoO_3+3Mg+2Zn խառնուրդում փոխազդեցության բնույթը արագ տաքացման պայմաններում [131]: Նկ. 4.31 և նկ. 4.32-ում բերված են $MoS_2 + MoO_3 + 3Mg + 2Zn$ խառնուրդի փոխազդեցության թերմոգրամն ու 1180 °C ջերմաստիճանում տաքացումն ընդհատած նմուշի դիֆրակտոգրամը: Ինչպես կարելի է տեսնել՝ փոխազդեցության թերմոգրամի վրա նկատվում են



Նկ. 4.31. $MoO_3 + MoS_2 + 3Mg + 2Zn$ ռեակցիոն խառնուրդի փոխազդեցության թերմոգրամը 780 °/ր տաքացման պայմաններում

մի շարք ֆիզիկաքիմիական փոխարկումներ, որոնք դժվար է տարանջատել միմյանցից: Թերմոգրամի վրա դիտվող պրոցեսներն ընդհանուր առմամբ ունեն թույլ արտահայտված բնույթ բացառությամբ մեկ էկզոթերմ փուլի, որի դեպքում համակարգի առավելագույն ինքնատաքացումը կարող է հասնել մինչև 500 °C: Հարկ է նշել, որ փոխազդեցության արգասիքներն ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների հանդիսանում են մետաղական մոլիբդենը, MgO և ZnS (նկ. 4.32):

Ստացված արդյունքները համապատասխանության մեջ են գտնվում 4.1-բաժնում թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքների հետ: Նկ. 4.32-ում բերված դիֆրակտոգրամում դիտվում են նաև MgS-ի դիֆրակցիոն ռեֆլեքսները: Հարկ է նշել, որ այս ֆազի առաջացումը կարող է պայմանավորված լինել 1 մթն ճնշման պայմաններում նմուշի տաքացմամբ: Նման պարագայում ակընհայտ է ռեակցիոն խառնուրդից գոլորշիների տեսքով Zn-ի հեռացումը:



Նկ. 4.32. $MoO_3 + MoS_2 + 3Mg + 2Zn$ խառնուրդում 1180 °C -ում տաքացումն ընդհատած նմուշի դիֆրակտոգրամը

Այսպիսով այրման ռեժիմում (§ 4.2) MoS_2-ից Mo-ի ստացման արդյունքները համեմատելով § 4.1 թերմոդինամիկական վերլուծության և մոդելային համակարգերում արագ տաքացման պայմաններում ստացված արդյունքների հետ, ինչպես նաև ի նկատի ունենալով այն հանքամանքը, որ Mg-ն ունի ավելի մեծ խնամակցություն թթվածնի նկատմաբ և Zn-ը՝ ծծմբի նկատմամբ, ապա կարելի է ենթադրել, որ այրման ռեժիմում հնարավոր է իրականացնել (MoS_2+MoO_3+Zn+Mg) փոխազդեցություն՝ ստանալով մոլիբդեն և որպես երկրորդային արգասիքներ թերմոդինամիկապես կայուն MgO և ZnS:

ԳԼՈՒԽ 5.

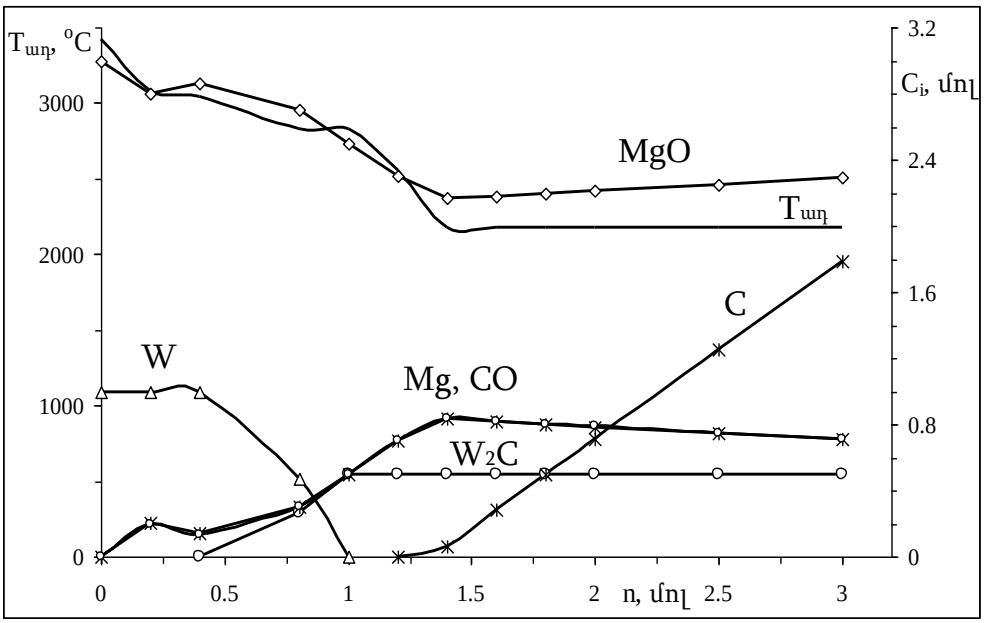
ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ $(NH_4)_2WO_4$/C-Mg ԵՎ WO_3/C-Mg ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ԵՎ W_2C /C ՈՒ WC/C ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

5.1. WO_3 – C – Mg համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն և W_2C-ի և WC-ի ստացման օպտիմալ պայմանների որոշում

Աշխատանքի այս բաժնում նպատակ է դրվել ուսումնասիրել վոլֆրամի (VI) օքսիդից մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ in situ ածխածնի վրա նստեցված վոլֆրամի կարբիդների, որպես կատալիտիկ համակարգերի, ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում:

WO_3 - 3Mg - nC համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն (P = Const)

Այս դեպքում ևս, նախքան փորձարարական հետազոտություններ իրականացնելը կատարվել են թերմոդինամիկական վերլուծություններ իզոբար պայմաններում (նկ. 5.1):



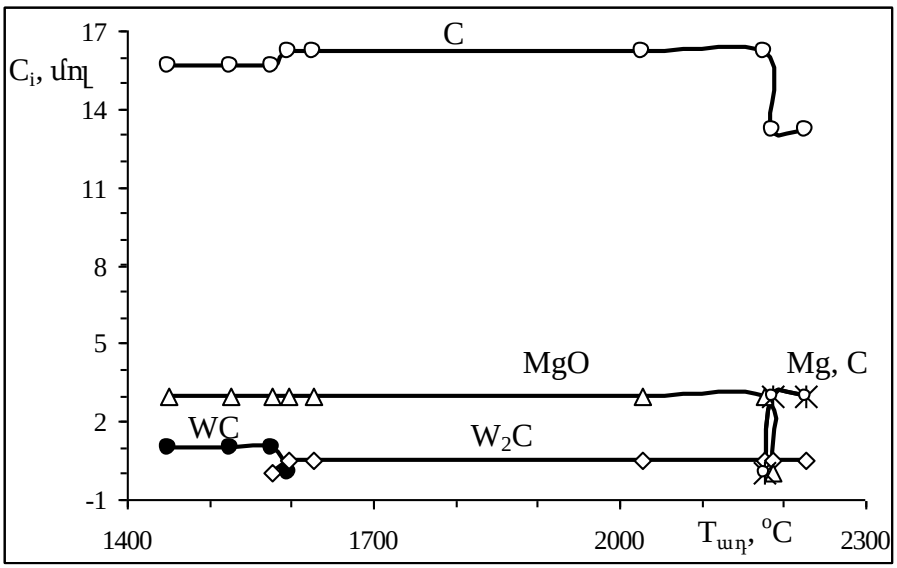
Նկ. 5.1 WO_3 - 3Mg - **n**C համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները կախված ածխածնի քանակից, P = 20 մթն

Ստացված արդյունքներից պարզվում է, որ WO_3 + 3Mg + nC խառնուրդում $\boldsymbol{n}$ = 0 արժեքի դեպքում այրման ադիաբատ ջերմաստիճանը 3420 °C է, իսկ առաջացող արգասիքներն

են մետաղական վոլֆրամն ու մագնեզիումի օքսիդը: n-ի արժեքների մեծացմանը զուգընթաց հավասարակշռային արգասիքներում սկսում է ձևավորվել W_2C բաղադրությամբ վոլֆրամի կարբիդը, և n=1 արժեքի դեպքում WO_3-ը ամբողջությամբ փոխարկվում է W_2C-ի: Հարկ է նշել, որ հավասարակշռային արգասիքներում դիտվում են նաև գազային Mg-ի և CO-ի առաջացում: Հաշվարկային արգասիքներում CO-ի առաջացումը թույլ է տալիս ենթադրել, որ այրման ռեժիմում WO_3+Mg հիմնական ռեակցիային զուգահեռ հավանական է նաև WO_3+C փոխազդեցության ընթանալը: Մյուս կողմից, նույնիսկ ելային խառնուրդում ավելցուկային ածխածնի առկայության պայմաններում առաջանում է միայն W_2C ֆազը:

<u>(WO_3 - 3Mg - nC) համակարգի թերմոդինամիկական վերլուծություն իզոթերմ պայմաններում</u>

Նկատի ունենալով փորձարարական բաժնում ստացված արդյունքները՝ նպատակ դրվեց պարզել, թե ջերմաստիճանային ինչ տիրույթում է առավել կայուն ֆազ հանդիսանում WC-ն և W_2C-ն: Այդ նպատակով ուսումնասիրվել է WO_3–Mg–C համակարգի հավասարակաշռային բաղադրությունն իզոթերմ պայմաններում կախված ջերմաստիճանից (նկ. 5.2):



Նկ. 5.2. WO_3 + 3Mg + 17C խառնուրդի թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքներն իզոթերմ պայմաններում կախված ջերմաստիճանից

Ստացված արդյունքներից պարզվում է, որ անկախ այն հանգամանքից, որ WO_3-Mg-C համակարգում ածխածինը տրված է զգալի ավելցուկով՝ 1600 °C-ից բարձր

ջերմաստիճաններում հավասարակշռային արգասիքներում կայուն ֆազ է հանդիսանում W_2C-ն, իսկ 1600 ^oC-ից ցածր ջերմաստիճաններում՝ WC-ն:

5.2. Այրման օրինաչափությունները WOC-1 - Mg և WOC-2 - Mg համակարգերում և W_2C /C և WC/C կատալիտիկ համակարգերի ստացումը

Հիմնվելով վերը քննարկված թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքների վրա՝ ուսումնասիրվել է WO_3/C–Mg համակարգի այրման պրոցեսն իներտ գազի (արգոնի) միջավայրում 20 մթն ճնշման պայմաններում [132]: Այրման ռեժիմում WC/C և W_2C/C կատալիտիկ համակարգերի in situ ստացման նպատակով՝ նախ ածխածնի մակերևույթին նստեցվել է վոլֆրամի օքսիդ, որն իրականացվել է երկու եղանակով՝ կիրառելով ներծծման մեթոդը:

Մի դեպքում (WOC-1, սխեմա 5.1) որպես վոլֆրամի օքսիդի աղբյուր, օգտագործվել է ամոնիումի վոլֆրամատը ($(NH_4)_2WO_4$): Այդ նպատակով ամոնիումի վոլֆրամատը լուծվել է դեիոնիզացված ջրում և լուծույթին ավելացվել է անհրաժեշտ քանակությամբ ածխածին: Ածխածնի ավելացումից հետո ստացվող սուսպենզիան չորացվել է 1 ժամ 120 ^oC ջերմաստիճանում, մագնիսական խառնիչով անընդհատ խառնման պայմաններում: Ստացված պինդ զանգվածում ամոնիումի վոլֆրամատի քայքայումն իրականացվել է 4 ժամ տևողությամբ 350 ^oC ջերմաստիճանում:

Մյուս դեպքում (WOC-2), վոլֆրամի օքսիդը պատրաստելու համար կոմերցիոն W(WC)-ի փոշին զգուշորեն լուծվել է 50 %-ոց ջրածնի պերօքսիդում: WC-ն քայքայվում է ջրածնի պերօքսիդում՝ առաջացնելով վոլֆրամի (III) օքսիդի պերօքսոկոմպլեքս՝ ըստ հետևյալ սխեմայի.

$$WC + H_2O_2 \rightarrow H_2[WO(O_2)n] + CO_2$$

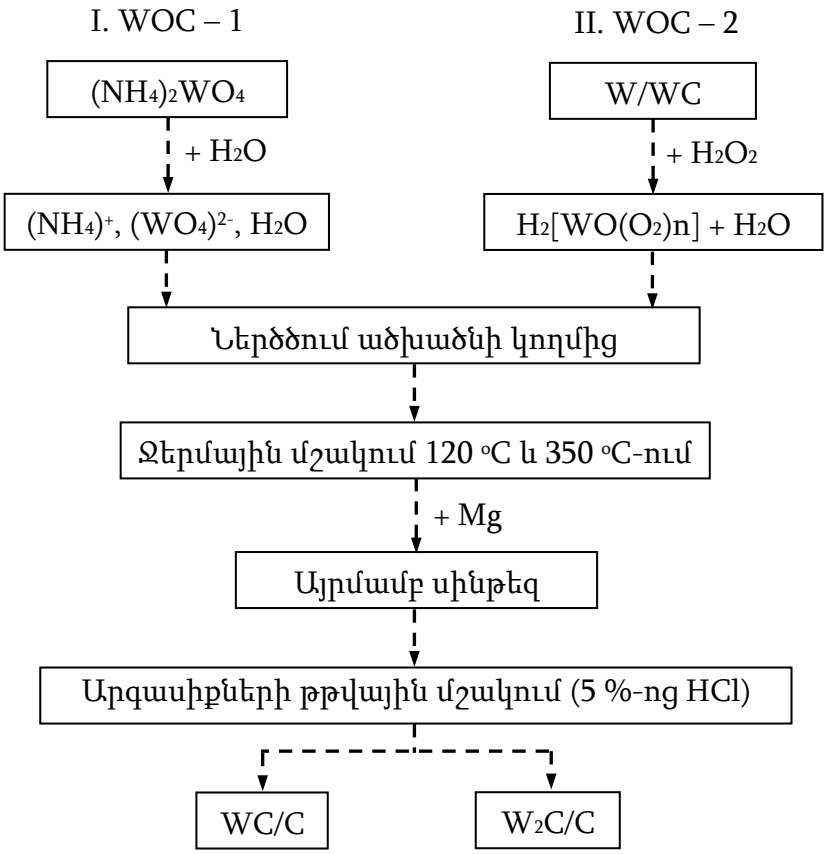
Ստացված վոլֆրամի (III) օքսիդի պերօքսոկոմպլեքսային լուծույթի վրա դարձյալ ավելացվել է անհրաժեշտ քանակությամբ ածխածին և չորացվել ամոնիումի վոլֆրամատի դեպքին համանման պայմաններում:

Երկու եղանակով ստացված նմուշներին ավելացվել է ստեխիոմետրական քանակությամբ մագնեզիում: Այնուհետև պատրաստվել են որոշակի տրամագծով (d = 20մմ) և մոտ 40 մմ բարձրությամբ գլանաձև հաբեր՝ ~0.3 հարաբերական խտությամբ, տեղադրվել հաստատուն ճնշման ռեակտորում և իրականացվել է այրման պրոցես:

Ստորև սխեմայի տեսքով բերված է ածխածնով ներծծված եղանակով վոլֆրամի կարբիդների ստացման հաջորդական փուլերը:

Սխեմա 5.1

Ածխածնի վրա նստեցված վոլֆրամի կարբիդների՝ այրման ռեժիմում in situ ստացման եղանակների նկարագրություն

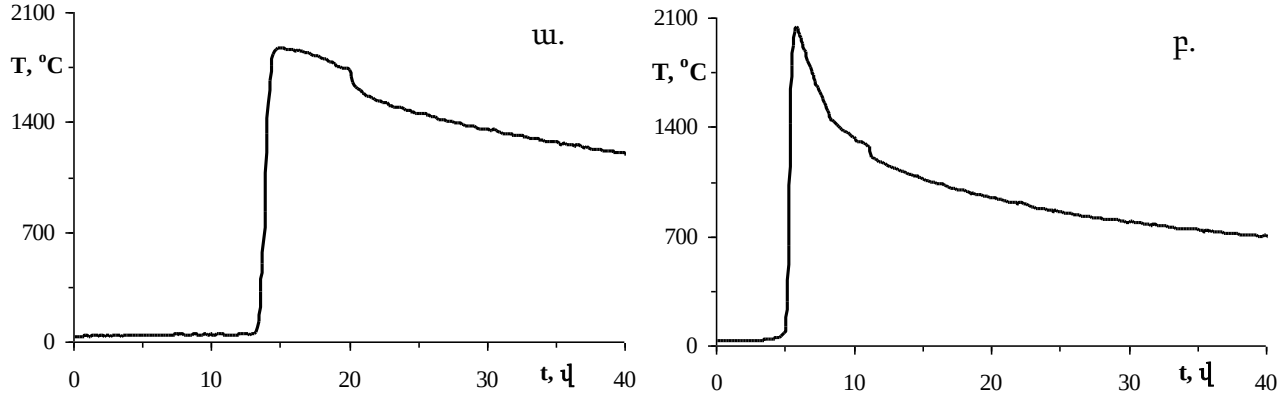


Ուսումնասիրվել են WOC-1 և WOC-2 (WOC - վոլֆրամի օքսիդ նստեցված ածխածնի վրա) նմուշների՝ կոմպոնենտների (WO_3 + 3Mg + 17C) մոլային հարաբերակցությամբ խառնուրդների այրման օրինաչափությունները: Պարզվել է, որ երկու դեպքում էլ նմուշի հետ կոնտակտի մեջ գտնվող վոլֆրամե պարույրի կարճատև էլեկտրական շիկացումը (2-3 վրկ) բավարար է ելային ռեագենտների միջև այրման պրոցեսը հարուցելու համար:

Իրականացված հետազոտության արդյունքներից պարզվել է, որ WOC-1 և WOC-2 նմուշների այրման պրոցեսներում գրանցված թերմոգրամներում առկա են էական տարբերություններ (նկ. 5.3): Մասնավորապես WOC-1+Mg խառնուրդի այրման ալիքում գրանցված առավելագույն ջերմաստիճանը կազմում է մոտ 1800 °C, մինչդեռ WOC-2+Mg խառնուրդի դեպքում՝ մոտ 2050 °C: Բացի այդ, այրման թերմոգրամների

համեմատությունից հստակորեն կարելի է տեսնել, որ այրման ալիքն անցնելուց հետո, նյութի սառեցման պրոցեսները էապես տարբերվում են միմյանցից: Այսպես, ջերմաստիճանի անկման արագությունները կազմում են 20 °C/վ և 90 °C/վ, WOC-1+Mg և WOC-2+Mg խառնուրդների համար համապատասխանաբար:

Նկ. 5.3. Այրման ալիքում ջերմաստիճանային բաշխումը ա) WOC-1+Mg և



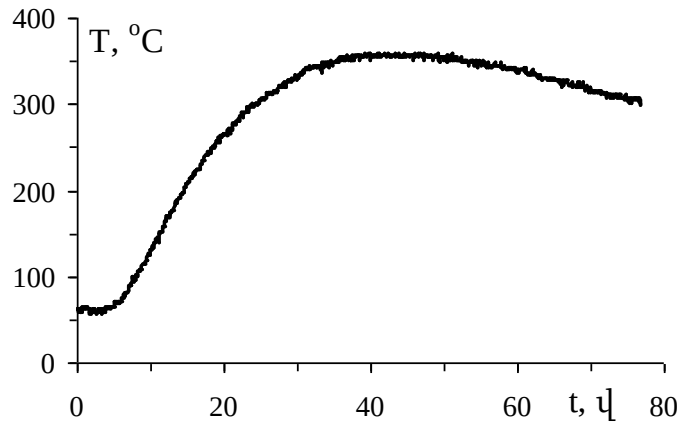
բ) WOC-2+Mg խառնուրդների համար, PAr = 20 մթն

Հարկ է նշել, որ WO_3+3Mg+17C խառնուրդի համար ISMAN THERMO ծրագրով [124] հաշվարկված այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի արժեքը մոտ է WOC-1+Mg խառնուրդի այրման ջերմաստիճանին (նկ. 5.3, ա), իսկ հավասարակշռային խառնուրդը բաղկացած է WC-ից, MgO-ից և մնացորդային ածխածնից: Թերմոդինամիկական վերլուծությամբ $T_{ադ}$-ի և բաղադրության այդպիսի արդյունքները դիտվում են WO_3+3Mg+nC խառնուրդում n > 16 արժեքների դեպքում, որոնք սակայն չեն ներառվել նկ. 5.1-ում:

Հաշվարկային և փորձարարական եղանակով որոշված այրման ջերմաստիճանների համեմատությունը թույլ է տալիս ենթադրել, որ WOC-2+Mg խառնուրդի ավելի բարձր այրման ջերմաստիճանը կարող է պայմանավորված լինել ելային խառնուրդի պատրաստման եղանակից: H_2O_2-ի լուծույթում վոլֆրամի պերօքսոկոմպլեքսով ածխածնի ներծծման պրոցեսի ժամանակ ածխածնի մակերևույթին կարող են ձևավորվել աբսորբված թթվածնային կենտրոններ: Ակնհայտ է, որ այս դեպքում կլանված (աբսորբած) թթվածնի հաշվին մագնեզիումի օքսիդացումը, հիմնական WO_3+Mg ռեակցիային զուգահեռ, շատ հավանական է: Այս ենթադրությունը համապատասխանում է այն փաստի հետ, որ այրման ալիքի տարածման արագությունը

WOC-2+Mg խառնուրդում մոտ երկու անգամ ավելի մեծ է (0.24 սմ/վ), քան WOC-1+Mg խառնուրդի համար (0.13 սմ/վ):

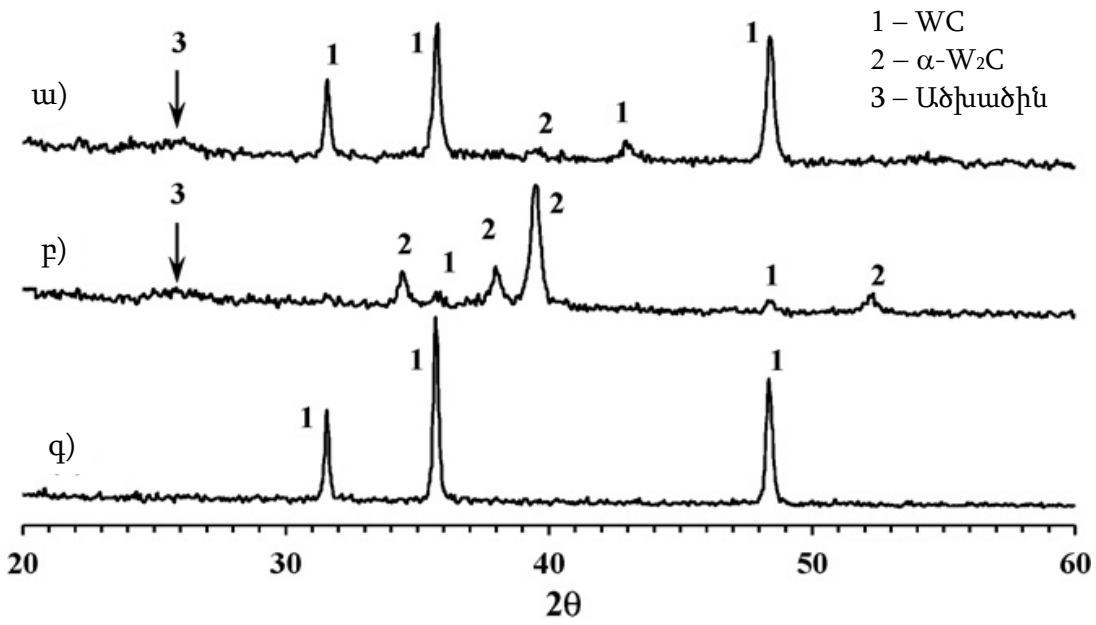
Բացի այդ, իրականացվել է հետևյալ փորձը. WOC-2+Mg խառնուրդի պատրաստմանը համանման ածխածնի վրա ավելացվել է առանձին H_2O_2-ի լուծույթ: Այնուհետև, տաքացվել և ստացված չոր զանգվածի վրա ավելացվել է մագնեզիում, ապա պատրաստվել է փոշեխառնուրդ և իրականացվել է նմուշի հարուցում: Նկ. 5.4-ում բերված է կատարված փորձի արդյունքում ստացված խառնուրդի տաքացման թերմոգրամը: Այս արդյունքը վկայում է, որ տեղի է ունեցել Mg-ի օքսիդացում ածխածնի վրա ադսորբված թթվածնով: Այս հանգամանքը նույնպես նպաստում է WOC-2+Mg խառնուրդի այրման զգալի բարձր (2050 °C) ջերմաստիճանների ձևավորմանը (նկ. 5.3, բ):



Նկ. 5.4 Mg-C(O_2) խառնուրդի տաքացման թերմոգրամ

Այրման արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքներից պարզվել է, որ WOC-1+Mg ելային խառնուրդի դեպքում ստացվում է հեքսագոնալ վոլֆրամի մոնոկարբիդ՝ WC (նկ. 5.5, ա): Իսկ WOC-2+Mg խառնուրդի այրումը բերում է հիմնականում α-W_2C-ի և հետքային քանակներով վոլֆրամի մոնոկարբիդի առաջացմանը (նկ. 5.5, բ): Միևնույն ժամանակ ռենտգենագրամներում, երկու դեպքում էլ 2Θ=25-27° միջակայքում նկատվում է ֆոնային բարձրացումներ, որոնք վկայում են ածխածնի առկայության մասին:

Հարկ է նշել, որ α-W_2C-ի ստացումն անսպասելի էր՝ հաշվի առնելով ելային խառնուրդում ածխածնի զգալի ավելցուկը: Սակայն α-W_2C-ի առաջացումը պարզելու նպատակով իրականացված իզոթերմ պայմանների համար թերմոդինամիկական վերլուծության արդյունքները WO_3+3Mg+17C խառնուրդի համար (նկ. 5.2), ցույց են տվել, որ 1600 °C-ից ցածր ջերմաստիճաններում կայուն է WC-ֆազը, իսկ T>1600 °C ձևավորվում է W_2C ֆազը:



Նկ. 5.5 Այրման արգասիքների դիֆրակտոգրամները. ա) WOC-1+Mg և բ) WOC-2+Mg խառնուրդների և գ) կոմերցիոն վոլֆրամի մոնոկարբիդի համար

Համեմատելով այս արդյունքները նկ. 5.3–ում ներկայացված թերմոգրամների հետ՝ կարելի է եզրակացնել, որ չնայած երկու խառնուրդների այրման առավելագույն ջերմաստիճաններն էլ ապահովում էին W_2C-ի առաջացումը, այնուամենայնիվ, WOC-1+Mg խառնուրդի դեպքում WC-ի առաջացումը հնարավոր է՝ այրման արգասիքների սառեցման համեմատաբար դանդաղ արագությունների շնորհիվ (20 °C/վ)։ Երկրորդ խառնուրդի դեպքում, քանի որ նմուշի սառեցման արագությունը զգալի մեծ է (90 °C/վ), W_2C-ից WC-ի առաջացումը դժվարանում է։ Նկ. 5.5-ում համեմատության համար բերված է նաև կոմերցիոն վոլֆրամի մոնոկարբիդի դիֆրակտոգրամը։ Ինչպես երևում է, ԲԻՍ եղանակով ստացված արգասիքների ռեֆլեքսներն ավելի լայն են, քան կոմերցիոն WC-ինը։

Վոլֆրամի կարբիդի հատիկների միջին չափսը (*d*) գնահատվել է Շերրերի բանաձևով՝ ռենտգենագրամի բնութագրական ռեֆլեքսների կիսալայնություններից։ Հաշվարկի արդյունքները վկայում են (աղ. 5.1), որ կարբիդային երկու ֆազերի համար էլ հատիկի միջին չափսը կազմում է 20-26 նմ։

SEM անալիզի տվյալները հաստատում են, որ վերջնանյութերի հատիկների չափսերը գտնվում են նանոտիրույթում։ Մասնավորապես WOC-1+Mg խառնուրդի այրման արգասիքի հատիկների միջին չափսը փոփոխվում է 50-300 նմ տիրույթում (նկ.

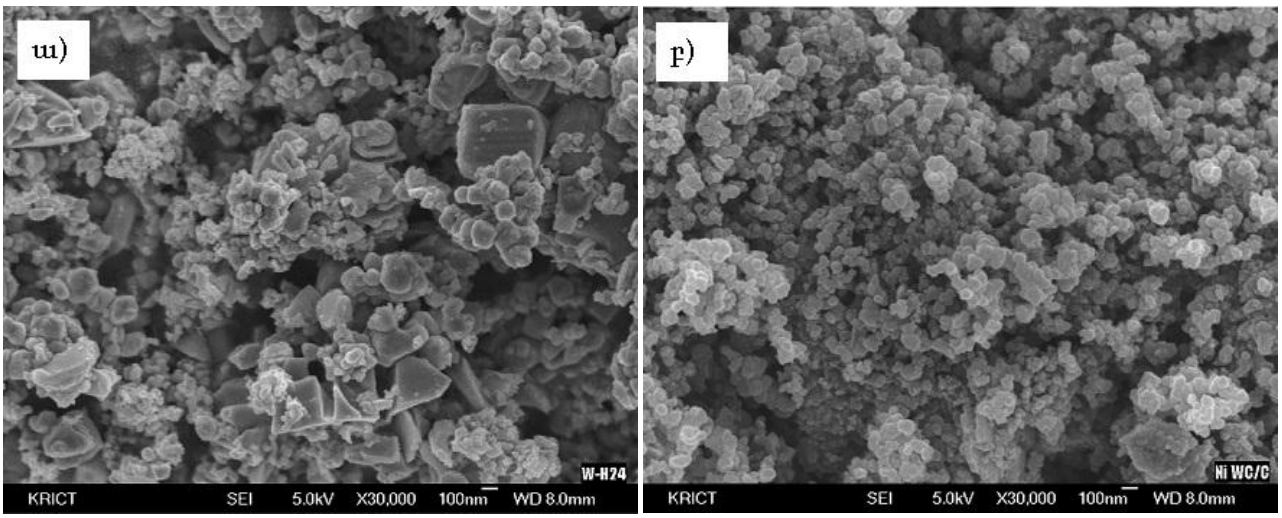
5.6, ա): WOC-2+Mg խառնուրդի այրման արգասիքի միկրոկառուցվածքային նկարից (նկ. 5.6, բ) երևում է, որ վերջինիս հատիկները փոքր են 100 նմ-ից:

Աղյուսակ. 5.1

Վոլֆրամի կարբիդի հատիկի միջին չափսի գնահատումը (Շերրերի բանաձևով)

խառնուրդը	Կարբիդային ֆազը	*d* (նմ)
WOC-1 +Mg	WC	26
WOC-2 +Mg	α-W_2C	20.6

Ստացված վերջնանյութերի միկրոկառուցվածքների զգալի տարբերությունը կարող է պայմանավորված լինել ելային խառնուրդի պատրաստման եղանակից: Այսպես, ամոնիումի վոլֆրամատի՝ ջրում վատ լուծելիության պատճառով լուծույթի գոլորշիացման պրոցեսում կարող է տեղի ունենալ անհամասեռ և առավել խոշորահատիկ WO_3-ի բյուրեղների առաջացում ածխածնի մակերևույթին:

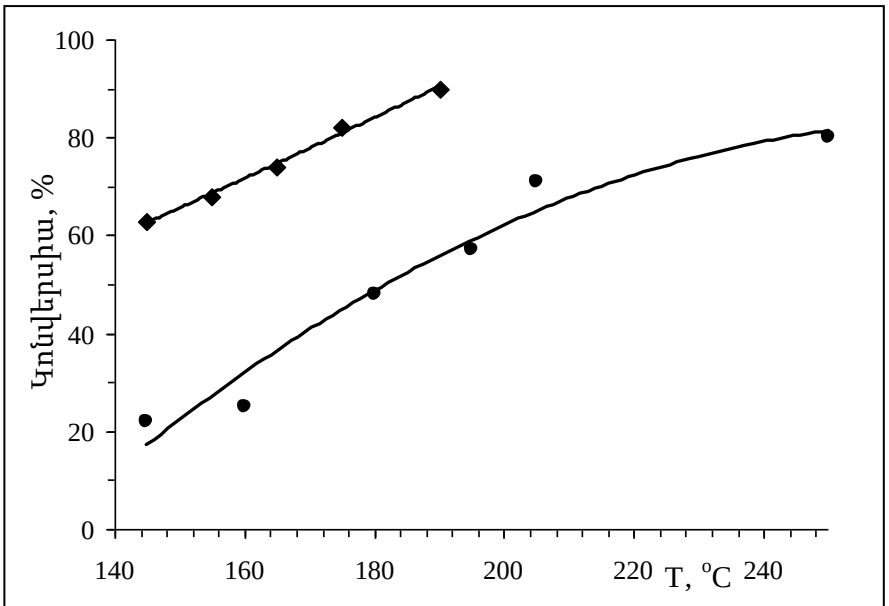


Նկ. 5.6 ա) WC/C և բ) W_2C/C փոշիների SEM միկրոկառուցվածքները

Արդյունքում այրման պրոցեսում կարող են ձևավորվել հատիկների լայն բաշխվածությամբ վոլֆրամի կարբիդ: WOC-2+Mg համակարգի այրման դեպքում, վոլֆրամի պերօքսոկոմպլեքսն ունենալով ավելի բարձր լուծելիություն և չորացնելուց ածխածնի մակերևույթին ավելի լավ աբսորբվելու հատկություն, առավել հավանական է, որ այրման փուլում ձևավորվեն վոլֆրամի կարբիդի համասեռ և ավելի մանրահատիկ բյուրեղներ:

Բյուրեղների սաղմնագոյացման և աճի պրոցեսում էական դեր ունի նաև այրման ժամանակ ստեղծվող առավելագույն ջերմաստիճանները և հետայրման փուլում նյութի սառեցման արագությունը: Այսպես, WOC-1 + Mg խառնուրդի դեպքում նյութի սառեցման արագությունը (20 °C/վ) զգալի փոքր է համեմատած WOC-2 + Mg խառնուրդի՝ 90 °C/վ (նկ. 5.3), որը նպաստում է WC-ի առաջացմանը (նկ. 5.5 ա)՝ մասնիկների ավելի մեծ բնութագրական չափսով (նկ. 5.6 ա):

Հետագայում Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Կատալիզի լաբորատորիայում իրականացվել են այս աշխատանքում ստացված վոլֆրամի կարբիդների կատալիտիկ ակտիվության ուսումնասիրություններ մի շարք ռեակցիաներում: Մասնավորապես նկար 5.7–ում բերված են իզոպրոպիլ սպիրտի փոխարկման աստիճանի ջերմաստիճանային կախվածությունը, որտեղ որպես կատալիզատոր կիրառվել է ածխածնի վրա նստեցված W_2C–ն [133]:



Նկ. 5.7. Իզոպրոպիլ սպիրտի կոնվերսիայի ջերմաստիճանային կախումը: ա) – 40 % WC/C և բ) - Al_2O_3

Ստացված արդյունքներից պարզվում է, որ իզոպրոպիլ սպիրտի դեհիդրատացումը 190 °C-ում կազմում է 90 %: Նկ. 5.7–ում համեմատության համար բերված է նաև Al_2O_3–ով իրականացված հետազոտության արդյունքները միևնույն ռեակցիայի համար: Այս երկու կատալիզատորների դեպքում ստացված արդյունքների համեմատությունից ակընհայտ է, որ միևնույն ջերմաստիճանային պայմաններում իզոպրոպիլ սպիրտի դեհիդրատացման աստիճանը W_2C–ի դեպքում 2-2.5 անգամ ավելի բարձր է քան Al_2O_3–ի դեպքում:

Եզրակացություններ

Ցույց է տրվել, որ այրման ռեժիմում.

- NaCl-ի ավելացումը էական ազդեցություն է ունենում մոլիբդենի (VI) օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնման պրոցեսի այրման պարամետրերի ($T_ա$ և $U_ա$) և նպատակային արգասիքի միկրոկառուցվածքի ձևավորման վրա:

- շնորհիվ NaCl-ով MoO_3+Mg+Si/SiO_2 խառնուրդների նոսրացման՝ հնարավոր է իրականացնել սիլիցիումի հալումից ($T_հ$ = 1423 °C) զգալի ցածր ջերմաստիճաններում (1040 °C) այրման ռեակցիա և սինթեզել $MoSi_2$-ի նուրբ փոշի:

- NaCl-ը հանդիսանում է որպես ակտիվ (ոչ իներտ) հավելանյութ և էապես փոփոխում MoO_3+Mg փոխազդեցության մեխանիզմը՝ առաջացնելով միջանկյալ գազային մոլիբդենի օքսիքլորիդ և հեղուկ նատրիումի մոլիբդատ:

- կարգավորելով Mo-ի ստացման պայմանները՝ հնարավորություն է ստեղծվում իրականացնել Mo-ի տարբեր միացություններից (MoS_2 և MoO_3) միաժամանակյա վերականգնում՝ օգտագործելով Zn-ի և Mg-ի անհատական խնամակցությունները ծծմբի և թթվածնի նկատմամբ:

- կախված ածխածնի կողմից ներծծվող լուծույթի (ամոնիումի վոլֆրամատի և WO_3-ի պերօքսոկոմպլեքսի) բաղադրությունից՝ հնարավոր է WO_3-ի մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ սինթեզել վոլֆրամի կարբիդների (WC կամ W_2C) նուրբ փոշիներ՝ նստեցված ածխածնի վրա:

- Արագագործ բարձրջերմաստիճանային սկաների (ԱՋՍ) կիրառմամբ բինար (MoS_2–Zn, MoS_2–Mg, MoO_3–Zn, MoO_3–Mg) և տրինար (MoS_2–Zn–Mg, MoO_3–Zn–Mg) համակարգերի արագ տաքացման (400-2600 °/րոպե) ռեժիմների համար առաջարկվել են փոխազդեցության հավանական մեխանիզմները:

Գրականության ցանկ

1. Kesler S.E., “Copper, molybdenum and gold abundances in porphyry copper deposits”, Economic Geology, 1973, pp. 106-112.

2. Van den Berg J.A.M., Yang Y., Nauta H.H.K., Van Sandwijk A., Reuter M.A., “Comprehensive processing of low grade sulphidic molybdenum ores”, Minerals Engineering, 2002, vol. 15, No 11, pp. 879-883.

3. Dolukhanova N.I., “An experiment in the application of hydrochemical survey to copper and molybdenum deposits in the Armenian S.S.R.”, I. Geology Review, 1960, vol. 2, No 1, pp. 20-42.

4. Bagdasaryan G.P., Gukasyan R.Kh., Karamyan K.A., “Absolute dating of Armenian ore formations”, International Geology Review, 1969, vol. 11, No 10, pp. 1166-1172.

5. Northcott L., “Molybdenum”, Butterworths Scientific Publication, Metallurgy of the rare metals, 2008, vol. 5, p. 222.

6. Зеликман А.Н., “Молибден”, Изд-во Металлургия, 1970, с. 440.

7. Gupta C.K., “Extractive Metallurgy of Molybdenum”, CRC Press, 1992, p. 404.

8. Stein D.F., “The effect of orientation and impurities on the mechanical properties of molybdenum single crystals”, Canadian Journal of Physics, 1967, vol. 45, No 2, pp. 1063-1074.

9. Gard P., Park S.-J., German R.M., “Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, vol. 25, pp. 16-24.

10. Mrotzek T., Hoffmann A., Martin U., “Hardening mechanisms and recrystallization behavior of several molybdenum alloys”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, vol. 24, pp. 298-305.

11. Wadsworth J., Morse G.R., Chewey P.M., “The microstructure and mechanical properties of a welded molybdenum alloy”, International Journal of Material Science and Engineering, 1983, vol. 59, No 2, pp. 257-273.

12. Shieds J.A., “Molybdenum and its alloys”, International Journal of Advanced Materials Processes, 1992, pp. 28-36.

13. Stiefel E.I., “Molybdenum Compounds”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2011, pp. 1-24.

14. Kim G.-S., Lee Y.J., Kim D.-G., Kim Y.D., “Consolidation behavior of Mo powder fabricated from milled Mo oxide by hydrogen-reduction”, Journal of Alloys and Compounds, 2008, vol.454, pp.327-330.

15. Martins G.P., Kangsadan T., Scott G., Wagner C., Van Hoose J., “A 21st century perspective on molybdenum powder production by hydrogen reduction”, Materials Science Forum, 2007, vol. 561-565, pp. 447-452.

16. Majumdar S., Sharma T.G., Samajdar T., Bhargava P., “Kinetic Studies on Hydrogen Reduction of MoO_3 and Morphological Analysis of Reduced Mo Powder”, Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, vol. 39, pp. 431-438.

17. Li Y., Fan Y., Chen Y., “A novel route to nanosized molybdenum boride and carbide and/or metallic molybdenum by thermo-synthesis method from MoO_3, KBH_4, and CCl_4”, Journal of Solid State Chemistry, 2003, vol. 170, pp. 135-141.

18. Самсонов Г.В., Перминов В.П., “Магниетермия”, Изд-во “Металлургия”, 1971, с. 176.

19. Mukherjee T.K., Bose D.K., Gupa C., “Studies on molybdenum extraction”, Journal of Macromolecular Science: Physics, 1980, pp. 19-31.

20. Majumdar S., Kale G.B., Sharma I.G., “A study on preparation of Mo-30W alloy by alumino-thermic co-reduction of mixed oxides”, International Journal of Alloys and Compounds, 2005, vol. 394, pp. 168-175.

21. Liu B., Gu H., Chen Q., “Preparation of nanosized Mo powder by microwave plasma chemical vapor deposition method”, International Journal of Materials Chemistry and Physics, 1999, vol. 59, pp. 204-209.

22. Li Y., Lou G., Fan Y., Chen Y., “A novel route to the synthesis of nanosized metallic molybdenum at moderate temperature and its catalytic properties”, Journal of Materials Research Bullettin, 2004, vol. 39, pp. 195-203.

23. Yoshikawa N., Kikuchi A., “Growth rate and microstructure of Mo film by chemical-vapour deposition”, Journal of Materials Transactions JIM, 1996, vol. 37, No 3, pp. 283-288.

24. Boettinger W.J., Perepezko J.H., Frankwicz P.S., "Application of Ternary Diagrams to the Development of $MoSi_2$-Based Materials," International Journal of Materials Science and Engineering A, 1992, 155, 33-44.

25. Petrovic J.J., "High Temperature Structural Silicides," Ceramic Engineering & Science Proceedings, 1997, vol. 18, pp. 3-17.

26. Petrovic J.J., Vasudevan A.K., "Overview of High Temperature Structural Silicides," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, vol. 322, pp. 3-8.

27. Yao Z., Stiglich J., Sudarshan T.S., “Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties”, Interantional Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, vol. 8, No 3, pp. 291-304.

28. Berztiss D.A., Cerchiara R.R., Gulbransen E.A., Pettit F.S., Meier G.H., "Oxidation of $MoSi_2$ and Comparison with Other Silicide Materials", 1992, pp. 165-182.

29. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J., “Sintering of $MoSi_2$ by reacting (Mo + Si_3N_4) compacts”, International Journal of Materials Science and Engineering A, 2003, vol. 352, pp. 340-343.

30. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. “Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, с.7-50.

31. Yasinkaya G.A., “The wetting of refractory carbides, borides, and nitrides by molten metals”, Interantional Journal of Powder Metallurgy And Metal Ceramics, 1966, vol. 5, No 7, pp. 557-559.

32. Jianhua Ma, Yihong Du, “Synthesis of nanocrystalline hexagonal tungsten carbide via coreduction of tungsten hexachloride and sodium carbonate with metallic magnezium”, Journal of Alloys and Compounds, 2008, vol. 448, No 1-2, pp. 215-218.

33. Ghaisas S., “Diffusion barrier performance of pulsed laser deposited amorphous tungsten carbide films”, Journal of Applied Physics, 1991, vol. 70, pp. 7626-7628.

34. Malyshev V.V., Gab A.I., “Physicochemical Properties of Electrodeposits Based on Tungsten Carbide and Zirconium Diboride on Steels”, International Journal of Protection of Metals, 2007, vol. 43, No 1, pp. 45-49.

35. Tallo I., Thomberg T., Janes A., Lust E., “Electrochemical Behavior of α-Tungsten Carbide-Derived Carbon Based Electric Double-Layer Capacitors”, Journal of Electrochem. Soc., 2012, vol. 159, No 3, pp. A208-A213.

36. Medeiros F.F.P., daSilva A.G.P., deSouza C.P., Gomes U.U., “Carburization of ammonium paratungstate by methane: The influence of reaction parameters”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, vol. 27, No 1, pp. 43-47.

37. Rees E.J., Brady C.D.A., Burstein G.T., “Solide-state synthesis of tungsten carbide from tungsten oxide and carbon, and its catalysis by nikel”, International Journal of Materials Letters, 2008, vol. 62, pp. 1-3.

38. Wang Y., Song S., Maragou V., Shen P.K., Tsiakaras P., “High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction”, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, vol. 89, No 1-2, pp. 223-228.

39. Yang X.Q., Wang C.Y., “Nanostructured Tungsten Carbide catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, Journal of Applied Physics Letters, 2005, vol. 86, pp. 224104-224106.

40. Volpe L., Boudart M., “Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides”, Journal of Solid State Chemistry, 1985, vol. 59, No 3, pp. 332-347.

41. Merzhanov A.Z., “Review Paper, History and recent Developments in SHS”, Ceramics Inter., 1995, vol. 21, pp. 371-379.

42. Merzhanov A.Z., “Self-propagating high temperature synthesis”, Physical Chemistry: Modern Problems. Ed. Ya M. Kolotyrkin. Khimiya, Moscow, 1983, p.5.

43. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., “Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion”, Journal of Materials Science Reports, 1989, vol. 3, pp. 277-295.

44. Мержанов А.М., “Процессы горения и синтез материалов”, Черноголовка, 1998, с. 512.

45. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.М., “Порошковая технология Самораспространяющегося Высокотемпературного Синтеза материалов”, Москва, 2007, с. 599.

46. Borovinskaya I.P., “Chemical classes of the SHS processes and materials”, International Journal of and Applied Chemistry, 1992, vol. 64, No 7, pp. 919-940.

47. Yi H.C., Moore J.J., “Review Self-propagating high temperature (combustin) synthesis (SHS) of powder-compacted materials”, International Journal of Materials Science, 1990, vol. 25, pp. 1159-1165.

48. Merzhanov A.G., “Theory and practice of SHS: Worldwide state of the art and the newest results”, International Journal of Self-propagating High-temperature Syntesis, 1993, vol. 2, No 2, pp. 113-158.

49. Merzhanov A.G., “Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition”, International Journal of Combustion Science and Technology, 1994, vol. 98, No 4-6, pp. 307-336.

50. Merzhanov A.G., “Combustion processes that synthesize materials”, Journal of Materials Processing Technology, 1996, vol. 56, pp. 222-241.

51. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П., “Физико-химические и технологические основы самараспространяющегося высокотемпературного синтеза”, Москва, 1997, с. 173.

52. Рогачев А.С., Пономарев В.И., “СВС, практика и теория”, Черноголовка, Территория, 2001, сс. 94-119.

53. Лежашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П., “Физико-Химические и Технологические Основы СВС”, Москва, 1999, 7-8, сс. 35-46.

54. Блошенко В.Н., Бокий В.А., Моравская Т.М., Шульга Ю.М., “Изменение состояния примесного кислорода и взаимодействие компонентом при вакуумном отжиге смеси порошков молибдена и бора”, Физика горения и взрива, 1991, т. 24, сс. 111-115.

55. Каширенинов О.Е., Юранов И.А., Фомин А.А., “Активная газовяа фаза в волне горения СВС-систем Mo-B и Ta-C”, Химическая физика, 1998, том. 17, No 4, сс. 93-99.

56. Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., “Некоторые законамерносту горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов”, Физика горения и взрыва, 1978, том. 11, No 3, сс. 49-55.

57. Шкиро В.М., Боровинская И.П., “Капиллярное растекание жидкого металла при горения в системе титан с углеродом”, Физика горения и взрива, 1976, том. 9, No 4, сс. 945-948.

58. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., “Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований”, Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1987, с. 47.

59. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С., “ Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов”, Препринт ОИХФ АН СССР , Черноголовка, 1977, с. 31.

60. Won C.W., Nersisyan N.N., Won I.H., “Titanum powder prepared by a rapid exothermic reaction”, Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 157, No 1, pp. 270-275.

61. Won I.H., Nersisyan N.N., Won C.W., “Combustion synthesis-derived tantalum powder for solid-electrolyte capacitors”, International Journal of Alloys & Compounds, 2007, vol. 478, pp. 716-720.

62. Wang L.L., Munir Z.A. and Maximov Y.M., “Thermite reaction: their utilization in the synthesis and processing of materials”, International Journal of Materials Science, 1993, vol. 28, pp. 3693-3708.

63. Nishiyama K., Nakamur T., Utsumi S., Sakai H., Abe M., “Preparation of ultrafine boride powders by metallothermic reduction method”, International Journal of Physics, 2009, vol. 176, pp. 391-392.

64. Khanra K., Pathak L.C., Godkhindi M.M., “Double SHS of ZrB_2 powder”, Journal of Materials processing and Technology, 2008, vol. 202, pp. 386-390.

65. Merzanov A.G., “Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and finding”, In: Combustion and plazma synthesis of high-temperature materials. Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt, N.Y. VCH Publ., 1990, pp. 1-118.

66. Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V. and Kharatyan S.L.. SHS-Meetallothermy: “Cast Ferromolybdenum Synthesis from Roasted molybdenum concentrate”. First Armenian-Israeli Workshop on Self-propagating high-temperature synthesis, 26-29 September 2005, Yerevan, Armenia, Book of Abstracts, p. 32.

67. Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.. "Phase and structure formation for the combustion synthesis of ferromolybdenum alloys", 2nd All-Russian Microkinetics workshop on the young scientists, 24-26 November 2004, Chernogalovka, Russia, Book of Abstracts, pp. 33-34.

68. Kirakosyan Kh.G., Amirkhanyan N.H., Yegishyan A.V., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., “New technology for porous alloys fabrication”, X International Conference on Material Chemistry, 4-7 July 2011, Manchester, UK, Book of Abstracts, LH_P04.

69. Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., “Copper Oxide reduction by combined reducers under the combustion mode”, International Journal of Chemical Engineering, 2008, vol. 137, pp. 636-642.

70. Kirakosyan Kh.G., Eghishyan A.V., Asatryan K.V., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., “Combustion synthesis of molybdenum dicilicide below the melting point of silicon”, IX Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, Dijon, France, 1-5 July 2007, Book of Abstract, T3-09.

71. Nersisyan H.H., Won H.I., Won C.W., “Combustion synthesis of WC powder in the presence of alkali salts”, Journal of Materials Letters, 2009, vol. 59, pp. 3950-3954.

72. Won C.W. , Nersisyan H.H. , Won H.I. , Lee J.H. , “Refractory Metal Nanopowders: Synthesis & Characterization”, International Journal of Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2010, vol. 14, pp.53–68.

73. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W., “Combustion of TiO_2–Mg and TiO_2–Mg–C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders”, Journal of Materials Research Bulletin, 2003, Vol. 38, No 7, pp. 1135–1146.

74. Nersisyan H.H. Won, H.I., Won C.W., Lee J.H., “Study of the Combustion Synthesis Process of Nanostructured WC and WC-Co”, International Journal of Materials Chemistry and Physics, 2005, vol. 94, pp. 153-158.

75. Manukyan Kh.V., Aydinyan S.V., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Blugan G., Müller U., Kuebler J., "Salt-assisted combustion synthesis and characterization of $MoSi_2$ and $MoSi_2$-Si_3N_4 composite powders", Journal of Chemical Engineering, 2008, vol. 143, pp. 331-336.

76. Nekahi A., Firooze S., "Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles", International Journal of Materials Research Bulletin, 2011, vol. 46, No 9, pp. 1377-1383.

77. Wang L.L., Munir Z.A., Maximov Y.M., "Thermite Reactions: Their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", International Journal of Materials Science, 1993, vol. 28, No 14, pp 3693-3708.

78. Mobin M., "High Temperature Interaction of Metal Oxides and Carbides with Ionic Salts", International Journal of Science and Engineering of Composite Materials, 1999, Vol. 8, No 5, pp. 257–274.

79. Mobin M., Malik A.U., Ahmad S., "High temperature interactions of metal oxides with NaCl", Journal of the Less Common Metals 1990, vol. 160, pp. 1–14.

80. Volkovicha V., Griffiths T., Thied R., Lewin B., "Behavior of Molybdenum in Pyrochemical Reprocessing: A Spectroscopic Study of the Chlorination of Molybdenum and Its Oxides in Chloride Melts", Journal of Nucl. Mater., 2003, vol. 323, p. 93.

81. Bernard F., Gaffet E., "Mechanical Alloying in the SHS research", International Journal of Self-propagating High-temperature Syntesis, 2001, vol. 10, No 2, pp. 109-132.

82. Koch C.C., Whittenberger J.D., "Mechanical milling/alloying of intermetallics", Journal of Intermetallics, 1996, vol. 4, pp. 339-355.

83. Gaffet E., Faudot F. and Harmelin M., International Journal of Alloys and Compounds, 1993, vol. 194, p. 23.

84. Dagan D.C., Rawers J.C., Govier R.D., and Korth G., "Nanostructured Materials," 1994, p. 4.

85. Gaffet E., Malhouroux N., Abdellaoui M., Journal of All. and Compounds, 1993, vol. 194, pp. 339-360.

86. Merzhanov A.G., "Thermally Coupled Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", International Journal of Doklady Physical Chemistry, 2010, vol. 434, part 2, pp. 159-162.

87. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G., "Coupled SHS Reactions as a Useful Tool for Synthesis of Materials: An Overview", Interantional Journal of Self-propagating High-Temperature Synthesis, 2012, vol. 21, pp. 59-73.

88. Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., “Combustin-wave propagation and phase formation mechanism in the molybdenum-carbone-active additive system”, Combustion, Explosion and Shock Waves, 2002, vol. 38, No 1, pp. 49-53.

89. Мержанов А.Г., “Процессы горения конденсированных систем. Новое направление исследований”, Вестн. АН СССР, 1979, т. 8, сс. 10-18.

90. Zurnachyan A.R., Kharatyan S.L., Khachatryan H.L., Kirakosyan A.Gh., “Self-propagating high temperature synthesis of SiC-Cu and SiC-Al cermets: Role of chemical activation”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, vol. 29, pp. 250-255.

91. Наибоподенко Ю.С., Итин В.И., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Ушаков В.П., Маслов В.М., “Безгазовое горение смеди металлов и СВС-интерметаллидов”, Изв. Вузов, Сер. Физика, 1973, том. 6, сс. 145-146.

92. Abovyan L.S., Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., “Activated combustion of SiO_2-Al-C system and synthesis of SiC/Al_2O_3 composite powder”, Combustion, Explosion and Shock Waves, 2000, vol. 36, No 2, pp. 51-55.

93. Kostanyan A.V., Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., Orru R, Zedda D., Cao G., “Chemicaly stimulated in $Zr/SiO_2/C$ system and synthesys ZrO_2/SiC composite ceramics powders containing SiC whiskers”, Interantional Journal of Self-propagating High-Temperature Synthesis, 2000, vol. 9, No 4, pp. 387-402.

94. Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., “Combustion of carbide systems under conditions of chemical stimulation”, Interantional Journal of Self-propagating High-Temperature Synthesis, 1995, vol. 4, No 2, pp. 159-170.

95. Manukyan Kh.V., Kirakosyan Kh.G., Grigoryan Y.G., Niazyan O.M., Yeghishyan A.V., Kirakosyan A.G., Kharatyan S.L., “Mechanism of molten-salt-controlled thermite reactions”, Interantional Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, vol. 50, No 19, pp. 10982–10988.

96. Խ.Ղ. Կիրակոսյան, Ս.Լ. Խառատյան, “Այրման ռեժիմում մոլիբդենի սուլֆիդի ցինկաթերմ վերականգնման պրոցեսի ուսումնասիրությունը”, Հայկական Քիմիական Ընկերության Նոր նյութեր և պրոցեսներ 2-րդ գիտաժողովի նյութեր, 4-8 հոկտ. 2010, Երևան-Գորիս, էջ 96:

97. Voskanyan A.A., Niazyan O.M., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A., Mukasyan A.S., “Mechanism for SHS-Reduction of Na_2WO_4 by Magnesium”, XI Intern.

Symposium on Self-propagating High-temperature Syntesis, Anavissos, Attica, Greece, 2011, Book of abstracts, pp. 251-252.

98. Manukyan Kh., Davtyan D., Bossert J., Kharatyan S., Direct Reduction of Ammonium Molybdate to Elemental Molybdenum by Combustion Reaction, Chemical Engineering Journal, 2011, vol. 168, pp. 925–930.

99. Khachatryan H.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L., "Activated Combustion of a Silicon–Carbon Mixture in Nitrogen and SHS of Si_3N_4–SiC Composite Ceramic Powders and Silicon Carbide", Interantional Journal of Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2006, vol. 42, No. 5, pp. 543–548.

100. Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Khachatryan H.L., Kharatyan S.L., "DTA/TG study of tungsten oxide and ammonium tungstate reduction by (Mg+C) combined reducers at non-isothermal conditions", Interantional Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 2014, vol. 43, pp. 216–221.

101. Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Martirosyan K.S., "PTFE - Al_2O_3 reactive interaction at high heating rates", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, DOI 10.1007/s10973-014-4080-0.

102. Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Mukasyan A.S., Simonetti D.A., "Effect of Heating Rate on Kinetics of High-Temperature Reactions: Mo-Si System", AICHE J., 2005, vol. 51, pp. 261-270.

103. Kirakosyan A.G., Adamyan Ts.A., Kharatyan A.S., Kharatyan S.L., "Kinetic feature of tantalum and niobium carbidizing under non-isothermal conditions", International Conference on Nonisothermal Phenomena and Processes, Nov.27-Dec.1, 2006, Yerevan, Armenia, Book of abstracts, pp. 113-114.

104. Zargaryan A.G., Yuzbashyan A.M., Kharatyan S.L., "High-speed scanning electrothermography setup", Inter. Conf. on Nonisothermal Phenomena and Processes, Novem. 27-Dec. 1, 2006, Yerevan, Armenia, book of abstracts, p. 79.

105. Կիրակոսյան Խ.Ղ., "Մոլիբդենի եռօքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնումն արագ տաքացման պայմաններում", Հայաստանի քիմիական հանդես, 2014, 67, No 2-3, pp. 203-213.

106. Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Martirosyan K.S., "Study of Dynamic Features of Highly Energetic Reactions by DSC and High-speed Temperature Scanner (HSTS)", 2012 MRS Fall Meeting, MRSF12-1521-OO01-05.R1.

107. Amirbekyan A., Kirakosyan Kh.G., “Interaction nature in Ti-Ni system at fast heating conditions”, 4th International Conference of Young Scientists on “CHEMISTRY TODAY-2014”, 18-22 August, Yerevan, Armenia, 2014, Book of abstracts, pp. 67-68.

108. Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., “Some Specific Features at Rapid Heating of Mechanochemically Activated Ni-Al System”, CIMTEC, 8-13 June, 2014, Montecatini Terme, Italy, Book of abstracts, CB-9.5:L03.

109. Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L.. “MoO_3/MoS_2 Co-Recuction by Combined Mg/Zn Reducers”, XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, pp. 110-111.

110. Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Martirosyan K.S., “Reaction Dynamics of PTFE/Al_2O_3 System at Various Heating Rates”, XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, Padre Island, USA, Book of abstracts, pp. 219-220.

111. Nersisyan HH, Lee JH, Won CW. “The synthesis of nanostructured molybdenum under self-propagating high-temperature synthesis mode”, Interantional Journal of Mater. Chem. Phys., 2005; vol. 89, pp. 283-288.

112. Davtyan, D., Manukyan, K., Mnatsakanyan, R., Kharatyan, S., “Reduction of MoO_3 by Zn: Reducer migration phenomena”, Interantional Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, vol. 28, pp. 601-604.

113. Manukyan K., Davtyan D., Bossert J., Kharatyan S., “Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction”, Chemical Engineering Journal, 2011, vol. 168, No 2, pp. 925-930.

114. Ko S.K., Won C.W., Cho S.S., Chun B.S., “Zinc reduction of MoO_3 in a self-propagating high-temperature synthesis process”, Interantional Journal of Metall Mater Trans B, 1996,Vol. 27, No 2, pp. 315-318.

115. Aydinyan S.V., Gumruyan Zh., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., “Self-sustaining reduction of MoO_3 by Mg + C mixture”, Interantional Journal of Materials Science and Engineering B, 2010, vol. 172, pp. 267-271.

116. Manukyan Kh.V., Aydinyan S.V., Aghajanyan A., Grigoryan Y., Niazyan O., Kharatyan S.L., “Reaction pathway in the MoO_3+Mg+C reactive mixtures”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, vol. 31, pp. 28-32.

117. Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., “Синтез силицидов переходных металлов”, Порошковая металлургия, 1978, №6, стр. 14-18.

118. Zhang S., Munir Z.A., “Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method”, Materials Science, 1991, vol. 26, pp. 3685-3688.

119. Shon I.J., Munir Z.A., Yamazaki K., Shoda K., "Simultaneous Synthesis and Densification of $MoSi_2$ by Field-Activated Combustion," Journal of American Ceramic Society, 1996, vol. 79, pp. 1875-1880.

120. Gras Ch., Vrel D., Gaffet E., Bernard F., “Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system” Interantional Journal of Alloys and Compounds, 2001, pp. 240–250.

121. Borovinskaya I.P., Ignateva T.I., Vershinnikov V.I., Sachkova N.V., “Preporation of Tungsten Carbide Nanopowders by Self-propagating High-Temperature Synthesis”, Inorganic Materials, 2004, vol. 40, No 10, pp. 1043-1048.

122. Jiang G., Zhuang H., Li W., “Combustion synthesis of tungsten carbides under electric field: I. Field activated combustion synthesis”, Journal of Ceramics International, 2004, vol. 30, pp. 185-190.

123. Abovyan L.S., Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., “Combustion of tungsten with carbon under thermal activation conditions & synthesis of tungsten carbide”, Chemical Physics Reports, 1995, vol. 13, No 10, pp. 1740-1747.

124. Kirakosyan Kh.G., Grigoryan Y.G., Niazyan O.M., Yeghishyan A.V., Kirakosyan A.G., Manukayn Kh.V., Kharatyan S.L., “On the mechanisk of molten-salt-controlled thermite reactions”, XI Intel. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 5-9 September, 2011, Anavyssos, Attica, Greece, pp. 281-282.

125. Shirayev A.A., “Thermodynamic of SHS: modern approach”, International Journal of Self-propagating High-temperature Syntesis, 1995, vol.4, No 4, pp. 109-132.

126. Хайкин Б.И., Мержанов А.Г., “К теории теплового распространения фронта химичецкой реакции”, Физика горения и взрыва, 1996, том 3, сс. 36-46.

127. Mukasyan A.S., Martirosyan K., Eds. Combustion of Heterogeneous Systems: Fundamentals and Applications for Material Synthesis; International Journal of Transworld Research Network: Kerala, India, 2007.

128. Won H.I., Nersisyan H.H., Won C.W., “A macrokinetic study of the WO_3/Zn reaction diluted with NaCl”, Journal of Chemical Engineering, 2009, vol. 153, pp. 193-198.

129. Lee J.H., Seo D.H., Won C.W., Borovinskaya I.P., Vershinnikov V.I., “Combustion characteristics of WO_3/Zn reaction system in SHS process”, Journal of Mater. Sci., 2001, vol.36, pp. 5311-14.

130. Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Khachatryan H.L., Kharatyan S.L., “DTA/TGA study of molybdenum oxide reduction by Mg/Zn & Mg/C combined reducers at non-isothermal conditions”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, Vol. 51, pp. 315–323.

131. Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L.. “MoO_3/MoS_2 Co-Recuction by Combined Mg/Zn Reducers”, XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, pp. 110-111.

132. Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R., “Synthesis of tungsten carbide-carbon nanomaterials by combustion reaction”, Materials Chemistry and Physics 2008, Vol. 110, pp. 454-456.

133. Zurnachyan A.R., Manukyan Kh.V., Kharatyana S.L., Matyshak V.A., Mnatsakanyan R.A., “New Isopropanol Dehydration Catalyst Based on Tungsten Carbide Prepared by Modified Self Propagating High Temperature Synthesis”, Kinetics and Catalysis, 2011, Vol. 52, pp. 873–876.