

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ անվ. Քիմիական Ֆիզիկական Ինստիտուտ

ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ ԽԱՉԱՏՈՒՐ ՂՈՒԿԱՄԻ

ԱՅՐՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՖԱԶՍԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ
ՄԻԿՐՈԿԻՄԻԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻԴՈՒՄԸ ՄԵՏԱԴԱԿԱՆ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ,
ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻԾԻԴԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ

Բ.00.04 – “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ քիմիական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2015

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

КИРАКОСЯН ХАЧАТУР ГУКАСОВИЧ

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
МОЛИБДЕНА, ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА И КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

А В Т О Р Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – “физическая химия”

ЕРЕВАН – 2015

Ատենախոսական թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Գիտական խորհրդի կողմից

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

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմ. գիտ. Դոկտոր՝ Ն.Հ. Զուլումյան
քիմ. գիտ. Թեկնածու՝ Ա.Բ. Հարությունյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Հայաստանի պետական ճարտարագիտական
համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2015թ. դեկտեմբերի 28-ին
ժամը 15:00-ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի
ինստիտուտում գործող ԲՈՀ-ի “Ֆիզիկական և անօրգանական քիմիա” 017
մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, Երևան, Պ.Սևակի փ., 5/2)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՔՖԻ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2015թ. նոյեմբերի 28-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
քիմ. գիտ. թեկնածու Հ.Գ. Հակոբյան

Тема диссертации утверждена Ученым Советом Института
химической физики НАН РА

Научный руководитель: чл. корр. НАН РА, доктор ф.-м. н.,
профессор С.Л. Харатян

Официальные оппоненты: док. хим. наук Н.О. Зулумян
канд. хим. наук А.Б. Арутюнян

Ведущая организация: Государственный Инженерный
Университет Армении

Защита диссертации состоится 2015 г. 28 декабря в 15:00 часов на заседании
специализированного совета 017 “Физическая и неорганическая химия” ВАК РА,
действующего в Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, г.
Ереван, ул. П. Севак, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН
РА.

Автореферат разослан 28 ноября 2015г.

Ученый секретарь специализированного совета,
канд. хим. наук

А.Г. Акопян

ОБЩАЯ ХАРКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Молибден, дисилицид молибдена и карбиды вольфрама широко применяются в различных областях современной техники благодаря их физико-механическим и химическим свойствам (высокая температура плавления, высокая тепло- и электропроводность, высокая коррозионная стойкость, твердость, прочность, высокая каталитическая активность и т.д.). Благодаря отличным свойствам эти материалы используются в разных отраслях. В частности, молибден, в основном, используется для легирования стали, в коррозионностойких и жаропрочных сплавах, MoSi_2 широко используется как высокотемпературный нагреватель (до 1900°C), а карбиды вольфрама - во многих каталитических реакциях (в ряде реакций успешно заменяет Pt).

Промышленные способы получения молибдена, дисилицида молибдена и карбидов вольфрама являются многоэтапными и трудоемкими процессами, требующими большие энергозатраты. Кроме того, трудно контролировать микроструктуру и фазовый состав целевого продукта.

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) широко используется для получения тугоплавких металлов и их соединений. Синтез материалов методом СВС реализуется только за счет тепла экзотермического химического превращения. Незначительные энергозатраты требуются для инициации экзотермического процесса. Высокая скорость реакции обеспечивает высокую производительность процесса, а для реализации СВС используется простые и недорогие оборудования.

В литературе описаны способы получения Mo, MoSi_2 и карбидов вольфрама методом СВС. Однако, согласно результатам этих работ получаются крупнозернистые целевые продукты. Для синтеза наночастиц этих материалов используются нанопорошки исходных веществ, процесс осуществляется с помощью механоактивации или совместного применения других способов. Для применения карбидов вольфрама (WC и W_2C) в качестве катализаторов необходимо сначала получить однофазный продукт, а затем нанести на носители с большой удельной поверхностью. Поэтому разработка простых и доступных способов получения тонкодисперсных порошков Mo, MoSi_2 и *in situ* нанесение на углерод карбидов вольфрама (получение систем WC/C или $\text{W}_2\text{C/C}$) с регулируемым фазовым составом и микроструктурой, следовательно, и с требуемыми свойствами, является актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы является:

1. Исследовать магнетермическое восстановление MoO_3 в присутствии NaCl с получением тонкодисперсных порошков Mo и MoSi_2 в режиме горения, изучить влияние добавки NaCl на процесс горения и выявить этапы, отвечающие за распространение волны горения;
2. Изучить механизм взаимодействия в модельной системе $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$ в условиях неизотермического нагрева;

3. Изучить возможность синтеза молибдена по реакции $\text{MoS}_2 + 2\text{Zn}$ в режиме горения, выяснить влияние термохимической активации с помощью $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$ смеси на параметры горения и фазовый состав продуктов;
4. Исследовать механизмы взаимодействия в системе $\text{MoS}_2\text{-MoO}_3\text{-Zn-Mg}$ с применением быстродействующего температурного сканера при относительно высоких скоростях нагрева;
5. Изучить возможность *in situ* синтеза каталитических систем WC/C и $\text{W}_2\text{C/C}$ с помощью магнитермического восстановления WO_3 в режиме горения.

Научная новизна работы

В представленной работе впервые:

1. осуществлено магнитермическое восстановление MoO_3 в присутствии NaCl с получением тонкодисперсного порошка молибдена при значительно «мягких» температурных условиях горения ($T_r < 1000^\circ\text{C}$), предложен вероятный механизм взаимодействия;
2. осуществлен низкотемпературный ($T_r < T_{пл}(\text{Si})$) синтез тонкодисперсного порошка MoSi_2 в режиме горения системы $\text{MoO}_3\text{-Si/SiO}_2\text{-Mg}$ с добавками NaCl ;
3. выявлена природа используемого в качестве активной добавки хлорида натрия в реакциях горения типа $\text{MeOx} + \text{Mg}$;
4. осуществлен синтез молибдена по реакции $\text{MoS}_2 + 2\text{Zn}$ в режиме горения в условиях термохимической активации с помощью смеси $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$;
5. выявлен характер селективного взаимодействия в системе $(\text{MoS}_2\text{-Zn}) + (\text{MoO}_3\text{-Mg})$ при быстром нагреве;
6. осуществлен *in situ* синтез каталитических систем WC/C и $\text{W}_2\text{C/C}$ с помощью магнитермического восстановления WO_3 в режиме горения. Показано, что с использованием метода пропитывания можно синтезировать тонкодисперсное и исключительно равномерное распределение карбида вольфрама (WC или W_2C) на поверхности углерода с большой удельной поверхностью.

Практическая ценность

1. Разработаны простые и доступные способы получения тонкодисперсных порошков Mo и MoSi_2 из оксида молибдена (MoO_3) в режиме горения;
2. Выявлен механизм синтеза тонкодисперсного порошка Mo из MoO_3 при неизотермическом нагреве;
3. Выявлена роль NaCl в качестве активной (не инертной) добавки в процессах получения тонкодисперсных порошков Mo и MoSi_2 в режиме горения;
4. Выявлено влияние различных разбавителей на процесс получения тонкодисперсных порошков MoSi_2 из MoO_3 в режиме горения;
5. Разработан простой и доступный способ получения мелкодисперсных порошков Mo в режиме горения системы $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ при условиях термохимической активации;
6. Выявлена природа селективных взаимодействий $\text{MoS}_2 + \text{Zn}$ и $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ в четвертичной системе $\text{MoS}_2\text{-MoO}_3\text{-Mg-Zn}$ в условиях быстрого нагрева (в интервале скорости нагрева $390\text{-}3100^\circ/\text{мин}$);
7. Разработан простой и доступный способ *in situ* получения используемых в качестве каталитических систем карбидов вольфрама, нанесенных на углерод (WC/C и $\text{W}_2\text{C/C}$), в режиме горения.

Задачи исследования

1. Проведение термодинамического анализа в системах $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-SiO}_2\text{-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-MgO}$, $(\text{MoS}_2\text{-Zn})\text{-(MoO}_3\text{-Mg)}$ и $(\text{WO}_3)\text{C-Mg}$ с целью выяснения возможности получения молибдена, дисилицида молибдена и карбидов вольфрама в режиме горения и определение оптимальных с термодинамической точки зрения условий их образования;
2. Исследование закономерностей горения, фазо- и структурообразования в системах $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-SiO}_2\text{-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-MgO}$, $(\text{MoS}_2\text{-Zn})\text{-(MoO}_3\text{-Mg)}$ и $(\text{WO}_3)\text{C-Mg}$;
3. Выяснить влияние соотношения реагентов в системах $(\text{MoS}_2\text{-Zn})\text{-(MoO}_3\text{-Mg)}$ и $\text{WO}_3\text{/C}$, характер и соотношение разбавителя (NaCl и MgO) в системах $\text{MoO}_3\text{-Mg}$ и $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2$ на химический и фазовый состав, а также на микроструктуру конечных продуктов, выявить оптимальные условия для синтеза Mo , MoSi_2 и карбидов вольфрама в режиме горения;
4. Выявление механизма взаимодействия при получении молибдена в условиях линейного нагрева модельной системы $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$;
5. Выявить влияние скорости нагрева и температуры реакции в системах $\text{MoO}_3\text{+Mg/Zn}$, $\text{MoS}_2\text{+Mg/Zn}$, $\text{MoS}_2\text{/MoO}_3\text{+Zn+Mg}$ и $\text{MoS}_2\text{+MoO}_3\text{+Zn+Mg}$ на синтез молибдена, механизм взаимодействия, стадионность реакций и сдвиг температурных диапазонов, четко разграничить этапы процесса в условиях высокоскоростного линейного нагрева;
6. Изучить возможность *in situ* синтеза каталитических систем WC/C и $\text{W}_2\text{C/C}$ в режиме горения пероксокомплекса оксида вольфрама - $\text{H}_2[\text{WO}(\text{O}_2)_n]$, полученного растворением оксида вольфрама (VI) в перексиде водорода и пропитанного вольфрамом аммония углерода, с последующим восстановлением магнитермическим способом.

Апробация результатов исследований.

Результаты диссертационной работы были доложены на следующих международных и республиканских конференциях: XII Intern. Symposium on "Self-propagating High-temperature Synthesis", 21-24 October, 2013, Padre Island, TX, USA; XI Intern. Symposium on "Self-propagating High-temperature Synthesis", 5-9 September, 2011, Anavyssos, Attica, Greece; IX Intern. Symposium on "Self-propagating High-temperature Synthesis", Dijon, France, 1-5 July 2007; II конференция армянского химического общества, "Новые материалы и процессы", 4-8 октября, 2010, Ереван-Горис, Армения.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ (4 статьи и 4 тезиса докладов).

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, включает 77 рисунков и 11 таблиц. В списке цитируемой литературы 133 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы. Сформулированы научная новизна и практическая ценность. Приведены цель работы и задачи исследования.

Глава I. Литературный обзор состоит из 7 параграфов. В первом параграфе описаны способы добычи и переработки молибденита, происхождение и типы молибденсодержащих минералов. Во втором, третьем и четвертом параграфах обсуждены основные методы получения, общие характеристики, физикохимические свойства и области применения Mo , MoSi_2 и карбидов вольфрама. В пятом параграфе описаны метод СВС, основные классы СВС процессов и СВС процессы с магнетермическим восстановлением, способы урегулирования СВС процессов, методы активации СВС процессов. В шестом параграфе обсуждено влияние скорости нагрева на ход химических реакций. В последнем, седьмом параграфе описаны способы получения молибдена, дисилицида молибдена и карбидов вольфрама с применением метода СВС.

Глава II. Экспериментальная техника и методики исследования

Получение молибдена, дисилицида молибдена и карбидов вольфрама осуществлено в реакторе постоянного давления. Перед началом экспериментальных исследований, для предварительной оценки адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов горения в рассматриваемых системах, проводился термодинамический анализ с использованием пакета программного обеспечения ISMAN-THERMO. В основу расчета положен принцип минимизации термодинамического потенциала системы. Для характеристики исходных реагентов и продуктов синтеза (химический и фазовый состав, микроструктура и т.д.) применялись методы химического анализа (весовой анализ, анализ кремния), рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, локальный рентгенспектральный анализ. Для регистрации температурных профилей и определения скорости распространения фронта горения был использован микротермопарный метод. Термические процессы, имеющие место при нагреве исходных веществ, а также механизмы реакций в исследованных системах изучались методом термического анализа (ДТА/ТГ). В этой главе приведено также описание быстродействующего температурного сканера (HSTS-1), который предназначен для изучения кинетических особенностей химических превращений, происходящих в порошковых смесях в условиях быстрого нагрева ($50\text{--}10^4$ °/мин). Данная установка позволяет моделировать и изучать физикохимические процессы, происходящие в режиме горения.

Глава III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$ И $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2\text{-NaCl(MgO)}$. ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Mo И MoSi_2

В этой главе поставлена цель исследовать воздействие добавки NaCl на температурный режим реакции горения, на химическое превращение и на закономерности фазообразования в системах $\text{MoO}_3\text{-Mg}$ и $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2$, а также разработать относительно недорогие и альтернативные способы получения тонких порошков металлического молибдена и дисилицида молибдена.

3.1. Термодинамический анализ систем $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$ и $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2\text{-NaCl(MgO)}$ и нахождение оптимальных условий получения металлического Mo и MoSi_2

Как известно, в системах $(\text{MoO}_3\text{-Mg})$ и $(\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2)$ процесс горения протекает бурно ($T_{\text{ад}}=3500$ и 2400°C , соответственно), часто в режиме взрыва. С целью смягчения условий горения, был применен способ термического разбавления инертными добавками. В последние годы в СВС процессах широко применяется NaCl , поскольку он имеет большую теплоемкость, во фронте горения существенно поглощает теплоту, снижая температуру горения, и смягчает условия протекания реакции. Кроме того, в условиях горения он находится в расплавленном состоянии и способствует получению мелкодисперсных целевых продуктов.

Перед проведением экспериментальных исследований осуществлен термодинамический анализ исследуемых систем с применением пакета программного обеспечения “ISMAN THERMO”, позволяющего определить соотношение равновесных концентраций продуктов и адиабатическую температуру взаимодействия в зависимости от количества NaCl в смеси (рис. 1). Из рис. 1 очевидно, что добавление NaCl к реакционной смеси приводит к значительному снижению адиабатической температуры горения, а в равновесной смеси основными продуктами являются Mo , MgO и расплавленный NaCl (рис. 1, а) или MoSi_2 , MgO и расплавленный NaCl (рис. 1, б). Следует отметить, что в равновесных продуктах смесей, содержащих малое количество соли (где $T_{\text{ад}}$ значительно высока), наблюдается образование большого количества газообразной фазы (NaCl , Mg , MoOxCl_y).

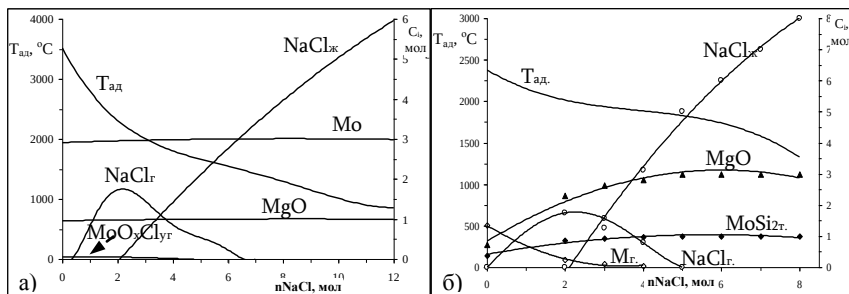


Рис. 1. Результаты термодинамического анализа системы $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+n\text{NaCl}$ и $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si}+n\text{NaCl}$ в зависимости от количества NaCl

3.2. Закономерности горения системы $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$ и получение металлического молибдена

Исходя из данных термодинамических расчетов исследованы закономерности взаимодействия в системе $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+n\text{NaCl}$ при значениях $n \geq 2$ моль (рис. 2). Из предварительных опытов выяснилось, что самое большое снижение температуры горения при значениях $n \leq 2$ происходит достаточно резко. Соответственно, выше доля выбросов в процессе горения $\Delta m > 25\%$ (рис. 2). В системе $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+n\text{NaCl}$ последующее добавление количества соли интенсивно снижает температуру горения и при $n=5$ наблюдается предел горения. Вблизи

предела зафиксирована температура $T_r=770^\circ\text{C}$. В данном диапазоне ($2 \leq n \leq 5$) наблюдается уменьшение скорости горения (U_r) более чем в 10 раз (от 0.33 до 0.03 см/с), а доля выбросов - около 20 раз. Стоит отметить, что снижение массы в процессе горения по данным рентгенофазового анализа, в основном, протекает из-за испарения NaCl. Данные рентгенофазового анализа твердых продуктов сгорания показывают, что при всех значениях n основными продуктами взаимодействия являются Mo, MgO и NaCl. Учитывая зависимость скорости распространения волны горения от максимальной температуры горения $U_r \cdot T_r^2 = A \cdot \exp(-E/2RT_r)$ или $\ln(U_r/T_r) = \text{const} - E/2RT_r$, вычислена эффективная энергия активации (50 кДж/моль) для реакции $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$, отвечающая за распространение волны горения в условиях разбавления солью NaCl.

Для выявления воздействия NaCl на закономерности фазообразования в процессе горения осуществлены SEM и EDS анализы. Установлено, что малое содержание соли в смеси приводит к образованию

кристаллов Mo
размерами 0.3-1 мкм
в межзерненном
пространстве частиц
MgO (5 мкм). В
богатых солью
смесях образование
кристаллов Mo и
MgO происходит в
расплаве соли (рис.3
б). При
последующей
кислотной
обработке
получаются две
фракции
металлического

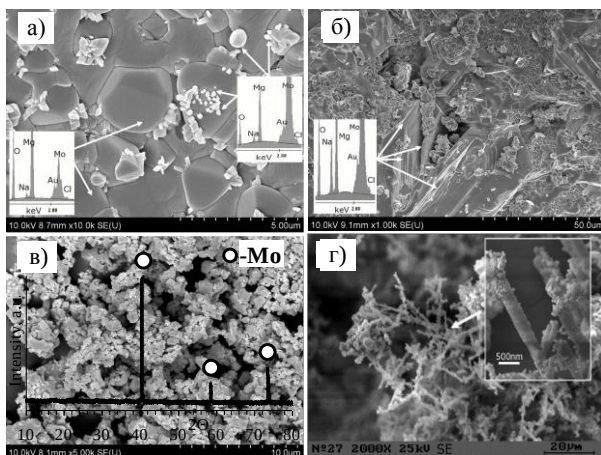
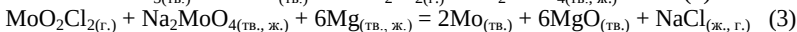
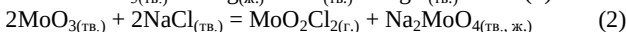
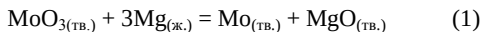


Рис. 3. SEM, EDS и XRD анализы продукта сгорания смеси $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg} + n\text{NaCl}$. $n=2$ (а) и $n=4$ (б, в, г)

молибдена (0.05-0.3 и 0.3-1 мкм), существенно различающиеся по размеру (рис. 3, в). Выяснено, что в продуктах сгорания смеси, богатой солью наблюдаются в большом количестве нитеобразные кристаллы NaCl диаметром 0.5 мкм и длиной несколько десятков мкм (рис.3 г), покрытых кристаллами молибдена размером 0.05-0.3 мкм. Как известно, нитеобразные кристаллы образуются в реакциях с участием газовой или жидкой фазы. В частности, параллельно с реакцией (1) MoO_3 может реагировать с NaCl с образованием жидкой Na_2MoO_4 и газовой MoO_2Cl_2 (2). Последующее взаимодействие фаз с Mg (3) может привести к образованию нитеобразных кристаллов NaCl, покрытых мелкодисперсным кристаллами Mo.



Следует отметить, что согласно термодинамическим расчетам для смеси $\text{MoO}_3 + \text{NaCl}$, в интервале 770-1300°C термодинамически устойчивыми фазами являются вышеуказанные фазы.

3.3. Исследование механизма взаимодействия в системе $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$ методом дифференциального термического анализа

Для выяснения природы образования нитевидных кристаллов NaCl , покрытых мелкодисперсными кристаллами Mo (рис. 3, в) были проведены дериватографические исследования системы $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$. Из данных, полученных для бинарной системы $\text{MoO}_3 + 5\text{NaCl}$ (рис. 4, а) видно, что в температурном диапазоне 450÷650°C происходит экзотермическое взаимодействие, сопровождающееся потерей массы. В этом случае потеря массы связана с образованием газообразной MoO_2Cl_2 . После окончания экзотермической реакции нагрев был остановлен и в диффрактограмме продуктов наблюдаются диффракционные рефлексы как NaCl и MoO_3 , так и $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{MoO}_3)_x$ (рис. 4, б). Обнаружение производных молибдатов натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{MoO}_3)_x$) в продуктах реакции $\text{MoO}_3 + 5\text{NaCl}$ (рис. 4) свидетельствует о протекании реакции (3) в режиме горения, подтверждающей результаты термодинамических расчетов и экспериментальные данные по горению.

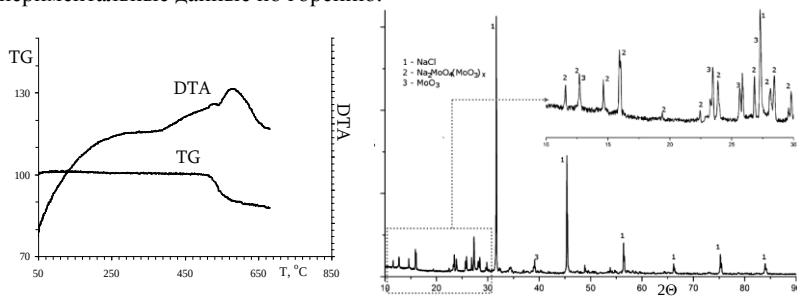


Рис. 4. Данные ДТА/ТГ (а) и диффрактограмма (б) конечных продуктов нагрева смеси $\text{MoO}_3 + 5\text{NaCl}$ ($V=20^\circ/\text{мин}$)

3.4. Закономерности горения систем $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si/SiO}_2\text{-NaCl}$ и получение мелкодисперсных порошков MoSi_2

В этом параграфе приведены результаты исследований по выявлению возможности получения мелкодисперсного порошка MoSi_2 в условиях разбавления смеси добавками NaCl . Основываясь на данных термодинамического анализа, исследованы закономерности горения и фазообразования в системах $\text{MoO}_3\text{-3Mg-2Si-}\omega\text{NaCl}$ и $\text{MoO}_3\text{-7Mg-2SiO}_2\text{-}\omega\text{NaCl}$ (рис. 5). Установлено, что увеличение количеств разбавителя в смеси приводит к уменьшению параметров горения (T_f и U_f) до предела горения (рис. 5, потеря массы: а – 58.3 и б – 50%).

Скорость распространения волны горения в обеих системах снижается в 8÷10 раз, а температура горения с увеличением количества разбавителя снижается в два раза, достигая 1050°C. Следует отметить, что в обеих системах горение протекает в двух разных режимах: I область (высокотемпературная), выше точки плавления Si ($T_f > 1410^\circ\text{C}$), и II область (низкотемпературная: $T=1050\div 1410^\circ\text{C}$) -

ниже точки плавления Si. Из данных РФА исследуемых систем в обоих температурных режимах выяснено, что независимо от количества разбавителя продукты содержат NaCl, MgO и MoSi₂.

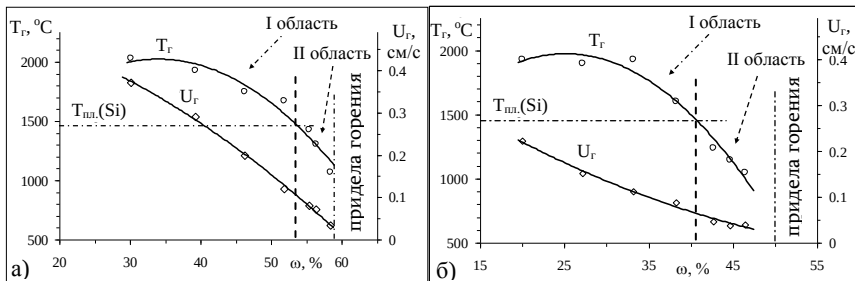


Рис. 5. Зависимость параметров горения от содержания разбавителя (масс. $\square \square \square$ для реакционной смеси $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si}+\omega\text{NaCl}$ и $\text{MoO}_3+7\text{Mg}+2\text{SiO}_2+\omega\text{NaCl}$

Следует отметить, что даже при больших количествах разбавителя, где температура горения низкая ($T_{\text{г}} < T_{\text{пл}}(\text{Si})$), идет процесс силицирования молибдена с образованием MoSi₂ (рис. 6, е). Микроструктурное исследование продуктов сгорания выявили образование разных кристаллов. В частности, при меньших количествах соли в продуктах сгорания формируются сферические частицы (размерами 2 и 5-15 мкм) и иглообразные кристаллы длиной несколько десятков мкм (рис. 6, а). С увеличением количества соли наблюдается уменьшение размера сферических частиц. В системах, богатых солью, в основном, наблюдается образование иглообразных

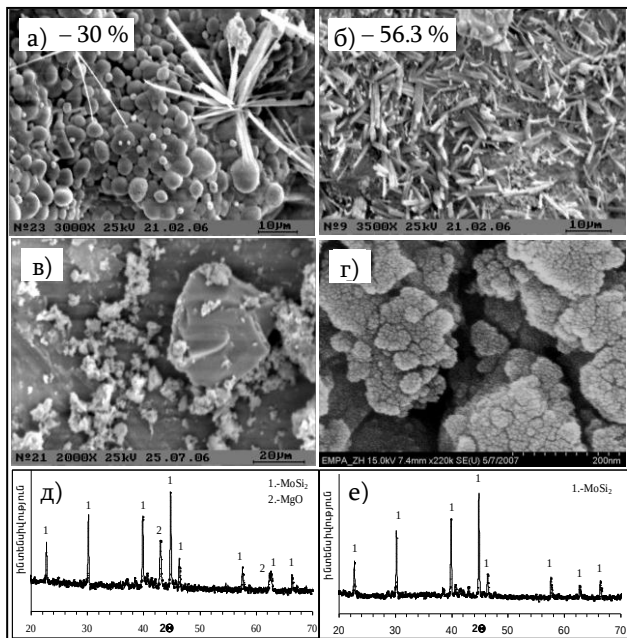


Рис. 6 SEM и XRD анализы продуктов горения смеси $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si}+\omega\text{NaCl}$. а) и б) продукты горения, в) и д) после промывание водой, г) и е) после кислотной обработки

кристаллов и сферических частиц меньше 1 мкм (рис. 6, б). Для идентификации полученных кристаллов продукты реакции подверглись поэтапной обработке. Продукты сгорания системы $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si} +56.3\%\text{NaCl}$ промывались дистиллированной водой, и последующий микроструктурный анализ остатка показал (рис. 6, в), что в остатке отсутствуют иглообразные кристаллы, но остались крупные (15÷30 мкм) и субмикронные частицы. В диффрактограмме той же пробы отсутствуют рефлексы NaCl и присутствуют рефлексы, характерные для MgO и MoSi_2 (рис. 6, д). После обработки 5% соляной кислотой выяснилось, что в твердом остатке наблюдаются только кристаллы размером 10 нм (рис. 6, г), которые представляют собой MoSi_2 (рис. 6, е). Удельная поверхность данной пробы по методу БЭТ равна 24 м²/г.

Влияние природы разбавителя на параметры горения смеси $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si}$.

Исследовано также воздействие природы разбавителя (NaCl и MgO) на параметры горения и на закономерности фазообразования. Установлено, что при одинаковых количествах NaCl в реакционной смеси термический режим более мягкий в случае MgO. А при одинаковых температурных условиях в случае NaCl образуются более мелкодисперсные частицы MoSi_2 . Кроме того, взаимодействие в системе $\text{MoO}_3+3\text{Mg}+2\text{Si}$ протекало ниже температуры плавления кремния ($T_r=1050^\circ\text{C}$) и были получены более мелкодисперсные частицы MoSi_2 (~10 нм) по сравнению с MgO.

Глава IV. ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ (MoS_2+Zn) И (MoO_3+Mg) И ЦИНКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ MoS_2 В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

В этой главе обсуждены результаты по получению молибдена из MoS_2 СВС методом. В качестве восстановителя использован цинк, поскольку реакция MoS_2+Zn экзотермична, и можно реализовать процесс в режиме горения. Кроме того, ZnS является стабильным в воздухе и при влажности, в отличие от MgS. В этих условиях обработка MoS_2 и очистка молибдена от продуктов сгорания можно осуществить в безопасных экологических условиях. Поскольку взаимодействие MoS_2+Zn характеризуется низким экзотермическим эффектом, исследования проведены в условиях термохимической активации с использованием смеси MoO_3+3Mg .

4.1. Термодинамический анализ систем (MoS_2+2Zn)–n(MoO_3+3Mg) и нахождение оптимальных условий получения металлического молибдена

Для оценки адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов горения проводился термодинамический анализ системы (MoS_2+2Zn)–n(MoO_3+3Mg) в зависимости от соотношения реагентов и внешнего давления. Выяснилось, что изменяя соотношение компонентов (зависимость от значения n) и давление среды, можно значительно увеличить $T_{\text{ад}}$, а в равновесных продуктах получить Mo и термодинамически более стабильные фазы (MgO и ZnS), одновременно избегая образования нежелательного MgS.

4.2. Закономерности горения при сопряжении реакций (MoS_2+Zn) и (MoO_3+Mg) и получение металлического молибдена

Основываясь на результатах термодинамических расчетов, исследована зависимость взаимодействия $(\text{MoS}_2+2\text{Zn})+n(\text{MoO}_3+3\text{Mg})$ от соотношения реагентов и давления. Установлено, что реакцию можно проводить в режиме СВС при значениях $n \geq 0.15$. Увеличение n приводит к медленному повышению параметров горения. Одновременно увеличивается доля выброса, в основном в виде Zn, который приводит к частичному восстановлению MoS_2 .

Для полного восстановления MoS_2 исследовано влияние давления на процесс горения. Из результатов становится ясно, что параметры горения увеличиваются при давлениях до 10-15 атм, а при последующем увеличении давления не меняются. При этом доля выбросов снижается в 4 раза при увеличении давления до 50 атм (рис. 7). Из результатов РФА анализов следует, что в области низких давлений (I область, $P < 10$ атм) наблюдается частичное восстановление MoS_2 , в III области ($P \geq 25$ атм), доля выбросов минимальная: но формируются нежелательные MgS и $\text{Zn}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{S}$. В II области ($P \approx 15$ атм) MoS_2 восстанавливается полностью и конечными фазами являются Mo и термодинамически стабильные MgO и ZnS . Из этой смеси Mo получается обработкой соляной кислотой, а выделившийся H_2S (по реакции $\text{ZnS}+2\text{HCl}=\text{ZnCl}_2+\text{H}_2\text{S}$) поглощается раствором NaOH. Полученный молибден характеризуется дисперсностью 110-170 нм, а удельная поверхность по методу БЭТ составляет $5 \text{ м}^2/\text{г}$.

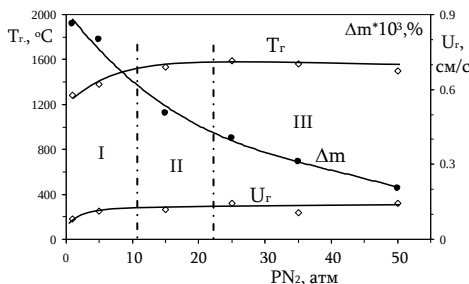


Рис. 7 Зависимость параметров горения и Δm от P для реакционной смеси $(\text{MoS}_2+2\text{Zn})+0.2(\text{MoO}_3+3\text{Mg})$

4.3. Особенности взаимодействия в бинарных системах $\text{MoO}_3\text{-Mg}$, $\text{MoO}_3\text{-Zn}$, $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ и $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ в условиях быстрого нагрева

Для изучения характера селективного взаимодействия и формирования стабильных с термодинамической точки зрения фаз (Mo , MgO и ZnS) в системе $(\text{MoS}_2+2\text{Zn})+n(\text{MoO}_3+3\text{Mg})$ был изучен механизм взаимодействия в бинарных смесях $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2)\text{-Mg}(\text{Zn})$ при быстром нагреве ($V_n=400\text{-}3100^\circ/\text{мин}$) с использованием высокоскоростного температурного сканера (масса образца $m=50$; 100 мг, $P_A=1$ атм). Это позволяет изучать физикохимические превращения, происходящие в смеси порошков при скоростях, характерных для режима горения. Кроме регистрации термограмм, процесс был остановлен на разных характерных стадиях и закаленные образцы подверглись РФ и СЭМ анализам. Благодаря большим скоростям охлаждения (до $200^\circ/\text{сек}$) можно четко определить фазовый состав продуктов, сформировавшихся в характерных стадиях.

По результатам термограмм для бинарных систем $\text{MoO}_3\text{-Mg}$, $\text{MoO}_3\text{-Zn}$, $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ и $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ выявлены этапы взаимодействия при скоростях нагрева $V_n=780^\circ/\text{мин}$ (рис. 8). В частности, по термограмме смеси MoO_3+Mg (рис. 8, а) можно наблюдать плавление Mg при 650°C , затем при определенной

температурно-временной задержке - сублимацию MoO_3 , а сразу после этого происходит I этап интенсивного взаимодействия ($T=770\div 900^\circ\text{C}$), при котором формируется MoO_2 . При дальнейшем нагреве в термограмме можно увидеть II экзотермический этап с образованием Mo . В системе $\text{MoO}_3\text{--Zn}$ (рис. 8, б) I этап экзотермического взаимодействия происходит сразу после плавления восстановителя в температурном диапазоне $430\div 715^\circ\text{C}$, при котором образуется MoO_2 . При более высокой температуре (880°C) оставшаяся часть цинка испаряется, после чего следует II этап восстановления Mo . В термограмме нагрева смеси MoS_2+2Mg (рис. 8, в) сразу после плавления восстановителя (Mg) происходит только одна экзотермическая реакция (при $T=660\div 785^\circ\text{C}$), с образованием молибдена. А восстановление молибдена из MoS_2 с использованием цинка происходит двухстадийно (рис 8, г). Первый этап экзотермической реакции имеет место после определенной температурно-временной задержки плавления цинка, при котором образуются промежуточные сульфидные фазы молибдена (Mo_2S_3 и Mo_3S_4). При дальнейшем нагреве оставшаяся часть Zn испаряется, приводя к полному восстановлению молибдена (второй этап).

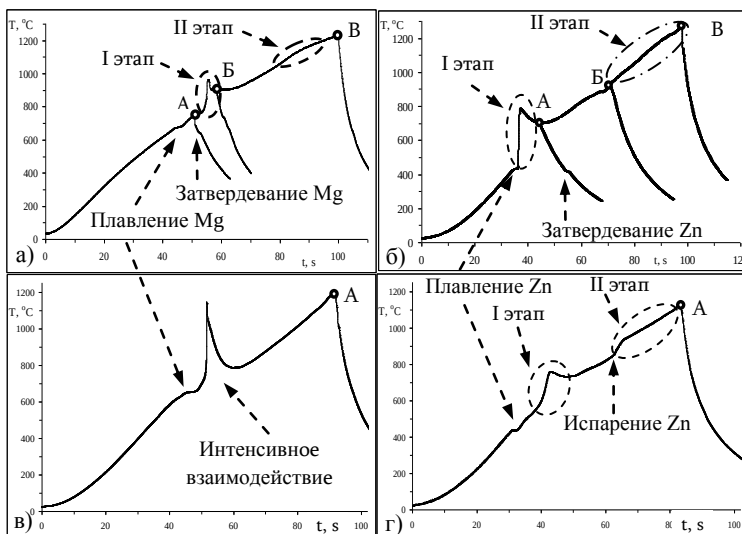


Рис. 8 Термограммы бинарных систем $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2)\text{--Mg}(\text{Zn})$, $V_{\text{н.}}=780^\circ/\text{мин}$

4.3.2. Влияние скорости нагрева на механизм взаимодействия в бинарных системах $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2) - \text{Mg}(\text{Zn})$

Для полного понимания механизма взаимодействия в бинарных системах $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2)\text{--Mg}(\text{Zn})$ было изучено влияние скорости нагрева на эти реакции. В частности, на рис. 9 представлены термограммы, полученные для системы MoO_3+Mg , в зависимости от скорости нагрева ($400\text{--}3100^\circ/\text{мин}$). Из результатов исследования стало ясно, что при сравнительно медленном нагреве смеси физикохимические превращения происходят в длительном термическом и промежуточном диапазонах. Наблюдаемые на термограммах эндо- и

экзотермические процессы могут покрывать друг друга при увеличении скорости нагрева. Увеличение скорости нагрева приводит к физикохимическому превращению, характерному температурному сдвигу к более высоким температурным диапазонам. Соответственно, повышается максимальная температура экзотермического взаимодействия. Следует отметить, что по мере достижения определенного значения скорости нагрева процессы в системе MoO_3 - pMg протекают во взрывном режиме. В частности, для смеси MoO_3 + Mg такой режим имеет место при $V_{\text{н.}}=3120^\circ/\text{мин}$ (рис. 9).

4.3.3. Особенности взаимодействия в тройных системах MoO_3 - Mg - Zn и MoS_2 - Mg - Zn в условиях быстрого нагрева

В этом разделе рассмотрен характер взаимодействия оксида или сульфида молибдена одновременно с двумя металлами-восстановителями (Mg и Zn). С этой целью были изучены трехкомпонентные системы MoO_3 - pMg - mZn ($n+m=3$) и MoS_2 - Mg - Zn в аналогичных с бинарными системами ($m=50$ и 100 мг, $V_{\text{н.}}=780^\circ/\text{мин}$, 1 атм Ar) условиях. Из результатов исследований выяснилось, что в трехкомпонентных смесях, как правило, наблюдаются эндо- и экзотермические процессы, характерные для бинарных систем. Разница

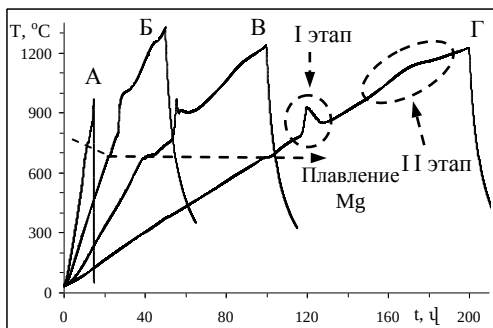


Рис. 9. Термограммы нагрева смеси $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ при скоростях нагрева: А - $V = 3120$, Б - 1560 , В - 780 и Г - $390^\circ/\text{мин}$

заключается в том, что при плавлении цинка, Mg частично растворяется в нем и формируются интерметаллические фазы Zn_xMg_y , а также раствор Zn - Mg . Последние значительно смягчают сильно выраженные экзотермические процессы.

4.3.4. Природа взаимодействия в системе MoS_2 - MoO_3 - Mg - Zn в условиях быстрого нагрева

В термограмме смеси MoS_2 + MoO_3 + 3Mg + 2Zn (рис. 10) наблюдается ряд экзо- и эндотермических процессов, которые в основном характерны для вышеизученных бинарных и тринарных систем. Следует отметить, что в термограмме наблюдается одна ярко выраженная экзотермическая реакция, которая соответствует взаимодействию пары MoO_2 + Mg . После этих эффектов нагрев был прекращен, и в закаленных образцах приводились РФ анализы. В диффрактограмме наблюдались рефлексы, характерные для Mo , MgO и ZnS . Следует отметить, что слабые дифракционные рефлексы MgS связаны с тем, что эксперименты проводились при давлении инертного газа 1 атм и при этих условиях наблюдается частичное испарение и выделение цинка.

Таким образом, сравнивая результаты синтеза молибдена из MoS_2 в режиме горения с термодинамическими данными и результатами, полученными для модельных систем при нагреве с большими скоростями, а также учитывая тот

факт, что Mg имеет большее сродство к кислороду, а Zn к сере, можно заключить, что возможно реализовать взаимодействие в системе $\text{MoS}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Zn} + \text{Mg}$ и получить молибден, а в качестве вторичных продуктов - термодинамически стабильные фазы MgO и ZnS.

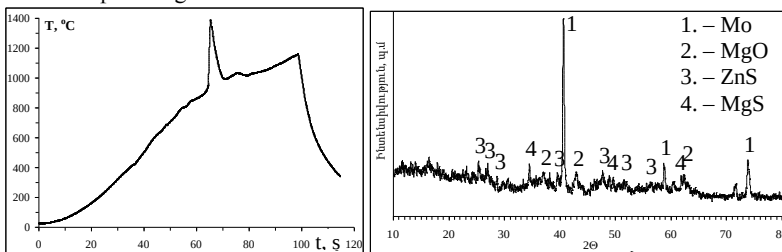


Рис. 10. Термограмма нагрева смеси $\text{MoO}_3 + \text{MoS}_2 + 3\text{Mg} + 2\text{Zn}$ и диффрактограмма продуктов, закаленных при 1180°C

Глава V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4/\text{C-Mg}$ И $\text{WO}_3/\text{C-Mg}$. СИНТЕЗ $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ И WC/C КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

5.1. Термодинамический анализ системы $\text{WO}_3 + \text{C} + \text{Mg}$ и определение оптимальных условий получения W_2C и WC

Состав равновесных концентраций продуктов и адиабатических температур горения в системе $\text{WO}_3 + 3\text{Mg} + n\text{C}$ были рассмотрены в зависимости от количества углерода. Согласно результатам термодинамических расчетов $T_{\text{ад}} = 3420^\circ\text{C}$ при $n=0$, а равновесными продуктами являются W и MgO. С увеличением параметра n адиабатическая температура горения постепенно уменьшается, а в продуктах начинает формироваться W_2C . Следует отметить, что только при относительно больших количествах углерода (при $T_{\text{ад}} < 1600^\circ\text{C}$) формируется фаза WC.

5.2. Закономерности горения в системах $\text{WOC-1} + \text{Mg}$ и $\text{WOC-2} + \text{Mg}$ и синтез каталитических систем $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ и WC/C

Для *in situ* синтеза каталитических систем WC/C и $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ в режиме горения сперва оксид вольфрама (VI) был нанесен на поверхность углерода двумя способами, с использованием метода пропитывания. В одном случае (WOC-1) был приготовлен водный раствор вольфрамата аммония и в него добавлен углерод в требуемом количестве. Полученную суспензию подвергли термической обработке для удаления воды (при 120°C в течение часа) и разложения вольфрамата аммония (4 часа при 350°C). Во втором случае (WOC-2) к пероксокомплексу оксида вольфрама, полученного растворением коммерческого порошка W(WC) в растворе 50% пероксида водорода, добавляют углерод. Термическую обработку полученной суспензии проводили в тех же условиях. В результате, к полученным по двум способам образцам был добавлен магний и в дальнейшем проводились эксперименты в режиме горения (при $P_{\text{дг}} = 20$ атм).

Из результатов экспериментов выяснилось, что максимальная температура горения полученная по схеме WOC-1 на 200 до 300°C ниже, чем для WOC-2 (рис. 11, а и б). Было показано, что разница температуры горения обусловлена образованием дополнительных кислородных центров на поверхности углерода

(формирующиеся во время добавления углерода в растворе пероксида водорода) и взаимодействуют с Mg, способствуя развитию более высоких температур. Следует отметить, что основным продуктом горения по схеме WOC-1 является WC, формирующийся за счет медленного охлаждения (рис. 11, в и г), а по схеме WOC-2, по данным рентгенофазового анализа, формируется W_2C , поскольку скорость охлаждения при этом намного больше. По оценке среднего размера зерен карбидов вольфрама по уравнению Шеррера приводят к данным 20-26 нм, а из результатов SEM анализа для тех же образцов получены размеры 50-300 нм и $d < 100$ нм (рис. 11, в и г), соответственно для WC/C и W_2C/C .

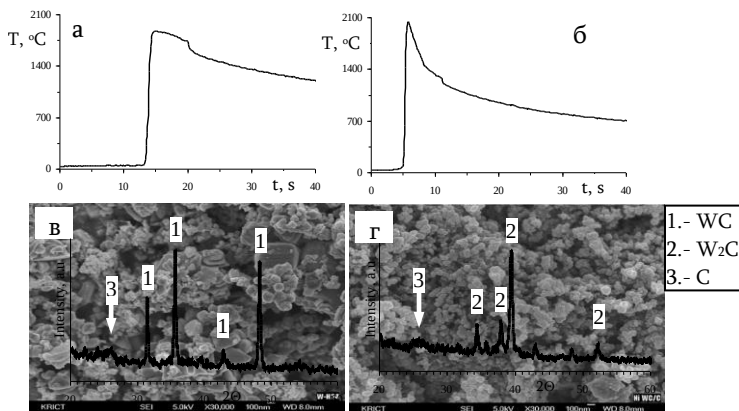


Рис. 11. Температурные профили горения смесей WOC-1+Mg (а) и WOC-2+Mg (б), диффрактограммы и микроструктуры продуктов, $P_{AГ}=20$ атм

ВЫВОДЫ

Было показано, что в режиме горения:

- Добавление хлорида натрия в реакции магнитоермического восстановления оксида молибдена MoO_3 существенным образом влияет на параметры горения и микроструктуру целевого продукта.
- С помощью разбавления смеси $\text{MoO}_3 + \text{Mg} + \text{Si}/\text{SiO}_2$ хлоридом натрия можно осуществить процесс горения при значительно низких температурах (ниже температуры плавления кремния) и синтезировать тонкодисперсный порошок дисилицида молибдена.
- NaCl является активной добавкой и значительно меняет механизм взаимодействия в системе $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$, приводя к формированию промежуточного газообразного оксихлорида молибдена и жидкого молибдата натрия.
- Регулируя условия получения молибдена можно осуществить одновременное восстановление оксидных и сульфидных фаз молибдена с использованием различия в сродстве цинка и магния соответственно к сере и кислороду.
- Предложены возможные механизмы взаимодействия для систем MoS_2 -Zn, MoS_2 -Mg, MoO_3 -Zn, MoO_3 -Mg и MoS_2 -Zn-Mg, MoO_3 -Zn-Mg в условиях быстрого нагрева ($400\text{--}2600^\circ/\text{мин}$), с использованием высокоскоростного температурного сканера.
- В зависимости от состава раствора, при пропитке углерода вольфраматом аммония или пероксокомплексом оксида вольфрама, можно магнитоермическим восстановлением синтезировать тонкодисперсные карбиды вольфрама (WC или W_2C), нанесенные на поверхность углерода с большой удельной поверхностью.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Խ.Ղ. Կիրակոսյան, “Մոլիբդենի էնթալպիայի մագնեզիումաթերմ վերականգնումն արագ տաքացման պայմաններում”, Հայաստանի քիմիական հանդես, 2014, 67, No 2-3, էջ. 203-213:
2. Kh.V. Manukyan, **Kh.G. Kirakosyan**, Y.G. Grigoryan, O.M. Niazyan, A.V. Yeghishyan, A.G. Kirakosyan, S.L. Kharatyan, “Mechanism of molten-salt-controlled thermite reactions”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (19), pp. 10982–10988.
3. **Kh.G. Kirakosyan**, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, R. Mnatsakanyan, “Synthesis of tungsten carbide-carbon nanomaterials by combustion reaction”, Materials Chemistry and Physics 110 (2008) 454-456.
4. Kh.V. Manukyan, S.V. Aydinyan, **Kh.G. Kirakosyan**, S.L. Kharatyan, G. Blugan, U. Müller, J. Kuebler, “Molten salt-assisted combustion synthesis and characterization of MoSi_2 and $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ composite powders”, Chemical Engineering Journal 143 (2008) 331-336.
5. **Kh.G. Kirakosyan**, S.L. Kharatyan. “ $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ Co-Reduction 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.
6. **Kh.G. Kirakosyan**, Y.G. Grigoryan, O.M. Niazyan, A.V. Yeghishyan, A.G. Kirakosyan, Kh.V. Manukayn, S.L. Kharatyan, “On the mechanism of molten-salt-controlled thermite reactions”, XI Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 5-9 September, 2011, Anavyssos, Attica, Greece, pp. 281-282.
7. **Խ.Ղ. Կիրակոսյան**, Ս.Լ. Խարատյան, “Այրման ռեժիմում մոլիբդենի սուլֆիդի ցինկաթերմիկ վերականգման պրոցեսի ուսումնասիրությունը”, Հայկական քիմիական ընկերության II գիտաժողով “Նոր նյութեր և պրոցեսներ”, 4-8 հոկտեմբերի 2010թ., Երևան – Գորիս, էջ 96:
8. **Kh.G. Kirakosyan**, A.V. Eghishyan, K.V. Asatryan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, “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.

**ԱՅՐՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ
ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՍՈԼԻԲԻԵՆԻ,
ՍՈԼԻԲԻԵՆԻ ԴԻՄԻԼԻՑԻԴԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ**

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենայնությունը նվիրված է այրման ռեժիմում. (ա) NaCl-ով նոսրացման պայմաններում մոլիբդենի օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ մոլիբդենի և մոլիբդենի դիսիլիցիդի նուրբ փոշիների ստացմանը, (բ) մոլիբդենի սուլֆիդի ցինկաթերմ վերականգնման հնարավորության պարզաբանմանը բարձր կալորիական ($\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$) խառնուրդով ջերմաքիմիական զուգորդման միջոցով, ինչպես նաև (գ) մեծ տեսակարար մակերեսով ածխածնային կրիչների վրա նստեցված վոլֆրամի կարբիդների *in situ* ստացման պրոցեսների ուսումնասիրություններին:

Կատարված հետազոտությունների հիման վրա առաջակվել են պարզ մոտեցումներ մոլիբդենի, մոլիբդենի դիսիլիցիդի և որպես կատալիտիկ համակարգեր կիրառվող WC/C-ի ու $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ -ի նուրբ փոշիների ստացման համար: Նշված համակարգերում ընթացող պրոցեսների մեխանիզմի պարզաբանման համար ուսումնասիրություններ են իրականացվել ինչպես բուն այրման պրոցեսում, այնպես էլ մոդելային համակարգերում՝ տաքացման արագությունների լայն տիրույթում (դերիվատոգրաֆիական եղանակով՝ 5-20%/րոպե և արագագործ ջերմաստիճանային սկաներով՝ 400-3100%/րոպե):

Մինչ փորձարարական հետազոտությունները կատարվել են թերմոդինամիկական վերլուծություններ $\text{MoO}_3\text{-Mg-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-SiO}_2\text{-NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{-Mg-Si-MgO}$, $(\text{MoS}_2\text{-Zn})\text{-(MoO}_3\text{-Mg)}$ և $(\text{WO}_3)\text{C-Mg}$ համակարգերում՝ մոլիբդենի, մոլիբդենի դիսիլիցիդի և վոլֆրամի կարբիդների ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում պարզելու և օպտիմալ պայմաններ գտնելու համար: Ուսումնասիրվել են վերոհիշյալ համակարգերում այրման օրինաչափությունները, ստացվող արգասիքների քիմիական ու ֆազային բաղադրությունը, միկրոկառուցվածքային առանձնահատկությունները՝ կախված ելային խառնուրդի բաղադրությունից, ելային խառնուրդում բաղադրիչների հարաբերակցությունից, արտաքին միջավայրի ճնշումից և փոխազդեցության իրականացման ջերմաստիճանից:

Իրականացվել է այրման ռեժիմում աղային հավելանյութի (NaCl-ի) առկայությամբ մոլիբդենի (VI) օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնում՝ մոլիբդենի նուրբ փոշու ստացմամբ, այրման անհամեմատ մեղմ ջերմաստիճանային պայմաններում ($T_w < 1000^\circ\text{C}$): Պարզաբանվել է նատրիումի քլորիդի բնույթը որպես ակտիվ (ոչ-իներտ) հավելանյութ և առաջարկվել է

փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմ, համաձայն որի $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ ռեակցիային զուգահեռ ընթանում է $\text{MoO}_3 + \text{NaCl}$ փոխազդեցությունը՝ հանգեցնելով միջանկյալ գազային MoO_2Cl_2 և հեղուկ Na_2MoO_4 ֆազերի առաջացման: Վերջինների հետագա փոխազդեցությունը Mg -ի հետ ձևավորում է խիստ մանրահատիկ ($50\text{--}300$ նմ) մոլիբդենի փոշի:

Ուսումնասիրվել է $\text{MoO}_3\text{--Si/SiO}_2\text{--Mg}$ խառնուրդներից MoSi_2 -ի ստացման հնարավորությունը՝ փոխազդեցությունն իրականացնելով NaCl -ով նոսրացման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ որ կախված նոսրացուցիչի բնույթից (NaCl կամ MgO) հնարավոր է իրականացնել MoSi_2 -ի ցածրջերմաստիճանային ($T_{\text{ա}} < T_{\text{SiHալմ.}}$) սինթեզ: Պարզվել է, որ շնորհիվ որպես ջերմային նոսրացուցիչ NaCl -ով այրման պայմանների մեղման, հնարավոր է սինթեզել մոլիբդենի դիսիլիցիդ՝ սիլիցիումի հալումից ինչպես բարձր, այնպես էլ զգալի ցածր ($T_{\text{ա}} = 1050^\circ\text{C}$) ջերմաստիճաններում: Ընդ որում այդպիսի պայմաններում հաջողվում է ստանալ 10 նմ միջին բնութագրական չափսով MoSi_2 :

Ուսումնասիրվել է մոլիբդենի սուլֆիդից մոլիբդենի ցինկաթերմ վերականգնման հնարավորությունն այրման ռեժիմում: Իրականացնելով $\text{MoS}_2 + 2\text{Zn}$ խառնուրդի ջերմաքիմիական ակտիվացում բարձր կալորիական $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$ խառնուրդով՝ հնարավոր է $\text{MoS}_2 + 2\text{Zn}$ փոխազդեցությամբ Mo -ի ստացումը կազմակերպել ուղղորդված այրման ռեժիմում: Ցույց է տրվել, որ ոչ մեծ քանակությամբ $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$ խառնուրդ ավելացնելով կարելի է MoS_2 -ից Mo -ի վերականգնումն իրականացնել գործնականում ամբողջությամբ՝ խուսափելով ոչ ցանկալի MgS -ի առաջացումից, իսկ ստացված արգասիքներից Mo -ի մաքրումն իրականացնել էկոլոգիապես առավել անվնաս պայմաններում:

Բացահայտվել է փոխազդեցության ընտրողական բնույթը ($\text{MoS}_2 + 2\text{Zn}$) + ($\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$) քառյակ ռեակցիոն խառնուրդում՝ արագ տաքացման պայմաններում արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ սարքով: Բացահայտվել են փոխազդեցություն հաջորդական փուլերը $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2) - \text{Mg}(\text{Zn})$ բինար և $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2\text{--Mg--Zn}$ տրինար համակարգերում: Ուսումնասիրվել է տաքացման արագության ազդեցությունը փոխազդեցության մեխանիզմի վրա:

Ուսումնասիրվել է վոլֆրամի օքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնմամբ WC/C և $\text{W}_2\text{C/C}$ կատալիտիկ համակարգերի *in situ* ստացումն այրման ռեժիմում: Ցույց է տրվել, որ կիրառելով ներծծման մեթոդը, կախված ածխածնի կողմից ներծծվող լուծույթի բաղադրությունից (ամոնիումի վոլֆրամատ, վոլֆրամի օքսիդի պերօքստկոմպլեքս) կարելի է սինթեզել խիստ մանրահատիկ և համասեռ բաշխված վոլֆրամի կարբիդ (WC $d = 50\text{--}300$ նմ կամ W_2C $d < 100$ նմ)՝ նստեցված մեծ տեսակարար մակերեսով ածխածնային կրիչի վրա:

Ներկայացված աշխատանքում դիտարկված խնդիրների լուծման համար մշակված մոտեցումներն ու ստացված գիտական արդյունքները կարելի է կիրառել այլ անցումային մետաղների (կամ դրանց սիլիցիդների, կարբիդների)՝ այրման ռեժիմում միափուլ ստացման համար:

The control of combustion products' phase composition and microstructure in the obtaining of molybdenum, molybdenum disilicide and tungsten carbides

RESUME

The dissertation presents (i) experimental research results on the generation of fine powders of molybdenum and molybdenum disilicide by the magnesiothermic reduction of molybdenum oxide under combustion mode with the presence of NaCl as a diluting agent, (ii) the investigation of possibilities of zincothermic reduction of molybdenum sulfide coupling with high-caloric thermochemical mixture $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$, and (iii) the investigation of *in situ* synthesis of tungsten carbides on the carbon substrates with high specific surface area.

The facile approaches have been suggested for the synthesis of fine powders of molybdenum, molybdenum disilicide, and WC/C and $\text{W}_2\text{C/C}$ catalytic systems based on the experimental investigations. In order to explain the process mechanisms in those systems the investigations have been realized both under directly combustion process and in the model systems within the wide range of heating rates (by derivatographic method ($5\text{--}20^\circ/\text{min}$), and by high performance temperature scanner ($400\text{--}3100^\circ/\text{min}$)).

In prior to the experimental investigations the thermodynamical analyses have been performed for the systems of $\text{MoO}_3\text{--Mg--NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{--Mg--Si--NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{--Mg--SiO}_2\text{--NaCl}$, $\text{MoO}_3\text{--Mg--Si--MgO}$, $(\text{MoS}_2\text{--Zn})\text{--}(\text{MoO}_3\text{--Mg})$ and $(\text{WO}_3)\text{C--Mg}$, in order to find the possibility of molybdenum, molybdenum disilicide and tungsten carbides formation under combustion regime, and to find the optimal synthesis conditions. The analysis of combustion process features, the chemical and phase structure, and the microstructural features have been extensively investigated depending on the composition of the initial mixture, the ratio of components in the mixture, the external pressure, and the reaction temperature.

The synthesis of fine powder of molybdenum by magnesiothermic reduction of molybdenum (VI) oxide has been realized at moderate combustion temperature ($T_c < 1000^\circ\text{C}$) in the presence of a salt additive (e.g. NaCl) in combustion regime. The role of sodium chloride as an active additive has been revealed, and the possible interaction mechanism has been suggested. According to this, along to the reaction of $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ another interaction of $\text{MoO}_3 + \text{NaCl}$ is occurring, which results in the formation of intermediate phases, such as gaseous MoO_2Cl_2 and liquid Na_2MoO_4 . Further interaction of those intermediates with Mg leads to the formation of extremely fine-grained (50–300nm) molybdenum powder.

The investigation of the possibility of the synthesis of molybdenum disilicide from the mixtures of $\text{MoO}_3\text{--Si/SiO}_2\text{--Mg}$ with the NaCl as an additive has been performed. It is shown that the low synthesis temperature ($T_c < T_{\text{Si melt.}}$) of molybdenum disilicide may be realized depending on the character of the additive (NaCl or MgO). It is possible to synthesize molybdenum disilicide under two different conditions: at the temperatures higher than the melting point of silicium, and at significantly lower temperatures ($T_c = 1050^\circ\text{C}$) due to the moderate combustion conditions caused by NaCl

as a thermal diluent. In these conditions, the average characteristic size of MoSi_2 is obtained to be 10 nm.

The synthesis of molybdenum from molybdenum sulfide by zincothermic reduction method in combustion regime has been investigated. By realizing the thermochemical activation of the MoS_2+2Zn mixture with the high-calory mixture of MoO_3+3Mg it is possible to control the synthesis of Mo from the following process of MoS_2+2Zn in a combustion regime. It was shown that by adding a small amount of MoO_3+3Mg mixture it is possible to realize the reduction process of Mo from MoS_2 practically completely avoiding the formation of undesirable byproduct MgS. As a result, the purification of Mo from the reaction products can be realized in more environmentally friendly conditions.

The selectivity of the reaction in quaternary reaction mixture of $(\text{MoS}_2+2\text{Zn}) + (\text{MoO}_3+3\text{Mg})$ has been revealed in high heating rate conditions by using high performance temperature scanner. The consecutive steps of the reaction in binary $\text{MoO}_3(\text{MoS}_2) - \text{Mg}(\text{Zn})$ and ternary $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2\text{-Mg-Zn}$ systems has been revealed. The effect of the heating rate on the interaction mechanism has been investigated.

In situ synthesis of WC/C and $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ catalytic systems in combustion regime from tungsten oxide by magnesiothermic reduction process has been investigated. It is shown that by applying the impregnation method it is possible to synthesize nanosize and uniformly distributed tungsten carbides (WC with $d=50\text{-}300$ nm or W_2C with $d<100$ nm) impregnated on the carbon substrate with high specific surface area. The characteristics of the resulted product depend on the composition of the infiltrated solution on carbon (ammonium tungstate, peroxocomplex of tungsten oxide).

The obtained scientific results and suggested approaches to overcome the observed problems presented in this dissertation are also applicable for the single-step synthesis of other transition metals (their silicides and/or carbides) in the combustion regime.