

**ՆԱՅԱՍԱՆԻ ՆԱՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Նայասրանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении **67, №2-3, 2014** Chemical Journal of Armenia

УДК 536.45 + 546.776 + 546.46

**ՍՈՒՐԲԻԵՆԻ ԵՌՕՔՍԻԴԻ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԱԹԵՐՄ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄՆ
ԱՐԱԳ ՏԱՔԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Խ. Ղ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտ
Պ. Սևակի փող., 5/2, Երևան, 0014, Հայաստան
E-mail: mkhachatur@gmail.com

Ներկայացված է 10 V 2014

Ուսումնասիրվել են MoO_3 -ի մագնեզիումաթերմ վերականգնման օրինաչափություններն ու մեխանիզմը տաքացման մեծ ($780^\circ/\mu$)՝ նախկինում չուսումնասիրված արագության պայմաններում: Կատարված հետազոտությունների արդյունքում ցույց են տրվել, որ MoO_3 -ի լրիվ վերականգնումը տեղի է ունենում մոլիբդենի միջանկյալ օքսիդների առաջացմամբ, և ուղեկցվում է ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցության երկու փուլով: Առաջին փուլում ստացվում է հիմնականում MoO_2 օքսիդը, իսկ երկրորդ փուլում՝ մետաղական մոլիբդեն: Ցույց է տրվել նաև, որ արագ տաքացման պայմաններում վերականգնման մեխանիզմում որոշակի դեր է կատարում նաև MoO_3 -ի սուբլիմացիան:

Նկար 8, աղյուսակ 1, հղումներ 16:

Հայտնի է, որ $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ փոխազդեցությունը բնութագրվում է բարձր ջերմ-էֆեկտով ($T_{\text{ար}} = 3200^\circ\text{K}$) և հաճախ այն ընթանում է պայթյունանման ռեժիմում: Այրման ռեժիմում MoO_3 -ից կամ մոլիբդատներից մոլիբդենի ստացման նպատակով տարբեր աշխատանքներում կիրառվել է վերականգնման պրոցեսի պայմանների մեղմացման տարբեր մոտեցումներ [1-6]: Մասնավորապես, Էլային համակարգին ավելացվել են իներտ հավելանյութեր և/կամ Mo-ի վերականգնումն իրականացվել է այլ վերականգնիչով կամ վերականգնիչ խառնուրդով, իսկ ամոնիումի մոլիբդատի դեպքում կիրառվել է Mg+Zn խառնուրդը [6]: [2-5] աշխատանքներում մոլիբդենի ստացման համար որպես վերականգնիչներ օգտագործվել են (Mg+C) խառնուրդ [2, 3], ցինկ [4] կամ NaBH_4 [5]:

Այնուամենայնիվ, հարկ է նշել, որ չնայած, այրման ռեժիմում Mo-ի ստացման նպատակով կիրառված տարբեր մոտեցումներին, վերականգնման մեխանիզմին նվիրված քիչ թվով աշխատանքներ են հայտնի, մասնավորա-

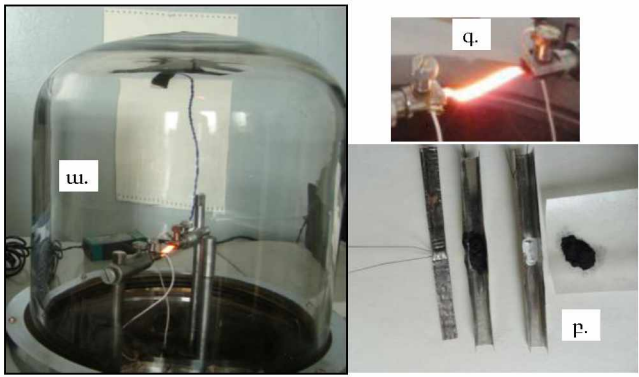
պես՝ $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ փոխազդեցության մեխանիզմի վերաբերյալ [1, 7]: Նշված աշխատանքներում ցույց է տրվել, որ $\text{MoO}_3 - \text{Mg}$ համակարգում ինտենսիվ ռեակցիան սկսվում է պինդ ֆազում՝ նախքան Mg -ի հալվելը, և միայն $20^\circ\text{C}/\text{ր}$ տաքացման արագության պայմաններում ռեակցիան ընթանում է հալված Mg -ի մասնակցությամբ:

Հայտնի է, որ դերիվատոգրաֆիական (DTA) և կալորիմետրական (DSC) մեթոդները լայնորեն կիրառվում են փոշեխառնուրդներում ընթացող ռեակցիաների մեխանիզմի պարզաբանման համար [8-12]: Սակայն, այս մեթոդներում նյութի տաքացման առավելագույն արագությունները կազմում են համապատասխանաբար 20 և $200^\circ/\text{ր}$: Ի տարբերություն դերիվատոգրաֆիական և կալորիմետրական մեթոդների՝ այրման ռեժիմում ռեակցիոն խառնուրդի տաքացման արագությունները զգալիորեն մեծ են և կազմում են մոտ $10^2 - 10^{50}/\text{ր}$: Տաքացման արագությունների այսպիսի տարբերության արդյունքում փոխազդեցության մեխանիզմները կարող են էականորեն տարբերել միմյանցից: Այդ իսկ պատճառով DTA և DSC մեթոդներով հետազոտություններին զուգընթաց, հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև պրոցեսի մեխանիզմի հետազոտությունն ավելի մեծ տաքացման արագությունների պայմաններում:

Մույն աշխատանքում ուսումնասիրվել է MoO_3 -ի մագնեզիումաթերմ վերականգնման օրինաչափություններն ու մեխանիզմը տաքացման մեծ արագության պայմաններում ($780^\circ/\text{րոպե}$):

Փորձարարական մաս

Հետազոտություններն իրականացվել են արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ սարքի միջոցով (HSTS-1) [8,13-14]՝ որոշակի մոլային հարաբերակցությամբ և 50-100 $\mu\text{գ}$ ընդհանուր զանգվածով ռեակցիոն փոշեխառնուրդների հետ: Օգտագործվել են MoO_3 -ի (TY 6-09-4471-77, "Ուրբեդիտ", Վլադիկավկազ, ՌՖ, մաքրությունը՝ 99.5%, $\mu < 5$ $\mu\text{կմ}$) և Mg -ի (MPF-2 մակնիշի, ՌՖ, 100-250 $\mu\text{կմ}$) փոշիներ: Հետազոտվող խառնուրդը տեղադրվել է Ni-ի բարակ ժապավենից պատրաստված մետաղական ծրարի (հաստությունը՝ 100 $\mu\text{կմ}$) կենտրոնական մասում (նկ.1,բ), որտեղ գողվում է նաև բարակ ջերմազույգ՝ *in situ* ջերմաստիճանային չափումներ կատարելու համար: Փոշեխառնուրդով ծրարը տեղադրվում է լաբորատոր հետազոտությունների համար նախատեսված ռեակտորում՝ ամրացվելով հոսանքատար կոնտակտներին (նկ.1,ա): Նմուշի տաքացումն իրականացվել է էլեկտրական հոսանքով մետաղական ծրարի անմիջական տաքացմամբ (նկ.1,գ)՝ նախապես տրված տաքացման օրենքով: Մարքը թույլ է տալիս տաքացման արագությունները փոփոխել 100-ից մինչև $10000^\circ/\text{ր}$ տիրույթում: Փորձերն իրականացվել են իներտ գազի միջավայրում (Ar, 99.8% մաքրությամբ, թթվածինը՝ $< 0.1\%$) 1 մթն ճնշման պայմաններում:



Նկ. 1. Ռեակցիոն բջիջը (ա), նիկելի ծրարը՝ ռեակցիոն խառնուրդով և ամրացված թերմոդոյգով (բ) և շիկացած նմուշը (գ):

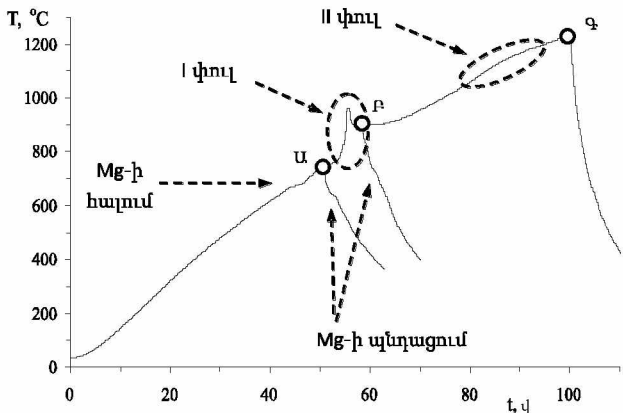
Ռեակցիոն խառնուրդում ջերմաստիճանային չափումների համար օգտագործվել են քրոմել-ալյումելային ջերմազույգեր: Փոխազդեցության տարբեր փուլերում պրոցեսն ընդհատվել է՝ էլեկտրական տաքացումն անջատելու միջոցով և նմուշները ենթարկվել են ռենտգենաֆազային անալիզի (ՌՖ)՝ միջանկյալ նյութերի և արգասիքների ֆազային բաղադրությունը պարզելու համար: ՌՖ անալիզներն իրականացվել են «ДРОН-3.0» դիֆրակտոմետրով՝ օգտագործելով $\text{CuK}\alpha$ մոնոքրոմատիկ ճառագայթներ (25 kV և 10 mA):

Արդյունքներ և քննարկում

Փոխազդեցության օրինաչափությունները $\text{MoO}_3\text{-Mg}$ խառնուրդում

Նկ. 2-ում բերված է $\text{MoO}_3\text{-Mg}$ ռեակցիոն խառնուրդի (1:1 մոլային հարաբերություն) տաքացման թերմոգրամը $780^\circ/\text{ր}$ տաքացման արագության պայմաններում: Ինչպես երևում է, $\text{MoO}_3\text{-Mg}$ խառնուրդի տաքացման թերմոգրամում առկա են հետևյալ ֆիզիկաքիմիական փոխարկումները.

- 650°C ջերմաստիճանին մոտ տիրույթում տեղի է ունենում Mg-ի հալում,
- $770\div 900^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցություն (I փուլ),
- $1060\div 1190^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում դիտվում է ևս մեկ էկզոթերմ փոխազդեցություն (II փուլ):

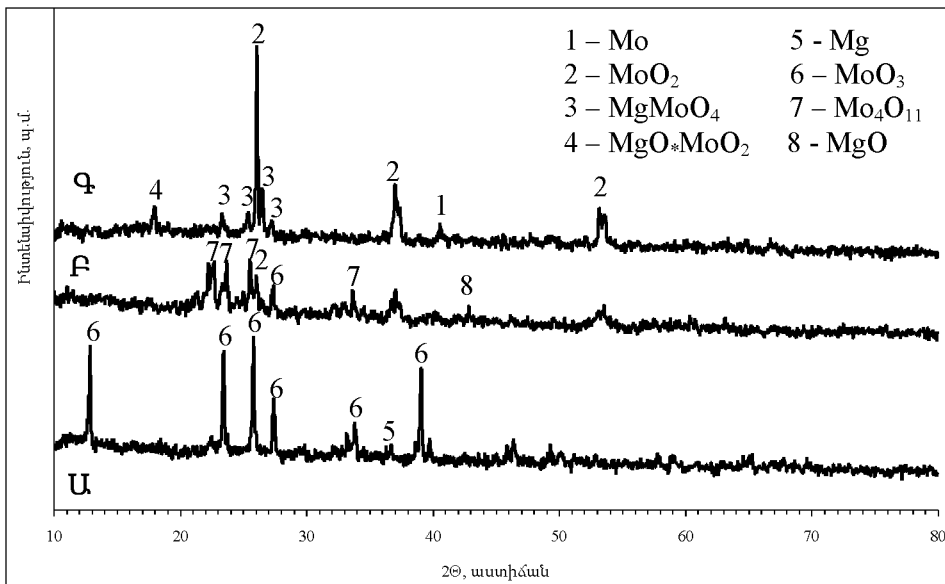


Նկ. 2. $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ ռեակցիոն խառնուրդի տաքացման թերմոգրամը: $V_m = 780^\circ/\text{ր}$:

Հարկ է նշել, որ ինտենսիվ փոխազդեցության I փուլը տեղի է ունենում Mg-ի հալման ջերմաստիճանից զգալիորեն բարձր ջերմաստիճաններում: Վերջինս զգալիորեն տարբերվում է [1] և [7] աշխատանքներում դիտված ինտենսիվ փոխազդեցության ջերմաստիճաններից, որտեղ այն ընթանում էր կամ Mg-ի հալման կետից ցածր ջերմաստիճաններում (պինդ + պինդ մեխանիզմով) [7], կամ անմիջապես ընդգրկում էր մագնեզիումի հալման փուլը [1]:

MoO₃-Mg խառնուրդում փոխազդեցության մեխանիզմը պարզելու համար հետազոտվող նմուշների տաքացումն ընդհատվել է պրոցեսի տարբեր բնութագրական ջերմաստիճաններում (նկ. 2 Ա, Բ և Գ) և իրականացվել է ստացված արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզ: Արդյունքները ներկայացված են նկ. 3-ում: Թերմոզրամի “Ա” կետում (T=750°C) տաքացումն ընդհատված նմուշի դիֆրակտոգրամում դիտվում են հիմնականում MoO₃-ի և Mg-ի բնութագրական դիֆրակցիոն պիկեր (նկ.3 Ա): Նկատի ունենալով [1, 7] աշխատանքներում գրանցված ինտենսիվ փոխազդեցության ջերմաստիճանային տիրույթները և նկ.2.Ա կետում նմուշի ջերմաստիճանը, ենթադրվում էր, որ այս դեպքում ևս MoO₃-Mg խառնուրդում պետք է ընթանար որոշակի փոխարկում:

Նկ.2-ում դիտված ինտենսիվ փոխազդեցության I փուլից հետո՝ “Բ” կետում (T=900°C) տաքացումն ընդհատելիս սառեցման թերմոզրամում դեռևս դիտվում է Mg-ի պնդեցման տիրույթը: Իսկ նմուշում, ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի, հիմնական ֆազերն են Mo₄O₁₁-ը և MoO₂-ը (նկ.3.Բ):



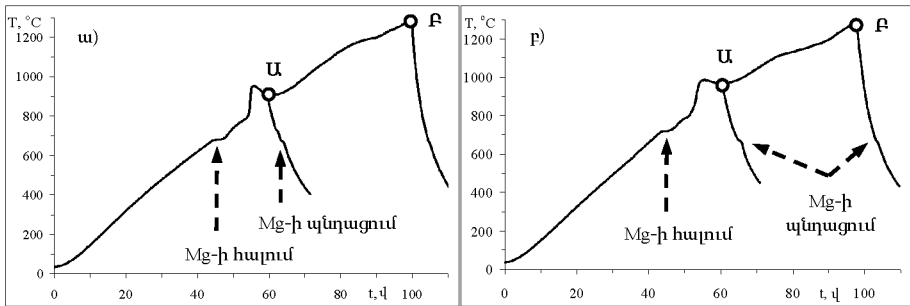
Նկ. 3. MoO₃-Mg խառնուրդում T=750 (Ա), 900 (Բ) և 1200°C (Գ) ջերմաստիճաններում տաքացումն ընդհատված նմուշների դիֆրակտոգրամները, V_m =780 °/p:

Նկատելի է, որ այս դեպքում MoO₃-ի դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվությունները զգալի նվազում են և գրեթե անհետանում՝ համեմատած “Ա” կետից սառեցված նմուշի դիֆրակտոգրամի հետ: Տաքացման պրոցեսի վերջում՝ II փուլից հետո, “Գ” կետում (T=1200°C), ռեակցիայի արգասիքները բաղկացած

են MoO_2 -ից և MgMoO_4 -ից: Նկ.3.Գ-ում դիտվում են նաև ցածր ինտենսիվությամբ Mo (110) և MgO^*MoO_2 (003) բնութագրական դիֆրակցիոն պիկեր:

Mg/MoO_3 հարաբերության ազդեցությունը փոխազդեցության օրինաչափությունների վրա

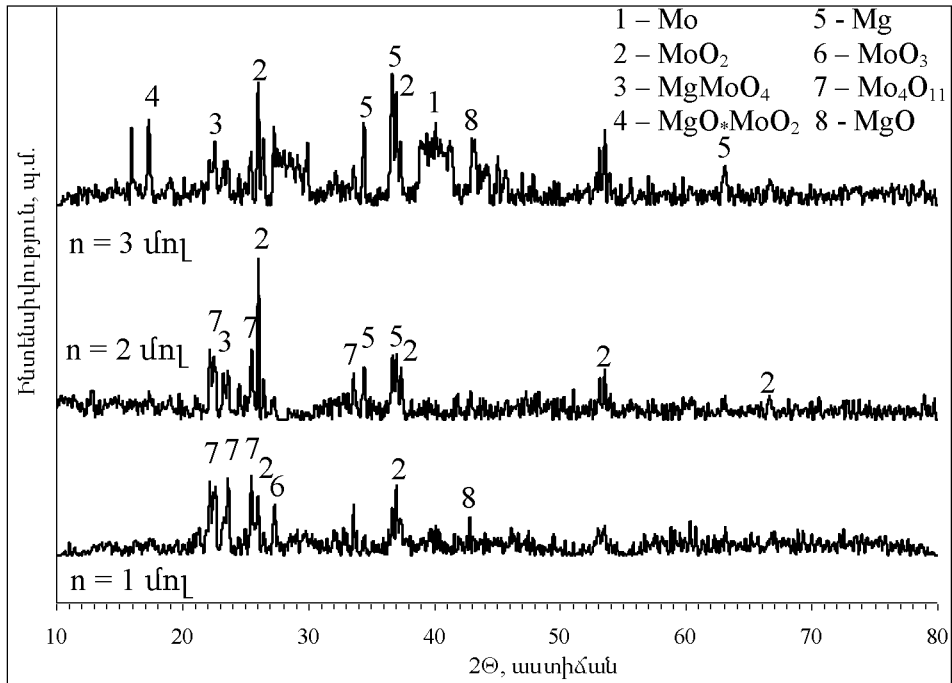
MoO_3 - $n\text{Mg}$ համակարգում ռեազենտների հարաբերակցության ազդեցությունը փոխազդեցության մեխանիզմի վրա պարզելու համար ուսումնասիրվել են նաև Mg -ով ավելի հարուստ խառնուրդներ: MoO_3+nMg խառնուրդների տաքացման թերմոգրամները $n=2$ և 3 մոլ արժեքների համար բերված է նկ.4-ում, որից հետևում է, որ MoO_3 - $n\text{Mg}$ համակարգում n -ի մեծացմանը զուգընթաց դիտվում են վերը նշված միևնույն ֆիզիկա-քիմիական փոխարկումները: Մակայն, $n=2$ և 3 արժեքների դեպքում տաքացման թերմոգրամներում տեղի է ունենում բնութագրական ջերմաստիճանային տիրույթների տեղաշարժ, Mo -ի բնութագրական դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվության մեծացում, ինչպես նաև Mo -ի միջանկյալ օքսիդների դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվության փոքրացում և ապա անհետացումը (նկ. 5 և 6):



Նկ. 4. MoO_3 - 2Mg (ա) և MoO_3 - 3Mg (բ) խառնուրդների փոխազդեցության թերմոգրամները: $V_m = 780$ օ/ր:

Ընդ որում, n -ի յուրաքանչյուր արժեքի դեպքում I փուլից անմիջապես հետո տաքացման պրոցեսն ընդհատված նմուշների սառեցման թերմոգրամներում դիտվում են մագնեզիումի պնդացման տիրույթներ (նկ.2 և 4): Հարկ է նշել, որ նկ.4 բ -ում սառեցման փուլում Mg -ի պնդեցման տիրույթ է դիտվում ոչ միայն “Ս” 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, ռեակցիոն խառնուրդը սառում է այնպիսի մեծ արագությամբ (աղյուսակ), որ դրանում գործնականում կանգ են առնում քիմիական փոխարկումները: Այդ մասին են վկայում նաև նկ.6-ում առկա MoO_2 -ի դիֆրակցիոն պիկերի առկայությունը:

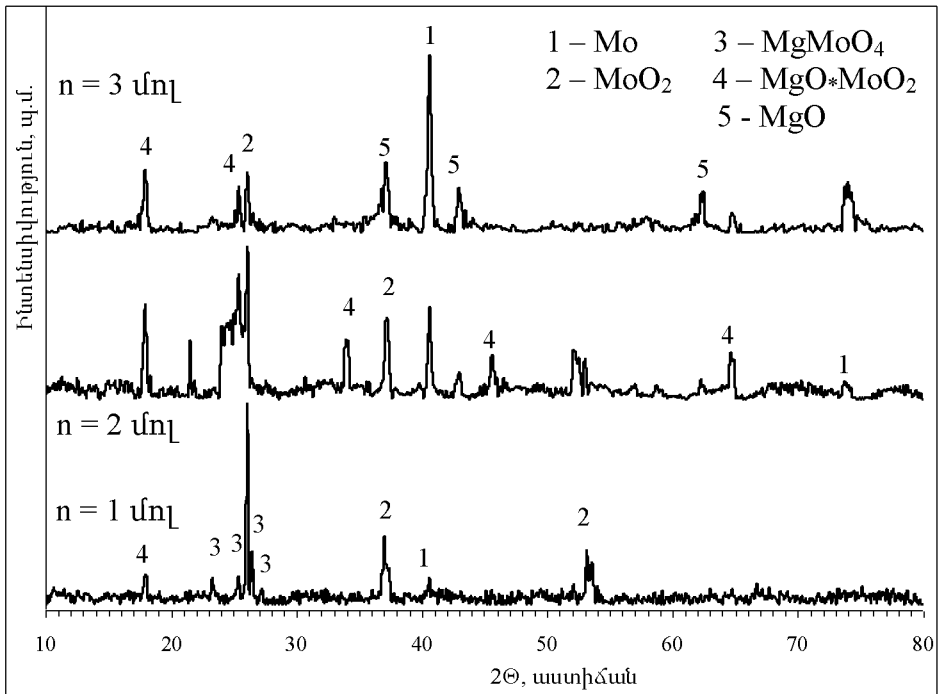


Նկ. 5. MoO₃ + *n*Mg համակարգում I փուլից հետո (“Ա” կետում) տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները:

MoO₃-*n*Mg համակարգում *n*-ի արժեքը 1-ից 3 փոփոխելիս ֆազային փոփոխությունն առավել ակնհայտ է նկ.5 և նկ.6.-ում բերված ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների համեմատությունից, որտեղ պարզորոշ նկատելի են I և II փուլերում ձևավորվող ֆազերի փոփոխության դինամիկան՝ կախված *n*-ի արժեքից:

Ինչպես արդեն ցույց է տրվել նկ.3-ում, *n*=1 դեպքում փոխազդեցության I փուլում ձևավորվում է Mo₄O₁₁ ֆազը: *n*=2 մոլի դեպքում ձևավորվող հիմնական ֆազերը հանդիսանում են MoO₂-ը և Mo₄O₁₁-ը, որտեղ Mo₄O₁₁ ֆազի դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվությունները նվազում են (նկ.5): Իսկ *n*=3 մոլի դեպքում փոխազդեցության I փուլից հետո Mo₄O₁₁ ֆազը բացակայում է, դիտվում են MoO₂-ի և MgO·MoO₂ ֆազերի առաջացում:

MoO₃+*n*Mg փոխազդեցության II փուլում ձևավորվող ֆազերի փոփոխության դինամիկան բերված է նկ.6-ում: Կատարված ռենտգենաֆազային անալիզները ցույց են տալիս, որ փոխազդեցության II փուլում, *n*=1 մոլ դեպքում հիմնական ձևավորվող ֆազը հանդիսանում է MoO₂-ը: Ընդ որում, MoO₂-ի բնութագրական պիկերի ինտենսիվությունները նվազում են, իսկ Mo-ի պիկերի ինտենսիվությունները աճում են *n*-ի մեծացմանը զուգընթաց: Դիֆրակտոգրամներում դիտվում են նաև MgO, մագնեզիումի մոլիբդատ և MgO·MoO₂ ֆազերը:



Նկ. 6. MoO₃ + nMg համակարգում II փուլից հետո (“Բ” կետում) տաքացումն ընդհատած նմուշների դիֆրակտոգրամները:

Հարկ է նշել, որ փոխազդեցության I փուլից հետո (նկ.2 “Բ” կետ և նկ.4 “Ա” կետ) սառեցման փուլում Mg-ի պնդեցման տիրույթ է դիտվում *x*-ի 1, 2 և 3 արժեքների դեպքում: Այս հանգամանքը վկայում է այն մասին, որ n=Mg/MoO₃ բուլր հարաբերությունների դեպքում Mo-ի վերականգնումը MoO₃-ից ընթանում է երկփուլ մեխանիզմով՝ մոլիբդենի միջանկյալ օքսիդների առաջացմամբ:

Աղյուսակ

MoO₃ + nMg փոխազդեցության բնութագրական փուլերի ջերմաստիճանները՝ կախված *x*-ի արժեքից

V _տ = 780 °/p	nMg, մոլ		
	1	2	3
I փուլ, °C	770÷900	790÷905	800÷965
T _լ max, °C	960	950	980
II փուլի սկիզբը, °C	1060	1020	1020
Mg-ի պնդացում, °C	650	670	670
V _ս , °C/p*	7800	7800	7200

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

Ստացված արդյունքները համեմատելով [15, 16] աշխատանքներում բերված արդյունքների հետ, կարելի է եզրակացնել, որ MoO₃-ի մագնեզիումաթերմ

վերականգնումը տեղի է ունենում միևնույն փուլային մեխանիզմով, ինչը որ դիտվել է ջրածնով վերականգնման դեպքում:

MoO₃-ի սուբլիմացիայի ազդեցությունը MoO₃+Mg փոխազդեցության մեխանիզմի վրա

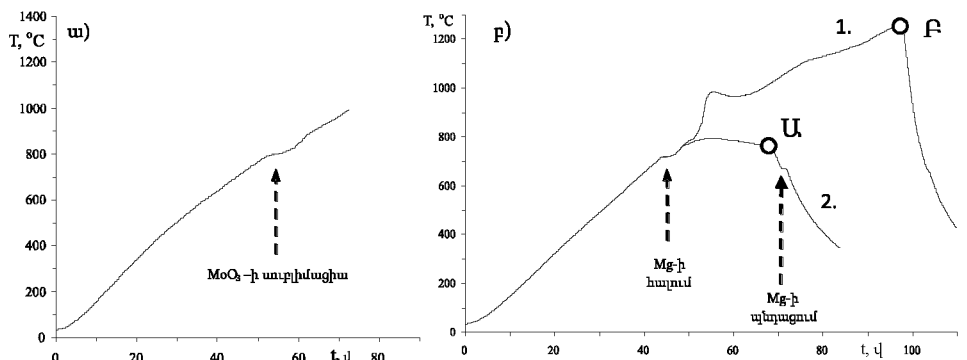
Որպեսզի բացահայտվի, թե ինչու ինտենսիվ էկզոթերմ փոխազդեցությունը MoO₃-Mg համակարգում անմիջապես չի հաջորդում Mg-ի հալմանը, այլ զգալիորեն ուշանում է ջերմաստիճանա-ժամանակային առումով, իրականացվել են որոշ լրացուցիչ հետազոտություններ:

1. MoO₃-ն առանձին տաքացվել է ռեակցիոն խառնուրդների տաքացման արագությամբ (780°/p):

Նկ.7ա-ում բերված է մաքուր MoO₃-ի տաքացման թերմոգրամը: Ինչպես երևում է, սկսած 790°C-ից, տեղի է ունենում MoO₃-ի սուբլիմացիա, ինչը թերմոգրամի վրա արտահայտված է էնդոթերմ տիրույթի առկայությամբ: Հարկ է նշել, որ MoO₃-ի սուբլիմացիայի ջերմաստիճանային տիրույթը նախորդում է MoO₃+Mg փոխազդեցության I փուլին կամ ընթանում է նրա հետ միասին՝ n-ի բոլոր արժեքների դեպքում ~750÷790°C ջերմաստիճանային տիրույթում (նկ.2 և 4, աղյուսակ): Ենթադրվում է, որ MoO₃-ի սուբլիմացիան կարող է պատճառ հանդիսանալ ռեակցիայի մեխանիզմի փոփոխության և արդյունքում MoO₃+Mg փոխազդեցությունը կարող է ընթանալ զգալի + հեղուկ մեխանիզմով:

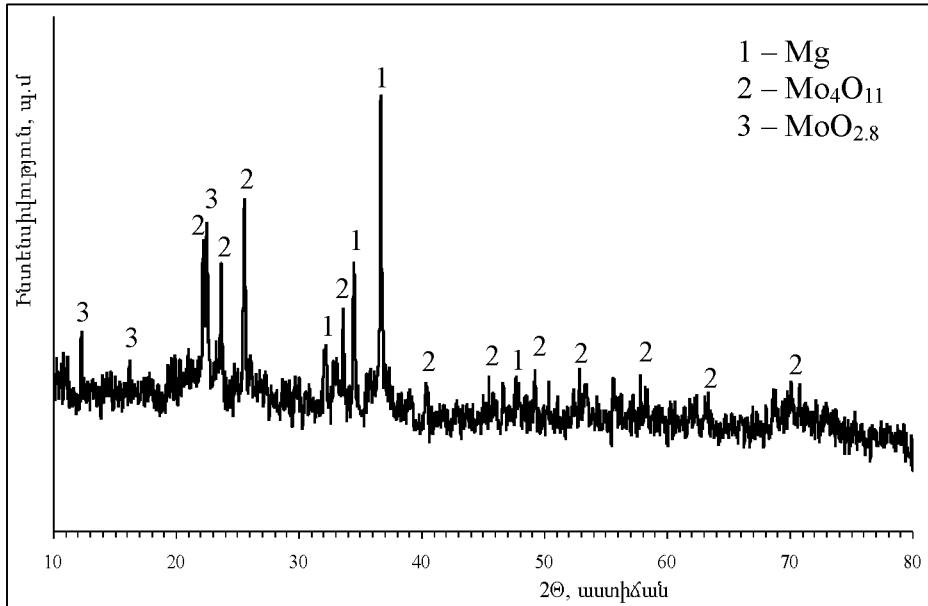
2. MoO₃+3Mg ռեակցիոն խառնուրդը տաքացվել է մինչև 750°C և 20 վ պահվել հաստատուն ջերմաստիճանում:

Տաքացման թերմոգրամը բերված է նկ.7բ-ում: “U” կետում տաքացումն ընդհատելիս թերմոգրամի սառեցման փուլում դիտվում է Mg-ի պնդեցման տիրույթ: Mg-ի առկայությունը հաստատվել է նաև նմուշի ռենտգենաֆազային անալիզով (նկ.8): Նկ.8-ում բերված դիֆրակտոգրամում դիտվում են նաև Mo₄O₁₁ 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:



Նկ. 7. MoO₃ -ի (ա) և MoO₃ + 3Mg ռեակցիոն խառնուրդի (բ) տաքացման թերմոգրամները: 1 - մինչև 1300 և 2. - մինչև 750°C, V_{տ.} = 780°/p:

Վերը նկարագրված երկու փորձերի արդյունքներից կարելի է ենթադրել, որ MoO_3 -ի սուբլիմացիան 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 [1, 7]:



Նկ. 8. $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$ խառնուրդի դիֆրակտոգրամը՝ $T \approx 750^\circ\text{C}$, $t=20$ վրկ տաքացման պայմաններում, $V_{\text{տ}} = 780^\circ/\text{ր}$:

Այսպիսով, առաջին անգամ MoO_3+nMg փոխազդեցությունն ուսումնասիրվել է համեմատաբար բարձր տաքացման արագության պայմաններում ($780^\circ/\text{ր}$): Ցույց է տրվել, որ MoO_3 -ի մագնեզիումաթերմ վերականգնումը տեղի է ունենում միջանկյալ օքսիդների առաջացմամբ և այդ իմաստով նման է ջրածնով վերականգնման մեխանիզմին: Ի տարբերություն դանդաղ տաքացման պայմաններում դիտվող մեխանիզմի, այս դեպքում վերականգնումն ընթանում է ավելի բարձր՝ մագնեզիումի հալման ջերմաստիճանը գերազանցող ջերմաստիճանային տիրույթում: Բացի այդ, տաքացման որոշակի արագությունների դեպքում կարող են դիտվել փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխություններ՝ կապված MoO_3 -ի սուբլիմացիայի հետ, որի արդյունքում MoO_3+nMg ռեակցիան կարող է ընթանալ նաև գազ + հեղուկ մեխանիզմով:

MAGNESIOTHERMAL REDUCTION OF MOLYBDENUM TRIOXIDE AT RAPID HEATING

Kh. G. KIRAKOSYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: mkhachatur@gmail.com

In the paper the results of magnesiothermal reduction of MoO_3 at rapid heating of the reaction mixture ($780^\circ/\text{min}$) depending of the ratio of Mg to MoO_3 are presented. It is shown that unlike the low heating rates, in this case the reduction occurs at higher temperatures exceeding melting point of magnesium. According to the experimental data, the full reduction of molybdenum occurs through the formation of intermediate oxide phases (Mo_4O_{11} and MoO_2) and is accompanied by two exothermic stages, which take place at $T \sim 770\text{-}950^\circ\text{C}$ and $\sim 1060\text{-}1200^\circ\text{C}$, respectively. At the first stage of reduction the main product is MoO_2 , while at the second stage metallic molybdenum is formed.

It is shown that at high heating rates the sublimation of MoO_3 can play certain role in the reduction mechanism.

МАГНЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ПРИ ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ НАГРЕВА

Х. Г. КИРАКОСЯН

В работе изучены закономерности и механизм магнетермического восстановления MoO_3 при высокой скорости нагрева реакционной смеси ($780^\circ/\text{мин}$). Согласно полученным экспериментальным данным, полное восстановление молибдена происходит через образование промежуточных оксидных фаз (Mo_4O_{11} и MoO_2) и сопровождается двумя экзотермическими стадиями. На первой стадии основным продуктом восстановления является оксидная фаза MoO_2 , а на втором – металлический молибден. Показано, что при высоких скоростях нагрева определенную роль в механизме восстановления может играть сублимация MoO_3 .

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- [1] Manukyan Kh.V., Kirakosyan Kh.G., Grigoryan Y.G., Niazyan O.M., Yeghishyan A.V., Kirakosyan A.G., Kharatyan S.L. // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, v. 50 (19), p. 10982.
- [2] Aydinyan S.V., Gumrulyan Zh., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. // Materials Science and Engineering B, 2010, v. 172, p. 267.
- [3] Manukyan Kh., Aydinyan S., Aghajanyan A., Grigoryan Y., Niazyan O., Kharatyan S. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2012, v. 31, p. 28.
- [4] Davtyan D., Manukyan Kh., Mnatsakanyan R., Kharatyan S. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, v. 28 (5), p. 601.
- [5] Nersisyan H.H., Lee JH, Won CW. // Mater. Chem. Phys., 2005, v. 89, p. 283.
- [6] Manukyan Kh., Davtyan D., Bossert J., Kharatyan S. // Chemical Engineering Journal, 2011, v. 168 (2), p. 925.

- [7] *Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Khachatryan H.L., Kharatyan S.L.* // J. Therm. Anal. Calorim., 2014, in press.
- [8] *Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Martirosyan K.S.* / 2012 MRS Fall Meeting, MRSF12-1521-0001-05.R1.
- [9] *Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Martirosyan K.S.* / XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, p. 219.
- [10] *Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Kharatyan S.L.* / International Conference "Current Problems of Chemical Physics", 9-12 October, Yerevan, Armenia 2012. Book of Abstract, p. 107.
- [11] *Baghdasaryan A.M., Hobosyan M.A., Khachatryan H.L., Niazyan O.M., Kharatyan S.L., Sloyan L.H., Grigoryan Y.G.* // Chem. Eng. J., 2012, v. 188, p. 210.
- [12] *Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Khachatryan H.L., Kharatyan S.L.* // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, v. 43, p. 216.
- [13] *Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L.* / XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, South Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, p.110.
- [14] *Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* / XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, South Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, p.57.
- [15] *Leisegang T., Levin A.A., Walter J., Meyer D.C.* // Cryst. Res. Technol., 2005, v. 40, №1/2, p. 95.
- [16] *Schulmeyer W.V., Ortner H.M.* // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002, v. 20, p. 261.