

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ ՀԱՍՄԻԿ ՎԱՀԱԳԻ

ԹԹՎԱԾՆԱՎՈՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵՖԻՍՈՒՄ Mo-Cu
ՆԱՆՈԿՈՍՊՈԶԻՏՅԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Բ.00.04 - «Ֆիզիկական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների
թեկնածուի զիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ 2022

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

КИРАКОСЯН АСМИК ВААГОВНА

СИНТЕЗ Mo-Cu НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – «Физическая химия»

ЕРЕВАН 2022

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գիտական խորհրդի կողմից

Գիտական ղեկավար՝

ՀՀ ԳԱԱ թղթակից անդամ,
ֆիզ-մաթ. գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր Սուրեն Լևոնի Խառատյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր,
պրոֆեսոր Ռոմիկ Սուրենի Հարությունյան
քիմ. գիտ. թեկնածու, Նելլա Նիկոլայի Աղաջանյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Տալլինի տեխնոլոգիական համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2022 թ. . ապրիլի 14 -ին, ժամը 14³⁰-ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի 017 «Քիմիա» մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ Սևակի փ. 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2022 թ. մարտի 2-ին:

017 Մասնագիտական խորհրդի

գիտական քարտուղար,

ֆիզ-մաթ գիտությունների թեկնածու



Հ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена ученым советом Института химической физики НАН РА им. А.Б. Налбандян

Научный руководитель:

чл. корр. НАН РА, доктор ф.-м. н.,
профессор Харатян Сурен Леонович

Официальные оппоненты:

Док. хим. наук,
профессор Арутюнян Ромик Суменович
Канд. хим. наук Агаджанян Нелла Николаевна

Ведущая организация:

Таллинский технический университет

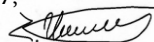
Защита диссертации состоится 14-го апреля 2022г. в 14:30 часов на заседании Специализированного совета 017 ВАК РА “Химия” при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

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

Автореферат диссертации разослан 2-го марта 2022г.

Ученый секретарь Специализированного совета 017,

кандидат физико-математических наук



Г.П. Саркисян

Ատենախտության թեմայի արդիականությունը

Ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով կտրուկ տարբերվող երկու մետաղներից (Mo և Cu) կազմված նոր տիպի այսպես կոչված “կեղծ համաձուլվածքները” լայն կիրառություն ունեն ժամանակակից տեխնիկայում շնորհիվ իրենց բազմաֆունկցիոնալ բնութագրերի: Mo-Cu համաձուլվածքների նկատմամբ աճող հետաքրքրությունը պայմանավորված է նրանով, որ չնայած Mo-ը և Cu-ը բյուրեղացանցի պարամետրերի ($a(\text{Mo})=0.314$ նմ, $a(\text{Cu})=0.361$ նմ) և հալման ջերմաստիճանների ($T_{\text{Mo}}=2625^\circ\text{C}$, $T_{\text{Cu}}=1083^\circ\text{C}$) հսկայական տարբերության պատճառով փոխադարձ անլուծելի են և՛ պինդ, և՛ հեղուկ ագրեգատային վիճակներում, սակայն առաջացնում են բոլորովին նոր կառուցվածքով կոմպոզիտային նյութեր, որոնց միկրոկառուցվածքը զգալիորեն տարբերվում է ինչպես մետաղական մատրիցայով կոմպոզիտների, այնպես էլ պինդ լուծույթների և սովորական համաձուլվածքների միկրոկառուցվածքից:

Մոլիբդենի և պղնձի ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների փոխշահավետ համադրման շնորհիվ մոլիբդեն-պղնձ համաձուլվածքները բնութագրվում են բարձր ջերմա- և էլեկտրահաղորդականությամբ, ցածր և կարգավորելի ջերմային ընդարձակման գործակցով, բարձր ջերմակայունությամբ և դիամագնիսականությամբ: Շնորհիվ նշված հատկությունների Mo-Cu համաձուլվածքները լայնորեն կիրառվում են գերհզոր էլեկտրոնային կոնտակտների, եռակցման էլեկտրոդների պատրաստման մեջ, վակուումային տեխնոլոգիաներում, ռազմական, ավիացիոն, տիեզերագնացության, նավաշինության և մի շարք այլ առաջատար ոլորտներում:

Հատկանշական է, որ Հայաստանի հանքավայրերը հարուստ են մոլիբդենի և պղնձիմեծ պաշարներով: Մասնավորապես, Զանգեզուրի պղնձամոլիբդենային կոմբինատը (ԶՊՄԿ) տարեկան արդյունահանում է պղնձի և մոլիբդենի մոտ 13 մլն տոննա սուլֆիդային հանքաքար, որը ենթարկվում է մշակման երկու առանձին խտանյութերի ստացման նպատակով: Ստացված խտանյութերը բովում են, իսկ հետագա մշակումը հիմնականում իրականացվում է արտերկրում: Արդյունքում մեր երկրի տնտեսության համար հանքարդյունաբերությունը դառնում է ոչ այնքան շահավետ, հետևաբար խտանյութերի մշակման առաջատար տեխնոլոգիաների ներդրումը խիստ արդիական խնդիր է:

Վերջին մի քանի տարվա ընթացքում մեր հետազոտական խմբի կողմից մշակվել են պղնձ և մոլիբդեն պարունակող միացություններից մետաղների (Mo, Cu) նանոփոշիների ստացման բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԲՄ) տեխնոլոգիաներ: Ձեռք բերված գիտելիքները և փորձը նոր հնարավորություններ են ստեղծում մետաղական կոմպոզիտային համաձուլվածքների ստացման նորարարական տեխնոլոգիա մշակելու համար:

Mo-Cu կոմպոզիտային նյութերի ստացման ավանդական եղանակները պահանջում են մեծ էներգածախսեր, երկարատև են, ունեն ցածր արդյունավետություն և արտադրողականություն, առկա են միկրոկառուցվածքի, համասեռ և կոմպակտ նմուշների ստացման հետ կապված դժվարություններ: Այս նյութերի կիրառման հիմնական ոլորտներում պահանջվում է փոքր ծակոտկենությամբ և համասեռ միկրոկառուցվածքով համաձուլվածքներ, ինչը հնարավոր է ապահովել օգտագործելով

մանրահատիկ և համասեռ բաշխմամբ փոշեխառնուրդներ: Վերջին տասնամյակում իրականացված հետազոտությունները նպատակաուղղված են Mo-Cu կոմպոզիտային փոշիների եռակալման ունակության բարելավմանը: Դրանցից են բաղադրիչ մետաղների մեխանիկական համաձուլումը, եռակալմանը նպաստող հավելանյութերի օգտագործումը, ինչպես նաև մոլիբդենի և պղնձի թթվածնավոր միացություններից ստացված օքսիդների համատեղ վերականգնումը ջրածնով: Վերջինս սովորաբար իրականացվում է 800-1000 °C-ում 2-ից մինչև 10 ժամ տևողությամբ, ինչը խիստ էներգատար է, երկարատևության պատճառով հանգեցնում է պղնձի հատիկների անցանկալի խոշորացման, ինչպես նաև պրոցեսի արտադրողականության կտրուկ իջեցման:

Հաշվի առնելով վերը նշված եղանակների թերությունները սույն աշխատանքում ներկայացված է նուրբ, եռակալման բարձր ընդունակությամբ Mo-Cu նանոկոմպոզիտների ստացման նոր, պարզ եղանակ, որը հիմնված է մետաղների օքսիդների համատեղ վերականգնմամբ՝ այրման ռեժիմում:

Mo-Cu կոմպոզիտային նյութերի ստացման համար, անկասկած, ուրույն հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև երկու մետաղների համատեղ վերականգնումը այնպիսի միացություններից, որոնք պարունակում են երկու մետաղները միաժամանակ: Որպես այդպիսիք, հարմար էլանյութեր են դիտարկվում պղնձի մոլիբդատները, մասնավորապես CuMoO_4 -ը: Որպես էլանյութ CuMoO_4 -ի օգտագործման առավելությունն այն է, որ ի տարբերություն օքսիդների համատեղ վերականգնման, այս դեպքում երկու մետաղները՝ մոլիբդենը և պղինձը գտնվում են նույն բյուրեղացանցում՝ քիմիապես կապված վիճակում և ենթադրվում է, որ աղի վերականգնմամբ առավել հավանական է համասեռ կոմպոզիտի ստացումը:

Դրված խնդիրը լուծելու համար կիրառվել է ԲԻՄ պրոցեսներում քիմիական ռեակցիաների ջերմա-կինետիկական զուգորդման մոտեցումը՝ օգտագործելով $\text{Mg}+\text{C}$ վերականգնիչ խառնուրդ: Վերջինիս էությունը թույլ էկզոթերմ (օրինակ $\text{MeO}+\text{C}$) ռեակցիայի զուգորդումն է բարձր կալորիական ($\text{MeO}+\text{Mg}$) ռեակցիայի հետ, որը թույլ է տալիս լայն սահմաններում կարգավորել և ղեկավարել պրոցեսի ջերմային ռեժիմը, այրման պարամետրերը (մասնավորապես այրման ջերմաստիճանը), արգասիքների ֆազային բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքը:

Աշխատանքի նպատակը և խնդիրները

Սույն աշխատանքում նպատակ է դրվել բազմաթիվ ոլորտներում կիրառվող Mo-Cu համաձուլվածքի ստացումն իրականացնել էներգախնայող բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով, թթվածնավոր միացություններից (օքսիդային և աղային էլանյութեր), մետաղների համատեղ միափուլ վերականգնմամբ $\text{Mg}+\text{C}$ համակցված վերականգնիչ խառնուրդի օգնությամբ: Վերջինս հնարավորություն տալով ղեկավարել համաձուլվածքի ստացման համար անհրաժեշտ ջերմային ռեժիմը, միաժամանակ բարենպաստ պայմաններ է ստեղծում ղեկավարելի նանոկառուցվածքով նպատակային համաձուլվածքի ստացման համար:

Վերը նշված նպատակներին հասնելու համար.

- MoO_3 - CuO - Mg - C , CuMoO_4 - Mg - C համակարգերում իրականացվել են թերմոդինամիկական վերլուծություններ՝ Mo-Cu կոմպոզիտային նյութերի ստացման

հնարավորությունն այրման ռեժիմում պարզելու և օպտիմալ պայմաններ գտնելու նպատակով:

- Լուծույթների այրմամբ սինթեզի (ԼԱՍ), քիմիական նստեցման և վառարանային եղանակների կիրառմամբ ստացվել են անհրաժեշտ միկրոկառուցվածքով և բաշխվածությամբ նանոչափսի պղնձի մոլիբդատներ, որպես էլանյութեր՝ այրման ռեժիմում Mo-Cu կոմպոզիտային նյութերի ստացման նպատակով:

- Mo-Cu նյութերի ստացման օպտիմալ պայմանների բացահայտման նպատակով ուսումնասիրվել են այրման և ֆազա- ու կառուցվածքագոյացման օրինաչափությունները $\text{MoO}_3\text{-CuO-Mg-C}$, $\text{CuMoO}_4\text{-Mg-C}$ համակարգերում՝ հիմնվելով նախապես կատարված թերմոդինամիկական հաշվարկների վրա:

- ԲԲՍ պրոցեսների ընթացքում վերականգնման մեխանիզմը ուսումնասիրվել է դինամիկական կառուցվածքային մակրոկիմետրիկայի տեսանկյունից՝ այրման ալիքի միսման եղանակով (CFQ):

- Օքսիդների համատեղ և տարբեր եղանակներով ստացված պղնձի մոլիբդատների վերականգնման կիմետրիկական օրինաչափությունները, փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմը և տաքացման արագության ազդեցությունը փոխարկման աստիճանի վրա ուսումնասիրվել է ջերմային անալիզի եղանակներով՝ դանդաղ (դերիվատոգրաֆիական անալիզ (DTA/TG), $V_m=2.5\text{-}30$ °C/րոպե) և արագ (արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ (HSTS), $V_m=100\text{-}5200$ °C/րոպե) տաքացման պայմաններում:

- Այրման ռեժիմում ստացված նանոնյութերը բնութագրվել են անալիզի ժամանակակից եղանակներով:

- ԲԲՍ եղանակով ստացված նանոփոշիները կոմպակտավորվել են կայծապլազմային եռակլաման միջոցով և ստացված կոմպակտ նմուշները բնութագրվել են ըստ ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների (Արքիմեդյան և երկրաչափական խտությունների գնահատում, հարաբերական խտության որոշում, Վիկերսի միկրոպնդության չափումներ):

Աշխատանքի գիտական նորույթը

- Առաջին անգամ իրականացվել է Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքի ստացում այրման ռեժիմում:

- Որպես վերականգնիչ՝ մագնեզիումի և ածխածնի միաժամանակյա կիրառմամբ հնարավոր է եղել ղեկավարել այրման պրոցեսի հիմնական պարամետրերը (այրման ջերմաստիճան, այրման ալիքի տարածման արագություն): Արդյունքում, բարձր էկզոթերմ էֆեկտով և պայթյունային ռեժիմում ընթացող մագնեզիումաթերմ ռեակցիաները զուգորդելով թույլ էկզոթերմ և ինքնատարածման անընդունակ կարբոթերմ ռեակցիաների հետ, հաջողվել է այրման պրոցեսն իրականացնել խիստ կառավարելի ջերմաստիճանային ռեժիմներում:

- $\text{MoO}_3\text{-CuO-Mg-C}$, $\text{CuMoO}_4\text{-Mg-C}$ համակարգերում բացահայտվել են փոխազդեցության օրինաչափությունները, մետաղների վերականգնման

հաջորդականությունը, որոշվել են հետազոտված ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաները դանդաղ ($V_{տ}=2.5-30$ °C/րոպե) և արագ ($V_{տ}=100-5200$ °C/րոպե) տաքացման պայմաններում:

- Ցույց է տրվել, որ որպես էլանյութ միևնույն բյուրեղացանցում երկու մետաղները պարունակող աղի տարբեր եղանակներով սինթեզված պղնձի մոլիբդատների կիրառումը նպաստում է նանոչափսի և մետաղների առավել համասեռ բաշխվածությամբ համաձուլվածքի ստացմանը:

Աշխատանքի գործնական նշանակությունը

- Մշակվել են մատչելի էլանյութերից Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքի նանոփոշիների ստացման միափուլ, մատչելի և արդյունավետ եղանակներ: Բացի օքսիդային հումքից, որպես էլանյութ կիրառվել են նաև պղնձի մոլիբդատ, ինչի շնորհիվ հնարավոր է դարձել սինթեզել մետաղների խիստ համասեռ բաշխվածությամբ նպատակային համաձուլվածքի նանոփոշի:

- Կիրառելով ռեակցիաների ջերմակինետիկական զուգորդման մոտեցումը հնարավոր է եղել այրման ռեժիմում՝ կառավարելի և մեղմ ջերմաստիճանային պայմաններում իրագործել MoO_3+CuO , $CuMoO_4$ էլանյութերի մագնեզիումակարբոթերմ վերականգնումը և ստանալ Mo-Cu համաձուլվածքի նանոփոշի:

- Թթվածնավոր էլանյութերից նպատակային համաձուլվածքների ստացման պրոցեսների օպտիմալ պայմանները հիմնավորվել են ոչ իզոթերմ պայմաններում այրման պրոցեսների հնարավոր մեխանիզմների պարզաբանմամբ, ինչպես նաև պրոցեսների վարքի, փուլայնության, հաջորդականության և կինետիկական պարամետրերի վրա տաքացման արագության ազդեցությամբ:

- Օքսիդների համատեղ մագնեզիումաթերմ վերականգնման դեպքում բացահայտվել է և մեկնաբանվել վերականգնման մեխանիզմի դիսիներգետիկ էֆեկտի առկայությունը:

- Այրման ռեժիմում ստացված նանոփոշիները ենթարկվել են կոմպակտավորման, ստացվել են բարձր հարաբերական խտությամբ և բարելավված մեխանիկական հատկություններով նմուշներ:

Աշխատանքի ծավալը և կառուցվածքը

Ատենախոսական աշխատանքը բաղկացած է ներածությունից, 5 գլխից, եզրակացություններից և գրականության ցանկից: Այն շարադրված է 141 էջում, պարունակում է 7 աղյուսակ, 70 նկար և 150 հղում:

Աշխատանքի փորձաքննությունը

Ատենախոսությունը քննարկվել և հրապարակային պաշտպանության է երաշխավորվել ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական Ֆիզիկայի ինստիտուտի Պինդ ֆազային ռեակցաների մակրոկինետիկայի լաբորատորիայում: Ատենախոսության արդյունքները զեկուցվել են հետևյալ գիտաժողովներում.

- Materials 4th scientific conference of Armenian Chemical Society “Achievements and Challenges”, Yerevan-Vanadzor, 2014, 7-11 October.
- 2015 14th European Ceramics Society Conference, Toledo, Spain, 2015, 21-25 June
- 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society: Budapest, Hungary, 2017, 9–13 July.
- V Scientific Conference of the Armenian Chemical Society (with international participation), Yerevan, Armenia, 2017, 3-7 October.
- Current problems of chemical physics, Yerevan, Armenia, 2018, 25-29 September.
- XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations (EPNM-2018), Saint Petersburg, Russia, 2018, 14-18 May.
- VI Scientific Conference of the Armenian Chemical Society, Yerevan, Armenia, 2019, 7-12 October.
- XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Russia, Moscow, 2019, 16-20 September.

Աշխատանքի հրապարակումները

Ատենախոսության հիմնական մասը տպագրված է յոթ հոդվածներում, որոնցից հինգը միջազգային գրախոսվող բարձր վարկանիշ ունեցող ամսագրերում, ինչպես նաև ութ թեզիսներում:

Գլուխ 1. Գրական ակնարկ

Գրական ակնարկը բաղկացած է 6 հիմնական բաժիններից. առաջին երեք բաժիններում ներկայացվում են մոլիբդեն-պղինձ կոմպոզիտային նյութերի հատկություններն ու կիրառությունները, ինչպես նաև Mo-Cu նանոնյութերի ստացման հիմնական եղանակները և դրանցում առկա խնդիրները: Չորրորդ բաժնում նկարագրվում է որպես ելանյութ պղնձի մոլիբդատի օգտագործման առավելությունները, ստացման հնարավոր եղանակները և նշված աղից նպատակային Mo-Cu նանոկոմպոզիտային նյութի ստացման գրականություն մեջ հայտնի եղանակները: Հինգերորդ բաժնում ներկայացվում է ԲԻՄ պրոցեսի ընդհանուր բնութագիրը, դրա առանձնահատկությունները, տեսակները և առավելությունները՝ որպես անօրգանական նյութերի (մետաղներ, համաձուլվածքներ, կոմպոզիտներ և այլն) սինթեզի մեթոդ: Բացի այդ, այս բաժնում ներկայացվում է նաև քիմիական ռեակցիաների զուգորդման մոտեցման էությունը, տարատեսակները, հիմնական առավելություններն ու կարևորությունը ԲԻՄ պրոցեսներում: Վեցերորդ բաժնում նկարագրվում է լուծույթների այրմամբ սինթեզի եղանակի էությունը, այս մեթոդի հիմնական առավելություններն ու համեմատությունը ԲԻՄ պրոցեսի հետ:

Գլուխ 2. Մեթոդական մաս

Նպատակային Mo-Cu նանոկոմպոզիտային նյութերի ստացումն իրականացվել է ԲԻՄ պրոցեսի և լուծույթների այրմամբ սինթեզի առանձին և համատեղ օգտագործմամբ: ԲԻՄ պրոցեսն իրականացվել է հաստատուն ճնշման ռեակտորում զազային ազոտի

միջավայրում, իսկ ԼԱՍ-ը էլեկտրական սալիկի վրա տեղադրված կվարցապակե բաժակում, բաց օդում: Նախքան փորձարարական հետազոտություններն սկսելը, այրման ադիաբատ ջերմաստիճանների և վերջանյութերի հավասարակշռական բաղադրության նախնական գնահատման նպատակով իրականացվել է ուսումնասիրվող բոլոր համակարգերի թերմոդինամիկական վերլուծություն՝ օգտագործելով ISMAN-THERMO ծրագրային փաթեթը: Հաշվարկի էությունը հիմնված է համակարգի թերմոդինամիկական պոտենցիալի նվազագույն արժեքի որոշման (մինիմիզացիայի) սկզբունքի վրա: Այրման ալիքում ջերմաստիճանի բաշխումը, առավելագույն ջերմաստիճանն ու տարածման արագությունը որոշվել են միկրոջերմագույգային անալիզի եղանակով: Ելանյութերի, վերջանյութերի և միջանկյալ նյութերի ֆազային բաղադրությունը ուսումնասիրվել է ռենտգենաֆազային անալիզի եղանակով: Ստացված ռենտգենագրամներից առանձին ֆազերի նույնականացումը կատարվել է դիֆրակցիոն տվյալների միջազգային կենտրոնի կողմից թողարկված ստանդարտ աղյուսակային էտալոնների հետ համեմատության միջոցով: Ելանյութերի և այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքային բնութագրերը (բյուրեղների չափս, ձև, դասավորություն, ծակոտիների չափս և այլն) ուսումնասիրվել են լուսածրային էլեկտրոնային մանրադիտակով: Նմուշների քիմիական բաղադրությունը ուսումնասիրվել է տեղային ռենտգենասպեկտրալ անալիզի եղանակով (EDS):

Այրման պրոցեսին ուղեկցող գազային արտանետումների որակական և քանակական բաղադրությունն ուսումնասիրվել է գազ-քրոմատոգրաֆիական անալիզի միջոցով: Ստացված փոշիները կոմպակտավորվել են կայծապլազմային եռակայան եղանակով: Չափվել են ստացված կոմպակտ նմուշների Արքիմեդյան և երկրաչափական խտությունները, ինչպես նաև Վիկերսի միկրոպնդությունը:

Անմիջապես այրման ալիքում փոխազդեցության մեխանիզմի բացահայտման և կառուցվածքային փոխարկումների դինամիկական պարզելու նպատակով կիրառվել է պղնձե մասսիվ բլոկի սեպաձև կտրվածքում այրման ալիքի արգելական տեխնիկան: Օքսիդների/աղերի վերականգնման մեխանիզմը ոչ իզոթերմ պայմաններում հետազոտվել է ջերմային անալիզի դասական դերիվատոգրաֆիական (DTA/TG) եղանակով 2.5–20 °C/րոպե տաքացման արագության պայմաններում, $T_{max}=1000$ °C, և արագագործ ջերմաստիճանային սկաներ սարքավորմամբ (HSTS-1, ՀՀ ԳԱԱ ՔՖԻ): Վերջինս թույլ է տալիս ոչ իզոթերմ կինետիկական հետազոտություններ իրականացնել փոշեխառնուրդներում տաքացման բարձր արագության պայմաններում՝ $V_{in}=100-10000$ °C/րոպե, $T_{max}=1300$ °C: Նշված տաքացման արագության տիրույթը ավելի մոտ գտնվելով այրման ալիքում նյութի տաքացման արագություններին, առավել մեծ հնարավորություն է ընձեռում բացահայտելու այրման ալիքում ընթացող ռեակցիաների մեխանիզմը:

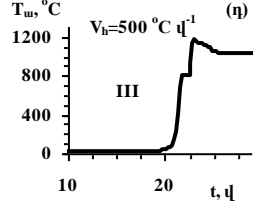
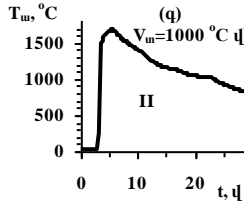
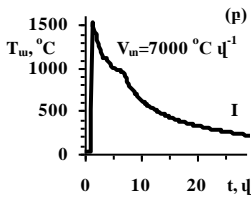
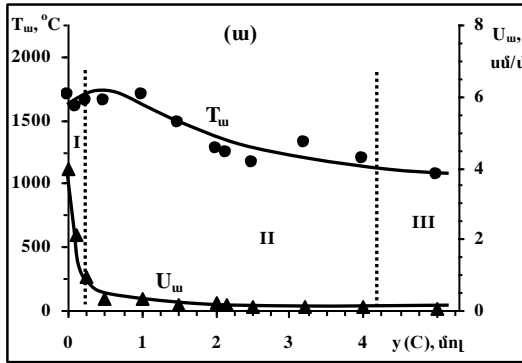
Այրման ռեժիմում Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքների ստացման նպատակով ուսումնասիրվել են MoO₃-CuO-Mg-C, CuMoO₄-Mg-C, (Cu+MoO₂)-Mg-C համակարգերի այրման օրինաչափությունները, արգասիքների ֆազային բաղադրությունը և միկրոկառուցվածքը կախված էլային խառնուրդում Mg+C համակցված վերականգնիչ խառնուրդի հարաբերակցությունից:

Գլուխ 3. Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքների ստացումը մոլիբդենի և պղնձի օքսիդների մագնեզիում-կարբոթերմ վերականգնմամբ

MoO₃-CuO-Mg-C քառյակ համակարգում կատարված նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկների արդյունքների համաձայն մոլիբդեն-պղինձ երկմետաղ համակարգը (Cu:Mo=1:1) կարող է ստացվել ածխածնի 1.7-ից 2.3 մոլ և մագնեզիումի 1.1-ից 1.9 մոլ քանակների դեպքում, որոնց համապատասխանում է այրման ադիաբատ ջերմաստիճանների բավական լայն տիրույթ՝ 1100-ից մինչև 2100 °C: Փորձնական հետազոտություններն իրականացվել է գազային ազոտի 3 մթն ճնշման պայմաններում հաշվի առնելով ցածր ճնշման պայմաններում ելանյութերի հնարավոր գոլորշիացման հավանականությունը և 5 մթն-ից բարձր ճնշման դեպքում անցանկալի մոլիբդենի կարբիդի առաջացումը:

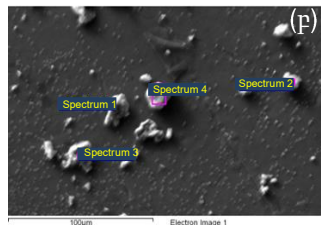
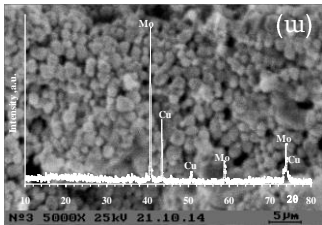
Հիմնվելով նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկների և երկյակ ու եռյակ համակարգերի փորձնական հետազոտությունների արդյունքների վրա, ինչպես նաև այրման փորձերն ավելի մեղմ ջերմաստիճանային պայմաններում իրականացնելու նպատակով փորձնական հետազոտություններն իրականացվել են CuO-MoO₃-Mg-C քառյակ համակարգի համար թերմոդինամիկորեն օպտիմալ ընտրված տիրույթի ցածր ջերմաստիճանային հատվածին համապատասխանող տիրույթում: Ըստ դրա, մագնեզիումի օպտիմալ քանակություն է ընտրվել 1.2 մոլը և հետագա հետազոտություններն իրականացվել են CuO-MoO₃-1.2Mg-yC համակարգում՝ փոփոխելով ածխածնի քանակությունը:

Ինչպես երևում է ստացված արդյունքներից, կախված ածխածնի քանակից, կարելի է հստակ առանձնացնել երեք տիրույթներ՝ ըստ այրման արագության (սկ. 1ա): Այսպես, ընդամենը 0.5 մոլ ածխածնի (2.3 զանգ. %) ավելացումը MoO₃-CuO-1.2Mg բաղադրությամբ էլային խառնուրդին, բերում է այրման արագության ավելի քան 10 անգամ նվազման: Ընդ որում, այրման արագության կտրուկ անկման այդ տիրույթում այրման ջերմաստիճանը ցուցաբերում է աճման տենդենց: Այս դեպքում կտրուկ նվազում է նաև այրման ավիքում նյութի տաքացման արագությունը (5-8 անգամ): Ածխածնի քանակի հետագա ավելացումը էլային խառնուրդում թեև շարունակում է իջեցնել այրման արագությունը, սակայն արդեն շատ ավելի քիչ չափով: Իսկ այրման ջերմաստիճանները գործնականում մնում են նույն մակարդակի վրա, ընդհուպ մինչև y=1 մոլ: Ածխածնի ավելի մեծ քանակների դեպքում դիտվում է այրման ջերմաստիճանի զգալի անկում: Մասնավորապես, ածխածնի համեմատաբար մեծ պարունակությունների դեպքում (y=5; T_ա≈T_{ադ}≈1150 °C), նյութի տաքացման արագությունն այրման ավիքում կազմում է ընդամենը 500 °C/վրկ և այրման թերմոգրամի վրա հստակ արտահայտված է այրման ավիքի կառուցվածքի երկփուլ բնույթը: Ընդ որում նույնիսկ մինչև 10 մոլ ածխածնի պարունակության դեպքում այրման սահման չի դիտվում:



Նկ. 1. Այրման օրինաչափությունները $\text{MoO}_3\text{-CuO-1.2Mg-yC}$ համակարգում. այրման պարամետրերի կախումը ածխածնի քանակից (ա) և այրման թերմոգրամները $y=0$ (բ), 0.25 (գ) 5.0 (դ). $P=3$ մթն

Ռենտգենաֆազային անալիզի (ՌՖՏ) արդյունքների համաձայն, օքսիդների համատեղ մագնեզիումակարբոթերմ վերականգնման դեպքում մետաղների լրիվ վերականգնման համար օպտիմալ է ընտրվել մագնեզիումի 1.2 մոլ, և ածխածնի 2.1-2.2 մոլ քանակի փոփոխման տիրույթը (նկ. 2ա): Վերականգնման արդյունքում նպատակային նյութից բացի, որպես կողմնակի արգասիք առաջանում է նաև MgO , որը հեռացվել է աղաթթվային մշակման միջոցով: Արդյունքում ստացվել է 1-5 մկմ մասնիկների չափսով նպատակային Mo-Cu նանոփոշի՝ կոմպոզիտում մետաղների համասեռ բաշխվածությամբ (նկ.2ա, բ):



- Spectrum 1 Cu:Mo = 1.0:1.14
- Spectrum 2 Cu:Mo = 1.0:1.12
- Spectrum 3 Cu:Mo = 1.07:1.0
- Spectrum 4 Cu:Mo = 1.17:1.0

Նկ. 2. Cu-Mo կոմպոզիտային փոշու միկրոկառուցվածքը, ռենտգենագրամը և սեղային ռենտգենասպեկտրային միկրոանալիզի արդյունքները թթվային մշակումից հետո

Փորձնական քանակներով սինթեզված Mo-Cu կոմպոզիտային փոշիները ենթարկվել են կայծապլազմային եռակալման միջոցով կոմպակտավորման 1000 °C ջերմաստիճանում 3 րոպե տևողությամբ: Ստացված կոմպակտ նմուշների Վիկերսի միկրոսկոպիությամբ կազմել է 320 HV:

Փոխազդեցության մեխանիզմը MoO_3 -CuO-Mg-C համակարգում

Այրման ալիքում ընթացող պրոցեսների մեխանիզմի պարզաբանման համար ընտրվել է համեմատաբար հանդարտ այրվող $CuO+MoO_3+0.8Mg+3C$ խառնուրդ, որի այրումն իրականացվել է պղնձե մասսիվ բլոկի սեպաձև կտրվածքում:

Այրման պրոցեսից հետո սեպաձև կտրվածքի տարբեր հատվածներից վերցված նմուշները հետազոտվել են ՌՖՄ եղանակով: Ստացված տվյալների համաձայն, անմիջապես այրման ալիքի միմյան տեղում և դրանից ներքև չփոխազդած ելանյութերն են, դրան հաջորդող վերևի տեղամասում տեղի է ունեցել պղնձի օքսիդի լրիվ, իսկ մոլիբդենի օքսիդի մասնակի վերականգնում (մինչև MoO_2): Արգասիքը պարունակում է նաև մագնեզիում, իսկ մագնեզիումի օքսիդի բնութագրական պիկերը բացակայում են: Ավելի վերև գտնվող հատվածներում պղինձը լրիվ վերականգնված է, մոլիբդենի եռօքսիդի հիմնական մասը վերականգնված է մինչև մոլիբդեն, առկա են նաև MgO , MoO_2 :

Այս արդյունքների հիման վրա ընդհանուր պատկերացում է կազմվել այրման պրոցեսում պղնձի և մոլիբդենի օքսիդների վերականգնման մեխանիզմի մասին: Համաձայն ստացված տվյալների, պղնձի օքսիդի վերականգնումն ընթանում է ամբողջությամբ ածխածնով: Մինչդեռ մոլիբդենի եռօքսիդի փուլային վերականգնման մեխանիզմում, սկզբնական փուլում որոշիչ դեր ունի կարբոթերմ վերականգնումը (մինչև MoO_2), իսկ հետագա ամբողջական վերականգնումը մինչև մոլիբդեն ընթանում է մագնեզիումով:

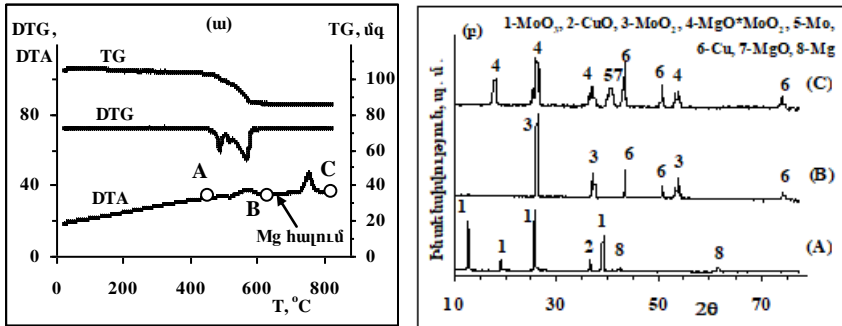
Ածխածնի դերը այրման արագության ու ջերմաստիճանի ոչ համաչափ պահվածքի վրա պարզաբանելու, ինչպես նաև վերականգնման պրոցեսի մեխանիզմն ուսումնասիրելու նպատակով իրականացվել են մոդելային փորձեր, որոնցում մոլիբդենի եռօքսիդը փոխարինվել է մոլիբդենի երկօքսիդով: Վերջինս հնարավորություն է տվել բացառել MoO_3 -ի վերականգնման առաջին փուլը ($MoO_3+C \rightarrow MoO_2+CO(CO_2)$), և այդպիսով առավել տեսանելի դարձնել ածխածնի դերը վերականգնման պրոցեսում:

Փորձերի արդյունքների համաձայն $MoO_3+1.2Mg$ խառնուրդին 0.5 մոլ ածխածնի ավելացումը ($MoO_3+1.2Mg+0.5C$) բերում է այրման արագության մոտ 10 անգամ անկման, մինչդեռ $MoO_2-1.2Mg$ խառնուրդի դեպքում՝ նույնքան ածխածնի ավելացման դեպքում այրման արագությունը գործնականորեն չի փոխվում կամ ունի աճման տենդենց: Արդյունքում, ($MoO_2+1.2Mg+0.5C$) խառնուրդի այրման արագությունը մոտ 1.5 անգամ գերազանցում է ($MoO_3+1.2Mg+0.5C$) խառնուրդի այրման արագությանը, չնայած առաջին դեպքում այրման ջերմաստիճանն ավելի ցածր է (մոտ 200 °C-ով):

Այս ամենը միանշանակ վկայում է այն մասին, որ ածխածնի ներմուծումը $MoO_3+1.2Mg$ կամ $MoO_3+CuO+1.2Mg$ խառնուրդներին և դրան հետևող արագության կտրուկ անկումը կապված է մոլիբդենի վերականգնման մեխանիզմի փոփոխության հետ: Այն է, միափուլ մագնեզիումաթերմ, բարձրջերմաստիճանային վերականգնման փոխարեն վերը նշված խառնուրդներում պրոցեսն ընթանում է երկփուլ բրուստոտ մեխանիզմով,

որի առաջին՝ կարբոթերմ փուլն ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճանում և այդպիսով զգալի ազդեցություն ունենում այրման արագության վրա: Վերջինիս օգտին է խոսում նաև այն հանգամանքը, որ MoO_3 -ի փոխարինումը MoO_2 -ով, լիովին բացառում է արագության կտրուկ անկման երևույթը՝ ածխածնի ներմուծման պարագայում:

Հաշվի առնելով, որ քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմի վրա էական ազդեցություն ունի տաքացման արագությունը, $\text{CuO-MoO}_3\text{-Mg-C}$ համակարգում վերականգնման կինետիկական օրինաչափությունները և փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմը պարզաբանելու համար կիրառվել է ջերմային անալիզի եղանակը. այն է ջերմային անալիզի դասական դերիվատոգրաֆիական սարքավորումը (Derivatograph Q1500, $V_m=2.5-20$ %/րոպե) և արագագործ ջերմաստիճանային սկաները (HSTS-1, $V_m=100-5200$ %/րոպե): Մասնավորապես, տաքացման փոքր արագությունների դեպքում, ինչպես երևում է նկ. 3ա-ից, $\text{MoO}_3+\text{CuO}+1.1\text{Mg}+2\text{C}$ խառնուրդում 480°C ջերմաստիճանում դեռևս փոխազդեցություն չի ընթացել (առկա է էլային խառնուրդը՝ անփոփոխ), այնուհետև մինչև 600°C տեղի է ունենում պղնձի օքսիդի երկփուլ վերականգնում մինչև պղինձ, իսկ մոլիբդենի օքսիդը վերականգնվում է մինչև MoO_2 :

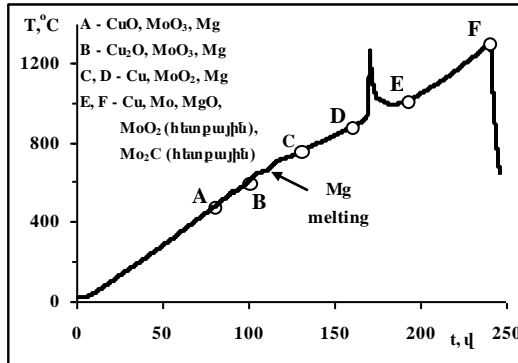


Նկ. 3. $\text{CuO}+\text{MoO}_3+1.1\text{Mg}+2\text{C}$ խառնուրդի դերիվատոգրաֆիական անալիզի արդյունքները և բնութագրական ջերմաստիճաններում ընդհատված նմուշների ռենտգենազրամները, A 480°C , B 600°C , C - 830°C

Նշված ռեակցիաներում որպես վերականգնիչ հանդես է գալիս միայն ածխածինը: Դա հաստատվում է ինչպես TG կորի վրա կշռի նվազման, այնպես էլ ՌՖՄ միջոցով (նկ. 3բ): Կշռի նվազումը համապատասխանում է $\text{CuO}+\text{C}\rightarrow\text{Cu}+\text{CO}_2$ և $\text{MoO}_3+\text{C}\rightarrow\text{MoO}_2+\text{CO}_2$ փոխազդեցություններին: Բացի այդ, 600°C -ում սառեցված նմուշում մագնեզիումի օքսիդ չի հայտնաբերվել: Վերջինս վկայում է այն մասին, որ մագնեզիումը փոխազդեցության մեջ դեռևս չի մտել: Մագնեզիումաթերմ փոխազդեցությունն սկսվում է մագնեզիումի հալումից (650°C) հետո, 720°C -ում և ուղեկցվում է մոլիբդենի առաջացմամբ: Այս տիրույթում TG կորի վրա կշռի փոփոխության բացակայությունը ևս վկայում է, որ երկրորդ փուլում՝ 600°C -ից բարձր ջերմաստիճանում որպես վերականգնիչ մասնակցել է միայն մագնեզիումը:

Տաքացման մեծ արագությունների, մասնավորապես 300°C /րոպե արագության դեպքում ստացված արդյունքների համաձայն $\text{MoO}_3+\text{CuO}+1.2\text{Mg}+2.15\text{C}$ խառնուրդում պրոցեսն սկսվում է նախքան մագնեզիումի հալումը՝ պղնձի օքսիդի կարբոթերմ

վերականգնմամբ (նկ. 4): Այդ է վկայում 600 °C-ում ընդհատված նմուշում Cu_2O -ի առկայությունը և MgO -ի բացակայությունը: Հետագա տաքացման ընթացքում տեղի է ունենում մագնեզիումի հալում, սակայն մոլիբդենի օքսիդը վերականգնվում է ածխածնով (MgO -ն բացակայում է արգասիքներում) մինչև մոլիբդենի երկօքսիդ: 940-990 °C ջերմաստիճանային միջակայքում տեղի է ունենում MoO_2 -ի մագնեզիումաթերմ ընդօգնված էկզոթերմ վերականգնում մոլիբդենի առաջացմամբ: Այս փուլի առավելագույն ջերմաստիճանը կազմում է 1250 °C: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը նպաստում է վերականգնման աստիճանի մեծացմանը:



Նկ. 4. $\text{MoO}_3+\text{CuO}+1.2\text{Mg}+2.15\text{C}$ խառնուրդի տաքացման թերմոգրամը և տարբեր բնութագրական ջերմաստիճաններում ստեղծված նմուշների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքները,

A - $T=500$, B - 600, C - 750, D - 890, E - 990, F - 1300 °C. $V_{\text{տ}}=300$ °C/րոպե

Այսպիսով, անկախ տաքացման արագությունից, պղնձի օքսիդի վերականգնումն ընթանում է ածխածնով, իսկ մոլիբդենի եռօքսիդի վերականգնման առաջին փուլը կարբոթերմ վերականգնումն է մինչև MoO_2 , այնուհետև վերականգնումը շարունակվում է մագնեզիումով կամ $\text{Mg}+\text{C}$ խառնուրդով՝ բերելով մոլիբդենի առաջացման:

Փորձնական հետազոտությունների ընթացքում առանձնակի հետաքրքրություն է առաջացրել մետաղների օքսիդների առանձին և համատեղ մաքուր մագնեզիումաթերմ վերականգնման պրոցեսները: Ի տարբերություն առանձին օքսիդների մագնեզիումաթերմ վերականգնման, որոնք իրենցից ներկայացնում են խիստ էկզոթերմ փոխազդեցություններ ($\text{CuO}+\text{Mg}$. $T^*=720$ °C, $T_{\text{max}}=1210$ °C և MoO_3+3Mg . $T^*=740$ °C; $T_{\text{max}}=1155$ °C), օքսիդների համատեղ մագնեզիումաթերմ վերականգնումն ընթանում է մի քանի թույլ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտներով: Փաստորեն, խիստ էկզոթերմ և բուռն ընթացող երկու ռեակցիաների՝ MoO_3+3Mg և $\text{CuO}+\text{Mg}$ համատեղ իրականացման դեպքում, դիտվում է դանդաղ փոխազդեցություն, ինչը դիսիներգիկ էֆեկտի տիպական դրսևորում է և պայմանավորված է փոխազդեցության մեխանիզմի փոփոխությամբ: Բացահայտվել է, որ օքսիդների համատեղ մագնեզիումաթերմ վերականգնման դեպքում Mg -ով վերականգնմանը նախորդում է բավականաչափ կայուն CuMoO_4 աղի առաջացումը, որն այնուհետև վերականգնվում է ավելի դանդաղ ռեժիմում:

Տաքացման տարբեր արագություններով (100-1200 °C/րոպե) իրականացված փորձերի արդյունքների հիման վրա հաշվարկվել է հետագուոված համակարգերում մագնեզիումաթերմ վերականգնման պրոցեսների ակտիվացման էներգիայի էֆեկտիվ արժեքները Կիսինջերի եղանակով:

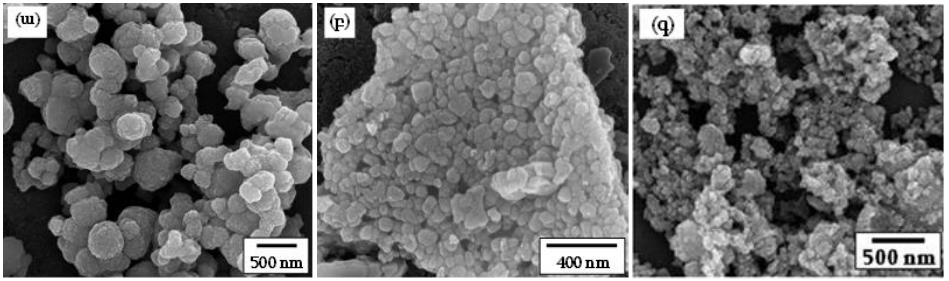
$\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+\text{C}$ բաղադրությամբ խառնուրդում մագնեզիումաթերմ փուլի ակտիվացման էներգիան կազմում է 102 ± 5.7 կՋ/մոլ, որը մոտ է MoO_3+3Mg բաղադրությամբ խառնուրդում զուտ մագնեզիումաթերմ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի արժեքին՝ 110 ± 6.9 կՋ/մոլ: $\text{CuO}+\text{MoO}_3+1.2\text{Mg}+2.15\text{C}$ խառնուրդում մոլիբդենի երկօքսիդի մագնեզիումաթերմ վերականգնման փուլի ակտիվացման էներգիան կազմել է 155 ± 10.7 կՋ/մոլ: Այն գերազանցում է $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+\text{C}$ և ցածր է $\text{CuO}+0.5\text{Mg}+0.5\text{C}$ բաղադրությամբ խառնուրդներում ընթացող մագնեզիումաթերմ վերականգնման փուլի ակտիվացման էներգիայի արժեքներից (համապատասխանաբար 102 ± 5.7 կՋ/մոլ և 320 կՋ/մոլ):

Գլուխ 4. Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքների ստացումը պղնձի մոլիբդատի մագնեզիումա-կարբոթերմ վերականգնմամբ

Mo-Cu կոմպոզիտային նյութերի ստացման համար, անկասկած, ուրույն հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև երկու մետաղների համատեղ վերականգնումը այնպիսի միացություններից, որոնք պարունակում են երկու մետաղները միաժամանակ: Որպես այդպիսիք նպատակահարմար ելանյութեր են պղնձի մոլիբդատները, մասնավորապես CuMoO_4 -ը: Որպես ելանյութ CuMoO_4 -ի օգտագործման առավելությունն այն է, որ ի տարբերություն օքսիդների համատեղ վերականգնման, այս դեպքում երկու մետաղները՝ մոլիբդենը և պղինձը գտնվում են նույն բյուրեղացանցում՝ քիմիապես կապված վիճակում և ենթադրվում է, որ աղի վերականգնմամբ հավանական է առավել համասեռ կոմպոզիտի ստացումը:

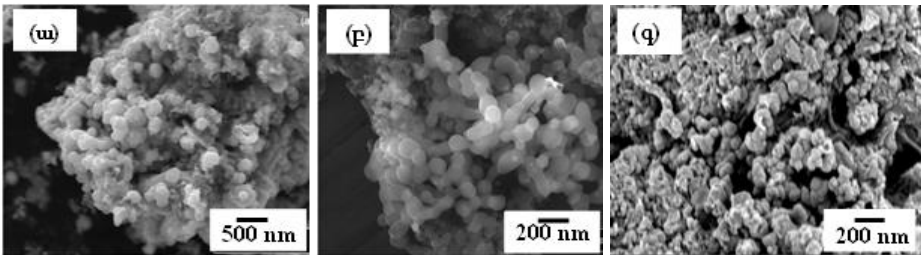
Պղնձի մոլիբդատի ստացումն իրականացվել է երեք տարբեր մոտեցումներով՝ վառարանային, քիմիական համանստեցման և լուծույթների այրմամբ սինթեզի օգնությամբ:

Ընդ որում, պղնձի և մոլիբդենի օքսիդներից վառարանային եղանակով ստացված պղնձի մոլիբդատը իրենից ներկայանում է 100 նմ-ից փոքր մասնիկների միջին չափսով, CuMoO_4 բաղադրությամբ աղ (այսուհետ CuMoO_4 I) (նկ. 5ա): Ամոնիումի պարամոլիբդատի (ԱՊՄ) և պղնձի սուլֆատի լուծույթների համանստեցմամբ ստացված աղը (այսուհետ CuMoO_4 II) իրենից ներկայացնում է պղնձի մոլիբդատի (CuMoO_4) և հիդրօքսիմոլիբդատի ($\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$) խառնուրդ՝ մասնիկների ≈ 50 նմ միջին չափսով (նկ. 5բ): I,II եղանակով ստացված պղնձի մոլիբդատի (այսուհետ CuMoO_4 III) ստացման համար որպես ելանյութ օգտագործվել են ջրալուծ ամոնիումի պարամոլիբդատ (ԱՊՄ), պղնձի նիտրատ ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), և կիտրոնաթթու (CA, որպես կոմպլեքսագոյացնող և վերականգնիչ ռեագենտ): Ընդ որում կիտրոնաթթվի մինչև 2 մոլ քանակի դեպքում պրոցեսն ուղեկցվում է բուռն գազանջատմամբ և մոտ 150 նմ մասնիկների չափսով միաֆազ α - CuMoO_4 -ի առաջացումով (նկ. 5 գ):



Նկ.5. Տարբեր եղանակներով ստացված պղնձի մոլիբդատի միկրոկառուցվածքները (ա) $\text{CuMoO}_4(\text{I})$, (բ) $\text{CuMoO}_4(\text{II})$, (գ) $\text{CuMoO}_4(\text{III})$

Վառարանային, քիմիական համանստեցմամբ և ԼԱՍ եղանակով ստացված պղնձի մոլիբդատներից պղնձի և մոլիբդենի համատեղ մագնեզիումա-կարբոթերմ վերականգնման և Mo-Cu կոմպոզիտի ստացման համար օպտիմալ են ընտրվել հետևյալ բաղադրությունները՝ $\text{CuMoO}_4(\text{I})\text{-}1.2\text{Mg-}2.2\text{C}$, $\text{CuMoO}_4(\text{II})\text{-}1.5\text{Mg-}1.6\text{C}$ և $\text{CuMoO}_4(\text{III})\text{-}1.3\text{Mg-}2.2\text{C}$: Երեք դեպքում էլ աղաթթվային մշակումից և մագնեզիումի օքսիդի հեռացումից հետո ռենտգենագրամներում առկա են միայն մոլիբդենի և պղնձի բնութագրական պիկեր, իսկ արգասիքների միկրոկառուցվածքներում առկա են 50-100 նմ չափսով գնդաձև հատիկներ (նկ. 6):



Նկ.6. $\text{CuMoO}_4(\text{I})\text{-}1.2\text{Mg-}2.2\text{C}$ (ա), $\text{CuMoO}_4(\text{II})\text{-}1.5\text{Mg-}1.6\text{C}$ (բ) և $\text{CuMoO}_4(\text{III})\text{-}1.3\text{Mg-}2.2\text{C}$ (գ) խառնուրդների այրման արգասիքների միկրոկառուցվածքները

Ստացված նանոփոշիները կոմպակտավորվել են կայծապլավային եռակալման (SPS) եղանակով՝ 100 ՄՊա ճնշման և 1000 °C ջերմաստիճանում 3 րոպե տևողության պայմաններում: Ըստ ստացված արդյունքների Cu-Mo(III) նանոփոշու եռակալման արդյունքում ստացվել է բարձր հարաբերական խտությամբ կոմպակտ նմուշ, որի միկրոպնդությունը կազմել է 470 HV (4.61 GPa): Այն մոտ 1.5 անգամ զերազանցում է վառարանային և համանստեցման եղանակով ստացված կոմպակտ նմուշների միկրոպնդության արժեքներին և մոտ 2 անգամ զերազանցում է գրականության մեջ հայտնի մեթոդներով ստացված միկրոպնդության արժեքին:

Տարբեր եղանակներով ստացված պղնձի մոլիբդատների՝ Mg+C համակցված վերականգնիչով վերականգնման օրինաչափությունները պարզաբանելու նպատակով ուսումնասիրվել է $\text{CuMoO}_4\text{-}x\text{Mg-}y\text{C}$ համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմը գծային տաքացման պայմաններում:

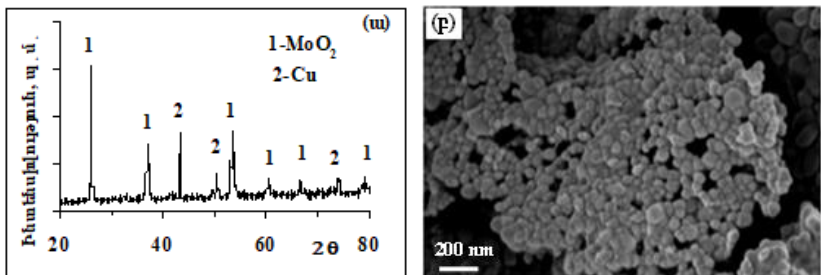
Ցույց է տրվել, որ $\text{CuMoO}_4(\text{II})\text{-Mg-C}$ համակարգում փոխազդեցության մեխանիզմը համանման է վառարանային և ԼԱՍ եղանակով ստացված մոլիբդատների վերականգնման մեխանիզմին: Էական տարբերությունը համաստեցման եղանակով ստացված աղում առկա պղնձի հիդրօքսիմոլիբդատի քայքայման փուլի առկայությունն է:

Ըստ ստացված արդյունքների, ի տարբերություն տաքացման փոքր արագությունների, մեծ արագությունների դեպքում փոխազդեցությունը սկսվում է մագնեզիումի հալումից անմիջապես հետո: Ընդ որում տաքացման արագության մեծացմանը զուգընթաց առանձին փուլերը տեղաշարժված են դեպի ավելի բարձր ջերմաստիճանային տիրույթ: Անկախ տաքացման արագությունից, վերականգնման պրոցեսն սկսվում է ավելի թույլ (C) և ավարտվում ուժեղ (Mg) վերականգնիչի հետ փոխազդեցությամբ: Պղնձի վերականգնման պրոցեսն ընթանում է բացառապես ածխածնով, իսկ մոլիբդենի վերականգնումն ընթանում է ինչպես ածխածնով, այնպես էլ մագնեզիումով:

Գլուխ 5. Mo-Cu կեղծ համաձուլվածքների ստացումը ԼԱՍ և ԲԻՍ եղանակների համադրմամբ

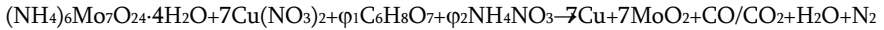
Mo-Cu նանոփոշու ստացման համար մեր կողմից առաջարկվել է լուծույթների այրմամբ սինթեզի և ԲԻՍ պրոցեսների համադրմամբ ևս մի այլընտրանքային եղանակ: Սա հետաքրքրական է այն առումով, որ այս դեպքում առաջին փուլում էլանյութերի (ամոնիումի պարամոլիբդատ, պղնձի նիտրատ, կիտրոնաթթու, ամոնիումի նիտրատ) լուծույթները խառնվում են մոլեկուլային մակարդակով, որոնց փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է (MoO_2+Cu) համասեռ խառնուրդի նանոփոշի, որն էլ հանդիսանում է էլանյութ երկրորդ փուլում ԲԻՍ եղանակով վերականգնման և Mo-Cu համաձուլվածքի ստացման համար: Համաձայն նախնական փորձարարական հետազոտությունների, էլանյութերի $\text{U:Mo}+\text{7Cu(NO}_3)_2+\text{xCA}$ խառնուրդում (մետաղների 1:1 մոլային հարաբերություն) փոխազդեցությունն ինքնատարածվող այրման ռեժիմում հնարավոր է կազմակերպել միայն ամոնիումի նիտրատի (Nt) առկայության պայմաններում:

Մասնավորապես $\text{U:Mo}+\text{7Cu(NO}_3)_2+\text{8CA}+\text{12Nt}$ բաղադրությամբ խառնուրդի այրման դեպքում գրանցված թերմոգրամի համաձայն այրման ջերմաստիճանը կազմել է 800°C , իսկ ստացված նյութի ռենտգենագրամի համաձայն այն իրենից ներկայացնում է մոլիբդենի երկօքսիդի և պղնձի խառնուրդ (նկ. 7ա):



Նկ. 7. $\text{U:Mo}+\text{7Cu(NO}_3)_2+\text{8CA}+\text{12Nt}$ բաղադրությամբ խառնուրդի այրման արգասիքի ռենտգենագրամը (ա) և միկրոկառուցվածքը (բ)

Ըստ միկրոկառուցվածքային անալիզի արդյունքների, ստացված վերջնանյութը իրենից ներկայացնում է 50 նմ մասնիկների միջին չափսով մանրահատիկ փոշի (նկ. 7բ): ԼԱՍ պրոցեսի ընթացքում տեղի ունեցող փոխազդեցությունը կարելի է ներկայացնել հետևյալ սխեմայով.



ԼԱՍ պրոցեսի արդյունքում ստացված $(MoO_2 + Cu)$ բաղադրությամբ խառնուրդից մոլիբդենի լրիվ վերականգնումն իրականացվել է այրման ռեժիմում՝ Mg/C համակցված վերականգնիչ խառնուրդի օգնությամբ:

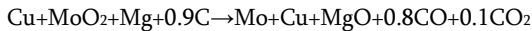
Մագնեզիումի 1 մոլ և ածխածնի 0.9 մոլ քանակների դեպքում ըստ ՌՖ անալիզի արդյունքների դիտվում է մոլիբդենի լրիվ վերականգնում, իսկ այրման ջերմաստիճանը կազմում է 1250 °C, որը համեմատաբար ավելի ցածր է, քան օքսիդների համատեղ և պղնձի մոլիբդատի լրիվ վերականգնման դեպքում գրանցված ջերմաստիճանները (1300 °C, 1350 °C համապատասխանաբար):

Արդյունքում վերջնանյութը ստացվում է ավելի մանրահատիկ և ունի ավելի բարձր ֆազային ու կառուցվածքային համասեռություն (նկ. 8.ա-գ, նկ. 9):

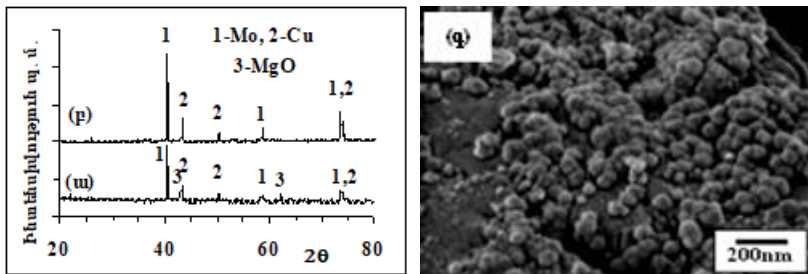


Նկ. 8. Mo-Cu կոմպակտ նմուշի միկրոկառուցվածքը (ա) և նմուշում տարրերի բաշխվածությունը (բ-գ)

Վերականգնման պրոցեսը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեակցիայի տեսքով.



Համաձայն միկրոկառուցվածքային անալիզի արդյունքների, թթվային մշակումից հետո վերջնանյութը իրենից ներկայացնում է 70 նմ-ից փոքր մասնիկի չափսով մոլիբդեն-պղինձ կոմպոզիտ (նկ. 9բ):



Նկ. 9. $(MoO_2 + Cu) + Mg + 0.9C$ խառնուրդների այրման արգասիքների ռենտգենագրամները թթվային մշակումից առաջ (ա), հետո (բ) և միկրոկառուցվածքը (գ)

Այսպիսով այս եղանակով ստացված նանոփոշին բնութագրվում է մասնիկների ավելի փոքր չափսով (<70 նմ), քան օքսիդների համատեղ (>500 նմ) և պղնձի մոլիբդատի (մինչև 100 նմ) վերականգնման արդյունքում ստացված Cu-Mo կոմպոզիտային փոշիները:

Սինթեզված Mo-Cu նանոփոշին ենթարկվել է կոմպակտավորման 1000 °C ջերմաստիճանային և 100 ՄՊա ճնշման պայմաններում (պահման ժամանակը՝ 3 րոպե): Արդյունքում հնարավոր է եղել ստանալ 92 % հարաբերական խտությամբ և 440HV (4.31 ԳՊա) Վիկերսի միկրոպնդությամբ կոմպակտ նմուշ: Ստացված արժեքը մոտ է ԼԱՍ եղանակով սինթեզված պղնձի մոլիբդատից ստացված կոմպակտ նմուշների միկրոպնդության արժեքին 470 HV (4.61 GPa), սակայն մոտ 1.4 անգամ գերազանցում է օքսիդների համատեղ վերականգնման դեպքում ստացված արգասիքին:

Այսպիսով, փորձնական ճանապարհով հաստատվեց, որ ԼԱՍ եղանակով ստացված MoO₂+Cu խառնուրդի Mg/C համակցված վերականգնիչով վերականգնումն այրման ռեժիմում թույլ է տալիս համեմատաբար մեղմ ջերմային ռեժիմի պայմաններում սինթեզել Mo-Cu կոմպոզիտային նանոփոշի, որի էլեկտրակայծային եռակալման արդյունքում ստացվում է բարձր միկրոպնդությամբ կոմպակտ նմուշ:

Եզրակացություններ

1. Առաջին անգամ Mo-Cu նանոկոմպոզիտային նյութի ստացումն իրականացվել է օքսիդային (MoO₃, CuO) և աղային (CuMoO₄) էլանյութերից, այրման ռեժիմում՝ Mg+C վերականգնիչ խառնուրդով մետաղների համատեղ վերականգնմամբ:
2. MoO₃+CuO+xMg խառնուրդին ածխածնի ոչ մեծ քանակների ավելացման դեպքում (1-2 %) դիտվում է այրման արագության կտրուկ անկում՝ այրման ջերմաստիճանի անփոփոխ արժեքի կամ ոչ մեծ նվազման դեպքում՝ ինչը թույլ է տալիս այրման առավելագույն ջերմաստիճանի ու տարածման արագության արժեքները փոփոխել մեկը մյուսից անկախ՝ այդպիսով նոր հնարավորություններ ստեղծելով այրման ռեժիմում տարբեր նյութերի նպատակային սինթեզի իրականացման համար:
3. Մետաղների օքսիդների փոխարեն որպես էլանյութ պղնձի մոլիբդատի կիրառումը նպաստում է առավել համասեռ և մանրահատիկ Mo-Cu կոմպոզիտի ստացմանը և էլեկտրակայծային եռակալման եղանակով ստացված կոմպակտ նմուշի մեխանիկական հատկությունների զգալի բարելավմանը:
4. Լուծույթների այրմամբ սինթեզի նոր տարբերակով ստացված MoO₂+Cu բաղադրությամբ խառնուրդի՝ ԲԻՍ եղանակով վերականգնված Mo-Cu նանոփոշին բնութագրվում է մասնիկների ավելի փոքր չափսով, քան օքսիդների համատեղ և պղնձի մոլիբդատի վերականգնման դեպքում, ինչի արդյունքում ստացվում է բարձր միկրոպնդությամբ կոմպակտ նմուշ:
5. MoO₃-CuO-Mg-C խառնուրդում մետաղները վերականգնվում են փուլային մեխանիզմով. պղինձը վերականգնվում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում՝ բացառապես ածխածնով: Մոլիբդենի վերականգնումն ընթանում է նախ ածխածնով՝ մինչև MoO₂-ի առաջացում, որն այնուհետև ավելի բարձր ջերմաստիճաններում վերականգնվում է Mg-ով մինչև Mo:
6. Առաջին անգամ MoO₃+3Mg և CuO+Mg երկու խիստ էկզոթերմ և պայթյունավտանգ խառնուրդներում ռեակցիաների համատեղ իրականացման դեպքում (MoO₃+CuO+4Mg)

դիտվել է դանդաղ փոխազդեցություն՝ թույլ ինքնատաքացմամբ (դիսիներգիկ էֆեկտ) պայմանավորված ռեակցիայի մեխանիզմի փոփոխությամբ:

7. Առաջին անգամ տաքացման արագությունների փոփոխման լայն տիրույթում (5-5200 °C/րոպե), հաշվարկվել են այրման այլքի տարածման արագության համար պատասխանատու մի շարք մագնեզիումաթերմ ռեակցիաների էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի արժեքները:

Ատենախոսության հիմնական դրույթներն ու արդյունքներն արտացոլված են հեղինակի կողմից հրատարակված հետևյալ աշխատանքներում.

Հոդվածներ.

1. S.V. Aydinyan, **H.V. Kirakosyan**, O.M. Niazyan And S.L. Kharatyan. DTA/TGA study of copper molybdate carbothermal reduction, Chemical J of Armenia, 2015, vol.68, No.2, pp 196-206.
2. **H.V. Kirakosyan**, T.T. Minasyan, O.M. Niazyan, S.V. Aydinyan, S.L. Kharatyan. DTA/TGA Study of CuO and MoO₃ Co-reduction by Combined Mg/C Reducers, J Therm Anal Calorim, 2016, vol. 123, No1, pp. 35-41, DOI 10.1007/s10973-015-4919-z.
3. S.V. Aydinyan, **H.V. Kirakosyan**, S.L. Kharatyan. Cu-Mo composite powders obtained by combustion-coreduction process, Int J Refractory Metals & Hard Materials, 2016, vol. 54, pp. 455-463, doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.09.002.
4. T. Minasyan, **H. Kirakosyan**, S. Aydinyan, L. Liu, S. Kharatyan, I. Hussainova. Mo-Cu pseudoalloys by combustion synthesis and spark plasma sintering. J. Materials Science, 2018, vol. 53(24), pp. 16598-16608. doi.org/10.1007/s10853-018-2787-1
5. **H.V. Kirakosyan**, Kh. Nazaretyan, S.V. Aydinyan, S.L. Kharatyan. The Mechanism of Joint Reduction of MoO₃ and CuO by Combined Mg/C Reducer at High Heating Rates. J. Compos. Science, 2021, v. 5(12), p. 318. doi.org/10.3390/jcs5120318
6. **H.V. Kirakosyan**. The Reduction Mechanism of Copper Molybdate at Nonisothermal conditions. Chemical J of Armenia, 2021, vol. 74, No 3-4, pp. 257-264.
7. **H.V. Kirakosyan**. Cu-Mo Nanocomposite Preparation by Combining Solution Combustion Synthesis and Self Propagating High Yemperature Synthesis. J. Inorganic and Nano-metal Chemistry, 2022, pp. 1-7. doi.org/10.1080/24701556.2021.2020839

Գիտաժողովների թեզիսներ.

1. **H. Kirakosyan**, S. Aydinyan, S. Kharatyan. Thermo-kinetic coupling of chemical reactions in combustion wave. Coreduction of copper and molybdenum oxides by combined reducers. Materials 4th scientific conference of Armenian Chemical Society “Achievements and Challenges”, Yerevan-Vanadzor, 2014, 7-11 October, pp. 66-69.
2. **H. Kirakosyan**, T. Minasyan, S. Aydinyan, S. Kharatyan. Combustion synthesis of Cu-Mo and Cu-W pseudoalloys from various precursors. ECERS 2015 14th European Ceramics Society Conference, Toledo, Spain, 2015, 21-25 June, p. 2261.

3. **H. Kirakosyan**, S. Aydinyan, T. Minasyan, M. Aghayan, I. Hussainova, S. Kharatyan. Fabrication of Cu-Mo composites combining SHS and SLS technologies. ECerS2017 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society: Budapest, Hungary, 2017, 9–13 July, p.48.
4. **H. Kirakosyan**, Kh. Nazaretyan, S. Aydinyan. Copper molybdate reduction by combined Mg/C reducer. V Scientific Conference of the Armenian Chemical Society (with international participation), Yerevan, Armenia, 2017, 3-7 October, p.118.
5. **H. Kirakosyan**, Kh. Nazaretyan, S. Kharatyan. Novel approach for Cu-Mo pseudoalloys preparation. International Conference "Current problems of chemical physics", Yerevan, Armenia, 2018, 25-29 September, pp. 160-161.
6. **H. Kirakosyan**, T. Minasyan, S. Aydinyan, L. Liu, I. Hussainova, S. Kharatyan. Synthesis and Consolidation of Mo-Cu Composite Nanopowder. XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations (EPNM-2018), Saint Petersburg, Russia, 2018, 14-18 May, pp. 151–153. <http://dx.doi.org/10.30826/EPNM18-053>
7. **H. Kirakosyan**, Kh. Nazaretyan, S. Aydinyan. Solution combustion synthesis of copper molybdate nanopowder. VI Scientific Conference of the Armenian Chemical Society, Yerevan, Armenia, 2019, 7-12 October, p. 82
8. **H. Kirakosyan**, Kh. Nazaretyan. Preparation of Mo-Cu pseudoalloy from CuMoO_4 precursor by combining sol-gel method and SHS. XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Russia, Moscow, 2019, 16-20 September, pp.165-168. DOI: 10.24411/9999-0014A-2019-10060

СИНТЕЗ Mo-Cu НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

РЕЗЮМЕ

Работа посвящена исследованию процессов совместного восстановления кислородсодержащих соединений молибдена и меди в режиме горения с помощью комбинированной восстановительной смеси (Mg+C) и синтеза медь-молибденовых (Cu-Mo) нанокompозитных материалов.

Благодаря взаимовыгодному сочетанию физико-механических свойств молибдена и меди, сплавы Mo-Cu характеризуются высокой тепло- и электропроводностью, низким и регулируемым коэффициентом теплового расширения, улучшенными высокотемпературными свойствами и диамагнетизмом. Благодаря этим свойствам, сплавы Mo-Cu широко применяются в сверхмощных электронных контактах, сварочных электродах, вакуумной технике, военной технике, авионавигике и некоторых других передовых областях.

Традиционные методы получения Mo-Cu композиционных материалов требуют больших энергозатрат, длительны, имеют низкую эффективность и производительность, возникают трудности с микроструктурой, однородностью и получением компактных образцов, в связи с чем актуальным становится поиск альтернативных путей синтеза, которые могут улучшить не только характеристику материалов, но и обеспечить экономичность процесса.

Учитывая трудности получения нанопорошков с контролируемой структурой, малой пористостью и однородной микроструктурой, был предложен новый, простой способ их получения, при котором вместо порошков металлов, применяемых в традиционном методе, используется оксидное или солевое доступное сырье. Задача решена методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) с использованием подхода термокинетического сопряжения реакций, что позволяет проводить процесс восстановления в контролируемом тепловом режиме. В результате управления условиями процесса горения и характеристиками целевых продуктов удалось получить компактные образцы с высокой относительной плотностью и улучшенными механическими свойствами.

В результате проведенных исследований были получены следующие основные результаты:

1. Впервые нанокompозит Mo-Cu получен из оксидных (MoO_3 , CuO) и солевых (CuMoO_4) исходных материалов в режиме горения совместным восстановлением металлов восстановительной смесью Mg+C.
2. При небольшой добавке углерода (1-2%) в смеси $\text{MoO}_3+\text{CuO}+x\text{Mg}$, наблюдалось резкое снижение скорости горения при постоянном или небольшом снижении температуры горения, что позволяет независимо изменять максимальные значения температуры и скорости распространения фронта горения, что создает новые возможности целенаправленного синтеза различных веществ в режиме горения.
3. Использование молибдата меди в качестве исходного материала вместо оксидов металлов способствует получению более однородного мелкозернистого композита Mo-Cu и значительному улучшению механических свойств компактных образцов, полученными методом электронского компактирования.
4. Нанопорошок Mo-Cu, восстановленный методом СВС из смеси состава MoO_2+Cu , который полученно новым подходом синтеза растворов горения, характеризовался

меньшим размером частиц, чем в случае совместного восстановления оксидов или молибдата меди, в результате чего был получен компактный образец с высокой микротвердостью.

5. В смеси $\text{MoO}_3\text{-CuO-Mg-C}$ металлы восстанавливались по стадийному механизму: Медь восстанавливалась при более низких температурах исключительно углеродом. Восстановление молибдена сначала осуществляется углеродом до образования MoO_2 , который затем восстанавливается до молибдена магнием при более высоких температурах.

6. Впервые при совместном проведении двух сильно экзотермических и бурно протекающих реакций MoO_3+3Mg и CuO+Mg (смесь $\text{MoO}_3+\text{CuO}+4\text{Mg}$) обнаружено медленное взаимодействие со слабым саморазогревом (дисинергический эффект), что обусловлено изменением механизма реакции.

7. Впервые в широком диапазоне изменения скорости нагрева ($5\text{-}5200^\circ\text{C}/\text{мин}$) рассчитаны значения эффективных значений энергии активации магнезиотермических стадий, ответственных за скорость распространения волны горения.

COMBUSTION SYNTHESIS OF Mo-Cu NANOCOMPOSITE MATERIALS FROM OXYGENEOUS COMPOUNDS AND MECHANISM OF JOINT REDUCTION OF METALS

SUMMARY

The work is devoted to the study of joint reduction processes of molybdenum and copper oxygenous compounds by (Mg + C) combined reducers in a controlled combustion process and to the synthesis of molybdenum-copper (Mo-Cu) nanocomposite materials.

Due to the mutually beneficial combination of physicomechanical properties of molybdenum and copper, Mo-Cu alloys are characterized by high thermal and electrical conductivity, low and alterable thermal expansion coefficient, well high-temperature behavior and diamagnetivity. Due to these properties, Mo-Cu alloys are widely used in heavy-duty electronic contacts, welding electrodes, vacuum technology, military fields, aeronautics, portable apparatus and some other advanced fields.

Traditional methods of obtaining Mo-Cu composite materials require high energy costs, are long-lasting, have low efficiency and productivity, there are difficulties with microstructure, homogeneity and in obtaining compact samples, and therefore the search for alternative synthesis ways becomes important, which can improve not only the characteristics of materials, but also to ensure the economy of the process.

Given the difficulties in obtaining nanopowders with a controlled microstructure, low porosity and homogeneous phase distribution, a new, simple method for their preparation was proposed, for which available raw materials (oxides and or salts) are used instead of metallic powders applied in the traditional method. The challenge was tackled by high temperature self-propagating synthesis (SHS) method, using the approach of thermo-kinetic coupling of reactions, which allows the reduction process to be carried out in a governed self-propagating mode. As a result of controlling the combustion process conditions and the characteristics of the target products, it was possible to obtain compact samples with high relative density and improved mechanical properties.

As a result of the conducted research, the following main results were obtained:

1. For the first time Mo-Cu composite powder was in-situ prepared by coreduction of metal oxide (MoO_3 , CuO) and salt (CuMoO_4) precursors with Mg+C reducing mixture in combustion mode via reaction's coupling approach.
2. At small addition of carbon (1-2 %) in the $\text{MoO}_3+\text{CuO}+x\text{Mg}$ mixture, a sharp decrease in the combustion velocity was observed in the case of a constant or small decrease in the combustion temperature. It allows independent change of maximum values of temperatures and velocity, thus creating new opportunities for targeted synthesis of different materials in combustion mode.
3. The use of copper molybdate as a starting material instead of metal oxides contributes to a more homogeneous, fine-grained Mo-Cu composite preparation and a significant improvement in the mechanical properties of the compact samples obtained by spark plasma sintering.
4. Mo-Cu nanopowder prepared by SHS method from mixture with composition MoO_2+Cu obtained by new approach of solution combustion synthesis was characterized by a smaller particle size than in the case of co-reduction oxides and copper molybdate, resulting in a compact sample with higher microhardness.
5. In the $\text{MoO}_3\text{-CuO-Mg-C}$ mixture, metals are reduced by a stepwise mechanism. Copper was reduced at lower temperatures exclusively with carbon. The reduction of molybdenum was first

carried out by carbon up to formation of MoO_2 , which is then reduced to molybdenum by magnesium at higher temperatures.

6. For the first time, it was revealed that when two strongly exothermic and violent reactions MoO_3+3Mg and $\text{CuO}+\text{Mg}$ are carried out together ($\text{MoO}_3+\text{CuO}+4\text{Mg}$), there is a slow interaction with weak self-heating (dysynergistic phenomenon), which is caused by a change in the reaction mechanism.
7. For the first time in a wide range of heating rates (5-5200 °C/min), the effective activation energy values of the magnesiothermic stages responsible for the propagation velocity of combustion wave have been determined.