

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МАГНИЕМ

А. Р. ТОРОСЯН и Н. Г. ДАНИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 IX 1991

Исследовано влияние механической обработки (МО) на процесс термического восстановления сульфида молибдена металлическим магнием. Установлено, что в процессе МО образуется порошок со слоистой структурой, которая позволяет значительно снизить температуру восстановления молибдена. Показано, что продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано [1], что совместная интенсивная механическая обработка (МО) сульфида молибдена с металлическим магнием в вибрационной мельнице может приводить к восстановлению молибдена из его соединений более активным металлом. Кроме того, наблюдалось значительное понижение температуры воспламенения и скорости горения этой реакции в результате механического сплавления [2]. Все эти факты указывают на то, что в процессе механической обработки смеси  $\text{MoS}_2$  с  $\text{Mg}$  на начальной стадии образуется микрогетерогенная структура, в которой исходные компоненты перемешаны на уровне, близком к атомарному [3, 4]. Наличие микрогетерогенной (слоистой) структуры в смесях сильно влияет на их реакционную способность, скорость диффузии, позволяет получать аморфные сплавы из различных металлов [5, 6], и поэтому их исследование представляет важное теоретическое и практическое значение.

Одним из наиболее удобных методов изучения кинетики химических процессов, протекающих в тонких слоях, является измерение электрического сопротивления. Так, с помощью этого метода была изучена кинетика твердофазной реакции аморфизации в системе  $\text{Ni-Zr}$ , протекающей при температуре от 200 до 400° [7]. Была определена величина скорости диффузии никеля в цирконий, которая значительно превышала обычные значения скорости диффузии в твердых телах ( $D_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Целью настоящей работы было изучение влияния МО на процесс термического восстановления сульфида молибдена, в том числе с помощью измерения электрического сопротивления.

Стехиометрическая смесь  $\text{MoS}_2$  с  $\text{Mg}$  в количестве 5 г и с размерами частиц в интервале 100—400 мкм засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 объема стальными шарами диаметром 8 мм. Следует отметить, что скорость

реакции при МО в этом интервале не зависит от размера частиц [2]. Механическая обработка смеси проводилась при амплитуде 4 мм и частоте колебания 25 Гц, в течение 12—14 мин. Более длительная МО смеси приводила к мощному взрыву в барабане мельницы. Для проведения электрофизических измерений порошок прессовался в таблетки диаметром 6 мм при различных давлениях. Измерения сопротивления проводились с помощью цифрового омметра «Щ-300» в интервале температур от 20 до 250°. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре «ДРОН-3» с  $\text{Cu}(K\alpha)$  излучением. Дериватограммы снимались на приборе «Q-1000» со скоростью нагрева 10 град/мин в среде кислорода воздуха.

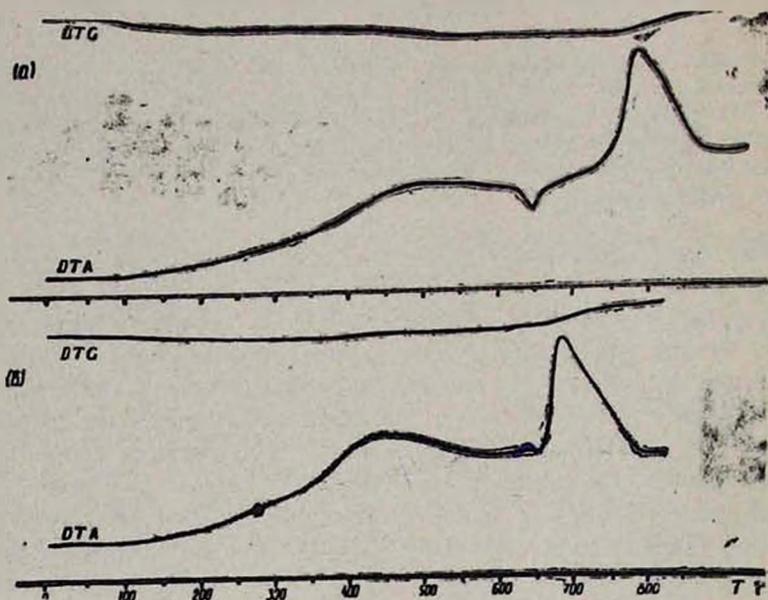
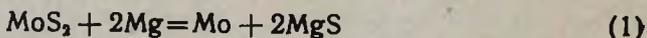


Рис. 1. Дериватограммы стехиометрической смеси  $\text{MoS}_2\text{—Mg}$ : (а) — исходная смесь, (б) — смесь после механической обработки.

Данные дериватографических исследований приведены на рис. 1. Сравнение дериватограмм, полученных для исходной (а) и механически обработанной смеси (б)  $\text{MoS}_2\text{—Mg}$ , показывает, что после МО на дериватограмме исчезает пик плавления магния. Последний ярко выражен для исходной смеси при 650°. Отсутствие пика плавления Mg указывает на то, что в результате МО и последующего нагрева порошка металлический магний подвергается химическим превращениям при весьма низких температурах (до 650°). Было установлено, что магний вступает в реакцию восстановления молибдена из его сульфида:



В противном случае невозможно объяснить возникновение мощного экзотермического пика на дериватограмме (б) в области 710°, поскольку этот процесс сопровождается увеличением массы образца, т. е. является следствием окисления металла, содержащегося в смеси.

Кроме того, длительная выдержка механически обработанной смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  при температуре  $250\text{--}300^\circ$  в среде азота приводит к резкому уменьшению интенсивности пиков  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Mg}$  на рентгенограмме (рис. 2), что должно наблюдаться лишь при протекании реакции (1). Образующиеся продукты имеют аморфную структуру, поэтому их наличие на рентгенограмме не проявляется. Из этих данных следует, что МО смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  позволяет значительно снизить температуру восстановления  $\text{MoS}_2$  металлическим магнием, причем продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

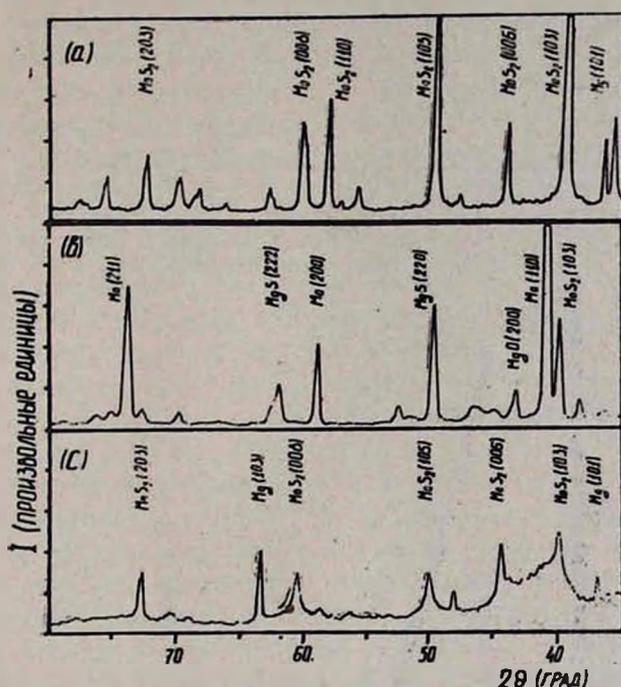


Рис. 2. Рентгенограммы стехиометрической смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ : (а) исходная смесь, (б) — смесь после взрыва (с) — механически обработанная смесь после нагрева до  $400^\circ$ .

Для того, чтобы выяснить причины изменения химической активности смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  в результате МО, были проведены электрофизические измерения таблеток, приготовленных из исследуемых порошков.

На рис. 3 показана зависимость удельного сопротивления таблеток ( $\rho$ ) от давления их прессования ( $P_{\text{пресс}}$ ). Видно, что до  $1 \text{ МПа}$  величина  $\rho$  сильно зависит от  $P_{\text{пресс}}$ , причем чем выше значение  $P_{\text{пресс}}$ , тем ниже сопротивление образца. Такое изменение  $\rho$  обусловлено увеличением плотности таблетки в результате ее прессования. При  $P_{\text{пресс}} \geq 1,0 \text{ ГПа}$  сопротивление таблеток практически не изменяется, т. е. плотность таблетки достигает максимального значения, и поэтому все дальнейшие электрофизические измерения проводились нами на таблетках, прессованных при  $P_{\text{пресс}} = 1,0 \text{ ГПа}$ .

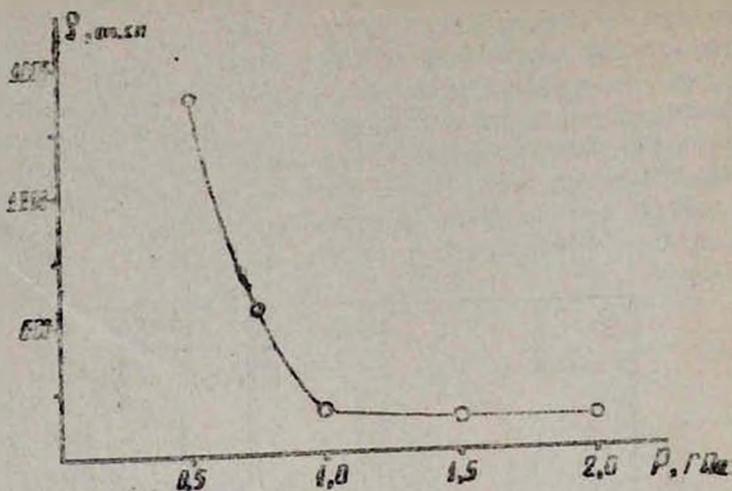


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления ( $\rho$ ) таблеток смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  от давления и прессования.

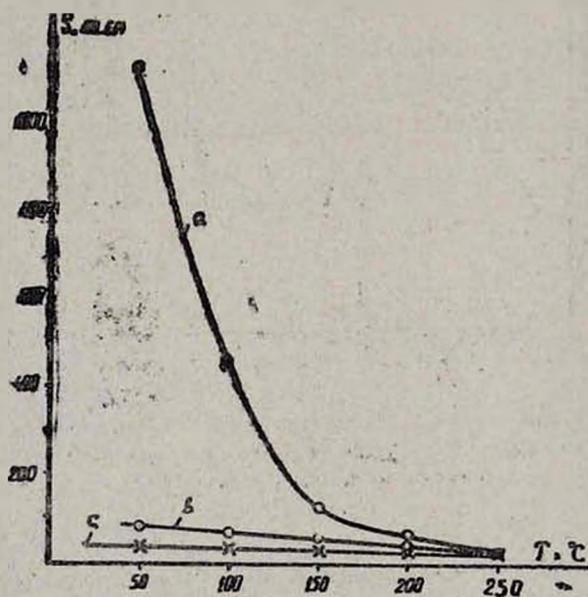


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ( $\rho$ ) таблеток смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  от температуры ( $T$ ),  $^{\circ}\text{C}$ : (а) механически обработанная смесь; (б) — механически обработанная смесь после нагрева до  $250^{\circ}$ ; (с) — смесь после взрыва.

Данные электрофизических измерений приведены на рис. 4. Прежде чем перейти к обсуждению результатов, необходимо отметить, что сопротивление исходной смеси после прессования ее в таблетки равно сопротивлению магния и имеет металлический характер зависимости от температуры ( $\rho$  возрастает с увеличением  $T$ ). С другой стороны, ход кривой (а) практически описывает зависимость  $\rho$  от температуры для чистого  $\text{MoS}_2$  и характерен для полупроводников. Пос-

ледшее возможно лишь в том случае, если таблетка, полученная пресованием механически обработанной смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ , будет представлять собой матрицу из  $\text{MoS}_2$ , в объеме которой равномерно распределены мельчайшие частицы магния. Как видно из рис., кривые  $\rho=f(T)$  для механически обработанной смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ , полученные при первом цикле нагрева (а) и охлаждения (б), не совпадают. Этого следует ожидать, если учесть, что до  $250^\circ$  в результате нагрева протекает процесс низкотемпературного твердофазного восстановления молибдена из его сульфида металлическим магнием. При последующих циклах нагрева и охлаждения изменения сопротивления обратимы. На основании этих данных становится ясным, что в результате интенсивной МО смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  происходит как измельчение частиц магния, так и их плакирование тонким слоем сульфида молибдена. Последнее подтверждается независимыми опытами.

Выше уже отмечалось, что при длительной механической обработке исходной смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  возникает взрыв. Зависимость  $\rho=f(T)$  для смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  (рис. 4), полученной после взрыва (с), практически совпадает с кривой (б), характеризующей удельное сопротивление обожженного до  $250^\circ$  образца. Рентгенограмма взорванного порошка (рис. 2) показывает наличие в нем большого количества молибдена. Следовательно, в результате взрыва и низкотемпературного обжига протекает один и тот же процесс восстановления металлического молибдена. Кроме того, выходы  $\text{Mo}$  в обоих случаях приблизительно одни и те же. Отличаются они лишь по своей структуре: если при низкотемпературном восстановлении продукт находится в аморфном состоянии (рис. 2, кр. с), то после взрыва у  $\text{Mo}$  появляется четко выраженная кристаллическая структура (рис. 2, кр. б).

Таким образом, приведенное исследование позволило установить, что в процессе механической обработки смеси  $\text{MoS}_2\text{-Mg}$  образуется микрогетерогенная композиционная структура, в которой исследуемые порошки имеют высокую химическую активность. При обжиге такой смеси протекает реакция низкотемпературного восстановления молибдена, которая может явиться причиной возникновения взрыва при механической обработке.

## ՄԵՆԵՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՈՒՄՈՎ ՄՈՒԻՐԳՆԻ ՍՈՒՆԻԳԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Ա. Ռ. ԹՐՈՍՅԱՆ Լ. Ն. Գ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ

Հետազոտված է մեխանիկական մշակման ազդեցությունը մետաղական մագնիումով մոլիբդենի սուլֆիդի ջերմային վերականգնման պրոցեսի վրա: Պարզված է, որ մեխանիկական մշակման պրոցեսում առաջանում է միկրոհետերոգեն կառուցվածքով փոշի: Այն թույլ է տալիս զգալիորեն իջեցնել մոլիբդենի վերականգնման ջերմաստիճանը: Ցույց է տրված, որ ընթացող ռեակցիայի ելանյութերը առաջանում են ամորֆ վիճակում:

# THE INFLUENCE OF MECHANICAL TREATMENT ON THE PROCESS OF THERMICAL REDUCTION OF MOLYBDENUM SULFIDE BY METALLIC MAGNESIUM

A. R. TOROSSIAN and N. G. DANIELIAN

The influence of mechanical treatment on the process of thermal reduction of molybdenum sulfide by metallic magnesium has been studied. It has been established that during the process of mechanical treatment the powder with stratified microstructure is being formed. This permits significantly to decrease the temperature of Mo reduction. It has been shown that the reaction products are amorphous.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Даниелян Н. Г., Джаназян С. К., Мельниченко В. В., Ениколопян Н. С. — Тезисы докладов XI Всесоюзного симпозиума по механохимии и механоэлектрическим твердым тел, 11—14 сентября 1990 г., Черногов, т. 1, с. 45.
2. Даниелян Н. Г., Джаназян С. К., Мельниченко В. В., Ениколопян Н. С. — *Modern Physics Letters B*, 1991, v. 5, № 19, p. 1301.
3. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. И., Ениколопов Н. С. — *ДАН СССР*, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
4. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. — *ЖФХ*, 1985, т. 59, с. 3052.
5. Степанов А. А., Иванов Е. Ю., Констанчук И. Г., Болдырев В. В. — *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, 1986, вып. 2, с. 48.
6. Potts C., Johnson W. L. — *J. Appl. Phys.*, v. 60 (3), 1 August, 1986, p. 1147.
7. Rubin J. B., Schwarz R. B. — *Appl. Phys. Lett.*, v. 55 (1), 3 July, 1989, p. 36.

*Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2 стр. 26—31 (1992)*

УДК 621.547

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУШКИ АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА В АППАРАТЕ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

Р. Е. АКОПЯН, Р. М. МИРЗАХАНЯН и Г. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 2 V 1991

Приводятся результаты исследования кинетики процесса сушки активированного бентонита в псевдоожигенном слое. Предложена схема промышленного аппарата, кратко изложен порядок его расчета.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В химической промышленности широко распространены процессы сушки различных материалов с применением метода псевдоожигения. В псевдоожигенном слое высушиваются не только зернистые материалы, но также пасты, суспензии и растворы. Этот прогрессивный метод сушки упрощает производство ряда химических продуктов, позволяет интенсифицировать процесс сушки, автоматизировать его, увеличивать производительность труда, обеспечивает существенное снижение расхода топлива и металла [1, 2].