



## FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 1997, március 21-23

### A foszfor adalék hatásmechanizmusának vizsgálata a volfrámütrioxid hidrogénes redukciója során

Hegedűs Éva

#### Összefoglalás

A foszfor szennyezés egészen különleges szerepet tölt be a volfrám redukció kémiájában, hiszen a keletkező volfrám fémporokban mindig jelentős mennyiségű foszfor található, valamint már aránylag kis koncentrációban található foszfor segítségével a volfrám-dioxid fázis kikerülésével üzemi körülmények között is lehetséges béta-volfrám előállítás. A béta-volfrám az alfa-volfrám alacsony hőmérsékletű megjelenési formája [1], melynek keletkezési körülményeit különböző adalékok hozzáadásával befolyásolni lehet.

Kísérleteink kiinduló anyaga 0.5% foszfortartalmú ammónium-volfrám-oxidbronz volt, amit különböző  $H_2O$ -tartalmú hidrogén gázban adott hőmérsékleten béta-volframmá redukáltunk. Megfigyeltük, hogy foszfor hozzáadásával nem csak a beta-volfrám keletkezési hőmérsékletét és stabilitását növelhetjük, hanem mód van a  $WO_2$ -nek magasabb oxidban történő nukleációjára, aminek következtében az anyag morfológiája is jelentősen megváltozik; az üzemi gyakorlatban előforduló  $WO_2$ -re jellemző ún. karfiol alakzat helyett csillagszerű formák jönnek létre, melyek mérete egyértelmű hasonlóságot mutat a belőlük nyerhető fémpor szemcsékkel.

#### Kísérletek

Korábban a hidrogénes redukciót két szakaszban végezték. A redukció első szakasza a  $WO_2$  keletkezését megszakítva ért véget, amikor szabaddá váltak az adalékok vegyületei, melyek addig

volframbronzok formájában kötve voltak [2, 3]. Többnyire ebben a fázisban dőlt el, hogy milyen diszperzitásból indulhat el a hatékony adalékbeépülés a redukció befejező szakaszában, ezért az itt bekövetkező, illetve szándékosan végrehajtott változtatások jóval döntőbbek a keletkező fémpor tulajdonságai szempontjából, mint a redukció második szakaszában, ahol a végtermék túlnyomóan  $\alpha$ -volfrámból áll.

Kutatásunk a hidrogénes redukció fentemlített első szakaszára irányul, ahol azokat a folyamatokat vizsgáljuk, melyek a fémorszemcsék belsejébe kerülő adalékszárványok méretét, eloszlását és összetételét befolyásolják. Ezen folyamatok közül vizsgálataink a  $WO_2$  keletkezésének három lehetséges módjára irányultak, melyeket a következő pontokban ismertetünk.

1. 700C alatt általában nincs  $WO_2$ -gőcképződés heterogén szilárdfázisú reakcióban, ezért  $WO_2$  csak úgy tud létrejönni, hogy előbb -volfrám keletkezik és ez nagy reakcióképességénél fogva reagál a még nemredukálódott kék oxiddal, aminek következtében  $WO_2$  és -volfrám keletkezik. Az itt leírt folyamat egy meghatározott hőmérséklettartományban megy végbe.

2. Előfordul azonban olyan eset, amikor a fentemlített hőmérséklettartományt elérve a vizsgált anyagunk már egyáltalán nem tartalmaz redukálatlan kék oxidot. Az így végbemenő folyamat eredményeként  $WO_2$  keletkezésének kimaradásával közvetlenül aprószemcsés  $\beta$ -, ill.  $\alpha$ -volfrám fémpor keletkezik. Ez üzemi körülmények között a teljes anyagra vonatkozóan nem fordul elő, lokálisan azonban van rá lehetőség, aminek következtében az anyagban kisebb-nagyobb rögök jönnek létre, melyek igen apró ( mikronos, illetve szubmikronos) -volfrám szemcsékből épülnek fel. Ezek mérete még az -volfrámmá történő átalakuláskor is megmarad; jelenlétük szinterelési puffadáshoz vezet.

3. A  $WO_2$  keletkezésének harmadik lehetséges útja, amikor a  $WO_2$ -nek magasabb oxidban való nukleációjára mód van. Ezt a nukleációt idegen anyagok (K, Al, Si, P) hozzáadásával befolyásolni lehet, ezáltal az anyag morfológiája is jelentősen megváltozik. Mivel korábbi kísérleteinkben különösen ideális modelanyagnak bizonyult a  $H_3PO_4$ -al adalékolt kék oxid, ezért ennek segítségével mutatjuk be a  $WO_2$  képződésének egy érdekes formáját. A kísérleti paramétereket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A 0.5% P-tartalmú ammónium-volfrám-oxidbronz redukciójának kísérleti paraméterei

| Minta | T [°C ] | T <sub>h</sub> [°C ] | Idő [perc] |
|-------|---------|----------------------|------------|
| 1.    | 780     | 76                   | 30         |
| 2.    | 780     | 65                   | 30         |
| 3.    | 812     | 74                   | 30         |
| 4.    | 745     | 56.5                 | 330        |

## Eredmények

A  $\text{WO}_2$  nukleációját  $\text{H}_3\text{PO}_4$  adalékkal vissza lehet szorítani, ezáltal az csak magasabb hőmérsékleten, nagyobb vízgőztartalomnál indul be és a keletkező termék morfológiája lényegesen megváltozik; az üzemi gyakorlatban leginkább előforduló "karfiol" alakzat helyett csillagszerű formák jönnek létre. A morfológiai elemzéseket pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztük, az így elkészített felvételeken természetesen nem láthatóak a színek, ezért megemlítjük, hogy optikai mikroszkópon az alaptömb (ammónium-volframbronz (AWB), ill.  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ) mélykék, a  $\text{WO}_2$  kristályhalmazai pedig sárgarézszínűek voltak. Megfigyeltük, hogy a nagyobb, göröngyösebb felületű fémorszemcsék morfológiája és mérete egyértelmű hasonlóságot mutat a keletkező  $\text{WO}_2$  csillagokéval, így azok mérete szinte teljesen meghatározza a végtermékként kapott fémor szemcseméretét. A végtermékben találtunk még néhány kisebb méretű szabályos kockát is, ami arra utal, hogy azok nagy valószínűséggel  $\beta$ -volfrámon keresztül alakultak ki, azaz a  $\text{WO}_2$  keletkezése előtt a 2. pontban leírtaknak megfelelően játszódott le a folyamat.

## Összefoglalás

A fenti munkában ismertetett három eset a keletkezett közbenső termék morfológiai sajátágaiból azonnal felismerhető, amint azt a poszteren feltüntetett ábrák is mutatni fogják, melyek főleg a 3. folyamatra vonatkozó példákat tartalmazzák majd, mivel azok az üzemi gyakorlat számára a legkevésbé ismertek. Megfigyeléseink rámutatnak arra, hogy ha a volfrám végtermékek képlékenységénél mutatózó hibák okát a technológiai művelet sor elején keressük, akkor a közbenső átalakulási termékek minőségénél a  $\text{WO}_2$  keletkezési módját is mindenképpen figyelembe kell venni

Megállapítottuk, hogy a  $\text{WO}_2$  nukleációját  $\text{H}_3\text{PO}_4$  adalékkal vissza lehet szorítani, ezáltal az csak magasabb hőmérsékleten, nagyobb vízgőztartalomnál indul be és a keletkező termék morfológiája lényegesen megváltozik; az üzemi gyakorlatban leginkább előforduló "karfiol" alakzat helyett csillagszerű formák jönnek létre. Megfigyeltük, hogy az ily módon keletkező  $\text{WO}_2$  csillagok mérete szinte teljesen meghatározza a végtermékként kapott fémor szemcseméretét.

Az eddigi ismeretek alapján tudjuk [4], hogy káliummal adalékolt volfrám-oxidok hidrogén redukciójánál az ún. szekunder béta-volfrám kálium-volframbronzból keletkezik. Felvetődött a gondolat, hogy megvizsgáljuk más idegen anyagok jelenlétének hatását a volfrám hidrogén redukciójára, különös tekintettel a béta-volfrám keletkezési körülményeire. Foszforral sikerült olyan röntgentiszta szekunder béta-

W előállítás, amely  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=0.03$  mellett  $780^\circ\text{C}$ -on keletkezik, átlagos szemcsemérete mindössze  $1.5\text{-}2.0\ \mu\text{m}$ , alfa-volframmá történő átalakulási hőmérséklete  $810^\circ\text{C}$ . Foszfor adalék segítségével tehát nemcsak a béta-volfrám keletkezési és átalakulási hőmérsékletét sikerült megnövelni, hanem sikerült egy olyan hexagonális volfrámbronzot is előállítani, amely  $750^\circ\text{C}$ -on még stabil. Eddigi ismereteink szerint a legstabilabb kálium-, ill. rubídium-volfrámbronzok mindössze  $600^\circ\text{C}$ -ig voltak stabilak

A fenti munka a T16597, valamint a T020912 számú OTKA támogatásával készült.

#### Irodalom

- [1] G. Manella, J. O. Hougen: J. Phys. Chem. (1956) 60, 1148. old.
- [2] Neugebauer J., Hegedüs A. J., Millner T.: Z. Anorg. Allg. Chem., (1958) 293, 241. old.
- [3] Neugebauer J., Hegedüs A. J., Millner T.: Z. Anorg. Allg. Chem., (1959) 302, 50. old.
- [4] Neugebauer J.: Acta Technica Ac. Sci. Hung. (1974) 78, 267. old.

**Hegedüs Éva**, Ph.D. doktorandusz, Magyar Tudományos Akadémia, Műszaki Fizikai Kutató Intézet, H-1047 Budapest Főti út 56. , Fax: 00-36-1-169-8037