

УДК 621.762.242:669.27

В. П. Бондаренко, чл.-корр. НАН Украины; **И. В. Андреев**, аспирант

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

О ЗАРОЖДЕНИИ И РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ W В ЗАКРЫТЫХ РЕАКТОРАХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЕГО ИЗ ОКСИДА WO₃ ВОДОРОДОМ

Exploration effects of legitimacies of particles propagation of a tungsten powder surveyed. It is shown, that over growth rate of tungsten particles on different reduction stages is dominated with different limiting factors.

В работах [1, 2] при рассмотрении вопросов получения порошков вольфрама было установлено, что определяющим фактором, влияющим на размер частиц получаемого вольфрама, является размер частиц промежуточного оксида WO₂, образующегося в процессе восстановления вольфрама из WO₃, и указывалось на отсутствие четкой зависимости размера частиц получаемого вольфрама от исходной зернистости вольфрамового ангидрида. В работе [2] показано, что на стадии восстановления WO₂→W размер частиц вольфрама отличается от размера частиц WO₂ только в результате изменения плотности при переходе от оксида к металлу. При этом сохраняется наследственность формы полученного вольфрама с формой частицы WO₂. Приведенные выше данные относятся к проточным типам реакторов, которыми являются печи восстановления, и указывают на то, что в этих условиях преобладает гетерогенный процесс восстановления.

Позднее было установлено, что для обеспечения получения более крупнозернистых порошков вольфрама в зоне реакции необходимо обеспечивать повышенную влажность водорода. Это осуществлялось как подачей в печь более влажного водорода, так и уменьшением его расхода. Наиболее высокая скорость роста частиц W при восстановлении была достигнута в работах [3–5], когда расход H₂ через печь был равен нулю, а увлажнение водорода осуществлялось за счет воды, образовавшейся в процессе реакции восстановления. В этих работах было показано, что использование закрытых реакторов позволяет изменить процесс восстановления вольфрама с гетерогенного на гомогенный и обеспечить зарождение и рост кристаллов вольфрама из газовой фазы. Это позволило получить новые виды порошков вольфрама с различной характеристикой формы [6]. Однако кинетика зарождения и роста кристаллов вольфрама в закрытых реакторах осталась изученной недостаточно полно, что не дает возможности более детально описать механизмы процессов, происходящих при восстановлении вольфрама в закрытом реакторе.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение процесса зарождения и роста частиц вольфрама из вольфрамового ангидрида в закрытом реакторе и выявление особенностей этого процесса по сравнению с проточными реакторами.

Методика работы и результаты исследований

На полученных в работах [3, 5] пробах порошков проводились электронномикроскопические исследования и по полученным фотографиям порошков изучали особенности формирования частиц вольфрама в закрытом реакторе при его восстановлении из вольфрамового ангидрида при температурах 800 – 1100 °С, выдержках от 0 до 24 ч, массе порошка в лодочке 1,5 – 7 г и различных объемах водорода в реакторе (от 220 см³ до 850 см³) (рис. 1–3). По фотографиям определяли также размер частиц наиболее представительной фракции порошка W для каждой температуры и продолжительности выдержки (рис. 4, точки на кривых).

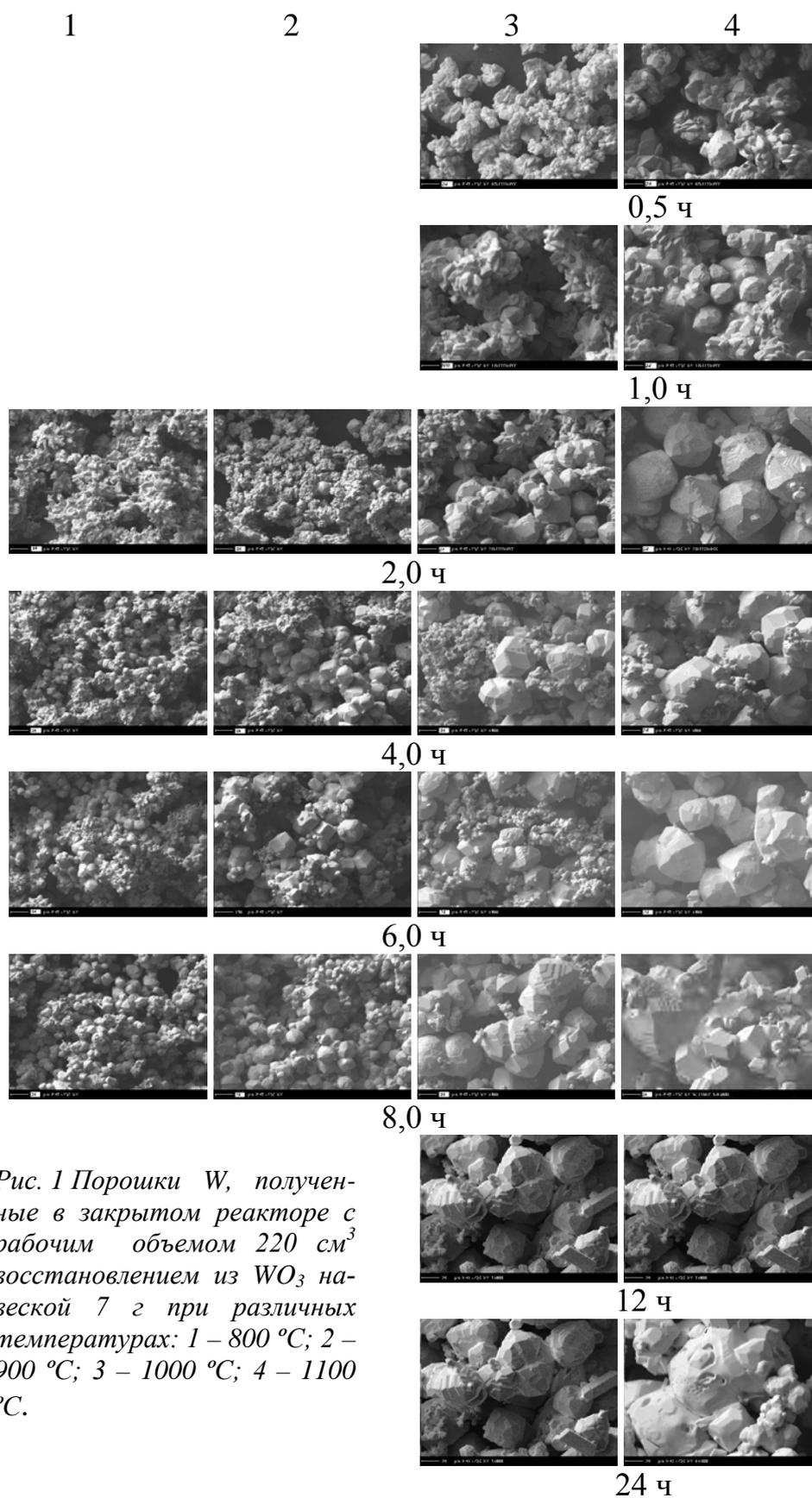
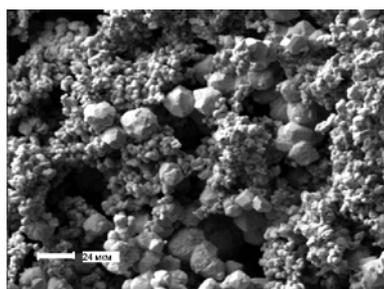
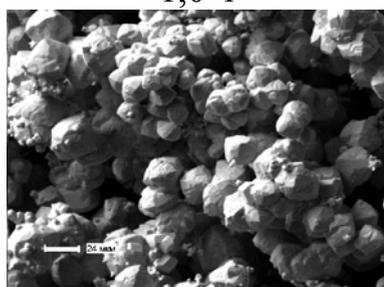


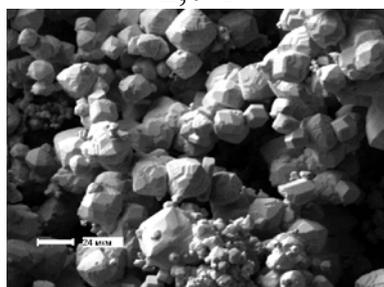
Рис. 1 Порошки W, полученные в закрытом реакторе с рабочим объемом 220 см³ восстановлением из WO₃ навеской 7 г при различных температурах: 1 – 800 °C; 2 – 900 °C; 3 – 1000 °C; 4 – 1100 °C.



1,0 ч

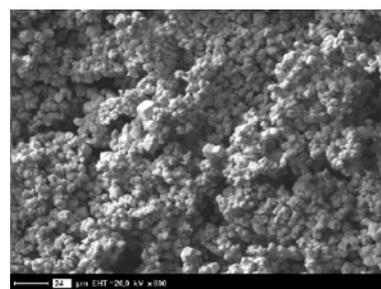


2,0 ч

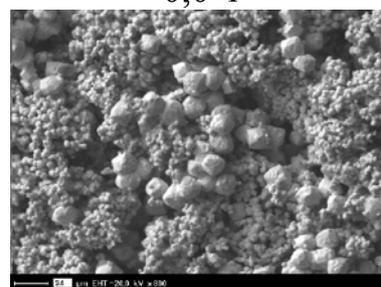


4,0 ч

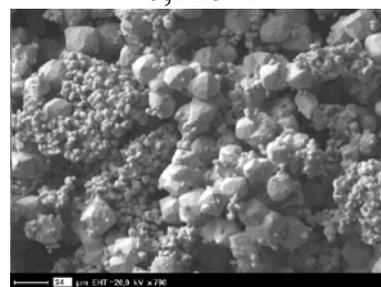
Рис. 2. Порошки W, полученные в закрытом реакторе с рабочим объемом 850 см³ восстановлением из WO₃ навеской 7 г при T=1000 °С.



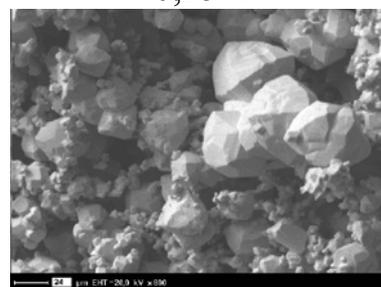
0,0 ч



0,125 ч



0,25 ч



0,5 ч

Рис. 3. Порошки W, полученные в закрытом реакторе с рабочим объемом 220 см³ восстановлением из WO₃ навеской 1,5 г, T=1000 °С.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались на ПК. Результаты обработки нанесены на рис. 4 в виде сплошных кривых и эмпирических уравнений, описывающих эти кривые. Зависимости коэффициентов А и В этих уравнений от температуры представлены на рис. 5, а, б.

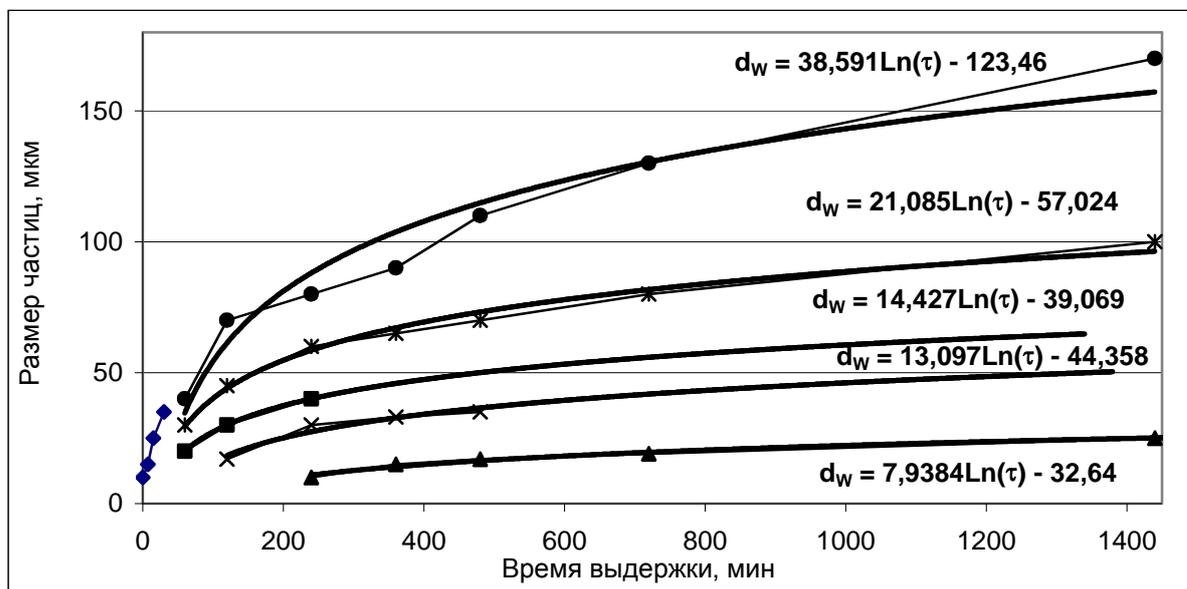


Рис. 4. Зависимость размера частиц W представительной фракции от температуры, объема реактора и навески исходного соединения: 1000 °C, 220 см³, 1,5 г (◆); 800 °C, 220 см³, 7,0 г (▲); 900 °C, 220 см³, 7,0 г (×); 1000 °C, 220 см³, 7,0 г (*); 1100 °C, 220 см³, 7,0 г (●); 1000 °C, 850 см³, 7,0 г (■).

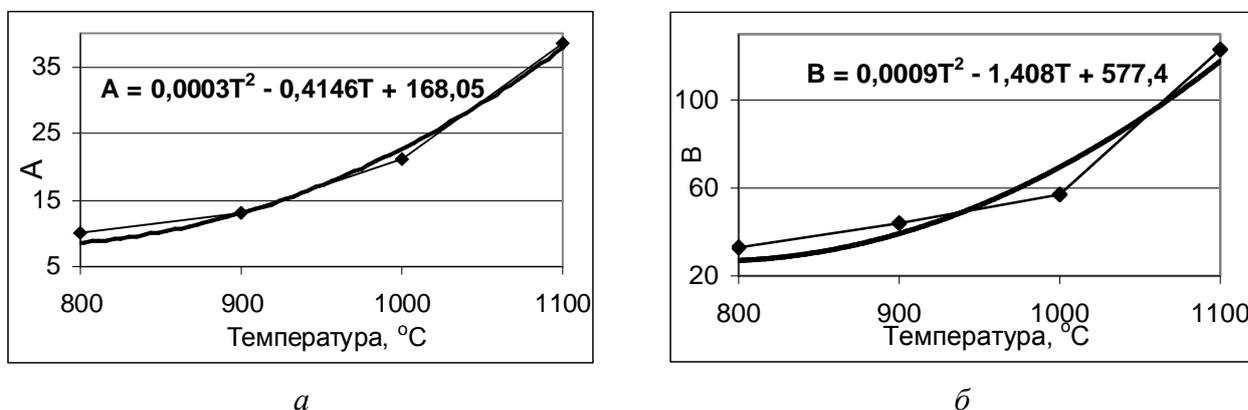


Рис. 5. Зависимость коэффициентов А (а) и В (б) уравнения $d_w = A \ln \tau + B$ от температуры.

Обсуждение результатов

Исследуемая восстановительная система относится к частично закрытой, так как восстановитель H_2 не проходит через реактор, но один из концов трубы реактора подключен к системе питания водородом печей спекания твердых сплавов, что позволяет поддерживать в реакторе постоянное давление H_2 на уровне 0,008 МПа даже при прохождении процессов конденсации паров H_2O на холодных концах трубы.

Ранее [5] нами было показано, что в данном реакторе скорость и энергия активации процесса восстановления W из WO_3 существенно меньше, чем в проточном реакторе, и вы-

сказано предположение, что при этом повышается степень гомогенности процесса восстановления и частицы вольфрама зарождаются и растут из газовой фазы.

В настоящей работе за счет наблюдения за появлением и ростом частиц W при разных условиях восстановления сделана попытка более подробно рассмотреть атомно-молекулярные процессы, происходящие в рабочей зоне реактора.

Наиболее вероятно, что при нагреве реактора до температур 380–700 °С протекают только процессы восстановления WO₃ до WO_{2,90} и WO_{2,72}, так как по данным [1, 2] это происходит с большой скоростью и при низких температурах.

Образование вольфрамовой кислоты H₂WO₄ в этих условиях маловероятно, поскольку при указанных температурах H₂WO₄ разлагается и уже при 600 °С, когда еще устойчив оксид WO₂, H₂WO₄ распадается до содержания ее в порошке WO₂ около 0,5 % (по массе). В то же время летучий гидрооксид WO₂(OH)₂ только начинает образовываться и его концентрация в газовой фазе еще очень мала.

Таким образом, можно утверждать, что на начальных стадиях восстановления в газовой фазе присутствуют только H₂ и H₂O. Причем эти стадии аналогичны стадиям, протекающим в проточном реакторе, и лимитирующими стадиями являются адсорбция H₂ на поверхности оксидов WO₃, WO_{2,90}, WO_{2,72}, диффузия кислорода к поверхности оксида, образование молекулы H₂O на поверхности оксида, ее десорбция с поверхности оксида, диффузия молекулы H₂O по внутрочастичным и межчастичным порам в рабочее пространство реактора и конденсация на холодных концах трубы реактора.

В этот период мы не наблюдали заметного роста частиц оксидов, и наоборот – в основном шли процессы трансформации одного оксида в другой путем распада исходных частиц WO₃ на агломераты частиц промежуточных оксидов (см. рис. 1 – 3).

При навеске WO₃ 7 г и повышении температуры реактора с объемом водорода 220 см³ до 800 – 1100 °С и нулевой выдержкой эксперимента величина степени восстановления WO₃ не превышает расчетной степени восстановления WO₃ до WO₂. Частицы W в этих пробах отсутствуют (см. рис. 1).

Первые частицы W в пробах появляются только тогда, когда экспериментальная степень восстановления превышает расчетную для WO₂. Эти частицы в отличие от частиц, полученных в проточном реакторе, непохожи на исходные частицы WO₃ [3 – 5] и в основной массе имеют форму полиэдров с явно выделяющимися ступенями роста на большинстве граней. С увеличением времени выдержки и температуры растут как размер частиц W, так и их количество. Причем скорость появления частиц вольфрама превалирует над скоростью их роста только на начальных стадиях восстановления WO₂ до W. После завершения восстановления рост частиц W продолжается. На рис. 4 представлены экспериментальные точки, соответствующие размеру основной фракции частиц, полученных при разных температурах и выдержках (до 24 ч). Эти точки для опытов, когда навеска порошка составляла 7 г, хорошо аппроксимируются логарифмическими функциями вида $d_w = A \ln t + B$. Величины A и B этих уравнений являются функциями температуры и описываются уравнениями $A = aT^2 + bT + c$ (см. рис. 5).

При уменьшении навески с 7 до 1,5 г степень восстановления в течение того же временного интервала резко возрастает. Уже в течение 0,5 ч практически весь оксид WO₃ превратился в W. При этом одновременно возросла и скорость роста частиц W основной фракции (см. рис. 4).

В то же время увеличение диаметра трубы реактора, приводящее практически к такому же соотношению массы навески к объему H₂ и увеличению скорости восстановления, обуславливает уменьшение скорости роста частиц вольфрама (см. рис. 4), что приближает этот процесс к гетерогенному, характерному для открытых (проточных) реакторов.

Сравнение количества паров H₂O, образовавшихся к моменту получения практически одинаковых частиц W при навесках 1,5 г и 7,0 г при температуре 1000 °С, показывает, что количество H₂O, образовавшееся при навеске 7,0 г, составляет ≈ 1,05 г, а при навеске 1,5 г –

только $\approx 0,3$ г. Из этого можно сделать вывод, что на рост частиц W влияют не только концентрация паров H_2O в H_2 , но и другие важные факторы.

В работах [7–9] отмечается, что при росте кристаллов из газовой фазы с участием химических реакций существенное влияние оказывают процессы адсорбции химических соединений на поверхностях граней кристалла и химические реакции взаимодействия адсорбированного вещества с молекулами газообразного восстановителя. Исходя из этих данных, можно предположить, что и в данном случае проявляются подобные процессы. Предположительно, на поверхности частиц W адсорбируются молекулы $WO_2(OH)_2$, которые затем восстанавливаются водородом. При большей навеске и большем количестве образовавшейся H_2O (как указано выше) образование $WO_2(OH)_2$ и его адсорбция на поверхности частиц W не являются лимитирующими факторами. Вероятно, в данном случае лимитирующим фактором является поступление молекул H_2 к адсорбированным слоям. При этом становится очевидным, почему скорость роста частиц W при навеске 1,5 г на стадии восстановления значительно выше, чем при навеске 7,0 г.

Однако следует отметить, что при всех исследованных условиях восстановления и роста частиц W на стадии присутствия в системе WO_2 скорость роста значительно выше, чем при отсутствии WO_2 . Вероятно, концентрация $WO_2(OH)_2$ на этой стадии значительно выше и образование $WO_2(OH)_2$ не является лимитирующей стадией при любых условиях восстановления W в присутствии WO_2 .

На стадии, когда WO_2 в системе отсутствует, идет только процесс перекристаллизации частиц через газовую фазу. Скорость роста частиц W при этом уменьшается, но все же в закрытом реакторе является значительной и намного большей, чем в проточном. На этой стадии лимитирующим звеном является уже не поступление H_2 к поверхности частиц W , а образование на поверхности мелких частиц W гидроксида $WO_2(OH)_2$, его испарение, диффузия к поверхностям крупных частиц и его адсорбция на них.

Переход от стадии интенсивного роста к стадии медленного роста наблюдается при степенях восстановления 70 – 100 %, когда количество WO_2 постепенно исчерпывается.

Следует отметить, что в этом интервале степеней восстановления количество мелких фракций практически не увеличивается (см. рис. 1 – 3), но их средний размер возрастает. Вероятно, при степенях восстановления более 70 % гомогенное зарождение проявляется в меньшей степени и все в большей степени проявляется перенос через газовую фазу.

Число ступеней роста на частицах W с увеличением температуры и выдержки изменяется незначительно, а их высота возрастает, что также свидетельствует о существенной роли процессов, происходящих на поверхностях частиц W (адсорбция, поверхностная диффузия, химическая реакция, десорбция). Однако изучение этих процессов требует постановки специальных опытов и выполнения теоретических оценок.

Выводы

1. Первые частицы W появляются при степенях восстановления, соответствующих началу восстановления WO_2 до W .
2. При последующих степенях восстановления скорость роста вначале возрастает, а затем постепенно уменьшается, что обусловлено сменой механизмов зарождения и роста с гомогенного на гетерогенный.
3. При зарождении и росте частиц W при его восстановлении из WO_3 в закрытом реакторе проявляется много стадий, протекающих как последовательно, так и параллельно, что пока не позволяет разработать теорию их зарождения и роста.
4. Суммарно процесс зарождения и роста частиц W хорошо описывается эмпирическими функциями логарифмического типа.
5. Изменение навески (толщины слоя засыпки) приводит к существенному изменению лимитирующих стадий. При малых толщинах слоя лимитирует процесс образования и ад-

сорбции на поверхностях частиц гидроксида $WO_2(OH)_2$, а при больших – процесс доступа к адсорбированным слоям молекул H_2 .

6. Используя полученные данные, можно эффективно влиять на скорость зарождения и роста частиц W при его восстановлении водородом из WO_3 в закрытом реакторе.

Литература

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Y. Lapostolle, L. G. Dufour. Etude cinetique de la reduction par l'hydrogene du dioxyde de tungstene. Comptes rendus. Tome 270, serie C. – 1970.– N 11. – P. 35 –44.
3. Бондаренко В. П., Андреев И. В., Савчук И. В. и др. Особенности восстановления вольфрама из его оксида WO_3 в закрытом реакторе // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 2. – С. 35 – 44.
4. Бондаренко В. П., Андреев И. В., Ващенко А. Н. Влияние состава исходных вольфрамсодержащих соединений на процесс восстановления вольфрама в реакторах разных типов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. трудов.–Вып. 8.–Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 226 – 230.
5. Бондаренко В. П., Андреев И. В. Кинетический анализ реакций восстановления WO_3 водородом в закрытом реакторе // Сверхтв. материалы. – 2006. – № 2. – С. 43 – 51.
6. Бондаренко В. П., Андреев И. В., Савчук И. В., Матвейчук А. А. Новые виды порошков вольфрама, получаемых в закрытых реакторах. Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия: Сб. докл. 7-й междунар. науч.-техн. конференции, Минск, 16-17 мая 2006 г. – С. 81 – 82.
7. Чернов А. А., Папков Н. С. О механизме роста кристаллов при химических реакциях (система $Si - H - Cl$). – Кристаллография. – 1970, **22**. – С. 35 – 43.
8. Геваргизов Е. И. Роль адсорбционного слоя при химическом осаждении из газовой фазы.// Сб.: Рост кристаллов, т. XIII, М.: Наука, 1980. – С. 27 – 33.
9. Лаврентьева Л. Г., Ивонин И. В., Пороховиченко Л. П. Кинетика и механизм роста арсенида галлия в газотранспортных системах. – Там же. –С. 33 – 44.

Поступила 21.07.2006 г.