

SPALENIOWA SYNTEZA NANOPROSZKÓW WOLFRAMU, TANTALU I MOLIBDENU

COMBUSTION SYNTHESIS OF TUNGSTEN, TANTALUM, AND MOLYBDENUM NANOPOWDERS

Stanisław Cudziło, Magdalena Czugała

*Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,
Wydział Nowych Technologii i Chemii
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: scudzilo@wat.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Redukcyjna synteza proszków metali w obecności halogenków alkalicznych (SACR)
2. Spaleniowa synteza nanoproszków wolframu
 - 2.1. Redukcja WO_3 metalicznym cynkiem i magnezem
 - 2.2. Redukcja WO_3 azydkiem i borowodorkiem sodu
3. Spaleniowa synteza nanoproszków tantalu
 - 3.1. Redukcja Ta_2O_5 magnezem w obecności chlorku sodu lub tlenku magnezu
4. Spaleniowa synteza nanoproszków molibdenu
 - 4.1. Redukcja MoO_3 borowodorkiem sodu w obecności chlorku sodu
 - 4.2. Redukcja MoO_3 cynkiem
 - 4.3. Redukcja MoO_3 mieszaniną magnezu i węgla
5. Makrokinetyczne aspekty redukcyjnej syntezy proszków metali

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr. hab. inż. Stanisław Cudziło, prof. WAT, jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Na rodzimej uczelni uzyskał stopień doktora (1994) i doktora habilitowanego (2003). Obecnie pełni funkcję dyrektora Instytutu Chemii WAT.

Jest specjalistą z zakresu chemii i technologii materiałów wybuchowych. Aktualnie prowadzi badania nad nowymi związkami wybuchowymi, oddziaływaniem promieniowania laserowego z tymi związkami oraz zastosowaniem procesów spalania i detonacji w syntezie nanomateriałów węglowych i ceramicznych.

Mgr inż. Magdalena Czugała, jest absolwentką Politechniki Warszawskiej (2007). Obecnie jest na studiach doktoranckich w Instytucie Chemii WAT. Zajmuje się badaniem procesu spaleniowej syntezy nanoproszków wysokotopliwych metali.

ABSTRACT

Refractory metal nanopowders have recently been of interest as starting materials for preparation of heavy alloys with exceptionally good mechanical properties resulting from their structure homogeneity at a nanoscopic level. In the light of recently published papers, the combustion synthesis seems to be a promising technique for the large-scale production of metal nanopowders. In this method, the self-sustaining internal combustion of energetic composites is used to produce useful materials. The energy released in the combustion wave, propagating through a pressed sample of the green mixture, causes a rapid increase in temperature which in turns enables the processes and reactions with high activation barriers to proceed. Unbalanced conditions and high time and space variability of temperature in combustion wave are conducive to the creation of compounds and structures that are difficult to produce using other methods. Thanks to this combustion synthesis there is a source of simple and complex metal oxides, ceramic materials, metals and intermetallic compounds as well as various composites of the substances, both in powdery and compact forms. The product form and its microstructure depends on the synthesis conditions, especially on the size and morphology of substrate particles, reactants ratio, the initial density, the presence and concentration of additives, temperature and external pressure [1–6]. Metal powders are typically produced by reduction of relevant oxides. Aluminum, magnesium, zinc, calcium, zirconium, titanium, silicon, carbon and their mixtures or compounds are used as reducers [11]. If the combustion temperature is excessively high (above 2000°C) coarse metal powders are usually produced. The initially formed crystallites are irregular in shape, they melt on the surface and agglomerate giving even bigger particles. To overcome this problem, alkali metal halide is included as an additional reactant in the system. The additive melts in the combustion wave, reduces the combustion temperature, aids in transportation of the main reactant species, which positively affects the size and shape of combustion product particles. In addition, molten salt prevents grain growth by forming a protective layer around the particles. The current paper reviews recently published works (mainly by H.H. Nersisyan et al. [7, 12–23]) on molten salt assisted combustion synthesis (SACR) of tungsten, tantalum and molybdenum nanopowders. A detailed description of the synthesis method including its specific features, the experimental procedure, combustion parameters and macro-kinetic aspects of chemical reactions in the combustion wave, and characterization of the metal nanopowders are presented.

Keywords: combustion synthesis, SACR, metal nanopowders

Słowa kluczowe: synteza spałeniowa, SACR, nanoproszki metali

WPROWADZENIE

W syntezie spaleniowej wykorzystuje się egzotermiczne i samopodtrzymujące się procesy wewnętrznego spalania substancji energetycznych do wytwarzania użytecznych materiałów. Energia uwalniana podczas rozkładu wyjściowej mieszaniny powoduje gwałtowny wzrost temperatury, umożliwiając tym samym szybkie zachodzenie procesów i reakcji charakteryzujących się wysokimi barierami aktywnymi. Krótkotrwałość procesu i skrajnie nierównowagowe warunki jego zachodzenia sprzyjają tworzeniu związków i struktur trudnych lub niemożliwych do otrzymania innymi metodami. Z tego powodu synteza spaleniowa jest od dawna i z powodzeniem wykorzystywana do otrzymywania prostych i złożonych tlenków metali (katalizatory, luminofory, wysokotemperaturowe nadprzewodniki), materiałów ceramicznych (twarde i termoodporne azotki, węgliki, borki, krzemki, itp.) oraz związków międzymetalicznych. Materiały te mogą występować w formie krystalitów, proszków o różnym rozdrobnieniu, konglomeratów, pian, spieków blokowych, warstw, wiskersów lub włókien. Postać produktów zależy od warunków prowadzenia syntezy, a w szczególności od rozmiarów cząstek głównych reagentów i ich morfologii, wzajemnego stosunku reagentów, początkowej gęstości, rozmiarów próbki, jak również od obecności i zawartości dodatków (stopień rozcieńczenia substratów), temperatury i ciśnienia gazu otaczającego próbkę [16].

Metale otrzymywane na drodze syntezy spaleniowej mają zwykle postać proszków [7], ale w ostatnim czasie uzyskano w ten sposób także monolityczne piany metaliczne [8–10]. Jeżeli temperatura reakcji jest wysoka (powyżej 2000°C), powstają stosunkowo duże cząstki metali (od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów) o nieregularnych kształtach, które nadtapiają się i ulegają samo-spiekaniu, dając w efekcie jeszcze większe, trwałe aglomeraty. Typowym przykładem takiej syntezy są reakcje glinu z tlenkami innych metali (metoda aluminotermiczna). Metale przejściowe takie jak wanad, niob, tantal, chrom, molibden, wolfram, miedź, żelazo, nikiel czy mangan tworzą tlenki mniej stabilne od Al_2O_3 , przez co reakcje zachodzą bardzo gwałtownie z uwolnieniem znacznych ilości ciepła. Dlatego też glin jest jednym z najpopularniejszych reduktorów, dzięki któremu otrzymuje się większość komercyjnie ważnych metali i ich stopów. W tej roli można także stosować magnez, cynk, cyrkon, tytan, wapń, bor, krzem i węgiel oraz ich kombinacje [11].

Dążąc do zmniejszenia rozmiarów krystalitów zredukowanego metalu, Nersisyan i in. [12] zaproponowali w 2002 r. wykorzystanie niskotopliwych soli (głównie chlorków metali alkalicznych NaCl, KCl, LiCl) jako modyfikatorów redukcyjnej syntezy metali. Rola tych dodatków nie ogranicza się jedynie do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej i zwykłego pochłaniania ciepła podczas ich ogrzewania, topnienia i rozkładu. Ich zadaniem jest także ułatwienie transportu reagentów przez szybkie pojawienie się fazy ciekłej w środowisku reakcji oraz ograniczenie wzrostu i aglomeracji tworzących się cząstek produktu wskutek pokrywania ich warstewkami dodatku. Wszystkie te czynniki sprzyjają syntezie submikrometrowych, jednorod-

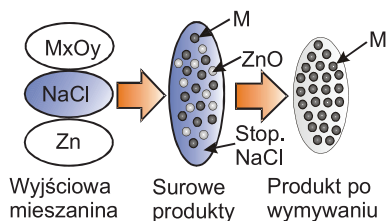
nych pod względem kształtów i rozmiarów, proszków metali. Modyfikatory i produkty uboczne syntezy mogą być z łatwością usunięte, ponieważ są dobrze rozpuszczalne w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie solnym. Tak istotna rola dodatków znalazła odzwierciedlenie w angielskiej nazwie metody: *Salt-Assisted Combustion Reaction* (SACR).

Niniejsza praca poświęcona jest omówieniu przykładów wykorzystania metody SACR do otrzymywania nanoproszków wolframu, tantalum i molibdenu. Podobnie jak w przypadku innych materiałów, nanoproszki metali mają lepsze właściwości niż ich odpowiedniki o mikrometrowych rozmiarach. Gdy rozmiary cząstek są mniejsze od 100 nm istotnym zmianom ulega struktura krystalograficzna (symetria sieci i wielkość komórki elementarnej), obniża się temperatura topnienia, poprawia zwilżalność, wzrasta potencjał chemiczny oraz zdolności katalityczne, itp. Zmiany te są wynikiem rosnącego udziału efektów kwantowych, coraz bardziej znaczących przy tak małych rozmiarach cząstek. Na przykład podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej, małe cząstki wolframu szybciej rozpuszczają się i równomiernie osadzają na granicy ziaren osnowy. Sprzyja to wzrostowi gęstości spieku i zmniejszeniu powierzchni styku cząstek wolframu, dzięki czemu poprawiają się także mechaniczne właściwości spieku.

1. REDUKCYJNA SYNTEZA PROSZKÓW METALI W OBECNOŚCI HALOGENKÓW ALKALICZNYCH (SACR)

Najogólniej mówiąc, w metodzie SACR przeprowadza się redukcję tlenków metali za pomocą innych metali (lub ich związków) w obecności stopionych halogenków alkalicznych. Typowymi substratami są wyższe tlenki metali przejściowych, takie jak tritlenek wolframu (WO_3), tritlenek molibdenu (MoO_3), ditlenk tytanu (TiO_2), pentatlenek tantalum (Ta_2O_5), pentatlenek niobu (Nb_2O_5), itp. W roli reduktorów wykorzystuje się zwykle magnez, cynk, azydek sodu lub borowodorek sodu, ponieważ reagują z zredukowanym tlenkiem uwalniając umiarkowaną ilość ciepła (niezbyt wysoka temperatura syntezy), a produkty ich przemian mogą być z łatwością usunięte z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą wody lub rozcieńczonych roztworów kwasów [13].

Chlorek sodu jest najczęściej wykorzystywany jako dodatek pozwalający kontrolować temperaturę reakcji i modyfikować mikrostrukturę jej produktów. Wybrano go ponieważ jest substancją trwałą, topiącą się w stosunkowo niskiej temperaturze (ok. 810°C) i dobrze rozpuszczalną w wodzie. Podczas spalania wyjściowej mieszaniny, ciepło uwalniane w reakcji głównej (tzn. redukcji metalu) jest zużywane na ogrzanie i stopienie NaCl . Ogranicza to wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej, a stopiona sól separuje cząstki zredukowanego metalu zapobiegając ich aglomeracji. Ponadto NaCl tworzy warstwy chroniące gorące cząstki metalu przed ich utlenieniem [13]. Schemat ilustrujący przebieg spaleninowej syntezy metali w obecności stopionych soli przedstawiono na Rysunku 1.

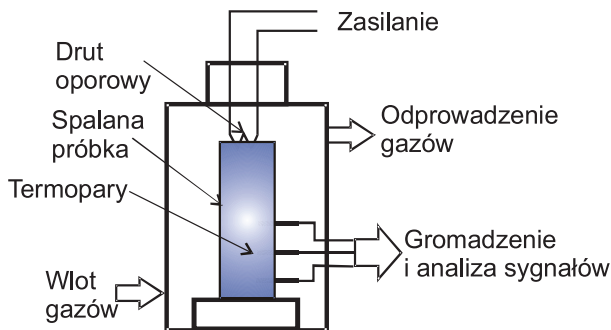


Rysunek 1. Schemat przebiegu spaleniowej syntezy metali (SACR) wyjaśniający rolę stopionego chlorku sodu

Figure 1. A scheme of metal nanopowder formation in molten sodium chloride

Cząstki tlenku metalu M_xO_y są redukowane za pomocą reduktorów (np. cynk) rozproszonych w stopionym chlorku sodu. Produktem są nanocząstki metalu (M) i tlenku cynku zawieszane w stopionej soli, ale wzajemnie odizolowane. Tlenek cynku i chlorek sodu są następnie wymywane z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego i wody. Na tym etapie nanocząstki zredukowanego metalu pokrywają się cienkimi warstewkami tlenkowymi (ulegają pasywacji), co zapobiega ich dalszemu utlenianiu.

Schemat typowego stanowiska do realizacji spaleniowej syntezy nanoproszków metali przedstawiono Rysunku 2 [13]. Próbkę do spalenia przygotowuje się przez wielogodzinne mieszanie składników (wziętych w odpowiednich proporcjach) w mieszalnikach bębnowych z kulami ceramicznymi. Po homogenizacji, mieszanina jest zaprasowywana w walce o średnicy 30–50 mm i wysokości do 100 mm. W ładunku umieszcza się termopary W/Re służące do pomiaru temperatury reakcji oraz umożliwiające wyznaczenie średniej liniowej prędkości spalania próbki. Sygnały z termopar są rejestrowane w komputerze i transformowane na zależności temperatury od czasu. Prędkość oblicza się dzieląc odległość pomiędzy termoparami przez czas opóźnienia w pojawieniu się sygnału z drugiej (bardziej odległej od płaszczyzny inicjowania) termopary.



Rysunek 2. Schemat stanowiska do spaleniowej syntezy nanoproszków metali

Figure 2. A schematic representation of the combustion chamber for synthesis of metal nanopowders

Próbki są spalane w reaktorach stalowych wyposażonych w system zaworów umożliwiających utrzymanie stałego ciśnienia. Spalanie inicjuje się termoelektrycznie. Przed inicjacją, powietrze jest wymieniane na argon, który następnie spręża się dożądanego ciśnienia. Po zakończeniu reakcji produkty, zawierają proszek zredukowanego metalu, utlenioną formę reduktora (np. MgO, ZnO, NaBO₂, itp.) oraz chlorek sodu i inne związki powstałe w reakcjach wtórnych. Produkty te są wielokrotnie ługowane kwasem solnym i wodą destylowaną w celu wyizolowania produktu głównego. Uzyskane surowe proszki metalu suszy się w temperaturze 40–50°C [13].

2. SPALENIOWA SYNTEZA NANOPROSZKÓW WOLFRAMU

Podstawowym prekursorem proszków wolframu w syntezie spaleniowej są rozdrobione proszki tlenku wolframu WO₃. Stosunkowo niska entalpia tworzenia tego związku (–843 kJ/mol) sprawia, że jego redukcja może być przeprowadzona za pomocą nie tylko magnezu, ale również cynku, azydki sodu czy borowodorku sodu.

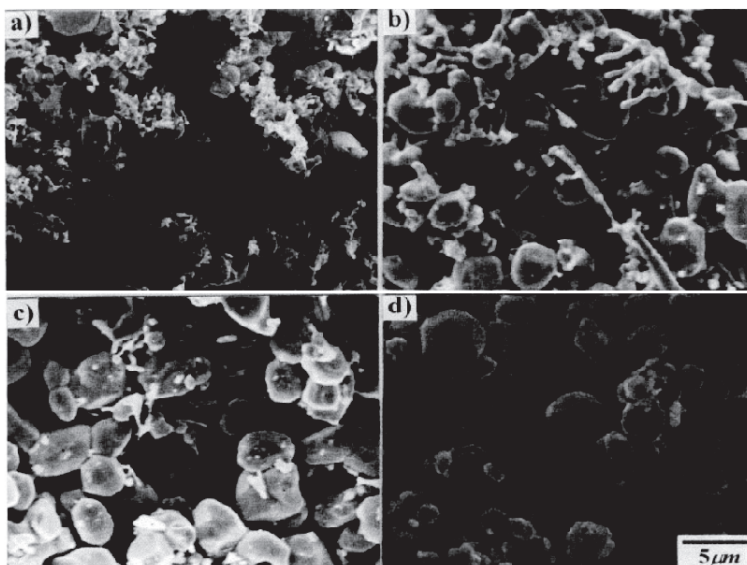
2.1. REDUKCJA WO₃ METALICZNYM CYNKIEM I MAGNEZEM

W 2001 r. Lee i in. [14] otrzymali mikrometrowe proszki wolframu na drodze syntezy spaleniowej poprzez redukcję tritlenku wolframu za pomocą cynku. Reagenty były wstępnie mieszane w mieszalniku bębnowym, a uzyskane mieszaniny zaprasowywano w pastylki o średnicach od 15 do 40 mm oraz wysokości ok. 40 mm. Ciśnienie prasowania zmieniano w zakresie 50÷300 MPa w celu uzyskania ładunków o różnej gęstości. Spalano je pod ciśnieniem z przedziału 0,1÷2,5 MPa. Surowe produkty syntezy oczyszczano kwasem solnym (roztwór stęż. HCl w wodzie w stosunku objętościowym 1:1).

Maksymalna temperatura spalania stechiometrycznej mieszaniny reagentów (WO₃+3Zn) wynosi zaledwie ok. 1070°C i jest osiągnana, gdy ciśnienie w reaktorze mieści się w przedziale od 0,8 do 1,6 MPa. Wzrost ciśnienia skutkuje w pierwszej kolejności szybkim spadkiem temperatury (do ok. 780°C gdy ciśnienie wynosi 2,5 MPa) i liniowej prędkości spalania, a następnie wygaszeniem fali spalania. Autorzy cytowanej pracy tłumaczą ten efekt malejącą ilością cynku, która przechodzi do fazy gazowej, gdy wzrasta ciśnienie w reaktorze. Sugerują też, że dzięki gazowej postaci reduktora spalanie może zachodzić w reżimie autotermicznym, pomimo tak niskiej wartości ciepła i temperatury reakcji.

Średnica próbki (w zakresie 15–40 mm) nie wpływa znacząco na temperaturę i liniową prędkość spalania, natomiast wzrost gęstości od ok. 3 do 4,6 g/cm³ powoduje szybkie zmniejszanie prędkości spalania. Stacjonarne spalanie próbek o gęstości przekraczającej 4,6 g/cm³ jest niemożliwe z powodu zbyt małej porowatości i zbyt dużej przewodności cieplnej wyjściowej mieszaniny.

Proszki wolframu o wymiarach cząstek od 1 do 5 μm otrzymano także w wyniku reakcji WO_3 z magnezem lub mieszaniną magnezu i cynku [15]. Cynk wprowadzono w celu obniżenia temperatury i prędkości spalania. Produkty spalania oczyszczano za pomocą stężonego kwasu solnego uzyskując wolfram o wysokiej czystości (ok. 99,98%). Całkowita redukcja tlenku wolframu wymaga użycia ok. 33% nadmiaru reduktora w stosunku do stechiometrii reakcji $\text{WO}_3 + 3\text{Mg}/\text{Zn}$. Oznacza to, iż pewna część magnezu i cynku nie bierze udziału w reakcji, prawdopodobnie z powodu zbyt szybkiego opuszczania strefy reakcji w formie gazowej. Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem stosunku molowego reduktora do WO_3 (od 3 do 4) proszki wolframowe mają bardziej regularne kształty i większe rozmiary. Podobny efekt obserwowano także, gdy zwiększała się gęstość spalanych próbek. Zdjęcia produktów syntez przedstawione na Rysunku 3 pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania ze 160 do 640 MPa, średnie rozmiary cząstek wolframu zwiększają się od ok. 1 do ok. 5 μm . Zdaniem autorów omawianej pracy [15] parametrem odpowiedzialnym za opisane zmiany morfologii produktów jest temperatura spalania, ponieważ równolegle rejestrowano jej wzrost i wydłużenie czasu utrzymywania się w produktach.



Rysunek 3. Zdjęcia SEM proszków wolframu uzyskanych w wyniku spalania mieszanin $\text{WO}_3 + 3,5\text{Mg}$ zaprasowanych pod ciśnieniem: a) 160 MPa, b) 400 MPa, c) i d) 640 MPa

Figure 3. SEM images of tungsten powders obtained by combustion of $\text{WO}_3 + 3,5\text{Mg}$ mixtures pressed under a pressure of: a) 160 MPa, b) 400 MPa, c) and d) 640 MPa

Przytoczone dotychczas przykłady syntez pozwalają stwierdzić, że w wyniku redukcji tlenku wolframu za pomocą wyłącznie metalicznego reduktora (Mg, Zn) można otrzymać czyste proszki wolframu, jednak ich cząstki mają nieregularne kształty, mikrometrowe rozmiary i ulegają aglomeracji, nawet wtedy, gdy reakcje

zachodzą w stosunkowo niskich temperaturach (900–1000°C, gdy reduktorem jest Zn). Przełomowe znaczenie dla poprawy morfologii proszków wolframu z syntezy spaleniewej miało wprowadzenie do mieszanki reakcyjnej chlorku sodu.

Nersisyan i in. przeprowadzili kompleksowe badania procesu spalania i dokładnie scharakteryzowali produkty reakcji w mieszaninach $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$ oraz $\text{WO}_3 + 3\text{Mg} + k\text{NaCl}$, gdzie $k = 0-8$ [16–18]. Mieszanki cynku z tlenkiem wolframu i chlorkiem sodu charakteryzują się zbyt niską wartością ciepła reakcji (ok. 1050 kJ/kg gdy $k = 0$) aby ich spalanie mogło zachodzić w reżimie samopodtrzymującym się. Dlatego prasowane próbki tych mieszanin umieszczano w reaktorze i powoli (3°C/min) ogrzewano wraz z reaktorem do momentu zainicjowania reakcji. Analiza sygnałów z termopar umieszczonych w próbkach wykazała, że w tych warunkach zapłon następuje w temperaturze ok. 420°C, tj. po stopieniu cynku. Reakcje nie są inicjowane jednocześnie w całej objętości próbki, lecz na jej górnej powierzchni, na której najszybciej osiągnięta jest temperatura samozapłonu. Od tego miejsca, proces rozprzestrzenienia się wzdłuż próbki w formie stacjonarnej fali spalania, której parametry (odczytane z czasowych przebiegów temperatury w próbkach) przedstawiono w Tabeli 1 [17].

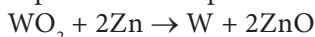
Tabela 1. Parametry fali spalania w mieszaninie $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$
Table 1. Combustion wave parameters in a mixture of $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$

k [mol]	Prędkość [mm/s]	Temperatura T_s [°C]	Szerokość fali spalania [mm]	Szerokość strefy reakcji [mm]
1	1,50	900±15	3±1	10±5
2	1,10	800±15	5±2	15±5
4	0,80	750±10	4±1	30±5
5	0,60	690±10	7±2	30±5
6	0,45	640±10	7±2	30±5

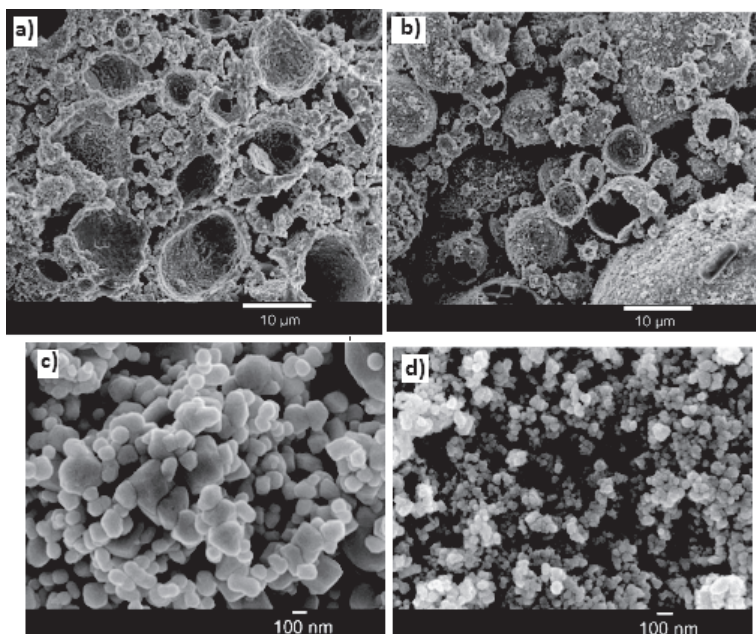
Temperatura i prędkość spalania liniowo maleją wraz ze wzrostem zawartości chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej, osiągając minimalne wartości wynoszące zaledwie ok. 640°C i 0,5 mm/s, gdy $k = 6$. Spalania mieszanin zawierających 7 i 8 moli NaCl nie udało się zainicjować. Niemniej jednak, po ogrzaniu próbek do 450–480°C ich kolor uległ zmianie z szarego na niebieskawo-czarny wskazując, że WO_3 ulega w tych warunkach częściowej redukcji. Analiza składu fazowego produktów reakcji w mieszaninach zawierających malejącą ilość chlorku sodu (i spalających się, w związku z tym, w coraz wyższych temperaturach) pozwoliła zaproponować następujący przebieg redukcji WO_3 za pomocą cynku w fali spalania [17]:

- w przedziale temperatur 450–500°C ($k = 8$),
 $4\text{WO}_3 + 9\text{Zn} \rightarrow \text{WO}_2 + \text{W}_3\text{O} + 9\text{ZnO}$
 $\text{WO}_3 + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnWO}_4$
- w przedziale temperatur 500–600°C ($k = 7$),
 $\text{ZnWO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{ZnO}$
 $5\text{WO}_3 + 12\text{Zn} \rightarrow \text{W} + \text{W}_3\text{O} + \text{WO}_2 + 12\text{ZnO}$

– w przedziale temperatur 600–900°C ($k \leq 6$),



Zdjęcia SEM surowych produktów reakcji w mieszaninach $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$ oraz wyizolowanych z nich nanoproszków wolframu przedstawiono na Rysunku 4. Surowe produkty (zdjęcia 4a i 4b) zawierają sferoidalne, puste w środku cząstki. Taka mikrostruktura wskazuje, że redukcja tlenku wolframu rozpoczyna się po stopieniu cynku, na powierzchni jego kroplel. Powstający wolfram i tlenek cynku tworzą sztywną, porowatą warstwę na powierzchni kropli. Ciekły cynk przemieszcza się z wnętrza kropli na jej powierzchnię, w miarę jak jest zużywany w reakcjach. Siłą napędową jest gradient stężenia cynku wzdłuż promienia kropli oraz siły kapilarne w warstwie stałych produktów reakcji. Gdy temperatura spalania jest wyższa od temperatury topnienia NaCl ($k = 1$, zdjęcie 4a), sfery mają grube ścianki, ponieważ produkty reakcji są pokryte warstewkami stopionego chlorku sodu.



Rysunek 4. Zdjęcia SEM surowych produktów redukcji WO_3 cynkiem w obecności NaCl: (a) $k = 1$ i (b) $k = 4$ oraz wyizolowanych proszków wolframu: (c) $k = 1$ i (d) $k = 6$

Figure 4. SEM images of raw $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$ reaction products: (a) $k = 1$ and (b) $k = 4$ and isolated tungsten powders: (c) $k = 1$ and (d) $k = 6$

Jeżeli natomiast spalanie przebiega w temperaturach niższych od 810°C, cienkościennie sfery W-ZnO są wymieszane z dużymi cząstkami stałego NaCl (Rys. 2b). Po usunięciu produktów ubocznych reakcji i chlorku sodu (wmywanie kwasem solnym i wodą), mikrostruktura produktów ulega drastycznej zmianie (Rys. 2c i 2d). Pozostają jedynie sferoidalne cząstki wolframu, których rozmiary zależą od

zawartości NaCl w mieszaninie reakcyjnej. Reakcje w mieszaninie $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + \text{NaCl}$ zachodzą w temperaturze ok. 900°C , a ich produktem jest proszek wolframu, o rozmiarach cząstek z zakresu 100–500 nm (Rys. 2c), natomiast podczas spalania mieszaniny $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{NaCl}$ temperatura jest dużo niższa (ok. 640°C) i dzięki temu średni rozmiar cząstek wolframu wynosi ok. 50 nm (Rys. 2d). Niestety wraz ze wzrostem ilości NaCl w mieszaninie reakcyjnej maleje czystość uzyskanego wolframu. Analizy składu pierwiastkowego produktów wykazały, że gdy współczynnik k zmienia się od 0 do 6 zawartość tlenu w produktach rośnie od ok. 1,2 do ok. 4,0% [16]. Ostatecznie uznano, że produkt o najlepszych charakterystykach można otrzymać w wyniku spalania mieszaniny $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + 4\text{NaCl}$. Aby zmniejszyć zawartość tlenu otrzymany proszek wolframu poddawano dodatkowo redukcji gazowym wodorem, w temperaturze ok. 850°C . Po tej operacji produkt zawierał tylko ok. 0,3% tlenu, a jego cząstki miały rozmiary z zakresu 100–200 nm (średni rozmiar ok. 88 nm) [18].

Zwieńczeniem prac zespołu Nersisyana nad spalenkową syntezą nanoproszków wolframu były udane próby powiększenia skali procesu [18]. Przeprowadzono szereg spalań ok. 50-kg ładunków z mieszaniny $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + 4\text{NaCl}$ w reaktorze o pojemności 100 dm^3 . Reakcje inicjowano przez ogrzanie substratów do ok. 450°C . Surowe produkty wydobywano z reaktora w postaci monolitycznej i poddawano oczyszczaniu za pomocą kwasu solnego i wody. Każdorazowo otrzymywano ponad 12 kg nanoproszku wolframu o rozmiarach cząstek 50–100 nm.

Redukcja tlenku wolframu magnezem w obecności chlorku sodu ma wiele wspólnych cech z omówionymi reakcjami w układach $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + k\text{NaCl}$. Jednak w tym przypadku ciepło reakcji i w konsekwencji także temperatura reakcji są znacznie wyższe. Umożliwia to autotermiczny przebieg procesu bez konieczności wstępnego podgrzewania próbki [16].

Podczas eksperymentalnych badań procesu spalania mieszanin $\text{WO}_3 + 3\text{Mg} + k\text{NaCl}$ stwierdzono, że temperatura spalania liniowo maleje od ok. 1750 do ok. 1020°C , gdy k zmienia się od 3 do 6,6. Próbkę zawierającą mniej niż 4,5 mola NaCl spalają się stosunkowo szybko (10–13 mm/s), ponieważ mieszanina reakcyjna ogrzewa się do temperatur przekraczających temperaturę topnienia WO_3 (ok. 1470°C), a zatem wszystkie substraty (Mg, WO_3 , NaCl) występują w fazie ciekłej. Jeżeli wartość k przekracza 5, temperatura spalania jest niższa od 1470°C , a tlenek wolframu pozostaje w fazie stałej. Utrata homogeniczności mieszaniny reakcyjnej skutkuje skokowym, około czterokrotnym zmniejszeniem liniowej prędkości spalania, gdy k zwiększa się od 4,5 do 5 [16]. Pomimo tak drastycznej zmiany warunków rozprzestrzeniania się fali spalania, w oczyszczonych produktach reakcji stwierdzono obecność wyłącznie wolframu. Dopiero w pobliżu stężeniowej granicy palności mieszanin ($k = 6$), kiedy temperatura reakcji jest zbyt niska ($\leq 1100^\circ\text{C}$), w produktach obok metalicznego wolframu pojawia się wolframian magnezu MgWO_4 .

Redukcja WO_3 magnezem w obecności chlorku sodu ($\text{WO}_3 + 3\text{Mg} + k\text{NaCl}$) pozwala otrzymać sferoidalne, polidispersyjne proszki czystego wolframu o średnicach z przedziału 20–200 nm (Rys. 4a). Przypuszcza się, że większe cząstki powstają w wyniku konsolidacji mniejszych, ponieważ temperatura spalania w przypadku tego reduktora jest nadmiernie wysoka (ok. 1600°C).

2.2. REDUKCJA WO_3 AZYDKIEM I BOROWODORKIEM SODU

Atrakcyjność azydki i borowodorku sodu (NaN_3 i NaBH_4) jako reduktorów tlenku wolframu jest wynikiem niskich temperatur rozkładu tych związków (odpowiednio ok. 275 i 400°C). Dzięki temu metaliczny sól i borek sodu, które bezpośrednio odbierają tlen od WO_3 , powstają już w fazie stałej fali spalania (tzn. przed frontem płomienia), co znakomicie ułatwia jej rozchodzenie się w mieszaninie reagentów. Ponadto produkty przemian tych związków w fali spalania (Na_2O , NaBO_2 , Na_2WO_4) są substancjami topiącymi się w niskich temperaturach, a zatem ich obecność w produktach reakcji sprzyja obniżeniu temperatury spalania i zapobiega aglomeracji cząstek wolframu. Istotne jest również to, iż mogą z łatwością być usunięte z mieszaniny poreakcyjnej, ponieważ dobrze rozpuszczają się w wodzie i rozcieńczonych roztworach kwasów.

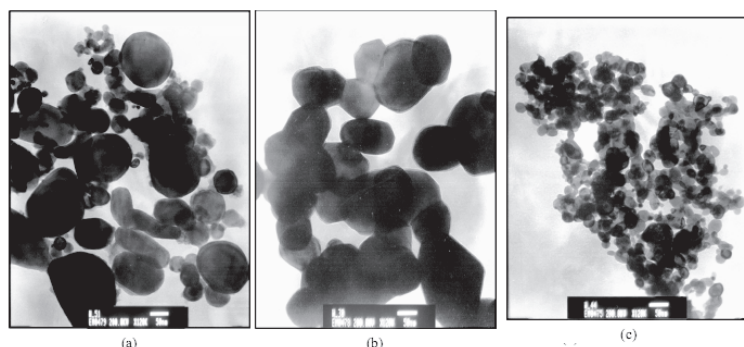
Nersisyan i in. [16] badali proces spalania mieszanin o składach $\text{WO}_3 + n\text{NaBH}_4$ oraz $\text{WO}_3 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{SiO}_2 + k\text{NaCl}$. Wyniki pomiaru temperatury spalania potwierdziły, że egzotermiczne reakcje w tych mieszaninach rozpoczynają się w temperaturach, odpowiednio, ok. 450 i ok. 300°C, tzn. zgodnych z temperaturami rozkładu reduktorów. Oczywiście wraz ze wzrostem ilości substancji rozcieńczających (SiO_2 , NaCl) w wyjściowych mieszaninach ich spalanie jest powolniejsze i zachodzi w niższych temperaturach. Na przykład gdy k zmienia się od 0 do 7, temperatura reakcji w mieszaninach $\text{WO}_3 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{SiO}_2 + k\text{NaCl}$ liniowo maleje od ok. 1180 do ok. 830°C, a prędkość fali spalania zmniejsza się od ok. 10 do 1 mm/s. Należy zauważyć, że w każdym przypadku temperatura spalania jest wyższa od temperatury topnienia NaCl (810°C). Mieszaniny, w których na jeden mol WO_3 przypada 8 moli NaCl , nie są zdolne do samopodtrzymujących się procesów spalania.

Redukcja WO_3 za pomocą NaBH_4 przebiega w temperaturach niższych od 1000°C nawet bez dodatku modyfikatorów. Aby proces miał charakter autotermiczny, stosunek molowy $\text{NaBH}_4/\text{WO}_3$ (n) musi wynosić co najmniej 0,9. Wraz ze zwiększeniem ilości reduktora w mieszaninie, liniowo rośnie temperatura i prędkość spalania. Parametry te osiągają odpowiednio ok. 900°C i 5,5 mm/s jeżeli $n = 2$. Pomimo niskiej temperatury, fala spalania rozprzestrzenia się z zaskakująco dużą prędkością. Jest to rezultat homogeniczności strefy reakcji (substraty są w fazie ciekłej), a właściwy reduktor (tzn. metaliczny sól lub borek sodu) powstaje przed frontem płomienia.

Analiza składu fazowego produktów reakcji w omawianych mieszaninach, wykazała, że czyste proszki wolframu powstają, gdy temperatura reakcji osiąga co

najmniej 900°C. W niższych temperaturach produktem ubocznym redukcji tlenku wolframu azydkiem sodu jest azotek wolframu (W_2N), natomiast niskotemperaturowa redukcja WO_3 za pomocą borowodorku sodu skutkuje obecnością w produktach znacznych ilości wolframianów sodu (Na_2WO_4 i $NaWO_3$) [16].

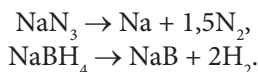
Na Rysunku 5 przedstawiono zdjęcia TEM oczyszczonych produktów reakcji WO_3 z różnymi reduktorami. Redukcja azydkiem sodu, w temperaturze ok. 1000°C, prowadzi do proszku zawierającego sferoidalne cząstki wolframu o rozmiarach z przedziału 100–200 nm (Rys. 5b), natomiast przebiegająca w niższej temperaturze (800°C) redukcja borowodorkiem sodu pozwala uzyskać proszki wolframu, którego cząstki mają rozmiary mniejsze od 50 nm (Rys. 5c).



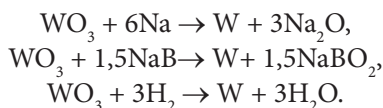
Rysunek 5. Zdjęcia TEM nanoproszków wolframu otrzymanych na drodze redukcji WO_3 : a) magnezem, b) azydkiem sodu, c) borowodorkiem sodu

Figure 5. TEM images of tungsten nanopowders produced in the reactions of WO_3 with: a) magnesium, b) sodium azide, c) sodium borohydride

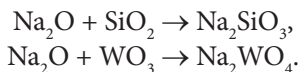
Specyficznymi cechami redukcji tlenku wolframu azydkiem i borowodorkiem sodu jest obecność dużej ilości niskotopliwych związków sodu w mieszaninie reakcyjnej i niska temperatura reakcji (850–1000°C). Są to czynniki sprzyjające syntezie czystych nanoproszków wolframu o sferoidalnych kształtach cząstek. Redukcja ma wieloetapowy charakter, a przemiany reagentów zachodzą w różnych strefach fali spalania. Najpierw, w strefie podgrzewania, dekompozycji ulegają azydek i borowodorek sodu:



W następnej, zasadniczej strefie fali spalania, powstałe reaktywne reduktory wchodzi w egzotermiczne reakcje z tlenkiem wolframu, których ostatecznym produktem jest metaliczny wolfram i produkty utlenienia reduktorów:



Reakcje te są także głównym źródłem energii niezbędnej do podtrzymania procesu. Podczas chłodzenia (strefa krzepnięcia produktów), produkty uboczne mogą reagować z dodatkami rozcieńczającymi lub substratami:



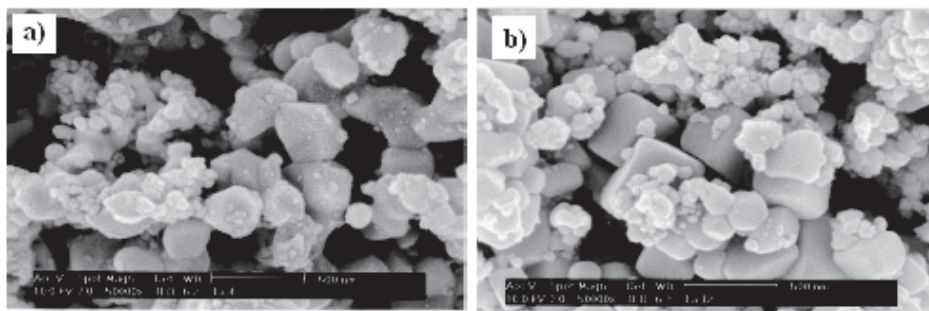
Przedstawione wyniki badań, pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że redukcja tlenku wolframu w obecności halogenków alkalicznych jest efektywną metodą syntezy nanoskopijnych proszków wolframu. Powstawaniu nanocząstek sprzyjają niska temperatura spalania oraz obecność dużej ilości stopionych soli w mieszaninie reakcyjnej. Im niższa temperatura, tym ruchliwość fazy ciekłej jest mniejsza, a jej przeciwdziałanie wzrostowi i aglomeracji cząstek staje się efektywniejsze. Z tego powodu w wyniku redukcji tlenku wolframu magnezem i azydkiem sodu powstają większe cząstki wolframu niż w przypadku reakcji z cynkiem lub borowodorkiem sodu.

3. SPALENIOWA SYNTEZA NANOPROSKÓW TANTALU

Nanoproszki tantalum otrzymuje się najczęściej przez redukcję pentatlenku ditantalu (Ta_2O_5) lub pentachlorku tantalum (TaCl_5). W porównaniu z tlenkiem wolframu, Ta_2O_5 jest związkem bardzo trwałym ($\Delta H = -2046 \text{ kJ/mol}$) i spośród dotychczas omówionych reduktorów jedynie magnez może być użyty do jego redukcji.

3.1. REDUKCJA Ta_2O_5 MAGNEZEM W OBECNOŚCI CHLORKU SODU LUB TLENKU MAGNEZU

Ładunki zaprasowane ze stechiometrycznej mieszaniny tlenku tantalum i magnezu ($\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg}$) spalają się w argonie, pod ciśnieniem 0,5 MPa, z prędkością ok. 24 mm/s, a temperatura spalania osiąga 2050°C [19]. W tych warunkach znaczna część wyjściowej mieszaniny jest rozpraszana w kierunku ścianek reaktora przez strumienie gazowego magnezu wydobywające się z wnętrza palącego się ładunku. Powoduje to niecałkowite przereagowanie substratów, co objawia się między innymi znacznie niższą wartością zmierzonej temperatury spalania od obliczonej, tzw. adiabatycznej temperatury spalania (2612°C). Rozcieńczanie mieszaniny reakcyjnej za pomocą MgO lub NaCl umożliwia obniżanie temperatury i prędkości spalania stwarzając warunki termiczne i dyfuzyjne sprzyjające powstawaniu nanoproszków tantalum z dużą wydajnością (Rys. 6).

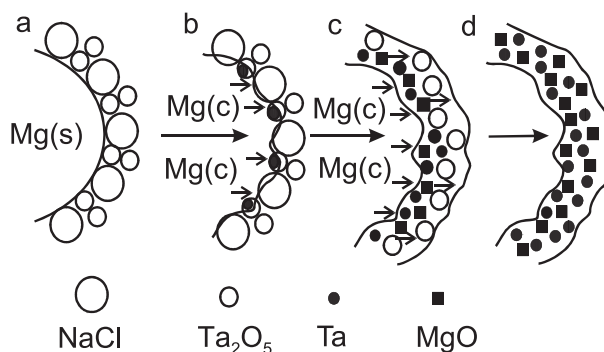


Rysunek 6. Zdjęcia SEM proszków tantalum otrzymanych w wyniku spalania mieszanin: (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 6\text{MgO}$ i (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 4\text{NaCl}$

Figure 6. SEM images of tantalum powders prepared by combustion of mixtures: a) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 6\text{MgO}$ and (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 4\text{NaCl}$

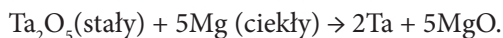
Lepszym dodatkiem okazał się NaCl, ponieważ efektywnie obniża temperaturę spalania, a po stopieniu się separuje cząstki reagentów, zapobiegając tym samym ich wzrostowi, aglomeracji oraz wzajemnym reakcjom tlenku tantalum z tlenkiem magnezu prowadzącym do złożonych tlenków magnezowo-tantalowych $\text{Mg}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$. Jeżeli czynnikiem chłodzącym jest MgO, tworzenie takich faz jest bardziej prawdopodobne, ponieważ MgO występuje w mieszaninie reakcyjnej w dużym nadmiarze. W dodatkowych eksperymentach wykazano, że produkty spalania binarnych mieszanin ubogich w magnez ($\text{Ta}_2\text{O}_5 + k\text{Mg}$, gdzie $k = 0,85-2,0$) zawierają fazy MgTa_2O_6 , $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ oraz $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Jest to jednoznaczny dowód, że w fali spalania tlenek tantalum reaguje z tlenkiem magnezu. Ponadto synteza w obecności MgO daje produkt o mniej regularnych kształtach krystalitów i wysokim stopniu aglomeracji cząstek.

Autorzy cytowanej pracy [19] zaproponowali prosty schemat wyjaśniający korzystny wpływ NaCl na morfologię proszków tantalum z syntezy spaleniowej (Rys. 7).

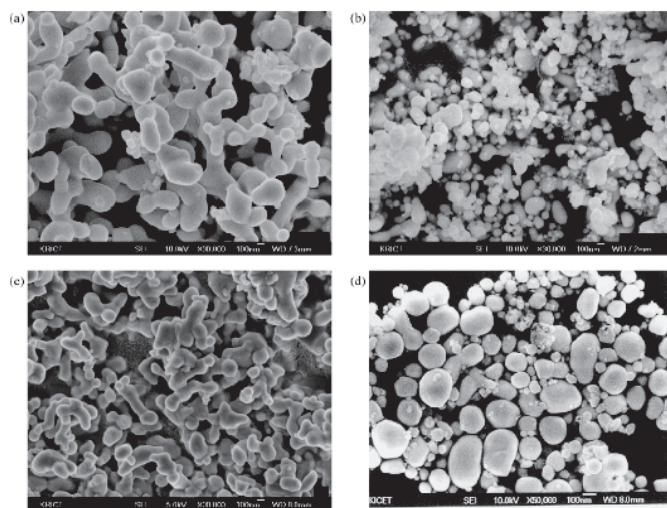


Rysunek 7. Schemat obrazujący tworzenie nanocząstek tantalum w stopionym chlorku sodu
Figure 7. A scheme for formation of tantalum nanoparticles in the liquid sodium chloride

Przed frontem fali spalania duże cząstki magnezu są wymieszane z mniejszymi cząstkami chlorku sodu i tlenku tantalum (Rys. 7a). W fali spalania, najpierw topi się magnez, inicjując tym samym reakcje redukcji tlenku tantalum (Rys. 7b):



Ciepło generowane w powyższej reakcji powoduje szybki wzrost temperatury a po osiągnięciu 810°C, NaCl ulega stopieniu (Rys. 7c). Od tego momentu stałe reagenty (Ta_2O_5 , Ta, MgO) są rozdzielone warstewkami ciekłego chlorku sodu i pozostają w tym stanie aż do zakończenia reakcji (Rys. 7d). Wraz ze wzrostem stężenia NaCl, reakcje ulegają spowolnieniu, ponieważ maleje temperatura i zwiększa się zasięg dyfuzji magnezu. W efekcie zmniejszeniu ulegają także rozmiary cząstek tantalum. Na przykład proszek Ta otrzymany w wyniku spalania mieszaniny $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 4\text{NaCl}$ zawiera sferoidalne cząstki o średnicach z przedziału 20–90 nm [19].



Rysunek 8. Zdjęcia SEM proszków tantalum uzyskanych w wyniku spalania mieszanin: (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{Mg} + 1,5\text{NaCl}$, (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{Mg} + 3,5\text{NaCl}$, (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 6\text{Mg} + 2,5\text{NaCl}$ oraz (d) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 9\text{Mg} + 2,5\text{NaCl}$

Figure 8. SEM images of tantalum powders produced by the combustion of mixtures: (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{Mg} + 1.5 \text{NaCl}$, (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{Mg} + 3.5\text{NaCl}$, (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 6\text{Mg} + 2.5\text{NaCl}$, (d) $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 9\text{Mg} + 2.5\text{NaCl}$

Stosunkowo niska temperatura wrzenia magnezu (1090°C) sprawia, że opuszcza on fazę skondensowaną strefy reakcji chemicznej w fali spalania znacznie łatwiej niż pozostałe reagenty. Fakt ten skłonił autorów pracy [20] do zastosowania mieszanin reakcyjnych zawierających nadmiar magnezu. Zakładano, że zagwarantuje to pełniejsze wykorzystanie tlenku tantalum, a ponadto nadmiarowy magnez będzie pełnił rolę dodatku obniżającego temperaturę reakcji. Wciąż jednak trzecim składnikiem wyjściowej mieszaniny był chlorek sodu, ze względu na jego korzystne działanie polegające na separowaniu cząstek reagentów podczas spalania próbki. Zgodnie

z oczekiwaniami stwierdzono, że zarówno zwiększenie ilości moli NaCl, jak i ilości moli Mg w mieszaninie reakcyjnej powoduje obniżenie temperatury spalania oraz zmniejszenie rozmiarów cząstek tantalum (Rys. 8).

Rosnąca zawartość dodatków powoduje także zmniejszenie stopnia aglomeracji cząstek oraz nadaje im kształt kulisty. Proszki charakteryzują się, jednak, stosunkowo małą jednorodnością wymiarową.

Natomiast nie powiodła się próba syntezy nanoproszków tantalum na drodze redukcji pentachloru tantalum za pomocą azydki sodu. W pracy [21] stwierdzono, że w reakcji pentachloru tantalum z azydkiem sodu ($TaCl_5 + 5NaN_3$), przebiegającej spontanicznie w hermetycznie zamkniętym reaktorze, powstają obok amorficznego azotku tantalum, także jego odmiany krystaliczne: heksagonalny TaN, sześcienny TaN oraz trygonalny $Ta_2N_{0,86}$, których cząstki mają wymiary submikronowe. Rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej chlorkiem sodu obniża ciepło reakcji i sprawia, że cząstki azotków są mniejsze oraz bardziej jednorodne pod względem kształtu i wymiarów. Jednocześnie rośnie zawartość fazy $Ta_2N_{0,86}$ kosztem udziału odmiany sześciennego TaN.

Sekwencja procesów przebiegających w fali spalania jest prawdopodobnie następująca: gazyfikacja $TaCl_5$, rozkład NaN_3 , redukcja $TaCl_5$ za pomocą sodu, azotowanie Ta, topienie NaCl, wzrost krystalitów TaN w stopionym NaCl. Duży molowy nadmiar azotu (na jeden mol tantalum przypada 15 moli azotu) i początkowo atomowa postać tantalum w mieszaninie reakcyjnej sprzyjają jego szybkiemu azotowaniu, a to w połączeniu z obecnością stopionego chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej ogranicza wzrost krystalitów TaN, korzystnie wpływa na kształt cząstek oraz zapobiega ich aglomeracji.

4. SPALENIOWA SYNTEZA NANOPROSZKÓW MOLIBDENU

Tritlenek molibdenum MoO_3 z łatwością ulega redukcji do molibdenum w warunkach samopodtrzymującego się spalania jego mieszanin z reduktorami o średnim potencjale redox oraz w obecności substancji rozcieńczających. Dotychczas opisano spaleniowe syntezy proszków molibdenum wykorzystujące borowodorki metali alkalicznych, cynk oraz magnez i węgiel w roli reduktorów [22–24].

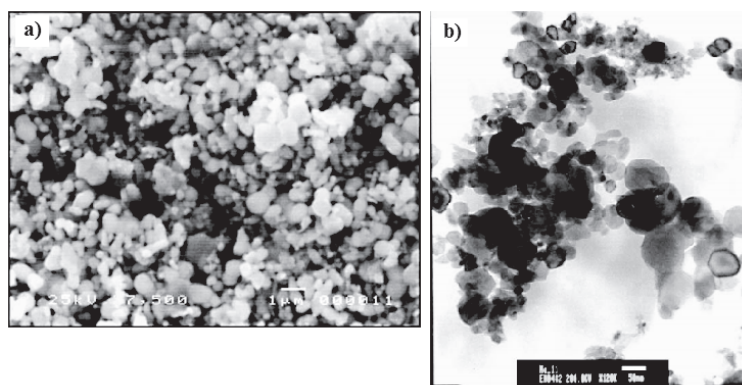
4.1. REDUKCJA MoO_3 BOROWODORKIEM SODU W OBECNOŚCI CHLORKU SODU

Podobnie jak w przypadku wolframu i tantalum, również nanoproszki molibdenum były po raz pierwszy otrzymane na drodze syntezy spaleniowej przez Nersissyan i in. [22]. Wykorzystując swoje wcześniejsze doświadczenia [16–20], autorzy ci wybrali tritlenek molibdenum (MoO_3), borowodorek sodu ($NaBH_4$) oraz chlorek sodu jako odpowiednio prekursor molibdenum, reduktor oraz dodatek modyfikujący kształty i rozmiary cząstek molibdenum.

Badania procesu spalania dwuskładnikowych mieszanin $\text{MoO}_3 + \alpha\text{NaBH}_4$ wykazały, że temperatura spalania osiąga wartość maksymalną ok. 1270°C , gdy $\alpha = 1,5$. Tylko ten skład mieszaniny reakcyjnej gwarantuje uzyskanie czystego proszku molibdenu (po rozpuszczeniu w wodzie produktów ubocznych, głównie NaBO_2). W przypadku niedoboru NaBH_4 ($\alpha = 1,25$) w produktach wykryto złożony tlenek sodu i molibdenu NaMo_2O_4 , natomiast nadmiar NaBH_4 ($\alpha = 1,75$) prowadzi do pojawienia się borków molibdenu (Mo_2B i MoB) w produktach reakcji.

Zaobserwowano także brak korelacji pomiędzy zmianami temperatury i prędkości spalania w funkcji zawartości NaBH_4 w mieszaninie reakcyjnej. W zakresie $\alpha = 1,2$ – $1,8$ fala spalania przemieszcza się ze stałą prędkością ok. 7 mm , natomiast gdy $\alpha = 2$ prędkość wzrasta do ok. 8 mm/s . Cytowani autorzy są zdania, że obserwowany brak korelacji jest wynikiem niekompletności redukcji MoO_3 w fali spalania, tzn. reakcje zachodzą także w stygnących stałych produktach spalania i ich efekt cieplny nie może wpływać na propagację fali spalania ze względów przestrzennych (tzw. anormalnie szeroka strefa reakcji chemicznych [22]).

Proszki molibdenu uzyskane w wyniku spalania stechiometrycznej mieszaniny $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4$ mają submikronowe wymiary, ale kształty ich cząstek są bardzo nieregularne (Rys. 9a).



Rysunek 9. Zdjęcia SEM proszków Mo otrzymanych w wyniku spalania mieszanin: (a) $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4$ i (b) $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4 + 2\text{NaCl}$

Figure 9. SEM images of Mo powders obtained by the combustion of mixtures: a) $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4$ and (b) $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4 + 2\text{NaCl}$

Rozcieńczanie mieszaniny chlorkiem sodu powoduje monotoniczne obniżanie temperatury i liniowej prędkości spalania, odpowiednio do ok. 800°C i ok. 2 mm/s w przypadku $\text{MoO}_3 + 1,5\text{NaBH}_4 + 2\text{NaCl}$. Są to warunki sprzyjające powstawaniu nanoprozków Mo o regularnych, sferycznych kształtach i średnicach z przedziału 20 – 100 nm (Rys. 9b).

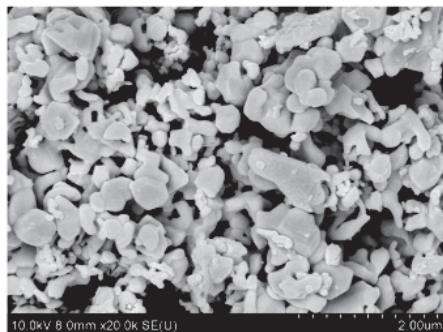
4.2. REDUKCJA MoO_3 CYNKIEM

Produkty spalania mieszaniny proszków tritlenku molibdenu i cynku ($\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$) zawierają głównie molibden i tlenek cynku, który z łatwością można rozpuścić w rozcieńczonych roztworach kwasów. Jeżeli spalanie przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym, intensywne parowanie cynku ze strefy reakcji chemicznej powoduje lokalne zubożenie mieszaniny reakcyjnej w ten substrat i w efekcie w produktach pozostaje MoO_3 . Aby uniknąć takiej sytuacji, autorzy pracy [23] zalecają stosowanie mieszanin o składzie $\text{MoO}_3 + 3,5\text{Zn}$.

Całkowitą redukcję tritlenku molibdenu w fali spalania propagującej się w mieszaninie $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$ można także zapewnić poprzez właściwy dobór gęstości i średnicy próbki oraz ciśnienia w reaktorze [24]. Wyniki obliczeń termochemicznych sugerowały, że pełne przereagowanie jest możliwe gdy temperatura spalania wynosi 1300–1600°C. Takie warunki są osiągalne podczas spalania mieszaniny stechiometrycznej pod ciśnieniem 1,5–2 MPa lub spalając próbkę zawierającą nadmiar cynku ($\text{MoO}_3 + 3,5\text{Zn}$) pod ciśnieniem atmosferycznym.

Badania eksperymentalne potwierdziły wyniki analiz teoretycznych. Wraz ze wzrostem ciśnienia w reaktorze od 0,1 do 2 MPa, temperatura spalania mieszaniny $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$, zaprasowanej do gęstości 0,45 g/cm³, wzrasta od ok. 1000 do ok. 1400°C. Dalszy wzrost ciśnienia (do 5MPa) praktycznie nie wpływa na temperaturę spalania. Ponadto tylko spalanie przy ciśnieniu 1–1,5 MPa daje pożądane produkty (Mo i ZnO z niewielką domieszką Zn), natomiast zarówno zmniejszenie, jak i zwiększenie ciśnienia, prowadzi do pojawienia się w produktach znacznych ilości cynku (nawet do ok. 11%) oraz MoO_2 . Przy ciśnieniach niższych od 1 MPa reakcje nie są kompletne ze względu na zbyt niską temperaturę spalania, natomiast przy ciśnieniach przekraczających 1,5 MPa część cynku migruje ze strefy reakcji chemicznych do niespalonej, porowatej części ładunku. Wniosek ten jest konsekwencją spostrzeżenia, że stężenie cynku w produktach monotonicznie rośnie wraz z odległością od płaszczyzny zapłonu próbki. Dzieje się tak, ponieważ najbardziej odległe warstwy ładunku najdłużej adsorbują pary cynku. Stwierdzono na przykład, że w produktach spalania mieszaniny $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$ o gęstości 0,45 g/cm³, pod ciśnieniem 5 MPa, stężenie cynku rośnie od 7,2% w warstwach pochodzących z początku ładunku do 14,5% w warstwach z końca ładunku [24].

Dalsze badania procesu spalania mieszaniny $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$ wykonywano pod ciśnieniem 1,5 MPa. Obejmowały one wpływ gęstości i średnicy ładunku na skład fazowy i mikrostrukturę produktów. Zwiększenie gęstości początkowej z 0,45 do 0,65 g/cm³, powoduje obniżenie temperatury spalania o ok. 100°C i pojawienie się MoO_2 w produktach reakcji. Lepiej więc spalać ładunki o mniejszej gęstości.



Rysunek 10. Zdjęcie SEM proszku Mo uzyskanego w wyniku spalania mieszaniny $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$ w optymalnych warunkach

Figure 10. SEM images of Mo powders prepared by the combustion of $\text{MoO}_3 + 3\text{Zn}$ mixture under the optimal conditions

W warunkach eksperymentu (gęstość próbki $0,45 \text{ g/cm}^3$, ciśnienie w reaktorze $1,5 \text{ MPa}$) kompletnemu spalaniu ulegają ładunki o średnicy ok. 25 mm . Jednak spalanie przebiega w reżimie oscylacyjnym, a maksymalna temperatura reakcji (ok. 1250°C) jest wciąż niższa od wymaganej (ok. 1300°C). Stacjonarnie spalają się ładunki o średnicy 55 mm . Temperatura w fali spalania osiąga wówczas 1400°C . Reakcje redukcji są niemal kompletne, ponieważ surowe produkty reakcji zawierają zaledwie $0,8\%$ metalicznego cynku. Po wymywaniu rozcieńczonym kwasem solnym i wodą uzyskano proszek Mo o powierzchni właściwej $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ i wymiarach cząstek z przedziału $0,1\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$ (Rys. 10). Zawartość tlenu w końcowym produkcie oszacowano na $0,18\%$ [24].

4.3. REDUKCJA MoO_3 MIESZANINĄ MAGNEZU I WĘGLA

Reakcje redukcji tritlenku molibdenu magnezem charakteryzują się wyjątkowo dużymi zmianami standardowej entalpii ($\Delta H_o = -1060 \text{ kJ/mol}$) oraz entalpii swobodnej ($\Delta G_o = -1040 \text{ kJ/mol}$) [25]. W efekcie proces spalania mieszanin $\text{MoO}_3 + 3\text{Mg}$ przebiega bardzo gwałtownie, a temperatura w fali spalania przekracza 3000°C . W tych warunkach znaczna część substratów ulega szybkiej gazyfikacji i opuszcza strefę reakcji chemicznych (temperatury wrzenia Mg i MoO_3 wynoszą odpowiednio 1090 i $1155 \text{ }^\circ\text{C}$). W celu obniżenia temperatury spalania i tym samym złagodzenia warunków redukcji MoO_3 , autorzy pracy [25] proponują zastąpienie części magnezu węglem (konkretnie sadzą), ponieważ standardowa entalpia swobodna reakcji $\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$ ma wartość dodatnią i wynosi ok. 270 kJ/mol .

Obliczenia termochemiczne jednoznacznie potwierdziły możliwość realizacji samopodtrzymującego się, ale jednocześnie kontrolowanego procesu syntezy molibdenu w wyniku redukcji MoO_3 za pomocą magnezu i węgla. Analizowano mieszaniny o ogólnym składzie $\text{MoO}_3 + x\text{Mg} + y\text{C}$. Zakładano, że reakcje przebie-

gają pod ciśnieniem 2 MPa. Wyłącznie pożądane produkty reakcji, tzn. Mo, MgO i CO, powstają jeżeli temperatura spalania wynosi od 1700 do 2500°C, a współczynniki x i y mają wartości z przedziałów: $1,1 < x < 1,7$ oraz $1,3 < y < 1,9$. Jeżeli temperatura spalania jest mniejsza od 1600°C (mała ilość Mg w mieszaninie reakcyjnej), MoO₃ ulega tylko częściowej redukcji i w produktach reakcji występuje MoO₂, natomiast w nadmiernie wysokich temperaturach tworzą się węgliki molibdenu (Mo₂C i MoC).

Badania eksperymentalne pozwoliły uściślić warunki prowadzenia reakcji gwarantujące wysoki stopień przemiany i czystość produktów. Za optymalne uznano mieszaniny o składach: MoO₃ + (1,5–1,7)Mg + (1,25–1,35)C. Kompozycje te zaprasowane w ładunki o gęstości ok. 1,1 g/cm³ i średnicy 20 mm spalają się pod ciśnieniem 2 MPa z prędkością ok. 7 mm/s. Temperatura spalania osiąga w tych warunkach 2000–2200°C.

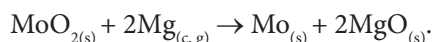
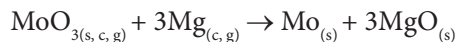
Proszki molibdenu zawierające dobrze rozseparowane, sferoidalne cząstki o średnicach z przedziału 1–3 μm otrzymano spalając mieszaniny o składach MoO₃ + 1,5Mg + 1,25C oraz MoO₃ + 1,67Mg + 1,33C pod ciśnieniem 2 MPa. Taka morfologia produktów sugeruje, że cząstki powstają wskutek krzepnięcia fazy ciekłej. W oczyszczonych produktach syntez stwierdzono obecność węgla w ilości 0,42%, z czego 0,15% w formie pierwiastkowej.

Zwiększenie ilości węgla do 1,5 mola, przy zachowaniu tej samej ilości magnezu, drastycznie zmienia strukturę produktów. Dominują wówczas wiskersy (przypuszczalnie węgliki molibdenu) o średnicy 1–2 μm i długości 20–30 μm. Wskazuje to na rosnący udział fazy gazowej w kształtowaniu struktury produktów. Z kolei przy mniejszej ilości Mg w mieszaninie reakcyjnej (1,25 lub 1,5 mola), zwiększanie zawartości węgla skutkuje zmniejszeniem wymiarów cząstek Mo.

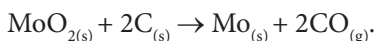
Wyniki badań procesu spalania mieszanin MoO₃ + x Mg + y C oraz składu fazowego i struktury produktów pozwoliły zaproponować mechanizm jednoczesnej, autotermicznej redukcji MoO₃ magnezem i węglem [25]. Reakcje rozpoczynają się już w temperaturze 400–650°C od redukcji MoO₃ do MoO₂ za pomocą węgla:



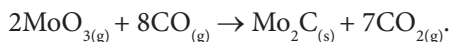
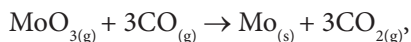
Po stopieniu magnezu (650°C) rozpoczynają się silnie egzotermiczne reakcje redukcji tlenków molibdenu:



Ciepło wydzielone w powyższych reakcjach powoduje szybki wzrost temperatury i umożliwia zachodzenie endotermicznej redukcji ditlenku molibdenu węglem:



Jednocześnie MoO_3 , w fazie gazowej, ulega redukcji i węglifikowaniu:



Wiskersy obecne w produktach spalania mieszanin zawierających duże ilości magnezu i węgla potwierdzają to założenie, ponieważ mogą one powstawać wyłącznie z fazy gazowej [25].

5. MAKROKINETYCZNE ASPEKTY REDUKCYJNEJ SYNTEZY PROSZKÓW METALI

Redukcja tlenków metali w fali spalania jest złożonym, wieloetapowym procesem przebiegającym w wielofazowej mieszaninie reagentów i w wysokiej temperaturze. Wiele użytecznych informacji o procesie spalania, takich jak struktura i szerokość fali spalania, temperatura początku reakcji chemicznych oraz temperatura spalania, a także temperatury i czasy trwania przemian fazowych reagentów, dostarczają eksperymentalnie wyznaczone rozkłady (przebiegi) temperatury w fali spalania. Najłatwiej i najdokładniej można zmierzyć i zarejestrować profile temperaturowe za pomocą możliwie cienkich i odpornych termicznie termopar sprzężonych z szybkimi rejestratorami sygnałów elektrycznych generowanych przez termopary [26].

Przyjmuje się, że reakcje w fali spalania rozpoczynają się w temperaturze topnienia lub rozkładu reduktora (Zn: 420°C, Mg: 660°C, NaBH_4 : 400°C). Płaszczyna, w której panuje ta temperatura dzieli falę spalania na dwie strefy, a mianowicie strefę podgrzewania mieszaniny reakcyjnej i strefę reakcji chemicznych. Bezpośrednio za płaszczyną, na której rozpoczynają się reakcje chemiczne, temperatura gwałtownie wzrasta, a następnie względnie powoli osiąga wartość maksymalną, nazywaną temperaturą spalania. Miejsce osiągnięcia maksimum na przebiegu temperatury wyznacza koniec strefy reakcji chemicznych. Szerokość strefy reakcji chemicznych jest dużo większa niż szerokość strefy podgrzewania reagentów, szczególnie w przypadku rozcieńczonych mieszanin reakcyjnych [13].

Jeżeli dominujące reagenty ulegają przemianom fazowym w temperaturach niższych od temperatury spalania, w fali spalania można wyróżnić obszary izotermiczne. Na przykład na rozkładzie temperatury w fali spalania mieszanin $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + (2-4)\text{NaCl}$, zarejestrowano odcinki plateau odpowiadające temperaturom ok. 1180 i 1430°C, które są wynikiem wrzenia odpowiednio magnezu (1107°C) i NaCl (1410°C) [19]. Z kolei za spowolnienie wzrostu temperatury w fali spalania

mieszaniny $\text{WO}_3 + 3\text{Zn} + 4\text{NaCl}$ przy 660–700°C odpowiada endotermiczny proces topnienia chlorku sodu [17].

Wykorzystując eksperymentalnie wyznaczone rozkłady temperatury w fali spalania $T(x)$ oraz parametry termofizyczne mieszanin reakcyjnych można obliczyć stopień przemiany $\eta(x)$ i szybkość uwalniania energii $\Phi(x)$ dla różnych wartości współrzędnej przestrzennej x [26]:

$$\eta = \frac{\rho u c (T - T_0) - \lambda_m \frac{dT}{dx}}{(\lambda_p - \lambda_m) \frac{dT}{dx} + Q \rho u}$$

$$\Phi = \rho u Q \frac{dT}{dx}$$

gdzie: ρ - gęstość mieszaniny, u - liniowa prędkość spalania, c - ciepło właściwe mieszaniny, Q - ciepło spalania, λ_m - przewodność cieplna mieszaniny, λ_p - przewodność cieplna produktów, T_0 - temperatura początkowa mieszaniny.

Po wyznaczeniu zależności $\eta(x)$ i $\Phi(x)$, można także obliczyć energię aktywacji E_a reakcji chemicznych w układach: stały tlenek metalu - ciekły reduktor - ciekły lub stały chlorek sodu. Dodatkowo wykorzystuje się do tego celu wyrażenie na szybkość uwalniania ciepła w postaci [27]:

$$\Phi = \eta Q K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

gdzie: K_0 - współczynnik częstości, R - uniwersalna stała gazowa.

Obliczone w ten sposób pozorne energie aktywacji redukcijnej syntezy proszków wolframu, molibdenu i tantalu w obecności chlorku sodu wynoszą odpowiednio: 54±8, 188±21 i 85±8 kJ/mol [13].

PODSUMOWANIE

W ostatnich kilkunastu latach opracowano kilka metod wytwarzania nanoproszków wysokotopliwych i twardych metali. Obejmują one zarówno metody fizyczne jak i chemiczne. Wśród nich należy przede wszystkim wymienić kondensację z fazy gazowej (wytwarzanej w procesach chemicznych lub fizycznych), wysokoenergetyczne mielenie w młynach kulowych, metodę elektrowybuchową oraz syntezę spaleniwą. Metody fizyczne wymagają specjalistycznego oprzyrządowania i charakteryzują się małą zdolnością produkcyjną. W syntezie spaleniwowej problemem jest zwykle zapewnienie wysokiej czystości produktów.

Część tych problemów rozwiązuje autotermiczna, redukcyjna synteza proszków twardych metali w obecności chlorków metali alkalicznych. Niewątpliwie można ją uznać za wydajną i tanią metodę syntezy względnie czystych proszków wolframu,

tantalu i molibdenu. Prekursorami tych metali są ich tlenki. Reduktorami cynk, magnez lub borowodurek sodu. Stechiometryczną mieszaninę tych substratów rozcieńcza się chlorkiem sodu, który podczas spalania pochłania ciepło, obniża temperaturę reakcji i zapobiega procesom aglomeracji cząstek metalu. Ponadto tworzy warstewki chroniące cząstki metali przed ich utlenianiem. Zwykle dopiero podczas izolowania metalu z surowych produktów reakcji dochodzi do ich powierzchniowego utlenienia. W przypadku proszków wolframu, molibdenu i tantalu zawartość tlenu nie przekracza jednak 1% [13].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.G. Merzhanov, *Ceramics International*, 1995, **21**, 371.
- [2] A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang, *Adv. Chem. Eng.*, 1998, **24**, 78.
- [3] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 507.
- [4] P. Mossino, *Ceramics International*, 2004, **30**, 311.
- [5] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, *Proc. Combust. Inst.*, 2007, **31**(2), 1789.
- [6] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2008, **12**, 44.
- [7] J.H. Lee, H.H. Nersisyan, C.W. Won, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(1), 251.
- [8] C. Farley, T. Turnbull, M.L. Pantoya, E.M. Hunt, *Acta Materialia*, 2011, **59**, 2447.
- [9] B.C. Tappan, S.A. Steiner III, E.P. Luther, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4544.
- [10] B.C. Tappan, M.H. Huynh, M.A. Hiskey, D.E. Chavez, E.P. Luther, J.T. Mang, and S.F. Son, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6589.
- [11] Ch.K. Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, 2003, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [12] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *J. Mater. Res.*, 2002, **17**(11), 2859.
- [13] C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.J. Won, J.H. Lee, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2010, **14**, 53.
- [14] J.H. Lee, D.H. Seo, C.W. Won, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 5311.
- [15] C.W. Won, J.C. Jung, S.G. Ko, J.H. Lee, *Mater. Research Bull.*, 1999, **34**(14/15), 2239.
- [16] H.H. Nersisyan, J. H. Lee, C.W. Won, *Comb. Flame*, 2005, **142**, 241.
- [17] H. Won, H.H. Nersisyan, C.W. Won, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **153**, 193.
- [18] H.H. Nersisyan, H. Won, C.W. Won, K.C. Cho, *Powder Technology*, 2009, 189, 422.
- [19] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Comb. Flame*, 2003, **135**, 539.
- [20] H. Won, H.H. Nersisyan, C.W. Won, *J. Alloys Comp.*, 2009, **478**, 716.
- [21] S. Cudziło, W. Trzeciński, S. Dyjak, M. Czugała, *Biul. WAT*, 2008, **57**(3), 39.
- [22] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **89**, 283.
- [23] S.K. Ko, C.W. Won, S.S. Chun, B.S. Chun, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 5311.
- [24] D. Davtyan, K. Manukyan, R. Mnatsakanyan, S. Kharatyan, *Int. J. Refractory Metals&Hard Materials*, 2010, **28**, 601.
- [25] S.V. Aydinyan, Zh. Gumruyan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, **172**, 267.
- [26] A.A. Zenin, A.G. Mrezhanov, H.H. Nersisyan, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 1980, **250**, 880.
- [27] A.G. Merzhanov, *Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 1.