



Zastosowanie spaleniowej syntezy do wytwarzania nanoproszków wolframu i renu przeznaczonych na spieki ciężkie

TOMASZ MAJEWSKI, STANISŁAW CUDZIŁO¹, MAGDA CZUGAŁA¹

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechatroniki,

¹Wydział Nowych Technologii i Chemii, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Otrzymano nanoproszki wolframu i renu na drodze redukcji tritlenku wolframu i renianu(VII) amonu (oraz ich mieszanin) za pomocą azydku sodu. Reakcję prowadzono w wyniku samopodtrzymującej się wysokotemperaturowej syntezy (SHS). Zbadano skład chemiczny i fazowy oraz morfologię oczyszczonych produktów syntezy, a następnie wytworzono z nich spieki. Wyznaczono gęstość uzyskanych próbek i przeprowadzono mikroskopowe analizy ich powierzchni. Stwierdzono, że spieki z nanoproszków uzyskanych metodą SHS mają lepsze właściwości użytkowe od spieków otrzymanych z mieszanin handlowych proszków o rozdrobnieniu mikrometrowym.

Słowa kluczowe: synteza spaleniowa, wolfram, ren, metale ciężkie, nanoproszki, materiały spiekane

Symbole UKD: 621.762

1. Wstęp

Wolfram należy do grupy metali wysokotopliwych: topi się w temperaturze bliskiej 3700 K, a jego temperaturę wrzenia ocenia się na ok. 6000 K. Wśród zalet wolframu wymienia się ponadto dużą wytrzymałość i twardość w wysokich temperaturach, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz wysoką odporność erozyjną. Jest powszechnie stosowany jako dodatek do wysokogatunkowych stali, w których tworzy twarde i trwałe w podwyższonych temperaturach węgliki. Ze stopów wolframu wykonuje się elektrody lamp elektronowych i rentgenowskich. Druk wolframowy jest używany do wyrobu elementów grzewczych do wysokotemperaturowych pieców. Jednym z najważniejszych praktycznych zastosowań wolframu jest oczywiście wyrób włókien do żarówek elektrycznych [1].

Z dużą gęstością i twardością wolframu wiążą się jego militarne zastosowania, a mianowicie wykorzystuje się go jako składnik spieków przeznaczonych do wyrobu rdzeni podkalibrowych i pełnokalibrowych pocisków przeciwpancernych. W tych zastosowaniach pożądane jest, aby materiał rdzenia charakteryzował się dużą wytrzymałością w warunkach szybkiego odkształcenia. Niestety nawet niewielkie domieszki innych pierwiastków, a szczególnie węgla, sprawiają, że rdzenie wolframowe są zbyt kruche. Poprawę właściwości mechanicznych spieków na bazie wolframu można uzyskać poprzez użycie możliwie czystych proszków o jak największym rozdrobnieniu oraz zastosowanie dodatków stopowych, a wśród nich renu, niklu i żelaza [2, 3].

W przemyśle proszki wolframu otrzymuje się w wyniku redukcji tritlenku wolframu za pomocą wodoru, węgla lub wapnia, albo w reakcji heksafluorku wolframu z wodorem w fazie gazowej [1]. Cząstki tak uzyskanych proszków mają nieregularne kształty i wymiar od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Zastosowanie dużych cząstek wolframu (które dodatkowo rozrastają się podczas spiekania w obecności fazy ciekłej) uniemożliwia uzyskiwanie spieków o dużej wytrzymałości i ciągliwości.

Podobnie jak w przypadku innych materiałów, nanoproszki wolframu mają znacznie lepsze właściwości niż ich odpowiedniki o mikrometrowych rozmiarach. 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 [3].

Znanych jest kilka sposobów syntezy nanoproszków wolframu, np. mechanicznie aktywowana redukcja WO_3 za pomocą magnezu [4], kondensacja par wolframu uzyskanych w wyniku termicznego (plazmowego) rozkładu aerozolu prekursora [5], synteza spalenkowa w fazie gazowej [6], synteza w autoklawie z wykorzystaniem WCl_6 i $Si(SiMe_3)_4$ [7] oraz niskotemperaturowa redukcja WO_3 za pomocą azydku lub borowodorku sodu w obecności chlorku sodu [8].

Ostatnia z wymienionych metod została opracowana niedawno (2005 r.) przez Nersisyana i in. Zdaniem jej twórców jest najłatwiejsza w realizacji, ponieważ nie wymaga ani specjalistycznego oprzyrządowania ani drogich i trudnodostępnych surowców. Skład mieszanin reakcyjnych jest dobierany tak, aby umiarkowanie egzotermiczne reakcje rozpoczynały się w stosunkowo niskiej temperaturze (400-450°C) i przebiegały w środowisku stopionych soli i tlenków sodu. Ułatwia to rozprzestrzenianie się fali spalania i jednocześnie zapobiega nadmiernemu wzrostowi krystalitów i ich aglomeracji. Produkty uboczne syntezy mogą być z łatwością usunięte, ponieważ są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Poza wolframem, tą metodą otrzymano także nanoproszki tytanu, tantalu, niobu, molibdenu oraz węgliku tytanu i azotku tantalu [9-13]. W cytowanych pracach opisano warunki prowadzenia syntezy oraz scharakteryzowano uzyskane produkty pod względem

składu i mikrostruktury (morfologia, rozdrobnienie), nie zajmowano się natomiast badaniem możliwości zastosowań otrzymanych proszków.

Ren z wolframem tworzy stopy, wykazując rozpuszczalność w wolframie 32% (atom.) w temperaturze 1100°C. Charakteryzuje się ok. 3,5 razy większą zdolnością do odkształcenia plastycznego niż wolfram. Dlatego stopy wolframu z renem można poddawać obróbce plastycznej zarówno na gorąco, jak i na zimno, podczas gdy wolfram jest obrabiany plastycznie przede wszystkim w wysokiej temperaturze.

Stopy W-Re oprócz bardzo wysokich właściwości mechanicznych (np. dla stopu 80W-20Re: $R_m = 1512$ MPa, wydłużenie $A = 5,9\%$ [14]) charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną, wysoką odpornością na korozję i erozję, dużą odpornością na działanie łuku elektrycznego. Znajdują zastosowanie jako materiały na wysokoprądowe styki elektryczne. Wytwarza się z nich także termoelementy do pomiaru temperatury w zakresie 1700-2000°C. W dziedzinie techniki uzbrojenia prowadzi się badania rdzeni pocisków przeciwpancernych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz nanoproszków wolfram-ren otrzymanych na drodze redukcji mieszanin tritlenku wolframu (WO_3) i renianu(VII) amonu (NH_4ReO_4) za pomocą azydki sodu. Reakcje prowadzono w obecności krzemionki, której zadaniem było obniżenie temperatury i tym samym zapobieganie wzrostowi krystalitów metali i ich aglomeracji.

Oczekiwano, że wstępna homogenizacja prekursorów wolframu i renu oraz ich jednoczesna redukcja w fali spalania umożliwi uzyskanie jednorodnej mieszaniny lub nawet proszków stopu tych metali. Uzyskane produkty poddano prasowaniu izostatycznemu oraz kilkustopniowemu spiekaniu, zmierzono gęstość spieków oraz wykonano badania mikroskopowe powierzchni. Oprócz tego wykonano i przebadano w tych samych warunkach spieki z mechanicznych mieszanin proszków wolframu i renu dostępnych w handlu (o rozdrobnieniu mikrometrycznym). Porównano właściwości obydwu materiałów.

2. Synteza i badania proszku 95W-5Re

Wyjściowe mieszaniny przygotowywano przez utarcie w moździerzu porcelanowym mieszaniny tritlenku wolframu, renianu(VII) amonu, azydki sodu i krzemionki o składzie molowym $0,95WO_3 + 0,05NH_4ReO_4 + 6NaN_3 + 3SiO_2$. Zgodnie z atestami dostawców zastosowane odczynniki miały następujące właściwości:

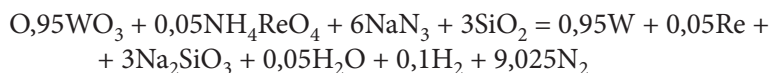
- WO_3 (Fluka Analytical), czystość 99,9% — wymiary cząstek w przedziale 50-100 μm ,
- NH_4ReO_4 (Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice) — czystość 99,8%,
- NaN_3 (Riedel-de Haën) — czystość min. 99%,
- SiO_2 (POCH, Gliwice), czystość min. 99%, wymiary cząstek poniżej 1 μm .

Po homogenizacji (ucieranie w ciągu 15 min.) mieszaniny proszkowej, prasowano próbki o średnicy ok. 30 mm i masie ok. 50 g.

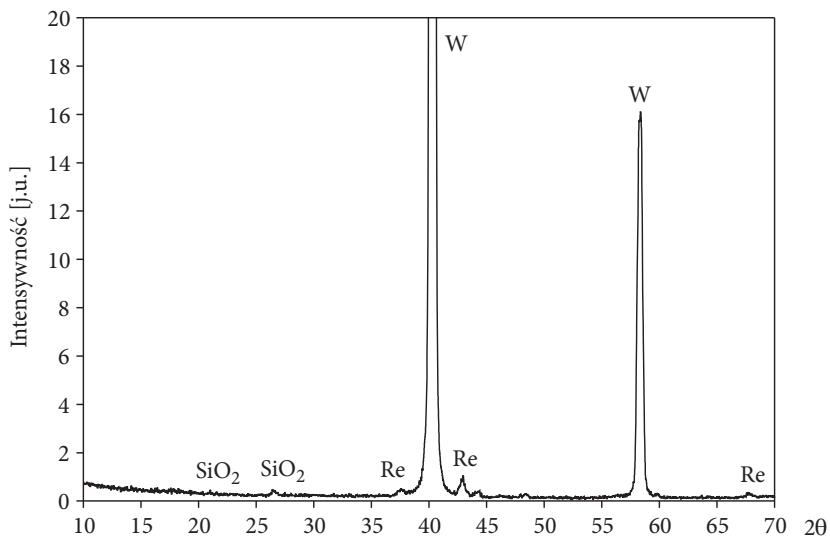
Syntezę tak przygotowanych próbek prowadzono w hermetycznym, stalowym reaktorze o pojemności $2,75 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, wypełnionym argonem pod ciśnieniem 1,0 MPa. Proces spalania inicjowano termoelektrycznie.

Stałe produkty reakcji ługowano dwukrotnie wodą destylowaną. W każdym przypadku masa rozpuszczalnika była dziesięciokrotnie większa od masy oczyszczonej próbki. Wymywanie prowadzono w temperaturze wrzenia w ciągu 4 godzin. Uzyskany proszek oddzielano od roztworu metodą filtrowania, a następnie przeemywano wodą destylowaną i suszono do momentu uzyskania suchego produktu.

Założono, że w trakcie spalania próbek reakcje zachodzą zgodnie z następującym równaniem:



Produkty główne powyższej reakcji powinny zawierać (wg obliczeń) 94,94% wolframu i 5,06% renu (udział masowy). W celu zbadania ich rzeczywistego składu, próbki produktów roztwarzano w mineralizatorze mikrofalowym, w obecności kwasu azotowego(V), solnego i fluorowodorowego. Zawartość wolframu oznaczono metodą wagową w postaci tritlenku wolframu, natomiast zawartość renu oszacowano techniką ICP (Inductively Coupled Plasma) za pomocą sekwencyjnego spektrometru emisyjnego JY 138 Ultrace firmy Jobin-Yvon.



Rys. 2.1. Dyfraktogram proszku wolfram-renu otrzymanego na drodze syntezy spaleniowej

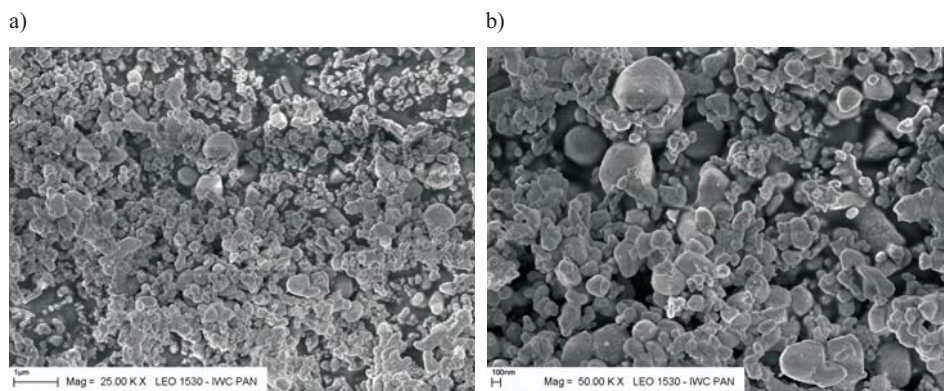
Analizy wykazały, że uzyskane proszki zawierają 94,74% wolframu i 4,79% renu (podano wartości średnie z trzech oznaczeń). Pozostałe 0,47% stanowią zanieczyszczenia, spośród których najważniejszym jest tlen.

Analizy fazowe uzyskanych proszków wykonano za pomocą dyfraktometru D500 firmy Siemens. Do badań używano linii $\text{CuK}\alpha$ promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 1,5418\text{\AA}$. Detektorem był wysokorozdzielczy licznik półprzewodnikowy $\text{Si}[\text{Li}]$. Warunki pracy lampy ustalone były na 40 kV i 35 mA. Pomiary wykonano metodą krokową w zakresie kątów 2θ od 10° do 70° z krokiem $0,05^\circ$ i czasem zliczania 10 s. Przykładowe widmo XRD oczyszczonych produktów syntezy przedstawiono na rysunku 2.1.

Wyniki analiz dyfraktometrycznych pozwalają stwierdzić, że podstawowymi składnikami badanego proszku jest wolfram o sieci regularnej i heksagonalny ren. Podwójna struktura refleksów wolframu pochodzi od obszarów o dwóch różnych wartościach stałych sieci: ok. 3,167 i 3,158 Å i może być wynikiem obecności krystalitów czystego wolframu i faz międzymetalicznych wolfram-ren. Średnie rozmiary krystalitów regularnej odmiany wolframu, wyznaczone metodą Scherera, wynoszą ok. 80 nm, natomiast w przypadku renu parametr ten ma wartość ok. 7 nm (w kierunku $\langle 110 \rangle$). W widmie występują także piki o małej intensywności, które mogą być przypisane kwarcowi (SiO_2). Można przypuszczać, że część tego związku nie przereagowała z tlenkiem sodu i nie została całkowicie usunięta podczas wmywania surowych produktów gorącą wodą.

Proszki W-Re badano techniką wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej za pomocą mikroskopu LEO 1530 Zeiss (Niemcy), przy napięciu 20 kV. Przykładowe zdjęcia proszków umieszczono na rysunku 2.2.

Cząstki proszku wolfram-ren otrzymanego na drodze syntezy spaleniowej są dość regularne pod względem kształtu i mają wymiary submikronowe, od kilku-



Rys. 2.2. Zdjęcia SEM proszku wolfram-ren z syntezy spaleniowej: a) pow. 2500x; b) pow. 5000x

dziesięciu do ok. 500 nm. Niekorzystną cechą jest to, iż część najmniejszych cząstek połączonych jest w aglomeraty o średnicy kilkuset nm.

3. Wytwarzanie i badanie spieków 95W-5Re

W następnym etapie badań proszki nanometryczne, otrzymane na drodze syntezy spaleniowej, wykorzystano do wykonania próbek spiekanych. Dla porównania przeprowadzono również badania próbek z proszków wykonanych w sposób konwencjonalny z mieszanki proszków 95W-5Re, do sporządzenia której użyto proszków o rozdrobnieniu mikrometrycznym, wytworzonych tradycyjnymi metodami. Poniżej przedstawiono ich charakterystykę.

Proszek wolframu otrzymano w wyniku redukcji WO_3 . Był to materiał o czystości powyżej 99,9% (produkcji firmy Baildonit). Skład chemiczny użytego proszku przedstawiono w tabeli 3.1.

TABELA 3.1

Skład chemiczny proszku wolframu

Zawartość zanieczyszczeń [ppm]																
Fe	Si	S	Mg	Ca	Ni	Mo	K	Na	Al	O ₂	C	Mn	Cr	Co	Cu	W
100	< 10	< 10	< 10	10	< 10	10	< 10	< 10	< 20	800-900	10	< 10	< 10	< 10	< 10	reszta

Średnia średnica ziaren proszku wolframu, określona metodą metalografii ilościowej, wynosi 2,9 μm .

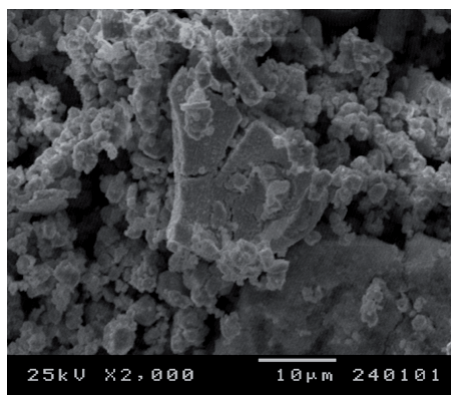
Z kolei ren metaliczny był uzyskany poprzez redukcję renianu(VII) amonu, wyprodukowanego przez Zakład Hydrometalurgii Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Proces ten przeprowadzano w Wojskowej Akademii Technicznej stosując atmosferę zdysocjowanego amoniaku. W tabeli 3.2 zamieszczono skład chemiczny tego proszku. Średnia średnica ziaren proszku renu wynosiła 8,17 μm .

TABELA 3.2

Charakterystyka metalicznego proszku Re wytworzonego z renianu (VII) amonu

Zawartość zanieczyszczeń [ppm]										
Re [%]	K	Cu	Fe	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Ca	Zn
99,9	< 20	< 3	< 5	< 3	< 5	< 5	< 10	25	< 5	< 5

Składniki mieszano w młynku kulowym przez 10 h w celu zapewnienia jednorodności materiału przygotowanego do prasowania (stosunek masy kul do masy proszku — 2:1, prędkość obrotowa młynka — 300 obr/min). Na rysunku 3.1 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe wykonanej mieszanki.



Rys. 3.1. Mieszanka proszków 95W-5Re — pow. 2000×

W wyniku mieszania uzyskano proszek o średniej średnicy ziaren $3,32 \mu\text{m}$. Obserwacje mikroskopowe wykazały jednak, że ziarna mają nieregularny kształt i bardzo znacznie różnią się wymiarami — od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.

Proces wytwarzania spieków W-Re składał się z następujących etapów:

- prasowanie izostaticzne (ciśnienie 300 MPa) na zimno kształtek walcowych z mieszaniny wolframu i renu oraz z proszku otrzymanego na drodze syntezy spaleniowej,
- spiekanie wstępne wyprasek w temperaturze 1150°C przez 1 godz., w atmosferze zdysocjowanego amoniaku,
- spiekanie końcowe w próżni w temperaturze 1520 lub 1700°C , w ciągu 2godz.

Wyniki badań uzyskanych spieków przedstawiono w tabeli 3.1. Próbkę z akronimem SHS w nazwie wytworzono z proszku otrzymanego na drodze syntezy spaleniowej.

Jak wynika z przedstawionych danych, proszki nanometryczne charakteryzują się gorszą zagęszczalnością od proszków mikrometrycznych. Po spiekaniu w niskiej temperaturze gęstość próbek jest niższa, natomiast w temperaturze 1520°C i 1700°C — wyższa w stosunku do próbek wykonanych z proszku mikrometrycznego.

W dalszej części badań dokonano analizy zglądów metalograficznych wykonanych próbek, które następnie sfotografowano przy użyciu mikroskopu metalograficznego NEOPHOT 2. Przykładowe zdjęcia pokazano na rysunku 3.2.

TABELA 3.1

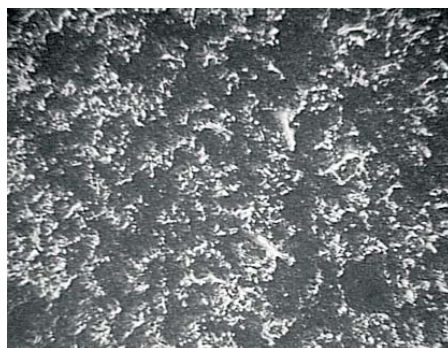
Wyniki pomiarów gęstości i porowatości spieków

Symbol próbki	Gęstość [g/cm ³]				Porowatość [%]	
	Wypraski	Spiek 1150°C	Spiek 1520°C	Spiek 1700°C	Spiek 1520°C	Spiek 1700°C
95W-5Re	11,58	11,64	11,28	11,68	41,90	39,84
95W-5Re SHS	8,09	9,52	12,97	12,57	33,07	35,16

a)



b)



Rys. 3.2. Zdjęcia metalograficzne próbek 95W-5Re spiekanych w próżni (temperatura 1500°C, czas 2 godziny): a) z mieszanki nanometrycznej; b) z mieszanki mikrometrycznej — pow. 2000×

Próbka wykonana z mieszanki 95W-5Re, otrzymanej metodą syntezy spalenkowej, charakteryzuje się mniejszą średnią porowatością, natomiast jej rozkład jest nieco mniej równomierny niż w przypadku próbki wykonanej z proszku mikrometrycznego.

3. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że proszki wolfram-renu o nanometrycznym rozdrobnieniu mogą być otrzymane na drodze syntezy spalenkowej, dzięki wykorzystaniu tritlenku wolframu, renianu(VII) amonu, azydki sodu i ditlenku krzemu w roli, odpowiednio, prekursorów metali, reduktora i dodatku obniżającego temperaturę reakcji.

Stosunek molowy wolframu i renu może być zmieniany w szerokich granicach, poprzez zmianę składu mieszaniny reakcyjnej.

Niewykluczone jest tworzenie faz międzymetalicznych wolfram-renu już na etapie syntezy proszku, szczególnie przy większej zawartości renu w mie-

szaninie. Skala syntezy może być z łatwością zwiększona, ponieważ spalanie mieszanin jest procesem powolnym i zachodzi z uwolnieniem stosunkowo małej ilości energii.

Produkty syntezy spaleniowej pozwalają uzyskać materiał o większej gęstości niż ich odpowiedniki przygotowane z proszków handlowych o wielkości mikrometrycznej.

Powyższa praca przedstawia wyniki wstępnych badań. W dalszej kolejności planuje się przeprowadzenie eksperymentów dotyczących m.in. określenia właściwości wytrzymałościowych otrzymanych materiałów.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2010 jako projekt badawczy rozwojowy nr R 00 024 02.

Artykuł wpłynął do redakcji 20.11.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2009 r.

LITERATURA

- [1] И. Л. Кнуняц, ред., *Химическая энциклопедия*, 420-421, Изд. Советская Энциклопедия, Москва, 1988.
- [2] R. M. GERMAN, *Critical development in use heavy alloys*, Proc. 1st Int. Conf. on Tungsten and Tungsten Alloys, 3-12, Arlington, Virginia, USA, 15-18.12.1992.
- [3] E. WŁODARCZYK, J. MICHAŁOWSKI, J. PIĘTASZEWSKI, *Wpływ dodatku renu na właściwości i strukturę spieków ciężkich z osnową wolframową*, Biul. WAT, 50, 12, 2001, 87-101.
- [4] R. RICCI, P. MATTEAZZI, *A study of formation of nanometric W by room temperature mechano-synthesis*, J. Alloys Compounds, 358, 1/2, 2003, 71-75.
- [5] J. PHILIPS, W. L. PERRY, U.S. Patent 6 689 192, 2004.
- [6] R. L. AXELBAUM, J. I. HUERTAS, C. R. LOTTES, S. HARIPRASAD, S. M. M. SASTRY, *Nanophase tungsten and tungsten-titanium composites via gas-phase combustion synthesis*, Mater. Manufacturing Processes, 11, 1996, 1043-1053.
- [7] Y. H. CHANG, H. S. WANG, C. H. CHIU, D. S. CHENG, M. Y. YEN, H. S. CIU, *Low-temperature synthesis of transition metal nanoparticles from metal complex and organopolysilane oligomers*, Chem. Mater., 14, 2002, 4334-4338.
- [8] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis*, Combust. Flame, 142, 2005, 241-248.
- [9] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, J. MATER. RES., *Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder*, 17, 2859, 2002.
- [10] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Combustion of TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders*, Mater. Res. Bull., 38, 2003, 1135.
- [11] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *SHS for a large-scale synthesis method of transition metal nanopowders*, Int. J. SHS, 12, 2003, 149.
- [12] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *The synthesis of nanostructured molybdenum under self-propagating high-temperature synthesis mode*, Mater. Chem. Phys., 89, 2005, 283-288.

- [13] S. CUDZIŁO, W. TRZCIŃSKI, S. DYJAK, M. CZUGAŁA, *Spaleniowa synteza nanoproszków tantalu i azotku tantalu*, Biul. WAT, 57, 3, 2008, 39-48.
- [14] V. HOHLER, A. STILP, K. WEBER, *Terminal ballistic behavior of tungsten-rhenium rod projectiles*, Proceedings 14th International Symposium of Ballistics, Quebec, Canada, 26-29 September 1993, 479-487.

T. MAJEWSKI, S. CUDZIŁO, M. CZUGAŁA

**Combustion synthesis of tungsten and rhenium nanopowders
for heavy alloys applications**

Abstract. Tungsten and rhenium nanopowders were produced by reduction of tungsten trioxide and ammonium rhenate(VII) with sodium azide. The reaction proceeded in the mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Chemical and phase composition as well as morphology of purified reaction products were determined. The products were cold-pressed and then sintered at 1700°C to prepare heavy alloy samples. The density of the samples was measured and metallographic observations were performed. It was found that the heavy alloys prepared using SHS had better selected properties than samples made of commercial micro-sized powders.

Keywords: combustion synthesis, tungsten, rhenium, heavy alloys, nanopowders, sintered materials

Universal Decimal Classification: 621.762