

УДК 669.265:621.762.242

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА С ХРОМОМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ

© 2023 г. В. Н. Колосов¹, *, М. Н. Мирошниченко¹, Т. Ю. Прохорова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: v.kolosov@ksc.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Исследован процесс получения смесей высокодисперсных порошков вольфрама с хромом восстановлением сложных оксидных соединений этих металлов парами магния в интервале температур 700–800°C при остаточном давлении в реакторе 5–20 кПа. Получены смеси порошков W + Cr с удельной поверхностью в интервале 34–49 м²/г. Порошки характеризуются мезопористой структурой и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения самопассивирующихся сплавов.

Ключевые слова: порошок, восстановление, удельная поверхность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X23010104, **EDN:** OTIYCU

ВВЕДЕНИЕ

Использование вольфрама в виде чистого металла на воздухе при умеренных температурах ограничено его окислением [1]. В этих условиях на поверхности металла образуются два оксидных слоя. Внешний слой является порошкообразным желтым оксидом WO₃, а внутренний, более тонкий, представляет собой темно-синий плотно прилегающий оксид переменного состава. Внутренний оксид трансформируется во внешний с постоянной скоростью. Одним из способов подавления окисления вольфрама является сплавление его с хромом, который образует непрерывные слои оксида Cr₂O₃ и защищает от дальнейшего окисления [2]. Использование хрома в качестве антикоррозионного элемента обусловлено тем, что система вольфрам–хром является изоморфной с разрывом смешиваемости ниже 1677°C [3], а свободная энергия Гиббса образования Cr₂O₃ более отрицательна, чем энергия образования оксидов вольфрама [4]. Поэтому с термодинамической точки зрения в системе W–Cr протекание реакции образования оксида хрома более выгодно. Эти сплавы в разрыве смешиваемости имеют тенденцию распадаться на объемно-центрированную кубическую (ОЦК) фазу α-W, обогащенную хромом, и ОЦК-фазу α-Cr, обогащенную вольфрамом. Этот распад сопровождается дисперсионным упрочнением сплавов W–Cr продуктами

распада и может реализовываться как по бинадальному, так и по спинодальному (без образования зародышей) механизмам [5].

Консолидация порошков W и Cr в сплав затруднена из-за низкой взаимной диффузии металлов даже при высоких температурах [6]. Для снижения температуры спекания обычно используют элементы-активаторы. Наиболее эффективным из них является Pd [7, 8]. Он активирует диффузию путем образования жидкой фазы в процессе спекания. Однако наличие палладия в сплаве ограничивает его высокотемпературные возможности из-за снижения температуры солидуса и, кроме того, Pd является редким и дорогостоящим металлом. В качестве активаторов используют и другие элементы, в частности, для создания на основе W–Cr самопассивирующихся сплавов, способных подавлять окисление поверхности первой стенки термоядерных реакторов в случае аварии с потерей теплоносителя и одновременным попаданием воздуха на ее поверхность [9]. Использование в качестве активаторов Si, Ti или Y ускоряет рост защитного слоя оксида при температуре до 1000°C, приводя к снижению скорости окисления сплава на несколько порядков по сравнению с чистым вольфрамом [10–13]. Однако образующиеся при добавке кремния хрупкие интерметаллиды снижают прочностные характеристики материала и, тем самым, усложняют режимы его обработки. Наличие титана в сплаве

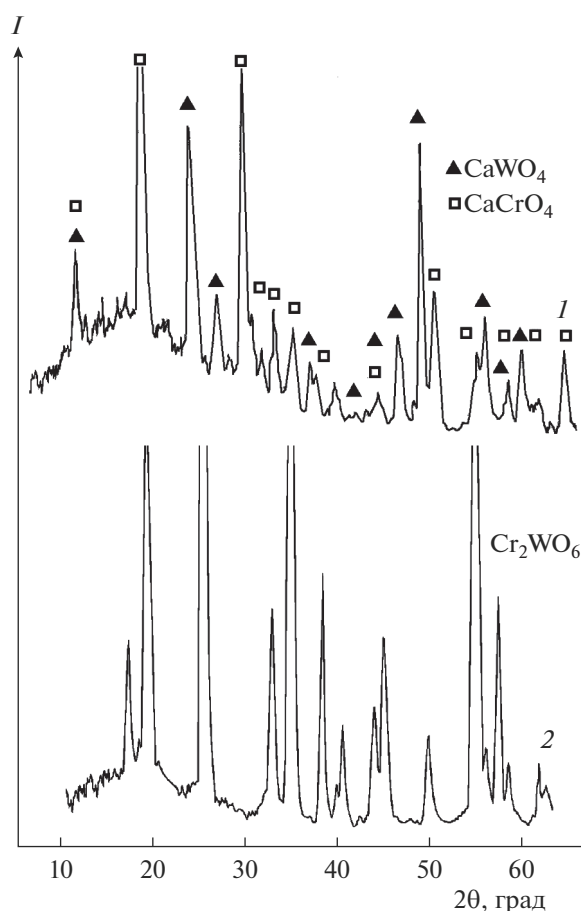


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм синтезированных прекурсоров: смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (1), Cr_2WO_6 (2).

приводит к накоплению и удерживанию в нем дейтерия, что также неприемлемо. Процесс консолидации сплава активируется при спекании высокодисперсных порошков. Из-за наличия избыточной поверхностной энергии они обеспечивают большую движущую силу при спекании и способствуют образованию плотных компактов при более низких температурах [14]. Для получения смеси высокодисперсных порошков W и Cr обычно используют высокоэнергетический размол в мельницах [10–13, 15]. Его недостатком является долговременное потребление энергии и риск загрязнения полученного продукта материалами измельчающей среды.

Значительное снижение размера частиц и увеличение удельной поверхности порошков тугоплавких металлов VI группы может быть достигнуто магниетермическим восстановлением их сложных оксидов [16, 17]. В частности, восстановлением CaMoO_4 , CaWO_4 [16] и MgCr_2O_4 [17] парами магния получены порошки Mo, W и Cr с поверхностью на уровне 20–30 м²/г.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения смеси высокодисперсных порошков W + Cr восстановлением парами магния сложных оксидных соединений, содержащих вольфрам и хром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве возможного прекурсора был выбран $\text{CaW}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Для его синтеза использовали Cr_2O_3 , полученный прокаливанием на воздухе $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (“ч.”), WO_3 (“ч.”) и CaCO_3 (“ч.”). К смеси реагентов добавляли воду (соотношение Т : Ж = 1 : 6) и перемешивали мешалкой в течение 3 ч. Смесь сушили при 100°C и спекали при 620°C в течение 6 ч, затем измельчали и повторно спекали при 1000°C. Однако синтез в этих условиях не привел к образованию сложного оксида $\text{CaW}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Полученный продукт состоял из смеси CaCrO_4 и CaWO_4 (рис. 1, дифрактограмма 1). Для проведения исследований была выбрана смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (здесь и далее в тексте использованы мас. %). Для сравнения в тех же условиях восстанавливали смесь порошков 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 . Данные составы прекурсоров соответствуют примерно равному массовому содержанию W и Cr в смеси.

В качестве прекурсора также был выбран вольфрамат хрома Cr_2WO_6 . Он является востребованным материалом, который проявляет большой магнитодиэлектрический и линейный магнитоэлектрический эффекты [18, 19], имеет хорошие полупроводниковые характеристики [20] и адсорбционные свойства [21]. Cr_2WO_6 синтезировали твердофазной реакцией между Cr_2O_3 и WO_3 по методике [22]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) был получен чистый продукт, не содержащий посторонних фаз (рис. 1, дифрактограмма 2). Для сравнения в качестве прекурсора использовали смесь порошков 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , содержание в которой W и Cr соответствовало их содержанию в Cr_2WO_6 .

Аппаратура, методики получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [17]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона (ВЧ). Емкость с магнием (М95) устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсоров массой 5 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термомпары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс восстановления вели в температурном интервале 700–800°C и при остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа в течение

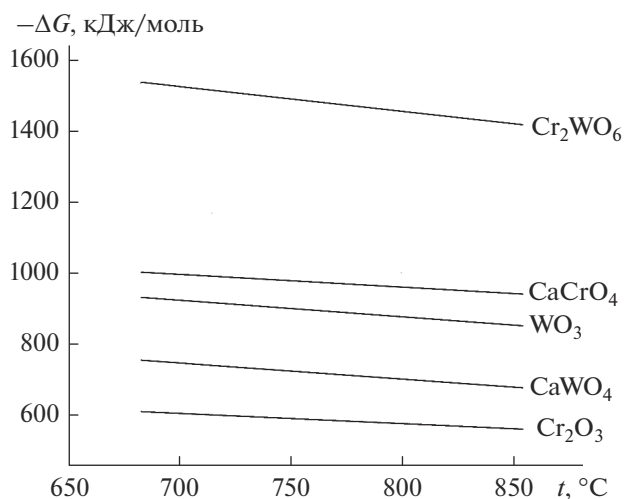


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры реакций восстановления оксидных соединений вольфрама и хрома парами магния.

3–5 ч. Продукты реакции обрабатывали 15%-ным раствором азотной кислоты (“х.ч.”), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре

80°C. РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и SHIMADZU XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Идентификацию фаз осуществляли на базе дифрактометрических данных 89-4248 PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Средний размер кристаллитов металлов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [23]. Морфологию поверхности порошков W–Cr после предварительного напыления золотом изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная энергия Гиббса ΔG реакций восстановления магнием выбранных соединений приведена на рис. 2. Расчеты показывают высокую термодинамическую вероятность восстановления. Исходные реагенты, за исключением магния, и продукты реакции в интервале температур 700–800°C характеризуются низким давлением паров, не превышающим 10^{-17} – 10^{-14} Па [16, 17]. Отсюда должно следовать, что полученная реакционная масса будет однородной и располагаться в месте загрузки прекурсора. Однако на практике в

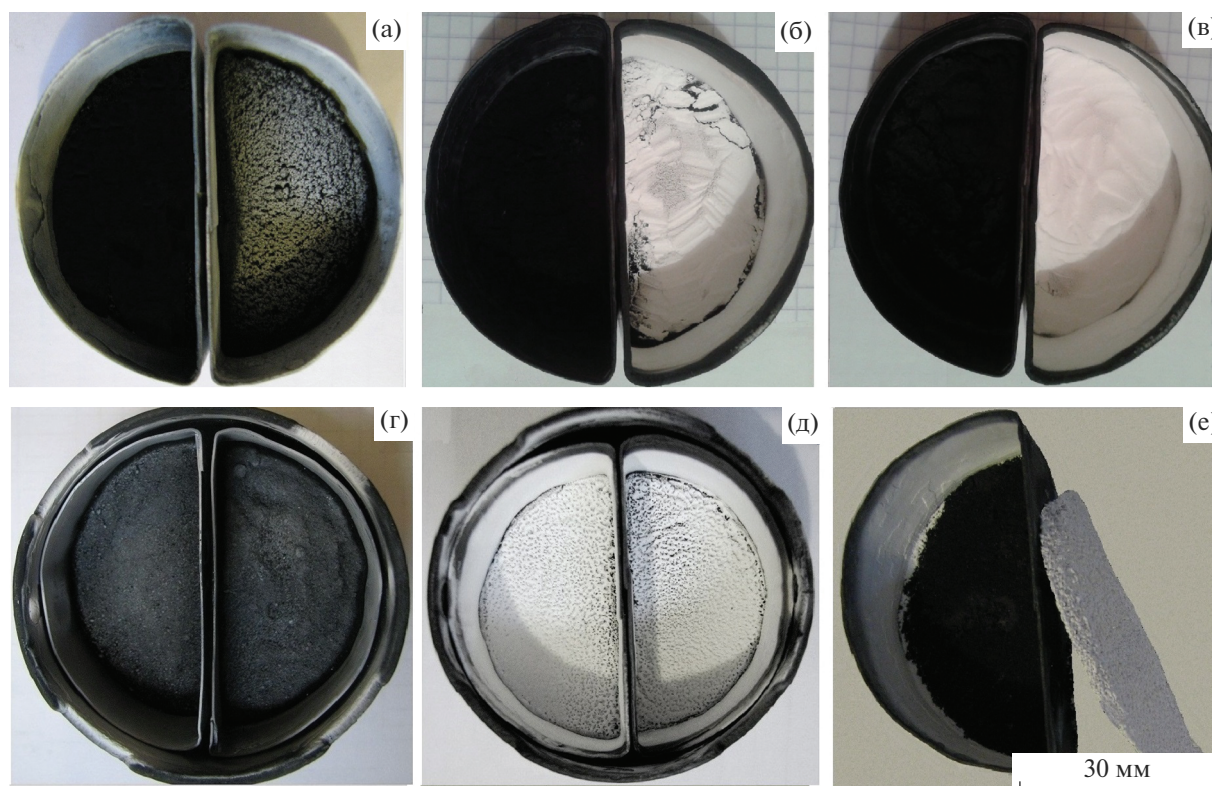


Рис. 3. Тигли с реакционной массой после восстановления смеси 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 (правые тигли а–в), смеси 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (левые тигли а–в), Cr_2WO_6 (тигли г) и смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 (тигли д, е); температура 750°C; остаточное давление в реакторе 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 кПа (г–е); время восстановления: 3 (а–в), 4 ч (г–е).

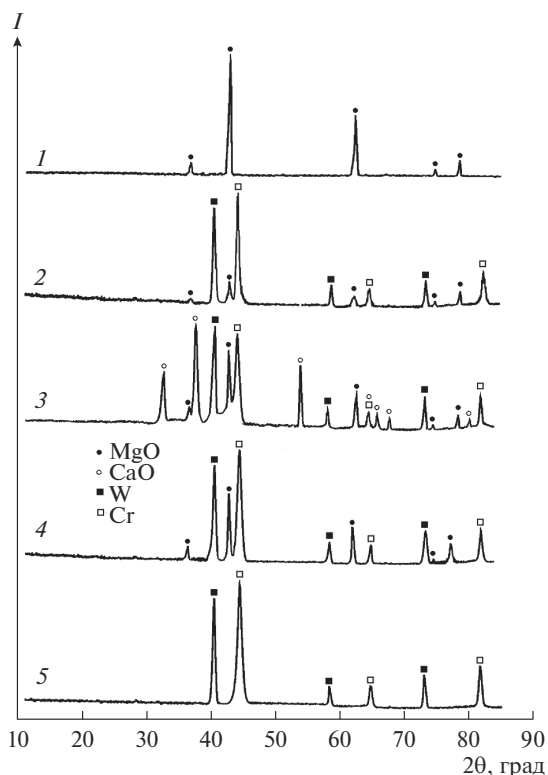


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм продуктов реакций: белого вещества с поверхности реакционной массы после восстановления смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 (1), реакционной массы под белым веществом после восстановления смеси 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 (2), после восстановления смеси 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (3), после восстановления Cr_2WO_6 (4) и отмытого порошка (5).

ряде экспериментов это было не так. Вид тиглей после восстановления смесей 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 и 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 представлен на рис. 3а–3в. После восстановления смеси оксидов Cr_2O_3 + WO_3 на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня их загрузки и на поверхности реакционной массы наблюдаются отложения белого вещества (рис. 3а–3в, правые тигли). По данным РФА, белое вещество представляет собой чистый MgO (рис. 4, дифрактограмма 1). Под белой коркой находится смесь порошков Cr и W с примесью MgO (рис. 4, дифрактограмма 2). Количество MgO в смеси уменьшается, а толщина корки на поверхности увеличивается с увеличением остаточного давления аргона в реакторе. Ранее было показано, что пространственное разделение металлической и оксидной фаз при восстановлении парами Mg ряда оксидных соединений тугоплавких металлов VI группы обусловлено протеканием электронно-опосредованной реакции (ЭОР) без непосредственного физического контакта реагентов [24]. С увеличением остаточного давления аргона в реакторе доля металла, восстановленного в режиме ЭОР, увеличивается (рис. 3а–3в). Для смеси 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 в исследуемых условиях разделения продуктов реакции не наблюдалось. Они представляли собой однородную смесь темного цвета с составом, соответствующим стехиометрическому соотношению реакции (рис. 4, дифрактограмма 2).

Вид тиглей после восстановления Cr_2WO_6 и смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 показан на рис. 3г–3е.

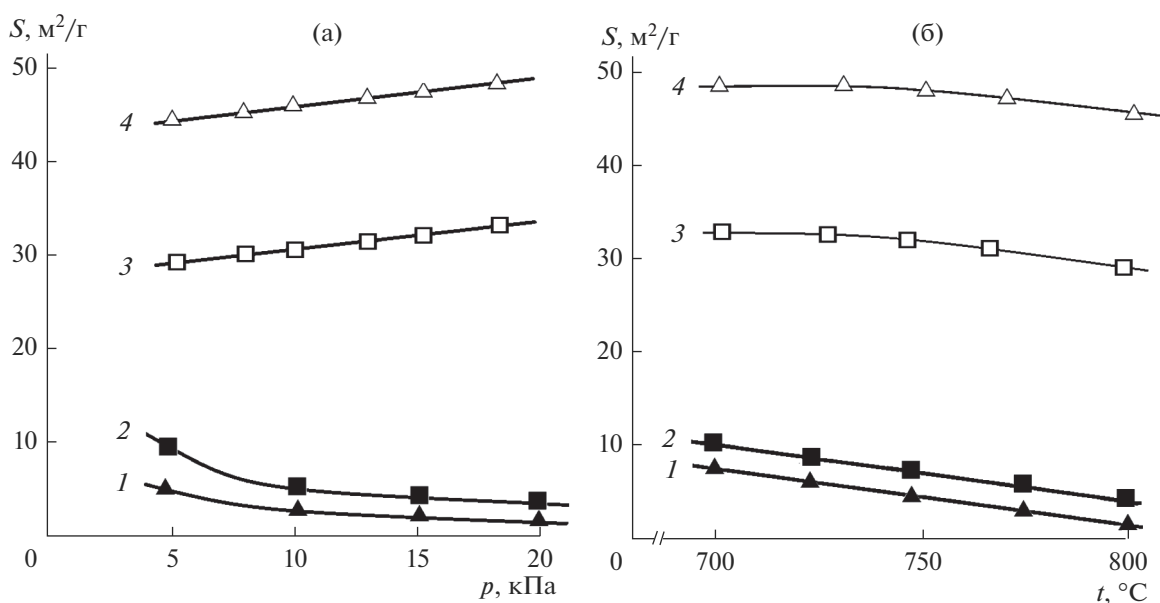


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности смеси порошков W + Cr от остаточного давления в реакторе ($t = 750^\circ\text{C}$) (а) и температуры ($p = 5$ кПа) (б); прекурсоры: 1 – 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , 2 – 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , 3 – 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , 4 – Cr_2WO_6 .

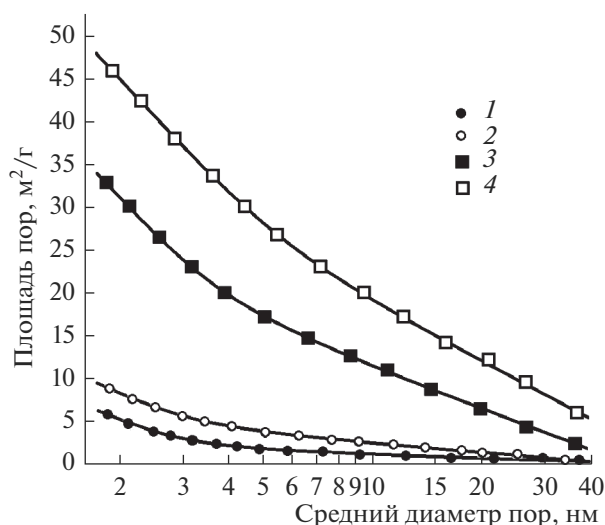


Рис. 6. Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра; прекурсоры: 1 – 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , 2 – 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , 3 – 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , 4 – Cr_2WO_6 ; удельная поверхность порошков: 1 – 6, 2 – 9, 3 – 34, 4 – 49 $\text{м}^2/\text{г}$.

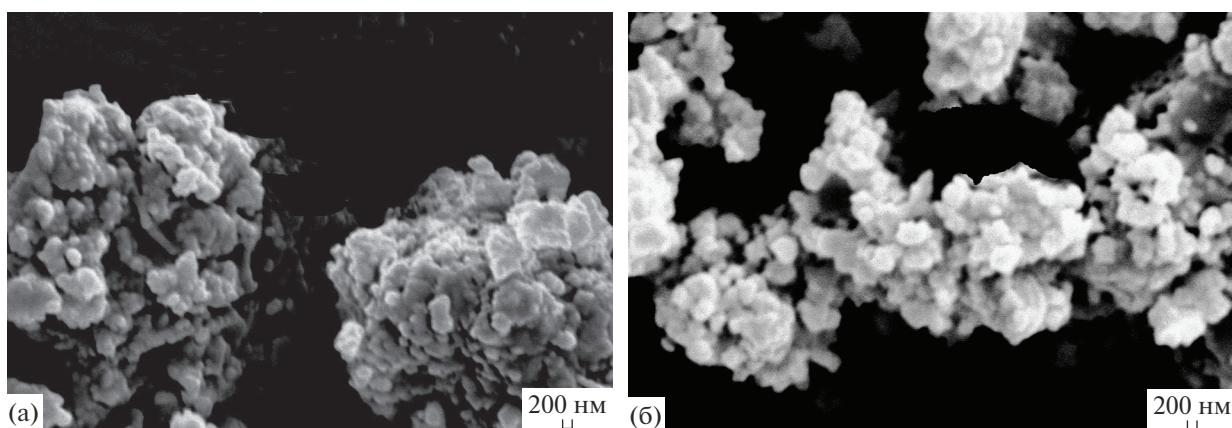


Рис. 7. СЭМ-изображения высокодисперсных порошков смеси W + Cr с удельной поверхностью 34 (а) и 49 $\text{м}^2/\text{г}$ (б); прекурсоры: а – смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , б – Cr_2WO_6 .

После восстановления Cr_2WO_6 продукт в тиглях представлял собой гомогенную смесь, соответствующую стехиометрическому соотношению реакции (рис. 4, дифрактограмма 3). Восстановление вольфрамата хрома протекает при непосредственном физическом контакте с магнием, о чем свидетельствует лишь очень тонкий (доли микрона) налет MgO на поверхности реакционной массы (рис. 3г). При всех исследованных условиях восстановления смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , так же как и для состава 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , наблюдалось пространственное разделение металлической и оксидной фаз (рис. 3д, 3е).

Удельная поверхность смеси отмытых порошков W + Cr (рис. 4, дифрактограмма 4), получен-

ных восстановлением смеси соединений CaCrO_4 + CaWO_4 и Cr_2WO_6 , составляет соответственно 31–33 и 44–49 $\text{м}^2/\text{г}$. В то же время, для порошков, полученных восстановлением смеси оксидов Cr_2O_3 + WO_3 , она не превышает 10 $\text{м}^2/\text{г}$ (рис. 5). Большая удельная поверхность порошков при восстановлении сложных оксидов обусловлена тем, что образующийся в процессе восстановления оксид магния, создавая прослойки между частицами образующихся металлов, затрудняет их коагуляцию. После выщелачивания MgO остается большое количество нанопор, которые вносят значительный вклад в удельную поверхность порошка (рис. 6).

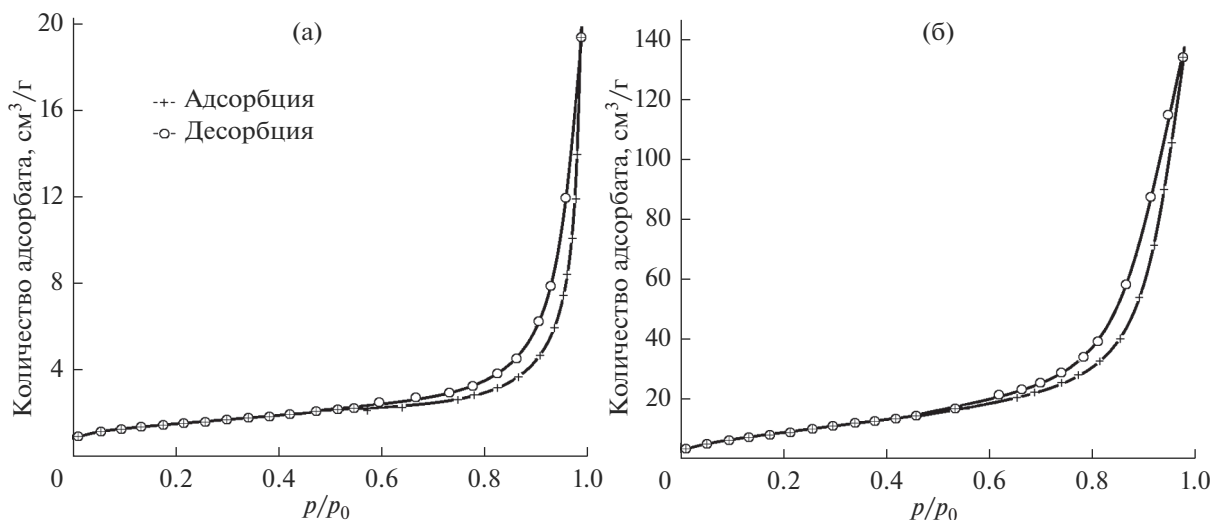


Рис. 8. Кривые адсорбции–десорбции азота смеси порошков W + Cr с удельной поверхностью 9 (а), 49 м²/г (б); пре-курсоры: а – смесь 60% WO₃ + 40% Cr₂O₃, б – Cr₂WO₆.

Согласно расчетам, выполненным по формуле Шерера, для порошков, полученных восстановлением сложных оксидов, средний размер кристаллитов W и Cr составлял 14–20 нм, в то время как при восстановлении смесей WO₃ с Cr₂O₃ – 60–90 нм. Как следует из представленных на рис. 7 СЭМ-изображений порошков, они представляют собой конгломераты различных размеров и форм. При этом первичные частицы, составляющие конгломераты, имеют схожий внешний облик и размеры около 200 нм.

Кривые адсорбции смеси порошков, полученных при восстановлении исследованных соединений, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками W + Cr, полученными при одинаковых условиях, в 6–7 раз больше в случае восстановления сложных оксидов по сравнению с порошками, полученными восстановлением смесей WO₃ + Cr₂O₃ (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности восстановления смеси 35% CaWO₄ + 65% CaCrO₄, Cr₂WO₆ и смесей оксидов WO₃ + Cr₂O₃ парами магния в интервале температур 700–850°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа. Исследованы характеристики полученных смесей порошков W + Cr.

При восстановлении смеси 35% CaWO₄ + 65% CaCrO₄ и Cr₂WO₆ получены смеси высокодисперсных порошков W + Cr с удельной поверхностью 34–49 м²/г и средним размером кристаллитов 14–20 нм. Форма кривых адсорбции порошков соответствует IV типу по IUPAC, что подтверждает

их мезопористую структуру. Смесей порошков могут быть использованы в качестве прокуроров для получения самопассивирующихся сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Webb W.W., Norton J.T., Wagner C. Oxidation of Tungsten // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 2. P. 107–111. <https://doi.org/10.1149/1.2430238>
2. Telu S., Patra A., Sankaranarayana M., Mitra R., Pabi S.K. Microstructure and Cyclic Oxidation Behavior of W–Cr Alloys Prepared by Sintering of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 36. № 1. P. 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.015>
3. Naidu S.V.N., Sriramamurthy A.M., Rao P.R. The Cr–W (Chromium–Tungsten) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 3. P. 289–292. <https://doi.org/10.1007/BF02868555>
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
5. Бодрова Л.Е., Мельчаков С.Ю., Гойда Э.Ю. и др. Дисперсные структуры распада твердых растворов (Cr,W) в сплавах Cr–W–Cu // Металлы. 2022. № 1. С. 21–32.
6. Park M., Alexander K.C., Schuh C.A. Diffusion of Tungsten in Chromium: Experiments and Atomistic Modeling // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. № 1–2. P. 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.085>
7. Dzykovich I.Ya., Panichkina V.V., Skorokhod V.V., Shaiderman L.I. Effect of Palladium on Diffusion Processes in the System Tungsten–Chromium // Soviet Powder Metall. Met. Ceram. 1976. V. 15. № 2. P. 151–153. <https://doi.org/10.1007/bf00793571>
8. Kafri A., Makonovitsky A., Shneck R. Z. On the Mechanism of Oxidation Resistance of W–Cr–Pd Alloys //

- Defect Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 133–141. doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.383.133
9. Litnovsky A., Klein F., Tan X. et al. Advanced Self-Passivating Alloys for an Application under Extreme Conditions // *Metals*. 2021. V. 11. № 8. P. 1255–1273. <https://doi.org/10.3390/met11081255>
 10. Lopez-Ruiz P., Koch F., Ordas N. et al. Manufacturing of Self-Passivating W–Cr–Si Alloys by Mechanical Alloying and HIP // *Fusion Eng. Des.* 2011. V. 86. № 9–11. P. 1719–1723. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.03.107>
 11. García-Rosales C., López-Ruiz P., Alvarez-Martín S. Oxidation Behaviour of Bulk W–Cr–Ti Alloys Prepared by Mechanical Alloying and HIPing // *Fusion Eng. Des.* 2014. V. 89. № 7–8. P. 1611–1616. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.04.057>
 12. Sal E., García-Rosales C., Iturriza I. et al. High Temperature Microstructural Stability of Self-Passivating W–Cr–Y Alloys for Blanket First Wall Application // *Fusion Eng. Des.* 2019. V. 146. № P. 1596–1599. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.02.136>
 13. Calvo A., García-Rosales C., Koch F. et al. Manufacturing and Testing of Self-Passivating Tungsten Alloys of Different Composition // *Nucl. Mater. Energy*. 2016. V. 9. P. 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.06.002>
 14. Staab T.E., Krause-Rehberg R., Vetter B. et al. The Influence of Microstructure on the Sintering Process in Crystalline Metal Powders Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy: II. Tungsten Powders with Different Powder-Particle Sizes // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. P. 1787–1806. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/010>
 15. Hou Q.-Q., Huang K., Luo L.-M. et al. Microstructure and Its High Temperature Oxidation Behavior of W–Cr Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering // *Materialia*. 2019. V. 6. P. 100332(1/7). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100332>
 16. Орлов В.М., Колосов В.Н. Магнетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Докл. РАН. 2016. Т. 468. № 3. С. 288–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565216150147>
 17. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Магнетермическое получение порошков хрома // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 137–143. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2101>
 18. Gaultois M.W., Kemei M.C., Harada J.K., Seshadri R. Rapid Preparation and Magnetodielectric Properties of Trirutile Cr₂WO₆ // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 014105. <https://doi.org/10.1063/1.4905486>
 19. Fang Y., Wang L.Y., Song Y.Q. et al. Manipulation of Magnetic Field on Dielectric Constant and Electric Polarization in Cr₂WO₆ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 13. P. 014105. <https://doi.org/10.1063/1.4870518>
 20. Tian C., Zhou M., Hua Z. et al. Investigation on Acetone Sensing Properties and Mechanism of p-Type Cr₂WO₆ Nanoparticles // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 13. P. 3899–3909. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02935-5>
 21. Zhou W., Huang J., Li J. et al. Cr₂WO₆ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Assisted Method with Selective Adsorption Properties for Methylene Blue in Water // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 34. P. 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.010>
 22. Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Синтез оксидных соединений вольфрама с хромом методом спекания. Сб. Матер. VI Междунар. конф. “Химия и химическая технология” (Ереван, 20–27 сентября 2019 г.). Ереван: ИОНХ НАН РА, 2019. С. 120–122.
 23. Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Prentice-Hall, 2001.
 24. Колосов В.Н., Орлов В.М. Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>