

УДК 669.273.7:621.762.242

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ФОСФОРА В ПРЕКУРСОРЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА

© 2020 г. В. Н. Колосов^{1,*}, М. Н. Мирошниченко¹, В. М. Орлов¹

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

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

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 27.01.2020 г.

Принята к публикации 04.02.2020 г.

Исследованы порошки вольфрама, полученные восстановлением вольфраматов $MgWO_4$ и Ca_3WO_6 , содержащих фосфор в количестве 0.05–1.5 мас. %, парами магния при температуре 700–800°C. При восстановлении $MgWO_4$ с содержанием фосфора менее 0.3 мас. % наблюдалось разделение продуктов реакции. Основное количество образовавшегося оксида магния находилось вне зоны реакции. Порошки вольфрама, полученные восстановлением $MgWO_4$, представляли собой фазу α -W. Порошки, полученные восстановлением Ca_3WO_6 при температуре ниже 740°C, представляли собой смесь α - и β -фаз. С увеличением содержания фосфора в вольфрамате доля β -фазы росла. Наибольшее ее содержание в порошке составляло 60 мас. %.

Ключевые слова: $MgWO_4$, Ca_3WO_6 , магний, фосфор, восстановление

DOI: 10.31857/S0002337X20080072

ВВЕДЕНИЕ

Фосфор в металлах оказывает различное влияние на их характеристики. Микропримесь фосфора действует как ингибитор спекания порошков тантала [1–3] и ниобия [3, 4], способствуя сохранению их удельной поверхности, и тем самым обеспечивает более высокий удельный заряд изготавливаемых из них анодов объемно-пористых конденсаторов. Легирование вольфрама фосфором способствует стабилизации фазы β -W, повышая температуру перехода в α -W примерно с 630 до 800°C [5]. Метастабильная модификация β -W имеет характеристики, значительно отличающиеся от обычного α -W. Температура перехода β -W в сверхпроводящее состояние составляет 3.2 K [6], в то время как для α -W находится на уровне 0.012 K [7]. Новый всплеск интереса к β -W вызван обнаружением у него гигантского спинового эффекта Холла, благодаря которому он рассматривается как перспективный материал спинтроники [8, 9]. Вольфрам с примесью фосфора в катализаторах на основе цеолитов значительно повышает эффективность крекинга бутена и тяжелой нефти [10, 11].

Для катализаторов и ряда других применений представляют интерес порошки металла с высо-

кой удельной поверхностью. Ранее было показано, что перспективным способом получения порошков вольфрама с высокой удельной поверхностью является восстановление парами магния его двойных оксидных соединений, содержащих тугоплавкие оксиды, такие как MgO и CaO [12].

Цель настоящей работы – исследование характеристик порошков вольфрама, полученных восстановлением парами магния вольфраматов $MgWO_4$ и Ca_3WO_6 , содержащих примесь фосфора, в зависимости от условий восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров использовали вольфраматы $MgWO_4$ и Ca_3WO_6 с содержанием 0.05–1.5 мас. % фосфора. Исходными материалами для их синтеза служили триоксид вольфрама (WO_3), оксид кальция (CaO), основной карбонат магния ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_2$) и карбонат кальция ($CaCO_3$). В качестве фосфорсодержащей добавки использовали фосфат натрия (Na_3PO_4) или пирофосфат калия ($K_4P_2O_7$). Исходные материалы имели квалификацию “ч.”. Компоненты смешивали в шаровой мельнице на воздухе. Получен-



Рис. 1. Тигли с реакционной массой после восстановления вольфрамов $MgWO_4$ (а, б) и Ca_3WO_6 (в); содержание фосфора в вольфрамите: 0.05 мас. % (левые контейнеры а и в, контейнер б), 0.4 мас. % (правый контейнер а), 0.6 мас. % (правый контейнер в) (остаточное давление аргона в реакторе 10 кПа, температура в объеме реактора 730°C).

ную шихту уплотняли и спекали в муфельной печи при температуре 800°C в течение 4 ч. Аппаратура, методика восстановления и исследования порошков аналогичны использованным ранее [12]. Процесс вели при остаточном давлении аргона (“ВЧ”) в реакторе 5–20 кПа. Емкость с магнием (М95) помещали на дно реакционного стакана. Шихту загружали в металлические тигли, которые устанавливали в реакционный стакан над емкостью с магнием. Реакционный стакан закрывали крышкой с отверстием для ввода термопары. Сборку помещали в реторту-реактор из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния. При температуре 700–800°C реактор вакуумировали до остаточного давления аргона 5–20 кПа и в этих условиях вели восстановление в течение 5 ч. Для мониторинга температуры в шихту непосредственно в зоне реакции погружали спай вольфрам-ренийевой термопары ТП-А1. Продукты восстановления обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты (“х. ч.”) для удаления MgO и CaO. Порошок вольфрама отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 80°C.

Содержание фосфора в вольфраматах и металле определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с помощью квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-е. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_{α} -излучение). Удельную поверхность и пористость порошков измеряли соответственно методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStar II 3020 V1.03.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид тиглей после восстановления $MgWO_4$ и Ca_3WO_6 представлен на рис. 1. Видно, что после восстановления $MgWO_4$ с низким содержанием фосфора на внутренней боковой поверхности контейнера выше уровня его загрузки и на поверхности реакционной массы присутствуют плотные отложения вещества белого цвета (рис. 1а, левый тигель). Толщина слоя белого вещества составляет около 1 мм (рис. 1б). По данным РФА, белое вещество на поверхности реакционной массы и боковой поверхности тигля идентично и представляет собой чистый оксид магния (рис. 2, дифрактограмма 1). Под белой коркой находилась однородная смесь порошка вольфрама и оксида магния в соотношении, соответствующем содержанию MgO в исходном соединении (рис. 2, дифрактограмма 2). Такое разделение продуктов реакции наблюдалось при восстановлении $MgWO_4$ с содержанием в нем фосфора менее 0.3 мас. %. При более высоком содержании этого элемента в вольфрамите магния разделения продуктов реакции не происходило (рис. 1а, правый тигель). Реакционная масса в этом случае по составу соответствует стехиометрическому соотношению продуктов реакции восстановления (рис. 2, дифрактограмма 3).

Ранее было показано, что пространственное разделение металлической и оксидной фаз при восстановлении парами щелочноземельного металла (магния или кальция) ряда оксидных соединений VI группы (WO_3 , MoO_3 , $MgWO_4$ и др.) обусловлено протеканием электронно-опосредованной реакции (ЭОР) без непосредственного физического контакта реагирующих веществ — посредством переноса электронов [13, 14]. Вольфрамат $MgWO_4$ при высокой температуре представляет собой электропроводящую среду, способную обеспечить перенос элект-

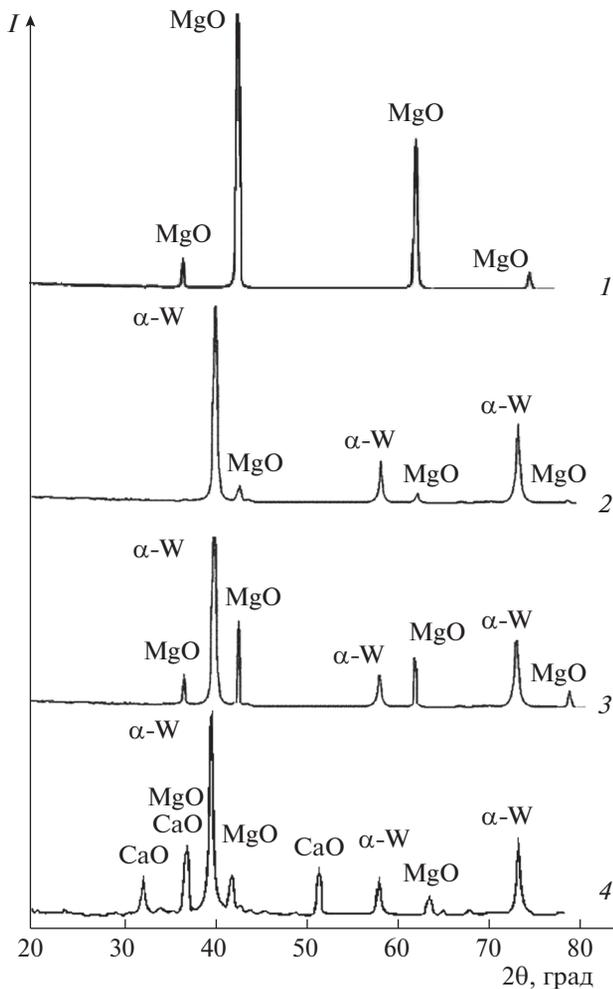


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов реакций восстановления вольфраматов: белой корки на поверхности реакционной массы (1) и реакционной массы под белой коркой (2) после восстановления MgWO_4 с содержанием 0.05 мас. % P, реакционных масс после восстановления MgWO_4 с содержанием 0.4 мас. % P (3) и Ca_3WO_6 с содержанием 0.6 мас. % P (4) (остаточное давление в реакторе 10 кПа, температура в объеме реактора 770°C).

тронов. Переносчиком ионов кислорода при определенных условиях, которые обеспечиваются высоким тепловым эффектом реакции восстановления MgWO_4 (2535 кДж/кг стехиометрической шихты [12]), становится среда инертного газа аргона. Тепловой эффект реакций для MgWO_4 с различным содержанием фосфора можно оценить путем мониторинга температуры непосредственно в зоне реакции. Как видно из данных рис. 3, при одних и тех же внешних условиях, поддерживаемых в реакторе в процессе восстановления, максимальная температура, достигаемая в реакционной массе, снижается при повышении содержания фосфора в соединении. По-видимому, при

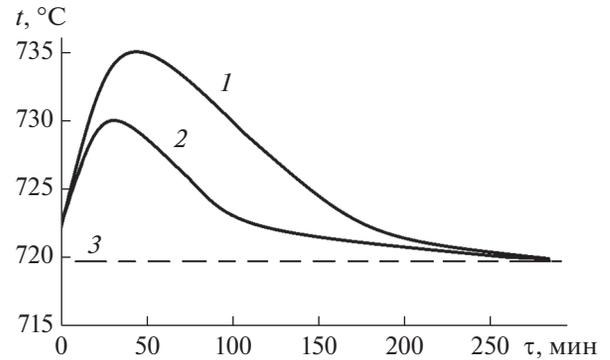


Рис. 3. Изменение температуры реакционной массы в процессе восстановления вольфрамата MgWO_4 с содержанием фосфора 0.05 мас. % (1) и 0.60 мас. % (2); 3 – температура, поддерживаемая в объеме реактора (остаточное давление в реакторе 10 кПа).

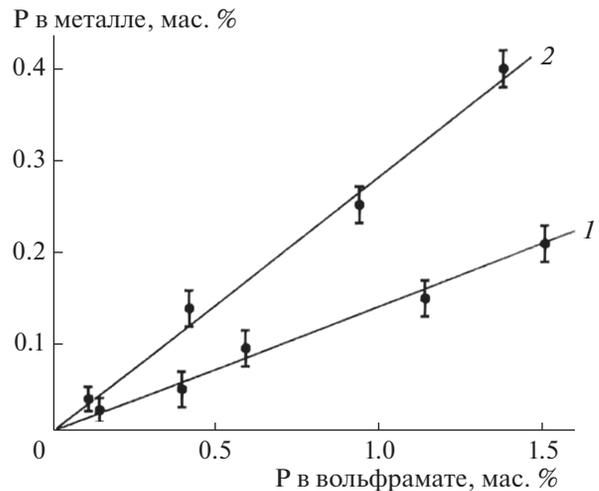


Рис. 4. Зависимости содержания фосфора в вольфраме от его содержания в вольфрамите; прекурсоры: 1 – MgWO_4 , 2 – Ca_3WO_6 .

содержании фосфора в MgWO_4 более 0.3 мас. % количества выделяющегося тепла недостаточно, чтобы обеспечить условия восстановления в режиме ЭОР.

Для вольфрамата Ca_3WO_6 с содержанием фосфора в интервале 0.05–1.5 мас. % при всех исследованных режимах восстановления не наблюдалось каких-либо признаков раздельного нахождения продуктов реакции (рис. 1в). Они представляли собой однородную смесь темного цвета, по составу соответствующую стехиометрическому соотношению реакции (рис. 2, дифрактограмма 4). Изменения при восстановлении Ca_3WO_6 , по-видимому, обусловлены невысоким тепловым эффектом ре-

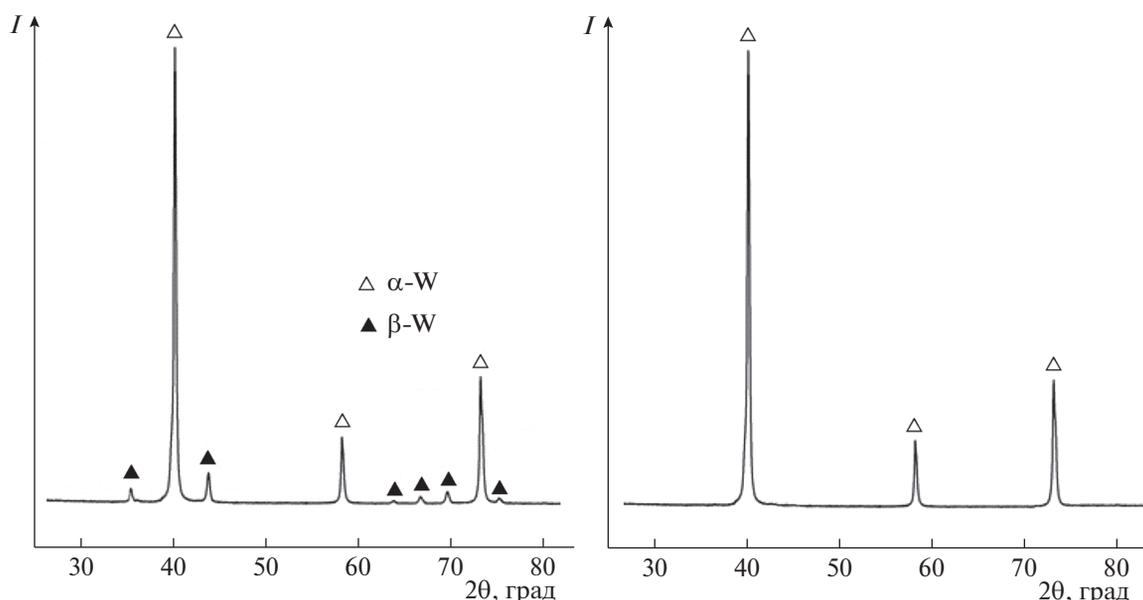


Рис. 5. Дифрактограммы порошков вольфрама, полученных восстановлением MgWO_4 ($C_p = 0.60$ мас. %) (а) и Ca_3WO_6 ($C_p = 0.10$ мас. %) (б) (температура 730°C , время 5 ч).

акции (1528 кДж/кг стехиометрической шихты [12]), что не обеспечило условия для протекания реакции в режиме ЭОР.

Содержание фосфора в порошках вольфрама возрастает при повышении его содержания в вольфрамате (рис. 4). В зависимости от состава исходного соединения в металлическом порошке фосфора в 4–7 раз меньше, чем в прекурсор. Согласно данным РФА, даже при максимальном содержании фосфора в металле (0.4 мас. %) не обнаружено других фаз кроме вольфрама. Причем после восстановления MgWO_4 , независимо от содержания в нем фосфора и условий восстановления, порошок всегда представлял собой $\alpha\text{-W}$. В то же время, порошок, полученный при восстановлении

Ca_3WO_6 при температуре ниже 740°C , представлял собой смесь фаз $\alpha\text{-W}$ и $\beta\text{-W}$, а полученный при более высокой температуре – только $\alpha\text{-W}$ (рис. 5). Количество $\beta\text{-W}$ фазы вольфрама увеличивается при повышении содержания фосфора в Ca_3WO_6 до 0.5–0.6 мас. %, а при дальнейшем повышении концентрации фосфора содержание $\beta\text{-W}$ снижается (рис. 6). Максимальное содержание $\beta\text{-W}$ составило 60 мас. %.

Исследование пористой структуры порошков показало, что кривые адсорбции всех порошков, полученных восстановлением вольфраматов с добавками фосфора независимо от их фазового состава, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой (рис. 7).

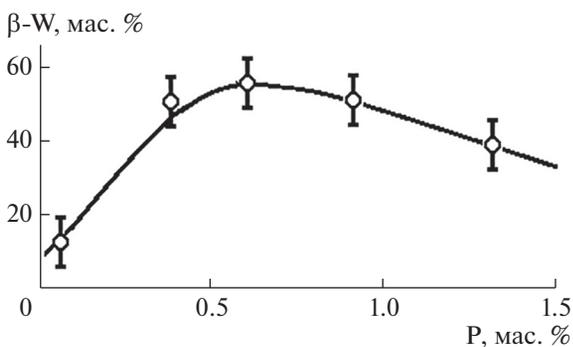


Рис. 6. Содержание фазы $\beta\text{-W}$ в порошках вольфрама в зависимости от концентрации фосфора в прекурсор Ca_3WO_6 (остаточное давление в реакторе 5 кПа, температура в объеме реактора 730°C).

Зависимость удельной поверхности порошков вольфрама от содержания фосфора в прекурсорах представлена на рис. 8. При повышении содержания фосфора в исходных соединениях для обоих прекурсоров имеет место снижение удельной поверхности порошков. Это свидетельствует о том, что в данном случае фосфор не является ингибитором спекания. Более высокие абсолютные значения удельной поверхности при восстановлении Ca_3WO_6 по сравнению с MgWO_4 при равном содержании в них фосфора обусловлены наличием в первом большего количества молей тугоплавкого оксида. Это создает больше дополнительных про-

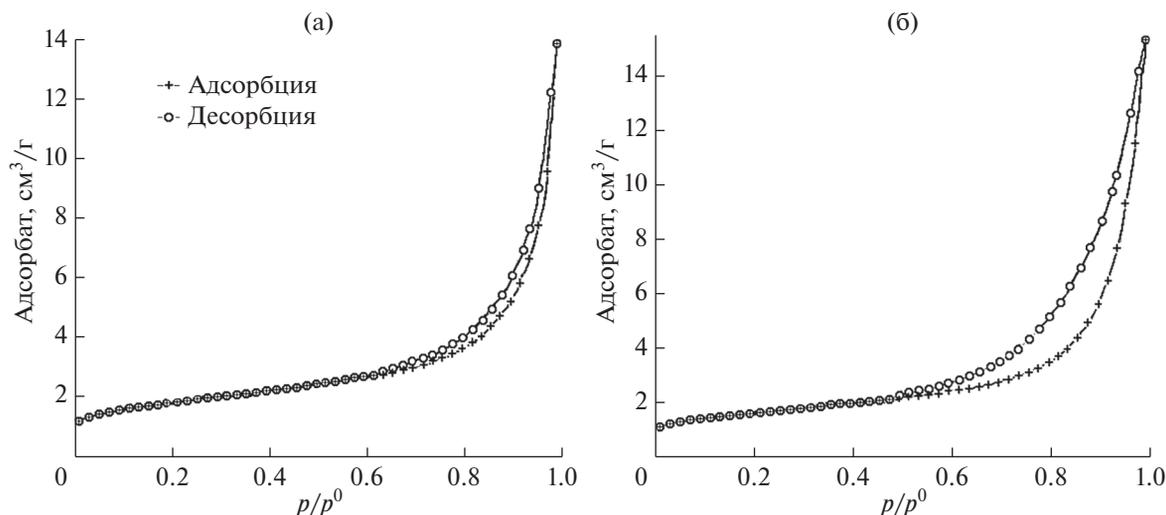


Рис. 7. Изотермы адсорбции–десорбции азота для порошков вольфрама: а – прекурсор MgWO_4 ($C_P = 0.05$ мас. %), порошок $\alpha\text{-W}$, $S = 6.2$ м²/г; б – прекурсор Ca_3WO_6 ($C_P = 0.60$ мас. %), смесь порошков α - и $\beta\text{-W}$ (40 мас. % $\alpha\text{-W}$ + 60 мас. % $\beta\text{-W}$), $S = 5.7$ м²/г (при стандартных температуре и давлении).

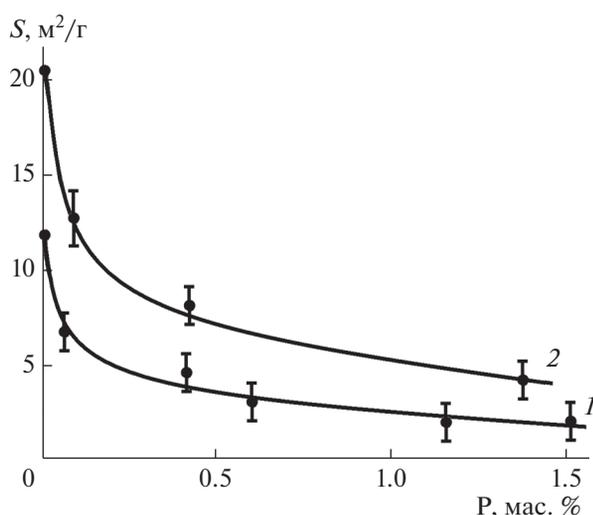


Рис. 8. Зависимости удельной поверхности порошка вольфрама от содержания фосфора в прекурсор: 1 – MgWO_4 , 2 – Ca_3WO_6 (остаточное давление в реакторе 10 кПа, температура 730°C).

слоек между частицами образующегося при восстановлении металла, затрудняя их коагуляцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности восстановления парами магния вольфрамов MgWO_4 и Ca_3WO_6 , содержащих 0.05–1.5 мас. % фосфора, в интервале температуры 700–800°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа, а также фазовый состав и свойства полученных порошков вольфрама.

Установлено, что при восстановлении MgWO_4 с содержанием фосфора менее 0.3 мас. % происходит пространственное разделение металлической и оксидной фаз с отложением оксида магния вне реакционной зоны, обусловленное протеканием ЭОР.

Получены порошки вольфрама с мезопористой структурой, содержащие примесь фосфора в количестве до 0.4 мас. %. При восстановлении MgWO_4 образуется порошок $\alpha\text{-W}$, в то время как при восстановлении Ca_3WO_6 при температуре ниже 740°C может быть получен порошок, содержащий метастабильную фазу $\beta\text{-W}$ в количестве до 60 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bates V.T.* In situ Phosphorus Addition to Tantalum: Патент США № 4356028. Оpubл. 26.10.1982.
2. *Kolosov V.N., Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N.* Effect of Sulphur and Phosphorus Microimpurities in Melts on the Features of Sodium-Reduced Tantalum Powders // Proc. Electrochem. Soc. 2004. V. 2004-24. P. 1071–1075. <https://doi.org/10.1149/200424.1071PV>
3. *He J., Pan L., Zheng A. et al.* Methods for Spherically Granulating and Agglomerating Metal Particles, and the Metal Particles Prepared Thereby, Anodes Made from the Metal Particles: Патент США № 7666247. Оpubл. 23.02.2010.
4. *Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н.* К вопросу о влиянии термической обработки на характеристики натриетермических порошков ниобия // Металлы. 2008. № 5. С. 100–105.

5. *Lassner E., Schubert W.-D.* Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. N.Y.: Kluwer, 1999. 288 p.
6. *Basavaiah S., Pollack S.R.* Superconductivity in Tungsten Films // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 12. P. 5548–5556.
<https://doi.org/10.1063/1.1656012>
7. *Hamlin J.J.* Superconductivity in the Metallic Elements at High Pressures // *Physica, C.* 2015. V. 514. № 7. P. 59–76.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.032>
8. *Pai C.-F., Liu L., Li Y. et al.* Spin Transfer Torque Devices Utilizing the Giant Spin Hall Effect of Tungsten // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 122404: 1–4.
<https://doi.org/10.1063/1.4753947>
9. *Xiao J., Liu P., Liang Y. et al.* Super-Stable Ultrafine Beta-Tungsten Nanocrystals with Metastable Phase and Related Magnetism // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 3. P. 899–903.
<https://doi.org/10.1039/c2nr33484d>
10. *Nianhua X., Lei N., Dongmei F. et al.* Synergistic Effects of Tungsten and Phosphorus on Catalytic Cracking of Butene to Propene Over HZSM-5 // *Appl. Catal., A.* 2009. V. 352. № 1-2. P. 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.029>
11. *Dongmin H., Nannan S., Jianwei L. et al.* Synergistic Effect of W and P on ZSM-5 and its Catalytic Performance in the Cracking of Heavy Oil // *J. Energy Chem.* 2014. V. 23. № 6. P. 519–526.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60180-7](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60180-7)
12. *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>
13. *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>
14. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.* Восстановление кислородных соединений металлов V и VI групп парама кальция // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X20010066>