

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТРЕХОКСИ ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ**

Л. А. ДУНАМАЛЯН^{1,2}, А. Г. АВЕТИСЯН¹, А. А. ЧАТИЛЯН¹ и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

²Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: lil.dunik@mail.ru

Поступило 15 VII 2015

В настоящей работе электротермографическим методом изучены кинетические закономерности восстановления трехокси вольфрама водородом в температурном интервале 750-1150°C и при давлении водорода $P=10-300$ Торр. Рентгенофазовым анализом установлено, что восстановление вольфрама из ангидрида протекает через образование промежуточной оксидной фазы WO_2 , а конечным продуктом восстановления является металлический вольфрам. Показано, что зависимости степени восстановления от времени представляют собой S-образные кривые с характерным индукционным периодом. Обработка полученных данных показала, что они с достаточной точностью описываются уравнением Аврами-Ерофеева третьего порядка (модель АЕЗ) во всем изученном интервале температур и давлений водорода. Определены значения константы скорости реакции.

Рис. 8, табл. 1, библиографических ссылок 20.

Восстановление металлов из оксидов имеет большое теоретическое и прикладное (технологическое) значение. В зависимости от типа восстановителя процесс называется металлотермическим (восстановитель – металл или кремний), карботермическим (восстановитель – углерод или углеродсодержащий агент) и т.д. Для ряда металлов (Fe, Cr, Co, Zn) при восстановлении из оксидов используется также метан [1-4]. Для получения металлов высокой чистоты и их соединений широко используется метод водородного восстановления. В работах по восстановлению вольфрама из трехокси в литературе в основном используются водород и углерод (углеродсодержащий агент).

В работах [5-8] исследованы закономерности карботермического восстановления триоксида вольфрама. Показано, что процесс восстановления имеет многостадийный характер и протекает через образование промежуточных оксидных фаз вольфрама. Конечным продуктом карботермического восстановления является металлический вольфрам [5] либо карбид состава WC [6,7]. В некоторых работах определены также значения энергии активации процесса восстановления: 386 и 465 $кДж/моль$ соответственно для графита и сажи [5], а также 374 $кДж/моль$ в случае восстановления графитом [8].

В ряде работ [9-13] в качестве восстановителя использовали водород. Показано, что аналогично карботермическому восстановлению в этом случае также процесс протекает стадийно. Согласно работе [9], оно включает 4 стадии: $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$, а скорость восстановления лимитируется диффузией паров воды через слой порошка WO_3 . Согласно работе [10], восстановление водородом протекает по схеме: $WO_3 \rightarrow W_4O_{11} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$. Установлено, что для полного и быстрого восстановления металла необходимо провести процесс в условиях избытка водорода и при непрерывном удалении водяных паров из реакционной зоны. В [11] исследован процесс восстановления смеси WO_3 и углерода водородом при 575-975°C. Установлено образование следующих промежуточных фаз: $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$ и WO_2 . Конечным продуктом восстановления является металлический вольфрам со следами W_2C . В работе [12] восстановление WO_3 водородом исследовано термогравиметрическим и рентгенофазовым методами анализа. Показано, что при 800°C WO_3 полностью восстанавливается до металлического вольфрама. При этом процесс протекает через образование промежуточных фаз $WO_{2,72}$ (520°C) и WO_2 (600°C). Установлено, что процесс в целом имеет автокаталитический характер, при котором скорость восстановления лимитируется образованием островков металлического вольфрама. Для начальной стадии процесса водородного восстановления (кинетически это восстановление WO_3 до WO_2) получено значение энергии активации – 118 $кДж/моль$.

В работе [13] исследовано восстановление WO_3 водородом при 950°C. Установлена следующая последовательность стадий восстановления: $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$.

В [14] была установлена возможность образования нанопорошков вольфрама механохимическим восстановлением WO_3 магнием при комнатной температуре в высокоэнергетической шаровой мельнице.

Таким образом, анализ литературных работ показал следующее.

1) Исследованию кинетики и механизма восстановления вольфрама посвящено немного работ. При этом нет единого мнения относительно последовательности стадий восстановления.

2) Во всех работах по процессам восстановления использованы исключительно порошкообразные образцы, что затрудняет интерпретацию полученных результатов.

3) Кинетические данные по восстановлению вольфрама углеродом и водородом, относятся к узкой температурной области.

В настоящей работе электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности восстановления окисленной вольфрамовой нити (с внешним слоем WO_3) водородом при $T=750-1150^\circ C$ и $P=10-300$ *Торр*.

Методика эксперимента

Исследования кинетики восстановления триоксида вольфрама водородом проводились электротермографическим методом [15,16] на усовершенствованной быстродействующей сканирующей электротермографической установке (БСЭТ), управляемой персональным компьютером. В качестве исходных образцов использовались вольфрамовые нити марки ВА-I-A (диаметр 100 *мкм*, рабочая длина 8.5 *см*), предварительно окисленные на воздухе ($T=950^\circ C$, $t=14$ *с*). Фазовый состав диффузионной зоны определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-3.0". Установлено, что образовавшийся слой представляет собой оксид состава WO_3 (рис. 1), толщина которого составляла 7-8 *мкм*. Образцы, приготовленные таким способом, в дальнейшем нагревались в восстановительной среде (водород). Верхняя граница по температуре и нижняя граница по давлению водорода для проведения кинетических исследований определялись из условия, что скорость испарения WO_3 незначительна. Это проверялось взвешиванием образцов до и после нагрева в инертной среде. Для определения степени восстановления (η) все образцы были взвешены до и после опытов на разных этапах взаимодействия. Гравиметрические измерения проводились с помощью аналитических весов марки "ВЛР-20г" с точностью взвешивания 10^{-5} *г*, при массе образцов $\sim 10^{-2}$ *г*. Значение η определялось с помощью выражения:

$$\eta = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_1)},$$

где m_0 – масса окисленной вольфрамовой нити, $m(t)$ – масса вольфрамовой нити в момент t , m_1 – масса полностью восстановленной вольфрамовой нити. Для проведения металлографических исследований изготавливались поперечные микрошлифы образцов. Для этого отрезки исследуемых нитей длиной ~ 10 *мм* помещались в цилиндрическую форму из металла и заливались эпоксидной смолой. После затвердевания смолы образцы шлифовались и полировались на плотной бумаге с при-

менением алмазных паст АСМ разной дисперсности. После окончательной полировки пастой марки "АСМ1/0" проводились исследования микроструктуры и измерились толщины образовавшихся фаз с помощью оптического ("Jenavert", Carl Zeiss Jena) и сканирующего электронного (СЭМ "BS-300", Tesla) микроскопов. Микроскопическими методами исследовались поперечное сечение и поверхность реагировавших образцов.

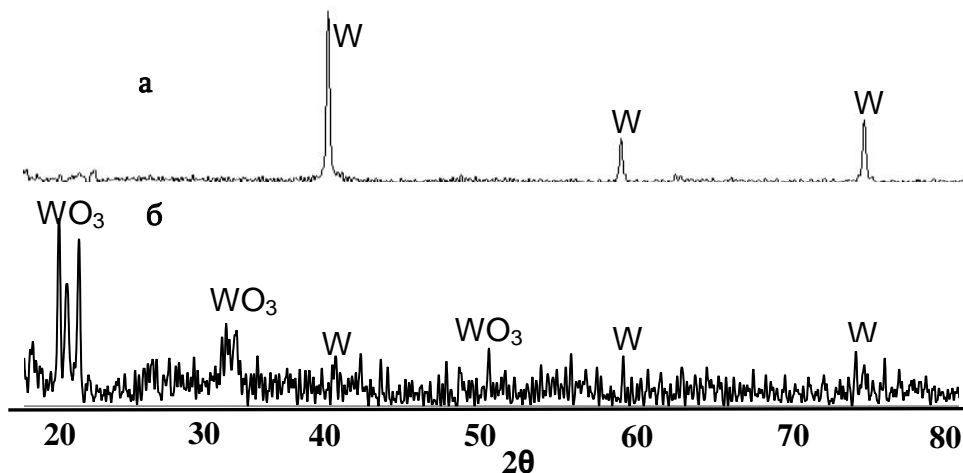


Рис. 1. Рентгенограммы исходной (а) и окисленной (б) вольфрамовых проволок.

Компьютерный контроль обеспечивал не только постоянство температурного режима нагрева, но и непрерывную автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити, электросопротивление и т.д.). Длительность опытов в зависимости от температуры восстановления и давления газа составляла от 1 с до 1 ч.

В электротермографических исследованиях принципиальное значение имеет прецизионное определение температуры металлической нити при различных условиях эксперимента. В данной работе для определения температуры образца использовалось стационарное уравнение теплового баланса металлической проволоки, нагреваемой электрическим током:

$$P = \alpha(T_{\text{ст.}} - T_0) \text{ или } T = T_0 + P/\alpha, \quad (1)$$

где P — выделяемая на проволоке электрическая мощность, T_0 — температура окружающей газовой среды (в данном случае $T_0 = 20^\circ\text{C}$). Коэффициент α определяет интенсивность теплоотдачи от поверхности проволоки в окружающую среду и зависит от температуры и геометрических параметров проволоки, состава среды и не зависит от материала проволоки. Значения коэффициента α были определены с использованием эталонной платиновой проволоки идентичных геометрических

размеров, основываясь на известной зависимости ее электрического сопротивления от температуры [17]:

$$R(T)/R_{20} = 2.10 \cdot 10^{-12} T^3 - 6.10 \cdot 10^{-7} T^2 + 3.7T + 0.9265, \quad (2)$$

где R_{20} – электросопротивление нити при комнатной температуре, $R(T)$ – при температуре T . Измерением относительного изменения электросопротивления ($R(T)/R_{20}$) платиновой нити и с использованием обратной зависимости ур. (2) определяли температуру платиновой нити для различных значений электрической мощности. Из полученных данных с помощью уравнения (1) определяли значения коэффициента α для различных мощностей, следовательно, и для различных температур. Исходя из ур. 1 и 2 были рассчитаны температуры вольфрамовой проволоки при различных электрических мощностях.

Результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше, при окислении вольфрамовой нити на воздухе при 950°C и $t=14$ с образуется слой WO_3 толщиной 7-8 мкм. Электронно-микроскопические исследования показали, что этот слой достаточно пористый (рис. 2) и формируется симметрично вокруг металлической нити.

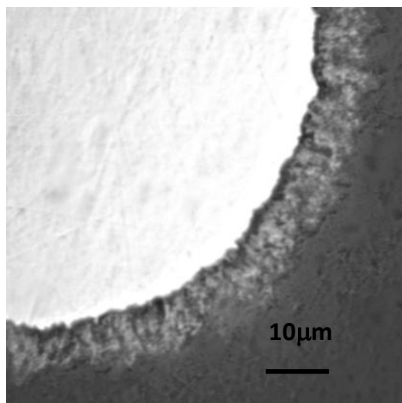


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения вольфрамовой нити с оксидным слоем (фрагмент).

Окисленные образцы затем восстанавливались водородом при 750 - 1150°C и $P=10$ - 300 Торр. Исходя из пористой структуры окисленного слоя можно предположить, что процесс восстановления протекает по всему объему оксидного слоя.

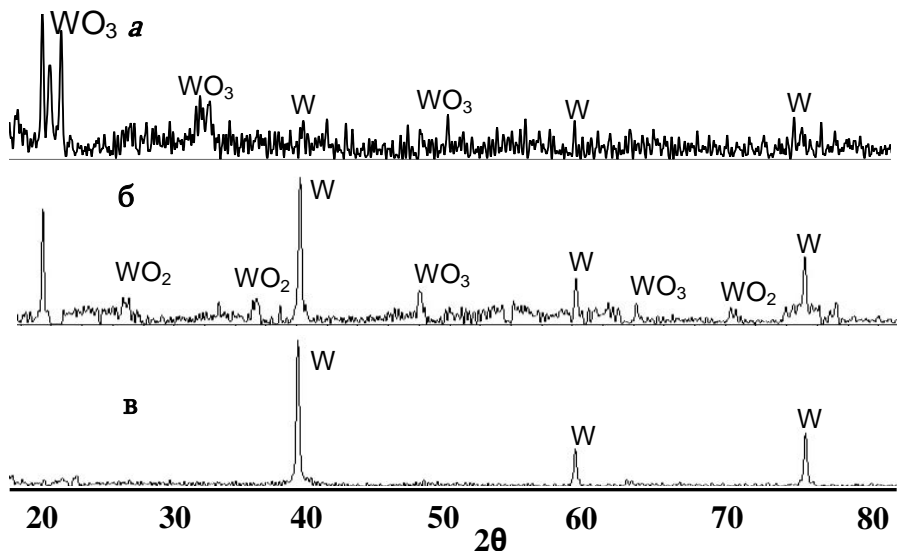
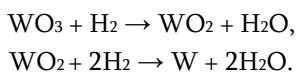


Рис. 3. Рентгенограммы образцов для различных этапов восстановления: $T=1150^{\circ}\text{C}$, $P=300 \text{ Torr}$, t , с: а – 0; б – 2; в – 10.

Рентгенофазовым анализом образцов, полученных на различных этапах развития процесса (рис. 3), показано, что конечный продукт однофазный W, образуется через промежуточную фазу WO_2 . Следовательно, восстановление вольфрама водородом протекает стадийно и может быть представлено с помощью следующих реакций:



Электронно-микроскопическим методом были исследованы также поверхности образцов на разных этапах взаимодействия (рис. 4).

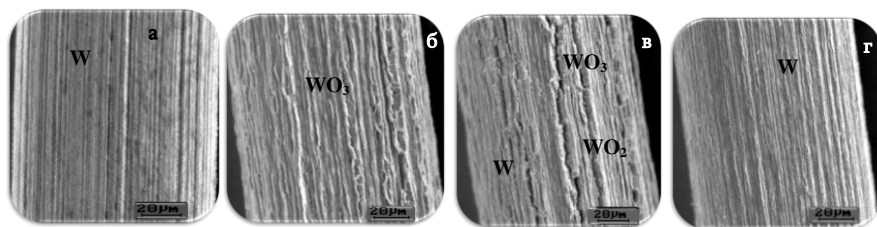


Рис. 4. Электронно-микроскопические микрофотографии поверхности вольфрамовой проволоки: а - исходный образец (W); б - окисленный образец; в, г – восстановленные образцы при 1150°C , $P=300 \text{ Torr}$, t , с: в – 2; г – 10.

Как видно из рис. 4, поверхность исходной неокисленной вольфрамовой проволоки достаточно гладкая (рис. 4а). С формированием оксидной пленки наблюдается значительное изменение морфологии поверхности (рис. 4б): на поверхности нити появляются трещины и неравномерности. Наряду с восстановлением поверхностные неравномерности

уменьшаются (рис. 4в), и при полном восстановлении (рис. 4г) морфология поверхности образца становится идентичной исходной.

На рис. 5 и 6 представлены кинетические кривые восстановления вольфрама в координатах η - t . Рис. 5 представляет влияние температуры, а рис. 6 – давления водорода на кинетические закономерности процесса восстановления.

Установлено, что, независимо от давления газа и температуры процесса, кинетические кривые (зависимости η от времени) имеют S-образный вид, что характерно для топохимических процессов, т. е. в начальном (индукционном) периоде, когда происходит образование зародышей новой фазы, процесс протекает достаточно медленно, в дальнейшем скорость реакции восстановления увеличивается – имеет место ускорение процесса с последующим замедлением на завершающихся стадиях.

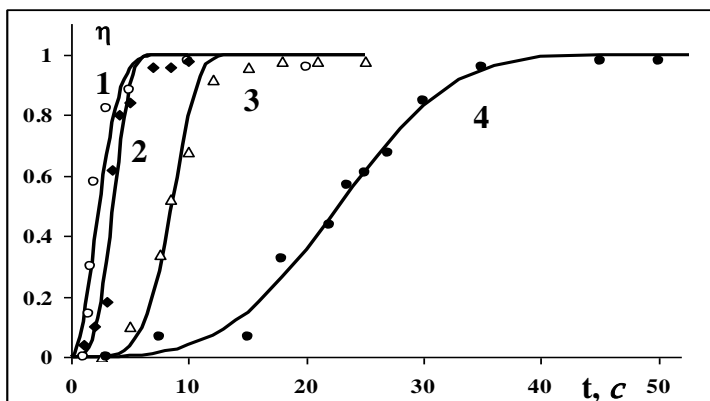


Рис. 5. Кинетические кривые восстановления трехоксида вольфрама. $P_{H_2} = 300$ Торр. Влияние температуры, T , °C: 1 – 1150, 2 – 1050, 3 – 950, 4 – 750.

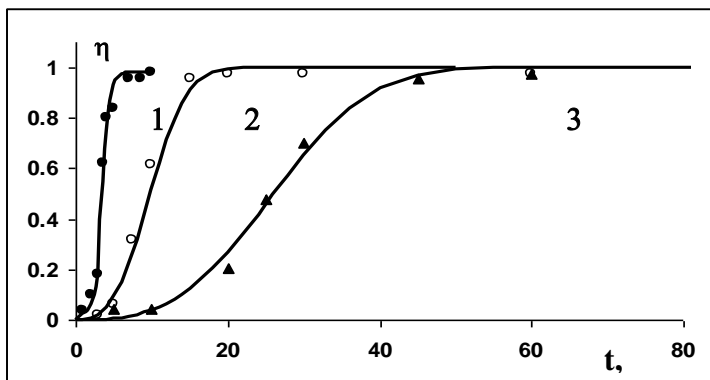


Рис. 6. Кинетические кривые восстановления трехоксида вольфрама при $T = 1050^\circ\text{C}$. Влияние давления водорода. P_{H_2} , Торр: 1 – 300; 2 – 100, 3 – 50.

Как видно из рис. 5 и 6, времена индукции существенно зависят как от температуры, так и от давления (см. также данные таблицы) и могут достигать до 400 с (750°C, 50 *Torr*). Кроме того, с увеличением температуры и давления происходит резкое увеличение скорости взаимодействия, и полного восстановления оксидного слоя можно достичь при временах порядка 5-7 с (рис. 5 и 6).

Известно, что кинетика многих твердофазных реакций описывается моделями зародышеобразования (медленная стадия) и их дальнейшего роста (быстрая стадия), среди которых наиболее известны модели Аврами-Ерофеева [18-20]:

$$\eta = 1 - \exp(-kt^n),$$

где η – степень превращения (в данном случае, степень восстановления оксида в металл); n – индекс реакции или экспонента Аврами, а k – константа скорости реакции.

Обработка полученных в настоящей работе данных показала, что они с достаточной точностью описываются этим уравнением. На рис. 7 экспериментальные данные (точки) сопоставлены с расчетными, проведенными по уравнению Аврами-Ерофеева (сплошная линия).

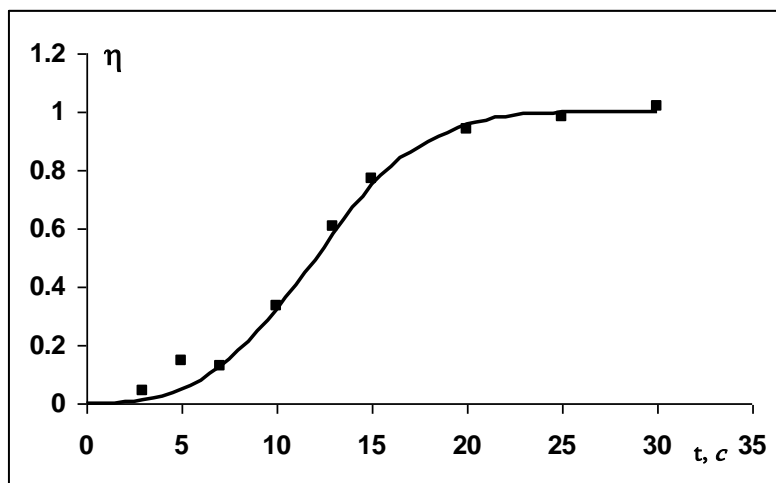


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) данных при 1150°C, P=50 *Torr*.

Обработкой полученных данных по модели Аврами-Ерофеева методом наименьших квадратов определены значения параметров n и k (табл.). Выявлено, что наиболее хорошее совпадение экспериментальных данных с этой моделью наблюдается при значении экспоненты Аврами $n=3$ (так называемая модель АЕЗ [20] – образование и трехмерный рост зародышей) во всем интервале температур и давления водорода.

**Значения кинетических параметров восстановления
трехокси вольфрама водородом**

T, °C	P _{H₂} , Torr	t _{инд.} , c	n	k, c ⁻³
750	50	400	3	1.05E-09
	100	60	3	7.34E-08
	300	15	3	4.5E-05
950	50	40	3	8.8E-07
	300	3	3	1.13E-03
	10	80	3	4.07E-09
1050	50	15	3	3.9E-05
	100	3	3	7.65E-04
	300	1,5	3	1.46E-02
1150	10	8	3	2.4E-06
	50	5	3	3.88E-04
	300	1,2	3	3.65E-02

На рис. 8 приведены температурные зависимости констант скоростей восстановления в координатах Аррениуса для двух значений давления водорода: 50 и 300 Torr. Полученные линейные зависимости свидетельствуют об экспоненциальном характере температурной зависимости констант скоростей.

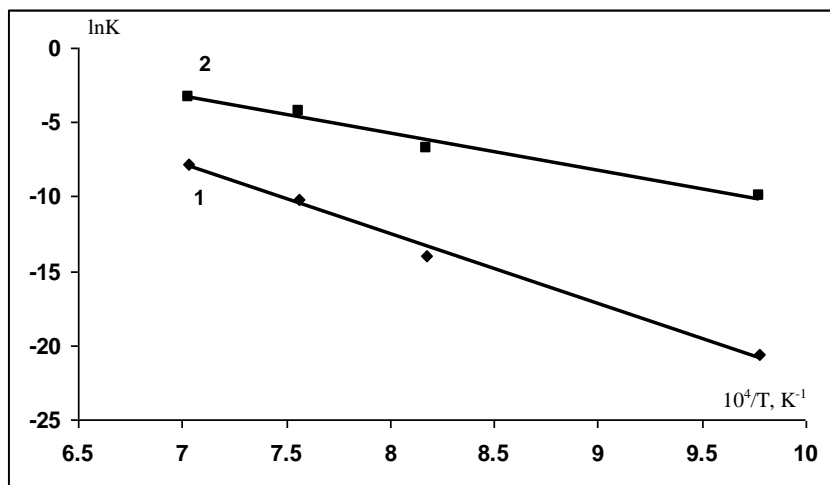


Рис. 8. Температурная зависимость констант скоростей процесса восстановления триоксида вольфрама водородом. P, Torr: 1 – 50, 2 – 300.

Для температурной зависимости констант скоростей получены следующие выражения:

$$P_{H_2} = 50 \text{ Torr} \quad K = 7.5 \cdot 10^{10} \exp(-393 \pm 10/RT), c^{-3}$$

$$P_{H_2} = 300 \text{ Torr} \quad K = 1.5 \cdot 10^6 \exp(-209 \pm 10/RT), c^{-3},$$

где E выражено в кДж/моль.

В литературе восстановление триоксида вольфрама водородом осуществлялось при более низких температурах, и в [12] ($T \leq 800^\circ\text{C}$) для начального этапа ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$) получено значение энергии активации 118 кДж/моль.

При восстановлении триоксида вольфрама карботермическим способом процесс характеризуется более высокими значениями энергии активации. Так, в [5] получены значения энергии активации 386 (восстановление графитом) и 465 (сажей) кДж/моль ($935\text{-}1100^\circ\text{C}$), а в [8] $935\text{-}1060^\circ\text{C}$ – 374 кДж/моль (графитом).

Таким образом, установлено, что восстановление триоксида вольфрама водородом при $750\text{-}1150^\circ\text{C}$ и $P = 10\text{-}300$ Торр протекает по следующей схеме: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$. Кинетика восстановления описывается характерной для топохимических реакций S-образной кривой. Показано, что экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением Авраами-Ерофеева с экспонентой Авраами, равной 3. Значение энергии активации восстановления триоксида вольфрама зависит от давления водорода и с его увеличением от 50 до 300 Торр уменьшается от 393 до 209 ккал/моль.

ՎՈՒՖՐԱՄԻ (VI) ՕՔՍԻԴԻ՝ ՋՐԱԾՆՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՎՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԴՈՒՆԱՄԱԼՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ն. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական եղանակով գուգակցված թերմոգրավիմետրական չափումների հետ ուսումնասիրվել է ջրածնով վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնման կինետիկան $750\text{-}1150^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային և ջրածնի ճնշման $10\text{-}300$ Թորր միջակայքում: Ռենտգենաֆազային անալիզի միջոցով հաստատվել է, որ վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնումն ընթանում է միջանկյալ WO_2 օքսիդային ֆազի առաջացմամբ, իսկ որպես վերականգնման վերջնական արգասիք հանդիսանում է մետաղական վոլֆրամը: Ցույց է տրվել, որ վերականգնման աստիճանի կախումը ժամանակից ունի S-աձև կորի տեսք հստակ արտահայտված ինդուկցիոն ժամանակով: Ստացված տվյալների քանակական մշակումից պարզվել է, որ դրանք բավարար ճշտությամբ նկարագրվում են Ավրամի-Երոֆեևի հայտնի հավասարմամբ (ԱԷՅ մոդել) ջերմաստիճանի և ճնշման ողջ հետազոտված տիրույթում: Որոշվել են ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքները և ակտիվացման էներգիան:

KINETIC FEATURES OF TUNGSTEN (VI) OXIDE REDUCTION BY HYDROGEN

L. A. DUNAMALYAN^{1,2}, A. G. AVETISYAN¹,
H. A. CHATILYAN¹ and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
²Yerevan State University
1, A.Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: lil.dunik@mail.ru

The kinetic features of tungsten (VI) oxide reduction by hydrogen are studied by electrothermographical method in the temperature range $750\text{-}1150^\circ\text{C}$ and hydrogen

pressure 10-300 Torr. It was revealed by XRD analysis, that the reduction of tungsten (VI) oxide proceeds via formation of an intermediate oxide phase WO_2 , and the end product of the reduction is metallic tungsten. It was shown that the degree of reduction vs time is a S-shaped curve with the characteristic induction period. Processing of the data showed that the curves are quite accurately described by the Avrami-Erofeev equation of the third order (model AE3) throughout the studied range of temperatures and hydrogen pressures. The values of the reaction rate constant and activation energy were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ghosh D., Roy A.K., Ghosh A. // Transactions ISIJ, 1986, v. 26, p. 187.
- [2] Khoshandam B., Kumar R.V., Jamshidi E. // AIChE Journal, March 2006, v. 52, №43, p.1094.
- [3] Khoshandam B., Kumar R.V., Jamshidi E. // Metallurgical and Materials Transactions, October 2004, v. 35B, p.825.
- [4] Ale Ebrahim H., Jamshidi E. // Trans IChemE, 2001, v. 79, Part A, p. 62.
- [5] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 282/283, p. 251.
- [6] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1997, v. 291, p. 131.
- [7] Gyurov S., Georgiev J., Selecká M., Bendereva E., Valov R. // Powder Metallurgy Progress, 2007, v. 7, №4, p.221.
- [8] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 282/283, p. 265.
- [9] Neikov O.D., Naboychenko S.S., Murashova I.V., Gopienko V.G., Frishberg I.V., Lotsko D.V., Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications, Elsevier, 2009, p. 621.
- [10] Абашиш Г.И., Погосян Г.М. Технология получения вольфрама и молибдена. М., Металлургиздат, 1960, с.259.
- [11] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 285, p.361.
- [12] Fouad N.E., Attyia K.M.E., Zaki M.I. // Powder Technology, 1993, v.74, Issue 1, p.31.
- [13] WU Xiang-wei, LUO Jing-song, LU Bi-zhi, XIE Chen-hui, PI Zhi-ming, HU Mao-zhong, XU Tao, WU Guo-gen, YU Zhi-ming, YI Dan-qing. Nonferrous Met. Soc. China, 2009, v. 19, p. 785.
- [14] Ricceri R., Matteazzi P. // Journal of Alloys and Compounds, 2003, v. 358, p.71.
- [15] Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B. // Materials Science and Engineering, 2007, A459, p. 227.
- [16] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, issue 4, p.897,
- [17] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К.Кикоина, М., Атомиздат, 1976, с.1008.
- [18] Avrami M. // J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p.177.
- [19] Khawam Ammar and Flanagan Douglas R. // J. Phys. Chem. B, 2006, v. 110, p. 17315.
- [20] Zhou Z., Han Lu, Bollas G. // Intern. Journal of Hydrogen Energy, 2014, v. 39, p. 8535.