FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 1997, március 21-23

Volfrámoxid-hidrátok morfológiai jellemzése

Balázsi Csaba

Összefoglalás

Az alábbiakban vizsgált volfrámoxid-hidrát vegyületek ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) olyan fontos alapanyagok, amelyekből utólagos feldolgozás során karbidokat, keményfémeket, bevonatokat és egyéb stratégiai fontosságú termékeket állítunk elő. Az előállítás során fellépő energiatakarékossági és környezetvédelmi szempontok, a technológiai folyamatokat mindig újraértelmezésre készítetik. Az új előállítási módszerek fellkutatása során fontos a volfrámoxid-hidrát vegyületek ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ stb.) szerkezeti és morfológiai jellemzése, mivel a porrendszerek morfológiai tulajdonságai jelentősen befolyásolják a végtermék viselkedését [1]. Kísérleteinkben mechanikus és elektromos elven működő módszerrel, (SEM, CILAS LaserGranulometer 715, Képelemző szoftver stb.) a különböző termikus körülmények között előállított volfrámoxid-hidrát vegyületek szerkezetét vizsgáltuk. A pásztázó elektronmikroszkóppal való megfigyelésekhez többféle eljárás alapján alapuló technikával előkészített próbákat alkalmaztuk, így lehetővé vált a próbák pontosabb jellemzése. Eredményeink hozzásegítenek a vizsgált volfrámoxid-hidrát porrendszerek kiértékeléséhez, hatásos módszert ajánlanak a volfrámoxid-hidrát vegyületek elemzésére.

Kísérleti módszer

A volfrámoxid-hidrát vegyületek előállítása volframát oldatokból, 50°C és 140°C közötti hőmérsékleteken, kicsapatással történt [2,3,4,5]. A 100°C feletti kísérleteket autoklávban (Parr Instruments, Model 4552) végeztük, ahol 80% nitrogén és 20% oxigén atmoszférát biztosítottunk és a fűtés megkezdése előtt 10 bar nyomást alkalmaztunk. Az előkészített vegyületet 4-5 óráig kevertük (200 ford/perc). A dehidratálás után nyert szuszpenziót centrifugáltuk (5000 ford/perc) és a különvált szilárd részt szárítottuk. Réz katóddal ($\text{CuK}\alpha$ sugárzás, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) ellátott Guinier kamrában a pormintákról röntgendiffrakciós felvételeket készítettünk és ASTM adatokkal összevetve meghatároztuk a létrejött fázisokat. Atomabszorpciós spektrofotometrikus mérésekkel (Perkin-Elmer 5000 AAS) nyomon követtük a kristályrácsparamétert befolyásoló szennyező elemeket.

A morfológiai jellemzés módszerei

Napjainkban több mechanikai és elektronikus eljárás alapuló szemcseméret elemző módszer ismeretes. Az elektronikus úton való kiértékelés általában gyorsabb, a mérési adatok nagyobb felbontását biztosítja, munka és idő megtakarítást jelent a mechanikai (szitafrakció) úton történő elemzésekkel szemben. Ugyanakkor gyakran előfordul, hogy különböző berendezések és mérési módszerek alkalmazásakor a vizsgált porrendszer szemcseméret adatai különböznek. A mérési adatok közötti eltérés azzal magyarázható, hogy az egyes mérési technikák a szemcse alakját különböző módszerekkel határozzák meg. Szemcseméret mérésnél előfordulhat hogy egy szitafrakcióval meghatározott szemcseméret eloszlást hasonlítunk össze mikroszkópos szemcseméret eloszlással amit a részecskék száma határoz meg. A szitafrakción való mérés viszont nem a részecskék száma, hanem tömege szerinti eloszlást adja meg, így köbösen kiemeli a nagyobb szemcséket.

Gömb alakú szemcse méreteinek meghatározása egyszerű feladat mivel a szemcseátmérővel pontosan jellemezhetjük a szemcsét. A legtöbb pormintánál azonban a szemcse alakja nem szabályos. Az ilyen jellegű poroknál a szemcseméret és szemcseméret eloszlás meghatározása a porminta szemcséinek összetett tulajdonságait veszi figyelembe mint például a hosszúság, térfogat, tömeg, a rendeződés mértékét, az össz- vagy kivetített felület, fényszóródási tényező. A mérésekhez u.n ekvivalens gömbszemcse átmérőt számolunk, ami annak a gömbnek az átmérője amit ugyanaz a méret, tömeg, térfogat jellemez mint magát a szabálytalan részecskét. A különböző szemcseméret elemző módszerek csak a gömb alakú szemcsékre adnak azonos eredményeket. Esetenként más és más fizikai törvényszerűségeken alapuló mérési módszerek eltérően reagálnak a szemcse alakjának változásaira. Megtörténhet hogy az általunk használt módszer nem pontosabb egy másik módszernél viszont szabatosabb jellemzést ad a számunkra fontos paraméterekről. Ezért a rendelkezésünkre álló berendezéseket értelemszerűen úgy választjuk meg, hogy a mérési eredmények kiegészítsék egymást és így a szemcseméret jellemzőiből következtetni tudjunk a szemcseméretre érzékeny anyag technológiai tulajdonságaira.

A morfológiai jellemzés eszközei

Az előállított volfrámoxid-hidrát porminták morfológiáját és szemcseméret eloszlását pásztázó elektronmikroszkóppal (JEOL 25), lézergranulométerrel (CILAS 715) és képelemző szoftverrel vizsgáltuk. Mivel a hagyományos úton - ragasztott karbonpapírra szórt minta - előállított próbák hiányos vagy kiértékelhetetlen képet eredményeztek ezért desztillált vízes és metanolos szuszpenziókat hoztunk létre (Fig1, Fig2, Fig3, Fig4). Minden egyes szuszpenzió létrehozásához a pormintából 2 mg anyagot analitikai mérlegen kimértünk és üvegcsébe helyeztük. Minden üvegcsébe az adagolt pormintához mikropipettával kimért, 200 μ l oldószert csepegtettünk. Az üvegcsét kézzel, majd JUMO elektromágneses rázógéppel összeráztuk. Az így nyert szuszpenziókat felöntöttük az előkészített

tuskókra. Ez a próba előkészítési módszer jól elemezhető felvételeket biztosít. Az elektronmikroszkópos mérések

Fig 1. Primér volfrámoxid-hidrát szemcsék elhelyezkedése a szekunder szemcsék felületén. Az elektronmikroszkópos felvételhez a próbát desztillált vízben preparáltuk. A kép szélessége 8.5 μm .

Fig 2. Koagulált primér volfrámoxid-hidrát szemcsék. Az elektronmikroszkópos felvételhez a próbát metanolban preparáltuk.. A kép szélessége 2.84 μm .

Fig 3. 80 $^{\circ}\text{C}$ -on kicsapódott volfrámsav-hidrát, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és volfrámoxid-hidrát, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kevert fázisok elektronmikroszkópos felvétele. Metanolos próbaelőkészítés. A kép szélessége 2.84 μm .

Fig 4. 120 $^{\circ}\text{C}$ -on kristályosodott volfrámoxidhidrát, $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{N}_2\text{O}$ elektronmikroszkópos felvétele. Metanolos próbaelőkészítés. A kép szélessége 4.25 μm .

lehetővé tették a primér volfrámoxid-hidrát szemcsék ($<1 \mu\text{m}$) megfigyelését a szekunder szemcsék felületén (Fig1, Fig2). A porminták szemcseméret és szemcseméret eloszlás meghatározását lézergranulométerrel végeztük. A berendezés 1mW teljesítményű He-Ne lézersugárral (633 nm, vörös

fény) világítja meg a vizsgálókamrát. A pormintát egy átlátszó és a mintát nem oldó szuszpenzióba helyeztük és zárt rendszerben keringtetjük. Fontos a porminta elemzéséhez használt szuszpenzió helyes megválasztása, mivel biztosítanunk kell a semlegességét a szemcsék felületi feszültségére nézve és hogy elkerüljük a szemcsék összetapadása vagy szétbomlása okozta mérési zavarokat. Ezért a pormintát tartalmazó fűrdőben ultrahangos rázással választjuk szét az összetapadt szemcséket. Az ultrahangos rázási idő beállításakor ügyelnünk kell hogy elkerüljük a porminta túlzott felaprozódását. A különböző alakú és méretű szemcséken diffraktálódott lézersugarat a fotodetektorra fókuszáltuk és kielemeztük. A CILAS 715 berendezésen végzett lézergranulometriás mérések (mérési tartomány 1-192 μm) eredményei szintén utalnak a primér szemcsék tizedmikron nagyságú méretére és jellemzik a szekundér szemcsék eloszlását. A képelemző szoftverrel végzett szemcseméret eloszlásra vonatkozó mérések hasonló eredményeket mutatnak.

Eredmények

Kísérleteinkben volfrámoxid-hidrát származékok különböző hőmérsékleteken (50°C - 140°C) létrejött morfológiáját vizsgáltuk. Megfigyeltük hogy pontos alaktani jellemzés akkor végezhető ha a pormintán több mérési módszert alkalmazunk, ezáltal kiküszöböltük az egyes mérési technikákat behatórólo tényezőket. Kifejlesztettünk egy olyan próba előkészítési módszert ami lehetővé teszi a porminták pásztázó elektronmikroszkóppal való megfigyelését.

Irodalom

- [1] Particle Size and Distribution, Metals Handbook-Ninth Ed., Powder Metallurgy vol 7, ASM [2] J.Pfeifer, Cao Guifang, P.T. Buxbaum, B.A Kiss, M. Farkas-Jahnke, K. Vadasdi, Journal of Solid State Chemistry 119, 90-97 (1995)
- [3] H.Zocher and K.Jacobson, Kolloidchem. Beih. 28, (6),167 (1929) [4] K.Furosawa and S.Hachisu, Sci.Light (Tokio) 15,115-130 (1966)
- [5] B.Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz, J. Solid State Chem. 29, 429-434 (1979)

Balázs Csaba, doktorandusz

Magyar Tudományos Akadémia, Műszaki Fizikai Kutató Intézet, H-1047 Budapest, Fóti út 56,
Pf. 76, Fax: 00-36-1-169-8037, E-mail: balazsi a@mufi.hu