Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

DIPLOMARBEIT

Herstellung von sehr feinem und sehr grobem Wolframmetallpulver

Ausgeführt am
Institut für chemische Technologien und Analytik
TU Wien
Getreidemarkt 9/164-CT
1060 Wien

unter Anleitung von Ao.Univ.Prof. DI Dr. Roland Haubner
& Ao.Univ.Prof. DI Dr. Wolf-Dieter Schubert

durch

Valentin Dalbauer BSc

Storchengasse 23/28
1150 Wien

Wien, Juni 2015

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. R. Haubner bedanke ich mich recht herzlich für die Möglichkeit diese interessante Diplomarbeit am Instistut der Chemischen Technologie und Analytik durchführen zu können und für die sympathische Betreuung und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. W.-D. Schubert danke ich vielmals für die angenehme Mitbetreuung und seine Unterstützung bei jeglichen Fragen.

Allen Kollegen des Instituts der Chemischen Technologie und Analytik danke ich für die Hilfsbereitschaft und das positive Arbeitsklima.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von Wolfram- und Molybdänmetallpulvern untersucht. Die Wolframherstellung hatte als Ziel zum einen sehr grobes und zum anderen sehr feines Wolframpulver zu produzieren. Industriell wird ohne Zugabe von Dotiersubstanzen eine Korngrößenbreite von rund 0,1 bis 10 µm abgedeckt.

Im Falle des groben Wolframpulvers wurde das Edukt Gelboxid (WO_3) in einem Rohrofen bei unterschiedlichen Ofentemperaturen und Schütthöhen mit Wasserstoff bei hohen Feuchtegraden reduziert. Die Produkte wurden im REM analyisert und die Korngrößenverteilung durch eine Partikelgrößenmessung bestimmt. Es wurden Korngrößen bis zu 30 µm erreicht.

Im Falle des feinen Wolframpulvers wurde ein Ofen gebaut, der aus einem Quarzrohr größeren Durchmessers und einem sich darin befindenden kürzeren Quarzrohr kleineren Durchmessers bestand, wobei Gelboxid in zwei kleinen Quarzschiffchen im inneren Quarzrohr vorgelegt wurde. Durch unabhängige Gaszuleitungen wurde feuchtes Argon bei Temperaturen ab 1000°C über das WO_3 geleitet, welches in Form des gasförmigen $WO_2(OH)_2$ durch eine Düse am Ende des kleinen Rohrs in das größere Rohr strömte, welches wiederum mit Wasserstoff gespült wurde, wodurch das $WO_2(OH)_2$ schließlich zu Wolfram reduziert werden sollte. Es wurden die Auswirkungen der Variation verschiedener Parameter wie Ofentemperatur, Gasdurchflussraten u.a. untersucht. Das Produkt schied sich an der Quarzrohrwand ab und wurde anschließend mittels XRD und Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Es wurden Körner unter 100 nm erhalten und eine Kristallitgröße von rund 50 nm bestimmt.

Im Rahmen der Herstellung des Molybdänpulvers wurde MoO_3 in zwei Schritten mit Wasserstoff zu metallischem Molybdän reduziert. Dabei wurde der Einfluss der Ofentemperatur auf die Reduktion untersucht. Die Produkte wurden im REM analyisert. Das Ergebnis waren Körner zwischen ca. 1 und 2 µm.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung ... 1

1.1. Wolframoxidreduktion ... 1

1.2. Molybdänoxidreduktion ... 1

1.3. Zielsetzung der Arbeit ... 2

2. Literatur ... 3

2.1. Wolfram in der Natur ... 3

2.2. Eigenschaften von Wolfram ... 3

2.3. Verwendung von Wolfram ... 4

2.4. Herstellung von Wolframmetallpulver ... 4

2.4.1. Reduktion von WO_3 zu W 5

2.4.2. Einfluss der Bedingungen auf die WO_3-Reduktion 10

2.4.2.1. Einfluss der H_2-Anfangsfeuchte auf die Reduktionszeit und die Korngröße ... 10

2.4.2.2. Einfluss der Temperatur auf die Reduktionszeit und die Korngröße ... 11

2.4.2.3. Einfluss der Pulverschütthöhe auf die Reduktionszeit und die Korngröße ... 11

2.5. Oxide des Wolframs ... 12

2.5.1. WO_3 – α-Wolframoxid 12

2.5.2. $WO_{2.9}$ – β- Wolframoxid 13

2.5.3. $WO_{2.72}$ – γ- Wolframoxid 13

2.5.4. WO_2 13

2.5.5. W_3O bzw. W_3W – β-Wolfram 13

2.6. Molybdän ... 13

2.6.1. Molybdän in der Natur 13

2.6.2. Eigenschaften von Molybdän 13

2.6.3. Verwendung von Molybdän 14

2.6.4. Herstellung von Molybdän 14

2.6.5. Reduktion von MoO_3 zu Mo 14

2.7. Molybdänoxide ... 15

3. Apparaturen und Versuchsdurchführungen ... 16

3.1. Versuchsaufbau ... 16

3.1.1. Herstellung von grobem Wolframmetallpulver 16

3.1.2. Herstellung von feinem Wolframmetallpulver 17

3.1.3. Herstellung von Molybdänmetallpulver 20

3.1.3.1. Reduktion zu MoO_2 ... 20

3.1.3.2. Reduktion zu Mo ... 21

3.2. Chemikalien ... 21

3.2.1. WO_3 21
3.2.2. MoO_3 22
3.2.3. Wasserstoff 23
3.2.4. Argon 23
3.2.5. Wasser 23
3.3. Analysemethoden 23
3.3.1. Rasterelektronenmikroskop 23
3.3.2. Röntgendiffraktometrie 23
3.3.3. Korngrößenverteilung/Partikelgrößenmessung 23

4. Resultate 24
4.1. Wolframtransport über $WO_2(OH)_2$ 24
4.1.1. Variation der Durchflussrate 25
4.1.2. Variation der Ofentemperatur 26
4.1.3. Analyse der Abscheidungen 26
4.2. Feines Wolframmetallpulver 29
4.2.1. Variation der Argon-Durchflussrate 32
4.2.2. Variation der Wasserstoff-Durchflussrate 36
4.2.3. Variation der Verdampfungs- und Reduktionstemperatur 39
4.2.4. Variation der Wasserbadtemperatur 41
4.3. Grobes Wolframmetallpulver 45
4.3.1. Variation der Reduktionsparameter 45
4.3.2. Partikelgrößenmessung 52
4.3.3. Variation der Schütthöhe 58
4.3.4. Untersuchung der Agglomeration der groben Wolframmetallpulver 58
4.4. Molybdänmetallpulver 60
4.4.1. Variation der Prozessparameter der Reduktion von MoO_2 zu Mo 61
4.5. Probleme und Fehlerquellen 63

5. Diskussion 64
5.1. Bildung und Transport von $WO_2(OH)_2$ 64
5.1.1. Einfluss der Argon-Durchflussrate auf den Wolframtransport 64
5.1.2. Einfluss der Ofentemperatur auf den Wolframtransport 66
5.2. Abscheidung feiner Wolframpulver 68
5.2.1. Einfluss der Argon-Durchflussrate auf das feine Wolframpulver 68
5.2.2. Einfluss der Wasserstoff-Durchflussrate auf das feine Wolframpulver 69
5.2.3. Einfluss der Ofentemperatur auf das feine Wolframpulver 71

5.2.4. Einfluss der Wasserbadtemperatur auf das feine Wolframpulver 72
5.3. Diskussion der Reduktionsparameter auf die Korngröße des groben Wolframmetallpulvers ... 75
5.3.1. Einfluss der Temperatur auf die Korngröße 75
5.3.2. Einfluss der Pulverschütthöhe auf die Korngröße 76
5.4. Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Korngröße des Molybdänpulvers ... 78
6. Zusammenfassung und Ausblick ... 80
6.1. Zusammenfassung ... 80
6.1.1. Wolframtransport 80
6.1.2. Feines Wolframmetallpulver 80
6.1.3. Grobes Wolframmetallpulver 80
6.1.4. Molybdänmetallpulver 81
6.2. Ausblick ... 81
7. Literaturverzeichnis ... 82

1. EINLEITUNG

Wolfram und Molybdän sind Elemente, die aufgrund von herausragenden Eigenschaften herausstechen und ein großes Anwendungsspektrum aufweisen. Vor der Verwendung als Metall steht allerdings bei beiden Elementen die Herstellung aus einem Oxid.

1.1. Wolframoxidreduktion

Als Edukt zur Herstellung von Wolframpulver wird das Gelboxid WO_3 bzw. das Blauoxid WO_{3-x} verwendet. Dazu wird das Oxid im Gleich- bzw. Gegenstrom mit Wasserstoff reduziert. Industriell kommen dabei Durchstoß- bzw. Drehrohröfen zum Einsatz.

Die Reduktion verläuft über diverse Zwischenoxide. Durch Veränderung der Reduktionsbedingungen wie H_2-Anfangsfeuchte, H_2-Durchflussrate, Reduktionstemperatur oder Pulverschütthöhe können die Eigenschaften wie Durchschnittskorngröße, Korngrößenverteilung, Kornform u.a. in einem großen Bereich reguliert werden [1].

Wolframpulver wird unter anderem zur Herstellung von Wolframcarbid verwendet, wobei die Korngröße dabei eine entscheidende Rolle spielt. Somit kann durch Beeinflussung der Wolframpulver-Herstellung bereits das Eigenschaftsprofil des späteren WC-Pulvers maßgeblich beeinflusst werden.

1.2. Molybdänoxidreduktion

Wie auch bei der Wolframpulver-Herstellung wird bei der Molybdänpulver-Herstellung das sechs-wertige Oxid verwendet.

Da MoO_3 allerdings einen relativ hohen Dampfdruck besitzt und bei Temperaturen ab ca. 700°C sublimiert [2], läuft die Reduktion über zwei Stufen ab. Die Zwischenstufe zwischen MoO_3 und metallischem Mo stellt dabei MoO_2 dar.

Aufgrund einer gewissen Ähnlichkeit der Reduktion von MoO_3 und WO_3 wurde neben der Wolframoxidreduktion auch die Reduktion von MoO_3-Pulver zu metallischem Molybdän untersucht, wobei insbesondere der Faktor der Reduktionstemperatur des zweiten Reduktionsschrittes von Interesse war.

1.3. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Wolfram- und Molybdänmetallpulvern. Durch verschiedene Öfen wurde zum einen versucht sehr feines Wolframpulver herzustellen und dabei die Bedeutung der Temperatur, der Durchflussraten der Gase Wasserstoff und Argon und der Feuchte im System zu untersuchen. Zum anderen wurde versucht, Wolframpulver mit einer sehr großen Korngröße zu produzieren, wobei die Auswirkung der Variation der Ofentemperatur und der Pulverschütthöhe untersucht wurde. Ohne Zugabe Dotierungsmittel werden Pulver in einem Korngrößenbereich von rund 0,1 bis 10 µm produziert.

Des Weiteren war das Ziel den Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Korngröße von Molybdänpulvern zu analyiseren.

2. LITERATUR

2.1. Wolfram in der Natur

Wolfram kommt in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Form von chemischen Verbindungen vor, so vor allem als Scheelit ($CaWO_4$) und Vertretern der Wolframit-Mischreihe; Wolframite sind beliebige Mischungen aus den Mineralien Ferberit ($FeWO_4$) und Hübnerit ($MnWO_4$). Mehr als 80 % der weltweiten Wolframförderung findet in China statt. Danach kommen Russland, Kanada und Bolivien. Auf Rang 5 liegt bereits Österreich. Die Fördermengen dieser und anderer Länder sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Wolfram Fördermengen 2006 & 2013 weltweit [3]

Rang	Land	Fördermengen 2006 [t/a]	Fördermengen 2013 [t/a]	Reserven [t]
1	China	62.000	60.000	1.900.000
2	Russland	4.500	2.500	250.000
3	Kanada	2.500	2.200	290.000
4	Bolivien	530	1.200	53.000
5	Österreich	1.350	800	10.000
6	Portugal	900	800	4.200
7	Nordkorea	600		
8	andere Länder	900	3.700	840.000

Im Felbertal in Salzburg wurde 1967 das bis dahin größte Scheelitvorkommen Europas entdeckt. Heutzutage wird dort Erz abgebaut und in Mittersill mittels Flotation aufbereitet. Die weitere Verarbeitung erfolgt in der Steiermark bei der Firma WOLFRAM in Sankt Martin im Sulmtal.

2.2. Eigenschaften von Wolfram

Wolfram zählt zu den Übergangsmetallen und ist ein Vertreter der Chrom-Gruppe. Mit einem Schmelzpunkt von 3422°C ist es das höchst schmelzende Metall. Es besitzt den niedrigsten Dampfdruck aller Metalle und siedet bei 5555°C so hoch wie kein anderes Element. In

Anwesenheit von Wasserdampf besitzt es allerdings einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck. Des Weiteren zeichnet es sich durch eine hohe Härte aus.

2.3. Verwendung von Wolfram

Das Element Wolfram erhöht als Legierungselement im sogenannten Wolframstahl durch Bildung einer festen Lösung bzw. durch Ausscheiden von Wolframcarbid die Härte.

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes und des niedrigen Dampfdruckes wird das metallische Wolfram als Glühwendel oder als Elektrodenmaterial verwendet. In Form von Wolframcarbid wird Wolfram als Härte-gebende Phase in Hartmetallen eingesetzt. Hartmetalle werden zum Beispiel als Wendeschneidplatten zur Stahlbearbeitung oder als Bohrköpfe beim Tunnelbau verwendet.

Des Weiteren lassen sich Wolfram-Kupfer-Tränkwerkstoffe nur über den pulvermetallurgischen Weg herstellen, indem zunächst ein poröses Wolframgerüst gesintert und anschließend mit flüssigem Kupfer getränkt wird. Diese WCu-Werkstoffe werden als Abbrandkontakte für die Hoch- und Mittelspannung in Leistungsschalter eingesetzt.

2.4. Herstellung von Wolframmetallpulver

Industriell wird Wolfram ausschließlich durch die Reduktion von Wolframoxiden bzw. von Wolframsäure (H_2WO_4) mit Wasserstoff produziert [1]. Als Edukte werden neben dem Gelboxid (WO_3) auch Blauoxid (WO_{3-x}) und Wolframsäure (H_2WO_4) genannt. WO_3 wird durch verschiedene Methoden aus Erzkonzentraten aus Scheelit und Wolframit gewonnen.

Am Anfang der Wolframherstellung steht die Erzaufreinigung. Dazu wird das Erz mit Stahlkugeln gemahlen und anschließend mit Wasser versetzt. Der Wolfram-haltige Anteil wird durch mehrmalige Flotation von dem restlichen tauben Gestein getrennt. Durch anschließendes Rösten wird der WO_3-Gehalt auf rund 60 % erhöht. Die restlichen Verunreinigungen werden hauptsächlich in einem Aufschluss mit NaOH entfernt. Nach der Zugabe der Natronlauge folgt die Filtration und das Waschen. Das in der Lösung befindliche Natriumwolframat wird mittels Ionenaustausch-Extraktion und Kristallisation zu Ammoniumparawolframat (engl. *ammonium paratungstate*, APT). Dieses wird schließlich bei rund 600°C zu WO_3 überführt.

2.4.1. Reduktion von WO_3 zu W

Das Wolframoxid wird industriell im Gegen- oder Gleichstrom mit Wasserstoff bei Temperaturen von 850 – 1100°C in einem Durchstoßofen oder Drehrohrofen reduziert. Die Gesamtreaktion lautet:

$$WO_3 + 3H_2 \rightleftharpoons W + 3H_2O$$

Die Reduktion verläuft allerdings über verschiedene Zwischenoxide. Eine mögliche Serie von Teilreduktionen sieht wie folgt aus [4]:

$$WO_3 \rightarrow WO_{2.9} \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha\text{-}W$$

Dabei ist lediglich der erste Reduktionsschritt von WO_3 zu $WO_{2.9}$ eine Fest-Gas-Reaktion. Die darauffolgenden Reduktionsschritte über $WO_{2.72}$ und WO_2 zu metallischem Wolfram laufen über das gasförmige $WO_2(OH)_2$ als chemische Gasphasentransportreaktion (engl. *chemical vapor transport*, CVT) ab. Das Schema in Abbildung 1 stellt den Verlauf des O/W-Verhältnisses während der Reduktionsschritte dar. Es ist deutlich zu sehen, dass im Laufe der Reduktion WO_3 zunächst an Sauerstoff verarmt und zu $WO_{2.9}$ reduziert wird. Die weiteren Schritte verlaufen über $WO_2(OH)_2$ bis zum metallischen Wolfram.

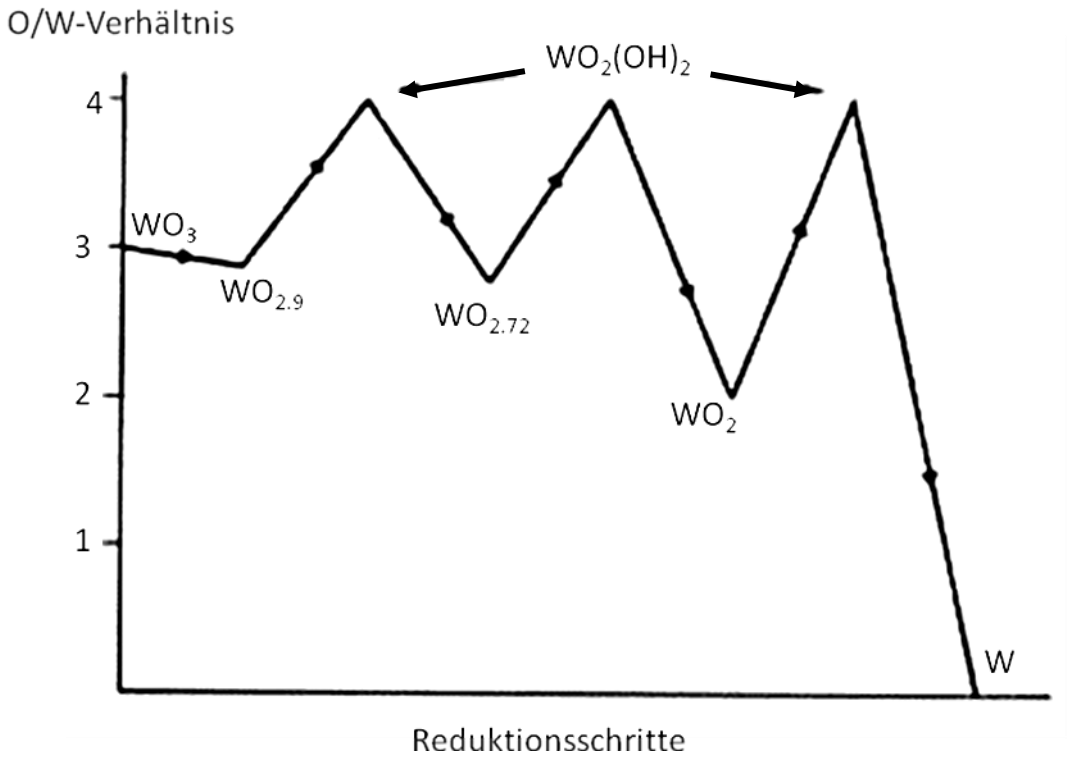


Abbildung 1: Schematisches Darstellung der Veränderung des Sauerstoff-Wolfram-Verhältnisses während der CVT-Reduktion [5]

Entscheidend für die Reduktionschritte ist neben dem Partialdruck des $WO_2(OH)_2$ auch der Feuchtegrad des Wasserstoffs ($[H_2O]/[H_2]$). Durch Veränderung dieser und anderer Reduktionsparameter lassen sich eine Reihe von Eigenschaften des resultierenden Pulvers beeinflussen. In Abbildung 2 ist ein Diagramm mit dem Verlauf der Reduktion von WO_3 über die Zwischenoxide bis zum Wolfram bei 1000°C zu sehen. Man sieht, dass mit fortschreitender Reduktion der Feuchtegrad des Wasserstoffs sinkt und dadurch auch der Dampfdruck des $WO_2(OH)_2$ geringer wird, wodurch die weiteren Reaktionen langsamer ablaufen [5].

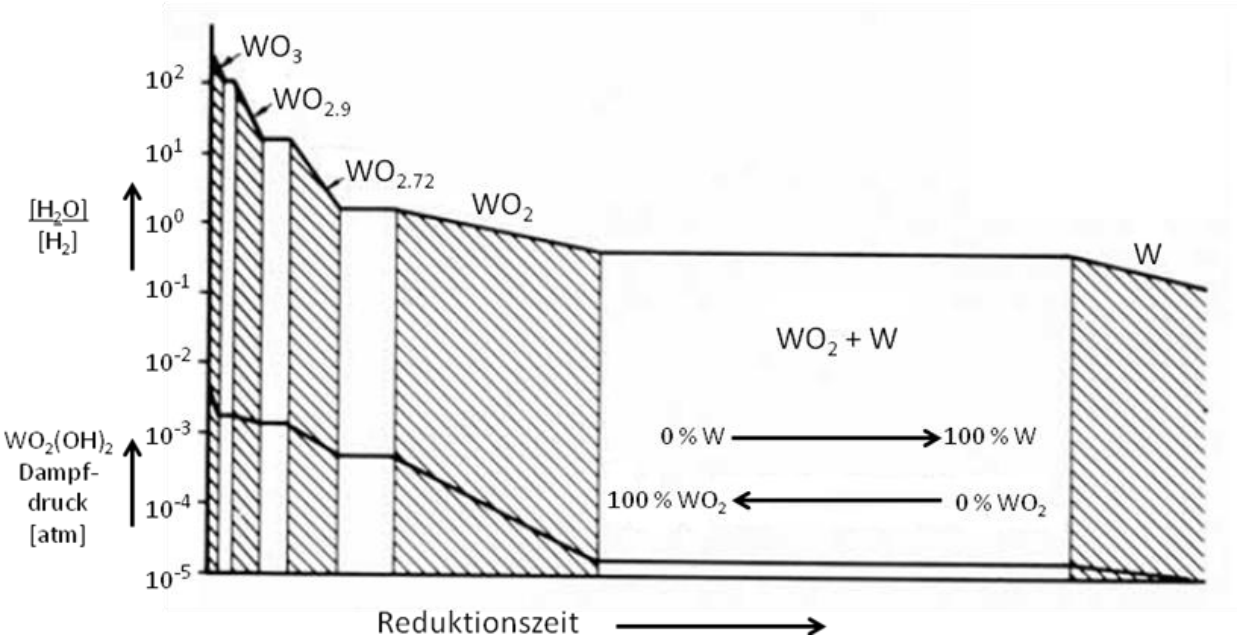


Abbildung 2: Veränderung des $[H_2O]/[H_2]$-Verhältnisses und des $WO_2(OH)_2$-Dampfdruckes während der Reduktion. 3-Schritt-CVT via $WO_2(OH)_2$ (1000°C) [5]

Die Schritte, die über eine chemische Gasphasenreaktion ablaufen, bestimmen maßgeblich die Eigenschaften des resultierenden Pulvers. Durch Veränderung der Reduktionsparameter wie Temperatur, Wasserstofffeuchte, Pulverschütthöhe u.a. wird der chemische Gasphasentransport beeinflusst, was wiederum Auswirkungen auf die Pulvereigenschaften wie Korngröße, Korngrößenverteilung, Kornform u.a. hat [1].

Je nach Temperatur können prinzipiell unterschiedliche Wege ausgehend vom WO_3 zum metallischen Wolfram führen. Das Reduktionsschema nach Wilken et al. [6] in Abbildung 3 zeigt die möglichen Reduktionswege und die dazugehörigen Temperaturgrenzen. Das bedeutet,

dass theoretisch ab einer Temperatur von über 800°C die Reduktion beginnend mit WO_3 über die Oxide $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$ und WO_2 zum metallischen Wolfram (α-Wolfram) verläuft.

Von Haubner et al. [7] wurden allerdings bereits bei 750°C (und 1000°C) die in Tabelle 2 dargestellten Reaktionen gefunden.

Betrachtet man nun die thermodynamischen Grenzen der einzelnen Reduktionsschritte in Abhängigkeit von der Temperatur, so werden bei Haubner et al. [5] für die Temperaturen 750 und 1000°C folgende Werte (Tabelle 3) für den $WO_2(OH)_2$-Partialdruck und das $[H_2O]/[H_2]$-Verhältnis für das thermodynamische Gleichgewicht genannt.

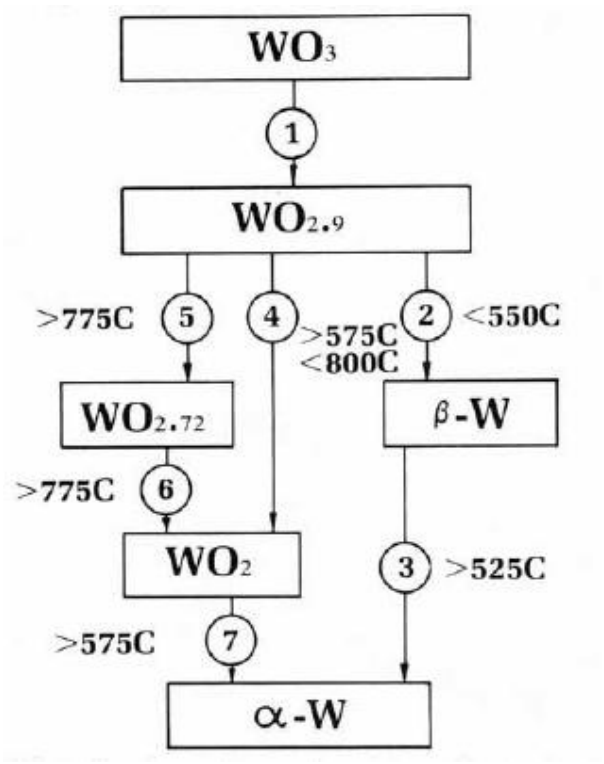


Abbildung 3: Mögliche Reduktionsschritte der Reduktion von WO_3 zu Wolfram und die dazugehörigen Temperaturen [6]

Tabelle 2: Reduktionsschritte und dazugehörige stöchiometrische Reaktionsgleichungen der Wolframoxidreduktion [7]

Reduktionsschritt	**Stöchiometrische Reaktionsgleichung**
$WO_3 \rightleftharpoons WO_{2.9}$	$10WO_3 + H_2 \rightleftharpoons 10WO_{2.9} + H_2O$
$WO_{2.9} \rightleftharpoons WO_{2.72}$	$5{,}56WO_{2.9} + H_2 \rightleftharpoons 5{,}56WO_{2.72} + H_2O$
$WO_{2.72} \rightleftharpoons WO_2$	$1{,}39WO_{2.72} + H_2 \rightleftharpoons 1{,}39WO_2 + H_2O$
$WO_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-}W$	$WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + 2H_2O$

Tabelle 3: thermodynamische Gleichgewichtspartialdrücke von $WO_2(OH)_2$ und die dazugehörigen $[H_2O]/[H_2]$-Verhältnisse für die einzelnen Reduktionsschritte der Wolframoxidreduktion bei 750 und 1000°C [5]

	750°C		1000°C	
Reaktion	$p(WO_2(OH)_2)$ [atm]	$p(H_2O)/p(H_2)$ [-]	$p(WO_2(OH)_2)$ [atm]	$p(H_2O)/p(H_2)$ [-]
$WO_3 \rightleftharpoons WO_{2.9}$	$3{,}65 \cdot 10^{-5}$	5,5	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$	105
$WO_{2.9} \rightleftharpoons WO_{2.72}$	$3{,}20 \cdot 10^{-5}$	4,76	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	16,3
$WO_{2.72} \rightleftharpoons WO_2$	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$	1,30	$4{,}63 \cdot 10^{-4}$	1,58
$WO_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-}W$	$5{,}08 \cdot 10^{-8}$	0,155	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$	0,42

Betrachtet man die Werte des $WO_2(OH)_2$-Partialdrucks der einzelnen Reaktionen in Tabelle 3, so sieht man, dass der Dampfdruck beim ersten Reduktionsschritt von WO_3 zu $WO_{2.9}$ am höchsten ist. Allerdings unterscheiden sich die Werte der einzelnen Reduktionsschritte nicht gravierend. Lediglich der Wert des letzten Reduktionsschrittes ist bedeutend kleiner. Vergleicht man aber nun die Wertereihen beider Temperaturen miteinander, so wird deutlich, welch großen Einfluss eine Erhöhung der Temperatur hat. Durch die Erhöhung von 750 auf 1000°C erhöht sich der $WO_2(OH)_2$-Dampfdruck des ersten Reduktionsschrittes um beinahe das 49-fache. Auch die Feuchte des Wasserstoffs im Gleichgewicht erhöht sich mit steigender Temperatur. Im Falle der Reaktion von WO_3 zu $WO_{2.9}$ beträgt sie beinahe das 20-fache.

Diese Werte spiegeln sehr gut die Gleichgewichtskurve in Abbildung 4 wider. Dabei ist auf der Abszisse der Kehrwert der Temperatur und auf der Ordinate die Feuchte des Wasserstoffs

aufgetragen. Man sieht zum Beispiel deutlich, dass sich die Gleichgewichtskurven der Reaktionen $WO_3/WO_{2.9}$ und $WO_{2.9}/WO_{2.72}$ mit steigender Temperatur voneinander entfernen.
Es wurden bereits viele Arbeiten verfasst, die sich mit den Einflussfaktoren der WO_3-Reduktion befassen ([7], [5], [8]). Neben der Temperatur sind auch die Pulverschütthöhe, der Wasserstoff-Durchsatz sowie die Anfangsfeuchte des Wasserstoffs entscheidende Faktoren, die die Vollständigkeit der Reduktion zum metallischen Wolfram und die Morphologie und Größe der Pulverkörner beeinflusst.

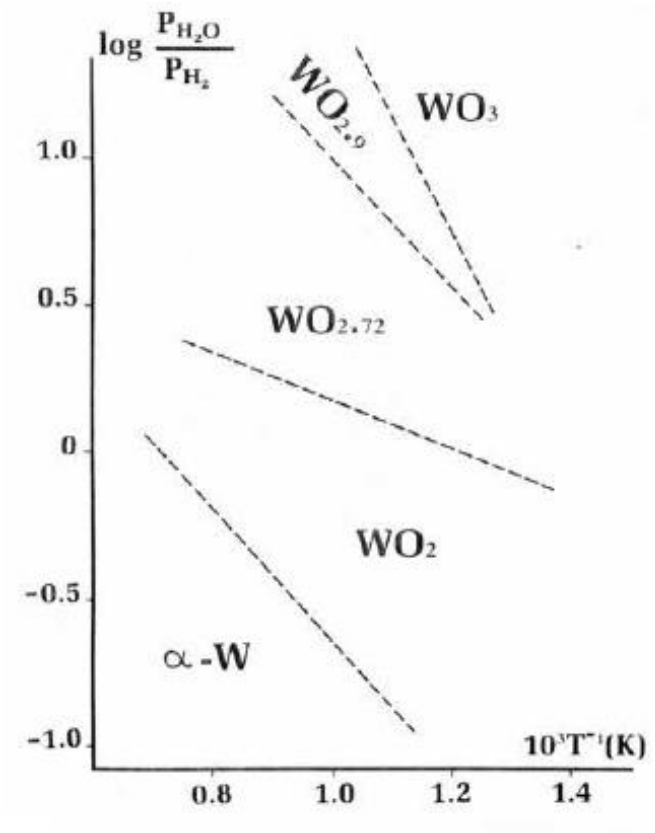


Abbildung 4: Gleichgewichtskurven unterschiedlicher Wolframoxide und des metallischen Wolframs [7]

Bis auf den ersten Reduktionsschritt von WO_3 zu $WO_{2.9}$ verlaufen alle weiteren Reduktionsschritte über einen chemischen Gasphasentransport ab. Wolframoxide, aber auch das metallische Wolfram zeigen einen deutlichen Dampfdruckanstieg bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf, wobei das jeweilige Wolframoxid (oder Wolfram) mit Wasserdampf zu gasförmigem $WO_2(OH)_2$ reagiert ([1], [9], [10], [11], [12]). Dieses $WO_2(OH)_2$

wird reduziert und scheidet sich schließlich als metallisches Wolfram an Keimen ab. Dabei laufen folgende Reaktionen ab (hier am Beispiel des Oxids WO_2):

(I) $WO_2(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons WO_2(OH)_2(g) + H_2(g)$

(II) $WO_2(OH)_2(g) + 3H_2 \rightleftharpoons W(s) + 4H_2O$

(I) + (II) $WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + 2H_2O$

Sowohl die Schütthöhe als auch die Temperatur beeinflussen die Feuchte in der Schüttung und somit die Keimbildungsrate. Um diesen Einfluss zu untersuchen und mit dem Ziel grobes Wolframpulver herzustellen, wurden die Reduktionen bei unterschiedlichen Schütthöhen und Temperaturen durchgeführt.
Feines Wolfram-Pulver kann durch eine niedrige Schütthöhe erzeugt werden. Die untere Grenze liegt allerdings dabei bei etwa 0.1 µm [1].

2.4.2. Einfluss der Bedingungen auf die WO_3-Reduktion

Die Reduktion von WO_3 zu metallischem Wolfram ist vergleichsweise komplex. So beeinflussen verschiedene Faktoren die Reduktionszeit, wie zum Beispiel die H_2-Anfangsfeuchte, der H_2-Durchsatz, die WO_3-Schütthöhe, die Temperatur und auch die WO_3-Morphologie (genauer: die Korngröße des WO_3).
Die Korngröße und Korngrößenverteilung des produzierten Wolframmetallpulvers hängt vor allem von der Feuchte ab, diese hängt wiederum von der H_2-Anfangsfeuchte, der Schütthöhe und der Temperatur ab.
So wird deutlich, dass es viele Möglichkeiten gibt, das System zu verändern und dementsprechend unterschiedliche Ergebnisse zu erzielen.

2.4.2.1. Einfluss der H_2-Anfangsfeuchte auf die Reduktionszeit und die Korngröße

Durch eine größere Anfangsfeuchte des Wasserstoffs wird zunächst verstärkt $WO_2(OH)_2$ produziert, welches von Wasserstoff reduziert wird, wobei Wasserdampf entsteht. Die Abdiffusion dieses Wasserdampfes ist bei allen Reduktionsschritten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dadurch, dass durch eine große H_2-Anfangsfeuchte viel $WO_2(OH)_2$ und bei der anschließenden Reduktion viel Wasserdampf entsteht, dauert es länger bis der Wasserdampf abdiffundiert ist. Mit einer steigenden H_2-Anfangsfeuchte sinkt somit die Reduktions-

geschwindigkeit, wodurch die Reduktionszeit steigt. Dies geht soweit, dass ab einer für die jeweilige Temperatur bestimmten Grenzfeuchte jegliche Reduktion zum metallischen Wolfram unterbunden wird.

Die Feuchte nimmt aber nicht nur Einfluss auf die Reduktionszeit, sondern auch auf die Korngröße des entstehenden Wolframs. Je trockener der Wasserstoff ist, desto größer ist die Keimbildungsrate und daraus resultieren kleinere Körner. Dementsprechend bewirkt ein feuchterer Wasserstoff die Bildung von gröberen Körnern.

2.4.2.2. Einfluss der Temperatur auf die Reduktionszeit und die Korngröße

Durch die Erhöhung der Temperatur werden alle Reduktionsschritte beschleunigt. Dadurch ergibt sich eine kürzere Reduktionszeit. Durch die Beschleunigung der Reduktionsschritte entsteht aber auch in kürzerer Zeit mehr Wasserdampf, der – trotz der durch die höhere Temperatur beschleunigten Abdiffusion des Wasserdampfes – die Atmosphäre in der Schüttung feuchter macht. Deshalb bedeutet eine Erhöhung der Temperatur eine Vergröberung des Pulvers, genauer gesagt ist die Temperatur direkt proportional zur Korngröße und die Temperatur indirekt proportional zur Reduktionszeit [1]. Für die einzelnen Reduktionsschritte bedarf es aber auch jeweils einer gewissen Mindesttemperatur. Diese hängt entscheidend von der Feuchte ab.

In Abbildung 4 sind in einem Diagramm die Gleichgewichtskurven unterschiedlicher Wolframoxide und des metallischen Wolframs zu sehen.

Um überhaupt eine Reduktion bis zum metallischen Wolfram gewährleisten zu können, müssen – unabhängig von der Reduktionszeit und anderen Parametern – gewisse Temperaturen bei bestimmten Feuchtegraden des Wasserstoffs herrschen. So steigt die Reduktionskraft des Wasserstoffs mit sinkender Feuchte und mit steigender Temperatur. Das bedeutet, dass durch Senken der Feuchte bereits niedrigere Temperaturen zur vollständigen Reduktion ausreichen. Allerdings bedeutet dies auch, dass bei einer sehr hohen Feuchte keine Erhöhung der Temperatur mehr ausreicht, um metallisches Wolfram zu erhalten. Ebenso verhält es sich mit einer zu niedrigen Temperatur; hier hilft auch reiner Wasserstoff nicht, um das Oxid vollständig zu reduzieren.

2.4.2.3. Einfluss der Pulverschütthöhe auf die Reduktionszeit und die Korngröße

Der Einfluss der Pulverschütthöhe ergibt sich wie folgt: Durch den Ofen wird Wasserstoff geschickt, der das Wolframoxid beginnend mit der obersten Schicht reduziert. Dabei entsteht

Wasserdampf, der das weitere Eindringen des Wasserstoffs in die Schüttung behindert. In der obersten Schicht kann dieser Wasserdampf verhältnismäßig leicht wegdiffundieren. Je tiefer die Reduktion allerdings in die Schüttung vordringt, desto länger dauert die Abdiffusion des Wasserdampfes, da die darüberliegende Pulverschüttung die Diffusion erschwert. Daher steigt die Reduktionszeit mit der Pulverschütthöhe.
Dadurch, dass die Schüttung eine Barriere für die Diffusion des Wasserdampfes darstellt, die es erst zu überwinden gilt, bilden sich nur langsam Keime. Diese niedrige Keimbildungsrate bedeutet eine Vergröberung des Pulvers.

Ohne weiter auf andere Faktoren einzugehen sei hier eine Übersicht der Reduktionsbedingungen und ihres Einflusses aufgeführt. Hintergrund der Einflüsse ist immer die resultierende Feuchte und die Reduktionsgeschwindigkeit.

Kleine Korngröße: niedrige Temperatur, trockener Wasserstoff, hohe Wasserstoffflussrate, niedriger Taupunkt, geringe Pulverschütthöhe, hohe Porosität, geringer Oxiddurchsatz
Große Korngröße: hohe Temperatur, feuchter Wasserstoff, niedrige Wasserstoffflussrate, hoher Taupunkt, hohe Pulverschütthöhe, geringe Porosität, hoher Oxiddurchsatz [1]

2.5. Oxide des Wolframs

Wolfram geht mit Sauerstoff eine Reihe von Verbindungen ein. Neben den stabilen stöchiometrischen binären Oxiden gibt es noch einige Wolframate, Säuren u.a. Des Weiteren bildet Wolfram diverse gasförmige Oxide wie W_4O_{12}, W_3O_9, W_3O_8, W_2O_6 und $WO_2(OH)_2$. Für die gasförmigen Oxide seien [13] und [14] als Quellen angegeben.

2.5.1. WO_3 – α-Wolframoxid

Wolframtrioxid, wegen der markanten Farbe auch Gelboxid genannt, ist das meist verwendete Edukt bei der Wolframherstellung. Es wird durch Kalzinierung von Wolframsäure oder Ammoniumparawolframat (APW, engl.: *ammonium paratungstate*, APT) in Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von 750 – 800°C hergestellt. Trotz eines Schmelzpunktes von 1472°C beginnt es bereits bei Temperaturen von über 750°C zu sublimieren. Dabei erhöht die Anwesenheit von Wasser die Flüchtigkeit.

2.5.2. $WO_{2.9}$ – β- Wolframoxid

$WO_{2.9}$ ($W_{20}O_{58}$) wird bei der Wasserstoff-Reduktion von WO_3 zu Wolfram als erstes Intermediat gebildet. Es wird durch eine Fest-Gas-Reaktion gebildet. Es kann ebenfalls durch geeignete Einstellung von Temperatur und Feuchte als Reinstoff hergestellt werden.

2.5.3. $WO_{2.72}$ – γ- Wolframoxid

$WO_{2.72}$ ($W_{18}O_{49}$) stellt wie $WO_{2.9}$ ein Intermediat während der WO_3-Reduktion dar und kann ebenfalls unter bestimmten Bedingungen als Reinstoff hergestellt werden. Es wird aus $WO_{2.9}$ durch einen CVT via $WO_2(OH)_2$ gebildet.

2.5.4. WO_2

Auch bei WO_2 handelt es sich um ein intermediär gebildetes Zwischenoxid bei der Reduktion von WO_3 zu Wolfram. Es stellt die nächste Stufe nach $WO_{2.72}$ dar und wird ebenfalls durch einen CVT via $WO_2(OH)_2$ gebildet.

2.5.5. W_3O bzw. W_3W – β-Wolfram

Bei W_3O bzw. W_3W handelt es sich um eine metastabile Metallphase, die durch geringe Mengen von Sauerstoff stabilisiert wird. Reines β-Wolfram bildet sich bei 500 – 600°C bei der Reduktion von $W_{20}O_{58}$ mit trockenem Wasserstoff bei sehr dünnen Pulverschütthöhen [1].

2.6. Molybdän

2.6.1. Molybdän in der Natur

Molybdän kommt in der Natur beinahe auschließlich in Form von chemischen Verbindungen vor. Neben dem Mineral Wulfenit (Gelbbleierz, $PbMoO_4$) kommt es meistens als Molybdänit (MoS_2) vor. Die größten Molybdänvorkommen befinden sich in Nord- und Südamerika sowie in China.

2.6.2. Eigenschaften von Molybdän

Molybdän zählt wie auch Wolfram zu einem Übergangsmetall aus der Chromgruppe. Mit 2623°C besitzt auch Molybdän einen hohen Schmelzpunkt und ist ebenfalls sehr hart. Es besitzt

herausragende Eigenschaften wie eine hohe Wärmefestigkeit, mechanische Stabilität und ausgezeichnete elektrische und Wärme-Leitfähigkeit.
Molybdäntrioxid besitzt – wie auch Wolframtrioxid – bei erhöhten Temperaturen (rund 600 – 690°C) bei Anwesenheit von Wasserdampf einen erhöhten Dampfdruck und bildet die gasförmige Spezies $MoO_2(OH)_2$ [12].

2.6.3. Verwendung von Molybdän

Aufgrund der sehr hohen Temperaturbeständigkeit wird Molybdän in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzt. Wegen der sehr guten elektrischen Leitfähigkeit findet es in elektronischen Elementen, außerdem als Laser-Spiegeln Verwendung [15]. Des Weiteren wird es bei Edelstahl, Werkzeugstählen und niedriglegierten Stählen zulegiert. Als MoS_2 stellt es auch bei höheren Temperaturen ein sehr gutes Schmiermittel dar.

2.6.4. Herstellung von Molybdän

Molybdän wird überwiegend aus dem bei der Kupferherstellung anfallenden Molybdänit (MoS_2) hergestellt. Aus diesem MoS_2 wird durch Rösten unreines MoO_3 erhalten. Das MoO_3 wird zu Ammoniumheptamolybdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4\ H_2O$) umgearbeitet und aufgereinigt. Darauf folgt die Kalzinierung zu MoO_3. Die technische Reduktion zu metallischem Molybdän verläuft nicht wie beim Wolfram in einem Schritt, sondern über zwei Stufen.

2.6.5. Reduktion von MoO_3 zu Mo

Industriell verläuft die Reduktion von MoO_3 zu Mo in zwei Schritten ab. Zunächst wird bei Temperaturen von 500 – 600°C MoO_3 in einem exothermen Prozess zum metastabilen, braunvioletten MoO_2 reduziert. Dieser Schritt ist notwendig, da die notwendigen Temperaturen für den zweiten Reduktionsschritt zu Molybdän um 1100°C liegen und MoO_3 bereits bei ca. 700°C stark zu sublimieren beginnt [2]. Das MoO_2 wird schließlich bei rund 1100°C in einem endothermen Prozess zum metallischen Molybdän reduziert. Der erste Reduktionsschritt von MoO_3 zu MoO_2 ist selbst in 2 Schritte zu unterteilen und verläuft über das Oxid Mo_4O_{11} ab. Der dabei stattfindende Reaktionsmechanismus bis zum Mo_4O_{11} wird als *crackling core model* bezeichnet. Genaueres hierzu ist Quelle [16] zu entnehmen. Anschließend folgt die Reaktion zu MoO_2 und schließlich zum metallischen Molybdän über einen chemischen Gastransport über die gasförmige Spezies $MoO_2(OH)_2$ [15].

Die dabei ablaufenden Reaktionen sind:

(I) $MoO_2(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons MoO_2(OH)_2(g) + H_2(g)$

(II) $MoO_2(OH)_2(g) + 3H_2 \rightleftharpoons Mo(s) + 4H_2O$

(I) + (II) $MoO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons Mo + 2H_2O$

Der zweite Schritt von MoO_2 zu Mo gleicht dabei dem letzten Reduktionsschritt bei der Reduktion von Wolfram(IV)oxid zu Wolfram.

2.7. Molybdänoxide

Molybdän bildet diverse Verbindungen und kommt dabei in den Oxidationsstufen +2 bis +6 vor [17]. Neben den Oxiden MoO_3 und MoO_2 gibt es noch eine Reihe von Zwischenoxiden – beschrieben von Kihlborg [18] – welche allerdings zum Teil nicht bei Raumtemperatur stabil sind. Der erste Reduktionsschritt von MoO_3 zu MoO_2 verläuft über das intermediär gebildete Mo_4O_{11} [16].

Dabei bildet Mo_4O_{11} auf den MoO_3-Körnern zunächst eine poröse Schicht, durch die der Wasserstoff diffundiert. Die Umwandlung verläuft – ähnlich wie beim Wolframoxid – über einen chemischen Gasphasentransport der gasförmigen Molybdän-Spezies $MoO_2(OH)_2$ [15].

3. APPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN

3.1. Versuchsaufbau

Es wurden zwei Rohröfen verwendet, deren Aufbau sich entscheidend voneinander unterscheidet. Während beim Ofen zur Herstellung der Molybdän- bzw. grober Wolframpulver ein Quarzglasrohr mit einer Gasversorgung verwendet wurde, wurden zur Herstellung der feinen Wolframpulver zwei ineinander gesteckte Quarzrohre mit zwei voneinander unabhängigen Gasversorgungen eingesetzt, wodurch der Ort der Entstehung von $WO_2(OH)_2$ und dessen Reduktion in zwei verschiedene Bereiche getrennt werden konnte.

3.1.1. Herstellung von grobem Wolframmetallpulver

Zur Herstellung von grobem Wolframmetallpulver wurde ein Rohrofen der Firma Nabertherm verwendet (Abbildung 5, oben). Darin wurde ein Quarzglasrohr mit einem Außendurchmesser von rund 7,5 cm und einer Wanddicke von 0,4 cm eingebracht. Die Enden des Rohres wurden mit Wasser gekühlt.

Das Gelboxid wurde in ein Boot, das aus Molybdän-Blech zurechtgebogen wurde, gefüllt und in die Mitte des Ofens geschoben. Das Heizprogramm konnte direkt an der Steuereinheit am Ofen festgelegt werden. Somit musste nach Einstellen des Programms lediglich die Gasversorgung manuell gesteuert werden. Nach dem Aufheizen mit rund 10 K/min unter Argon-Atmosphäre (3 Liter Argon pro Minute) wurde bei der gewünschten Reduktionstemperatur mit einem Wasserstoffdurchfluss von 3 Liter pro Minute für 2 Stunden reduziert. Dabei wurde der Wasserstoff an einem Ende des Quarzrohrs eingeleitet und nach Durchlaufen des Rohres in einen Bunsenbrenner geführt und verbrannt. Das Abkühlen wurde einfach durch Beendigung des Programms, also durch Abschalten der Heizung eingeleitet. Während des Abkühlens wurde weiterhin mit Wasserstoff gleicher Durchflussmenge gespült. Nach Abkühlen auf rund 200°C wurde für rund 5 Minuten mit Argon gespült, um den restlichen Wasserstoff auszutreiben. Es wurden unterschiedliche Schütthöhen und Reduktionstemperaturen untersucht.

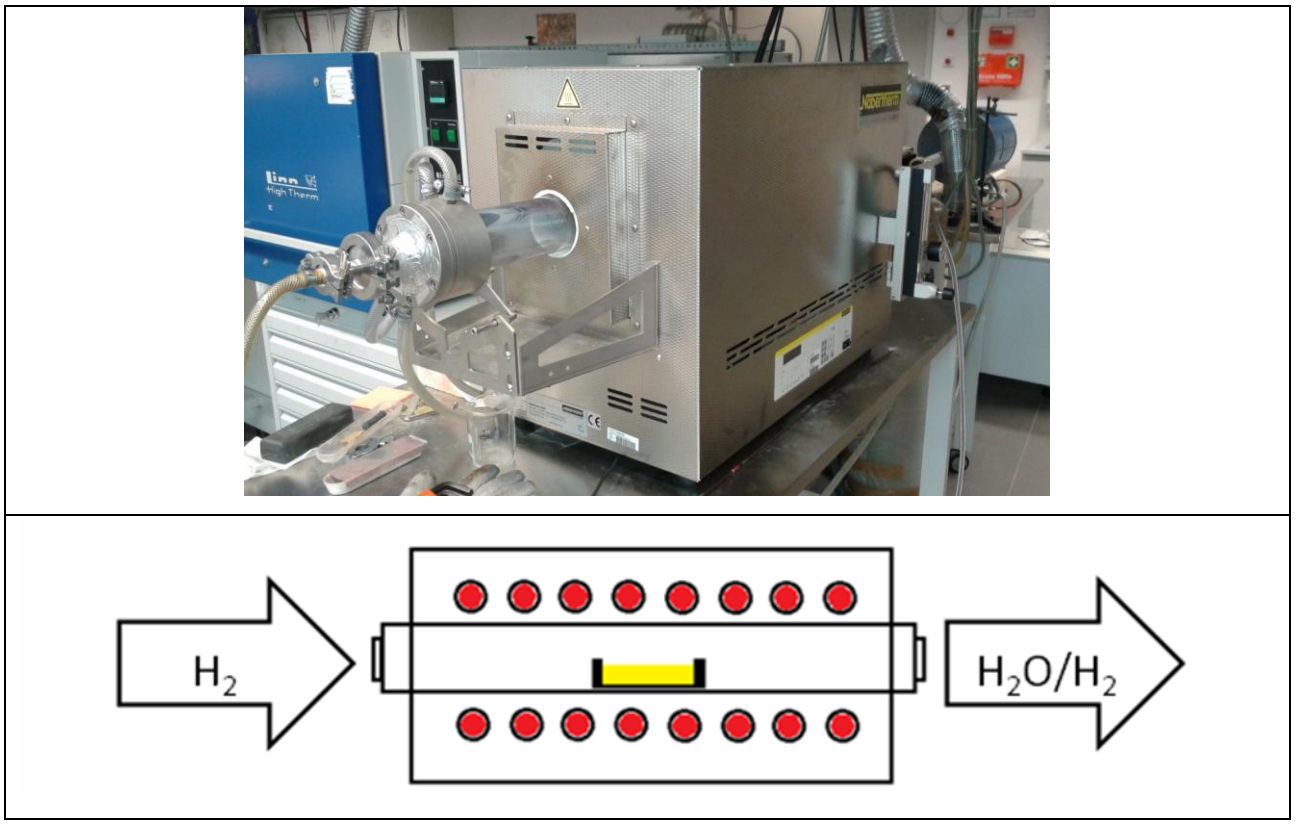


Abbildung 5: Aufbau des für die Herstellung des groben Wolframpulvers verwendeten Ofens

3.1.2. Herstellung von feinem Wolframmetallpulver

Zur Herstellung von feinem Wolframmetallpulver wurde ebenfalls Gelboxid verwendet. Der Versuchsaufbau unterschied sich allerdings sehr zu dem zur Herstellung von grobem Wolframpulver.

Es wurde ein Rohrofen der Firma Eurotherm verwendet, der sich durch Heben der oberen Ofenhälfe öffnen ließ (Abbildung 6). In diesen Rohrofen wurde ein Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von ca. 70 mm und einer Wanddicke von 3 mm gelegt. An den Enden wurde das Rohr mit Flanschen verklebt. In die linke Öffnung des großen Rohres wurde ein kleineres Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Wanddicke von 2 mm zentriert in das größere geführt. Der Abschluss auf dieser Seite stellte ein Anschluss an zwei Gasversorgungen dar, sodass sowohl in das kleine als auch in das große Quarzglasrohr Gase unabhängig voneinander geleitet werden konnten. Das kleinere Quarzglasrohr reichte lediglich bis etwa zur Mitte des Ofens, wo das Rohrende zu einer kleinen Düse mit einem Durchmesser von rund 2 mm verengt wurde. Damit strömte das Gas des kleinen Rohres in der heißesten Zone des Ofens in das größere Rohr. Dieses Gasgemisch wurde auf der rechten Seite (Abbildung 6)

ausgeleitet. Das rechte Ende war an eine Kupferrohrleitung gekoppelt, welche schließlich im Abzug bei einem Bunsenbrenner endete. Die Gasflüsse wurden mittels zweier Mass-flow-controller gemessen, die beide auf Stickstoff kalibriert waren und einen maximalen Durchfluss von 1000 ml/min (für N_2) gestatteten. Da der Umrechnungsfaktor von Stickstoff zu Wasserstoff 1,01 beträgt, wurde dieser vernachlässigt; der Faktor für Argon beträgt allerdings 1,40 und wurde für die Versuche berücksichtigt. Das bedeutet, dass bei einer Anzeige von 50 % Durchfluss in Wahrheit rund 1,4*0,5*1000 ml/min, also 700 ml (Argon) pro Minute durchströmten.

Für die Versuche wurde nun das WO_3-Pulver in zwei – bzw. bei den Anfangsversuchen in eines – schmalen Quarzglas-Schiffchen in das kleinere Quarzglasrohr vorgelegt (Abbildung 7). Die Masse des Oxides in beiden Schiffchen betrug dabei zusammen in etwa 14,0 g.

Durch das kleinere, innere Quarzrohr wurde während des Aufheizens und Abkühlens trockenes und während der Reduktion feuchtes Argongas geleitet. Dazu wurde das Gas entweder durch- oder an einer thermostatisierten Wasserflasche vorbeigeleitet. Das große Quarzrohr wurde entweder von Argon oder Wasserstoff durchströmt. Durch eine mit dem Ofen verbundene Steuereinheit wurden Temperaturen zwischen 1000 und 1150°C eingestellt. Die Aufheizrate wurde mit höherer Temperatur immer geringer, wodurch sich bei sehr hohen Temperaturen verhältnismäßig längere Aufheizzeiten ergaben. So benötigte die Heizung, um auf 1000°C aufzuheizen rund 30 min, für 1100°C rund 40 min und für 1150°C rund 50 min. Während des Aufheizens wurde durch beide Gaszuleitungen trockenes Argongas geleitet. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde zum einen auf Wasserstoff (Zuleitung zum großen Rohr) und zum anderen auf feuchtes Argon (Zuleitung zum kleinen Rohr) umgeschaltet.

In Abbildung 7 ist das Ofenaggregat zu sehen, das zur Herstellung von feinem Wolframmetallpulver verwendet wurde. Auf der linken Seite ist das Wasserbad zu erkennen, worin sich eine Wasserflasche befindet. Die Zuleitungen vom Wasserbad zum Ofen wurden mit einer Heizung versehen und zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt, um eine Kondensation des Wasserdampfes zu verhindern. Die zugeführten Gase wurden über ein Kupferrohr auf der rechten Seite in einen Abzug mit Bunsenbrenner geleitet.

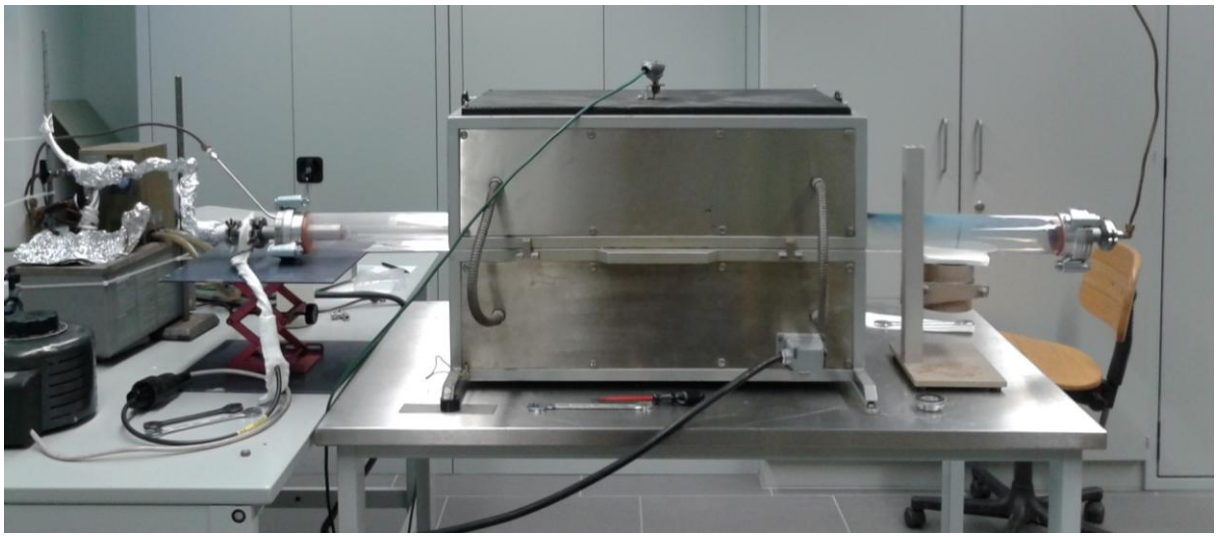


Abbildung 6: Ofenaggregat zur Herstellung von feinem Wolframpulver

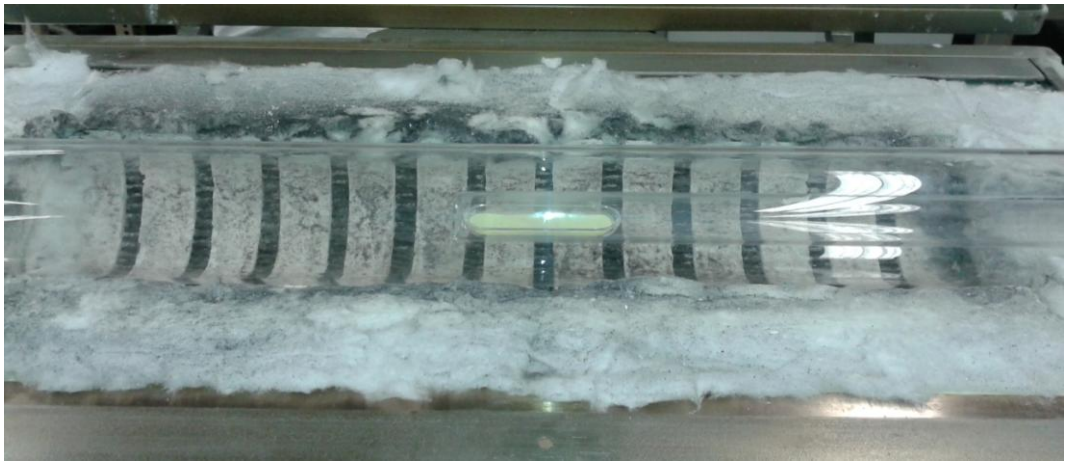


Abbildung 7: Quarzglasschiffchen mit WO_3 innerhalb des kleinen Quarzglasrohres, zusammen im größeren Quarzglasrohr

3.1.3. Herstellung von Molybdänmetallpulver

Edukt der Herstellung von Molybdänmetallpulver war MoO_3, das über MoO_2 schließlich zu Mo reduziert wurde. Dazu wurden zwei unterschiedliche Ofenaggregate verwendet.

3.1.3.1. Reduktion zu MoO_2

Die Reduktion des MoO_3 zu MoO_2 wurde in dem in Abbildung 8 abgebildeten Ofen der Firma Eurotherm durchgeführt. Das MoO_3 wurde in einem Boot aus INCONEL vorgelegt, wobei die Schütthöhe ca. 12 mm betrug. Das Boot war etwa 20 cm lang, 8 cm breit und rund 2,5 cm hoch. Das Pulver wurde 6 Stunden bei einer Ofentemperatur von 500°C und einer Wasserstoff-durchflussrate von 6 Liter pro Minute reduziert. Während des Aufheizens und Abkühlens wurde statt Wasserstoff Argongas durchgeleitet.

Das Boot wurde in ein Stahlrohr mit einem Durchmesser von rund 10 cm bis zur Ofenmitte geschoben. Die Gaszufuhr – Wasserstoff bzw. Argon – erfolgte in der Mitte des Rohrendes (in Abbildung 8 nicht zu sehen). Das Heizprogramm und auch die Gaszufuhr wurde manuell an einem PC gesteuert. Um den Abkühlprozess zu beschleunigen, wurde das Boot nach Beendigung der Reduktion in eine separate, wassergekühlte Zone am Rohrausgang gezogen (in Abbildung 8 an den rot-blauen Schläuchen rechts zu erkennen).

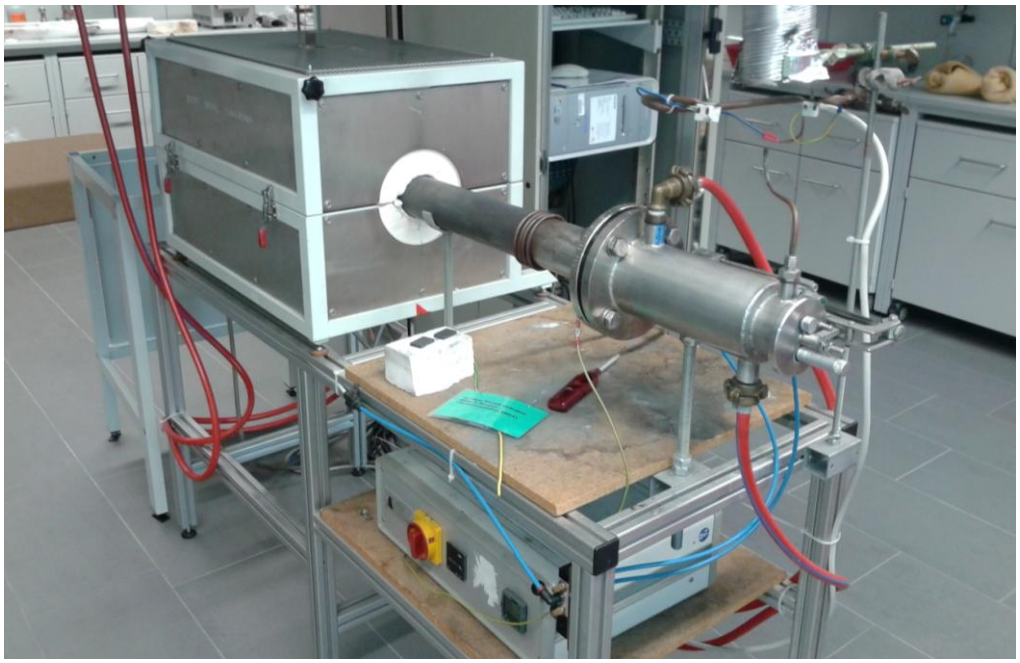


Abbildung 8: Ofenaggregat zur Reduktion von MoO_3 zu MoO_2

3.1.3.2. Reduktion zu Mo

Der zweite Reduktionsschritt zum metallischen Molybdän wurde in dem selben Ofenaggregat wie bei der Versuchsreihe für grobes Wolframmetallpulver durchgeführt; vgl. dazu 3.1.1.

In diesem Ofenaggregat wurde MoO_2 in dem INCONEL-Boot aus dem vorherigen Reduktionsschritt gefüllt. Die Reduktionstemperatur berug 1000, 1100 bzw. 1200°C und die Schütthöhe 6 mm.

3.2. Chemikalien

3.2.1. WO_3

Ausgangssubstanz aller W-Reduktionsversuchen war APW-pseudomorphes Wolfram(VI)oxid. Dieses bestand aus sehr unterschiedlich bis zu rund 150 µm großen, brüchigen Körnern wie in Abbildung 9 zu sehen ist. Das gelbe Pulver neigte nach längerer Lagerung dazu einen Grünstich anzunehmen (vgl. Abbildung 10). Dieser ist darauf zurückzuführen, dass sich in der obersten Schicht das WO_3 durch geringen Sauerstoffausbau in das blaue WO_{3-x} umwandelt..

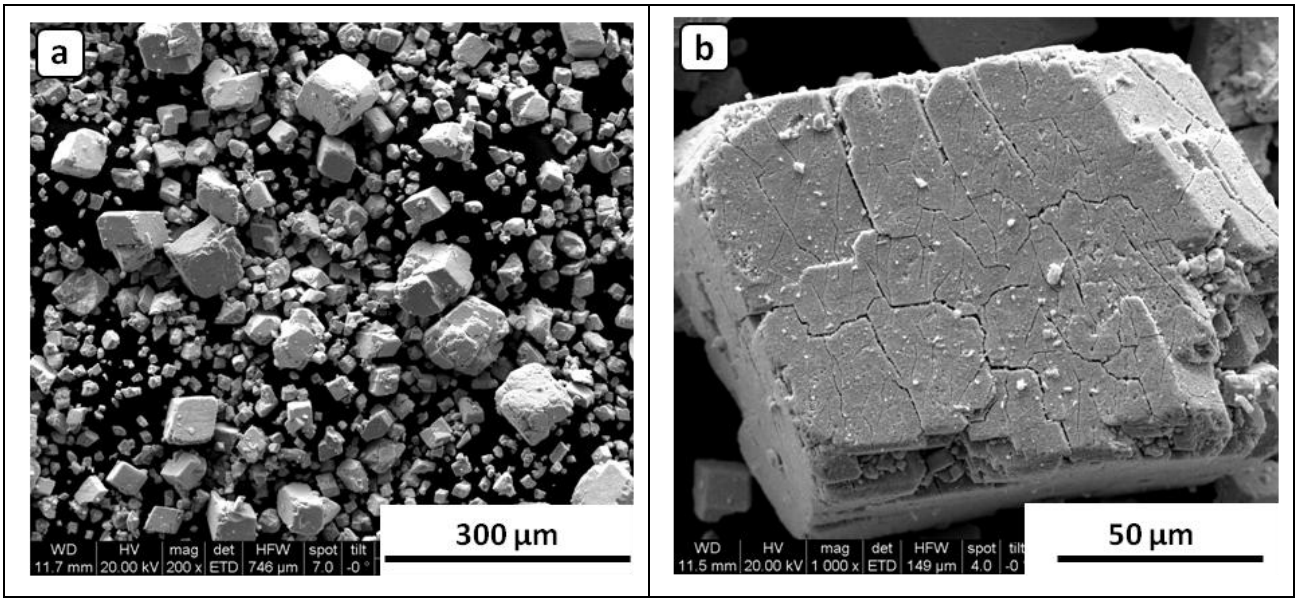


Abbildung 9: Eingesetztes WO_3 bei unterschiedlicher Vergrößerung

Abbildung 10: Eingesetztes WO_3-Pulver mit Grünstich

3.2.2. MoO_3

Als Edukt für die Reduktion zum Molybdänmetallpulver wurde Molybdän(VI)oxid der Firma PLANSEE verwendet. Dabei handelt es sich um ein gereinigtes Produkt, das über Ammoniumdimolybdat (ADM) hergestellt wurde.

Das MoO_3-Pulver bestand aus unregelmäßigen, ca. 100 – 500 µm großen Agglomeraten (Abbildung 11 **a**), deren Oberfläche aus maximal 5 µm großen, Plättchen-förmigen Körnern aufgebaut war (Abbildung 11 **b**).

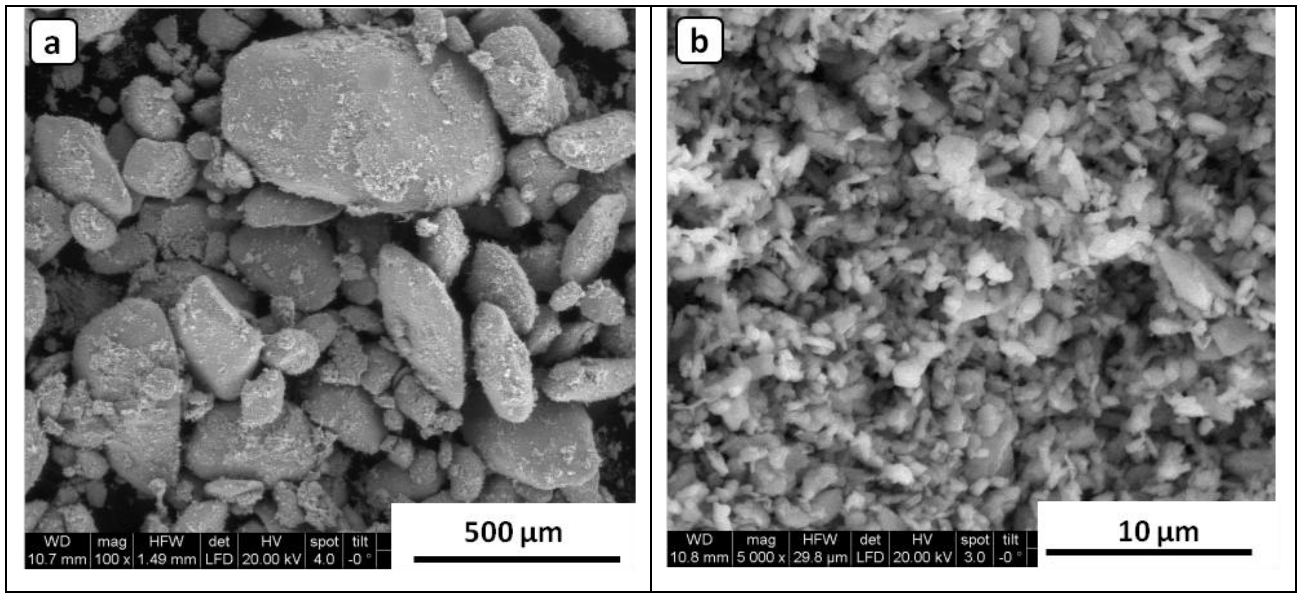


Abbildung 11: Eingesetztes MoO_3 bei verschiedenen Vergrößerungen

3.2.3. Wasserstoff

Der Wasserstoff der Firma Alphagaz, der für die Reduktionen der Wolfram- bzw. Molybdänoxide eingesetzt wurde, hatte eine Reinheit von 99,999 % mit ≤ 3 mol-ppm Feuchte, ≤ 2 mol-ppm Sauerstoff und ≤ 0,5 mol-ppm Kohlenwasserstoffe.

3.2.4. Argon

Das Argongas der Firma Alphagaz besaß dieselben Werte wie Wasserstoff, nämlich eine Reinheit von 99,999 % mit ≤ 3 mol-ppm Feuchte, ≤ 2 mol-ppm Sauerstoff und ≤ 0,5 mol-ppm Kohlenwasserstoffe.

3.2.5. Wasser

Für die Feuchte-Einstellung im Argon bei der Herstellung des feinen Wolframmetallpulvers wurde ausschließlich deionisiertes Wasser verwendet.

3.3. Analysemethoden

3.3.1. Rasterelektronenmikroskop

Zur Untersuchung der Morphologie und Korngröße der Pulver wurde zum einen das Rasterelektronenmikroskop FEI Quanta 200 MK2 und zum anderen für die feinen Pulver zusätzlich das FE-REM FEI Quanta 200F verwendet. Als Detektor ein Sekundärelektronendetektor und zum Teil ein Back-scatter Detektor verwendet.

3.3.2. Röntgendiffraktometrie

Zur Probenuntersuchung mittels XRD wurde ein Röntgendiffraktometer des Typs X'Pert PRO der Firma PANalytical mit Goniometer PW3050/60 verwendet. Die Strahlung dabei war die Cu-K_α-Strahlung.

3.3.3. Korngrößenverteilung/Partikelgrößenmessung

Die Untersuchung der Partikelgröße wurde dankenswerter Weise von der Firma Wolfram Bergbau und Hütten AG durchgführt. Dazu wurde die Trockendispergiereinheit RODOS und der Laserbeugungssensor HELOS der Firma Sympatec GmbH eingesetzt.

4. RESULTATE

Die produzierten Pulver aus den Wolframoxid- und Molybdänoxid-Reduktionsversuchen wurden ebenso wie die Abscheidungen durch den Wolframtransport über das $WO_2(OH)_2$ analysiert. Zur Bestimmung der Phasen wurden XRD-Analysen durchgeführt. Mittels REM bzw. FE-REM wurde die Morphologie und die Korngröße untersucht. Im Falle des groben Wolframmetallpulvers wurde außerdem die Korngrößenverteilung gemessen und die Agglomeration geprüft. Um den Grad der Agglomeration zu bestimmen wurden Kupfereinbettungen gemacht, diese angeschliffen und poliert und im REM betrachtet.

4.1. Wolframtransport über $WO_2(OH)_2$

Bei den Vorversuchen wurde eruiert bei welchen Bedingungen (Temperatur, Ar-Durchflussrate) wieviel Wolframoxid sich in Form von $WO_2(OH)_2$ verflüchtigt und sich an dem Quarzrohr als gelblich-grüner Belag (WO_3) wieder abscheidet (siehe Abbildung 12). Die Vorversuche wurden alle mit einer Wasserbadtemperatur von 50°C durchgeführt, was bei einem Druck von 1 atm einem Wasserdampfanteil von rund 12 Vol% im Argonstrom entspricht (Abbildung 13).

Abbildung 12: WO_3-Abscheidung am Quarzrohr

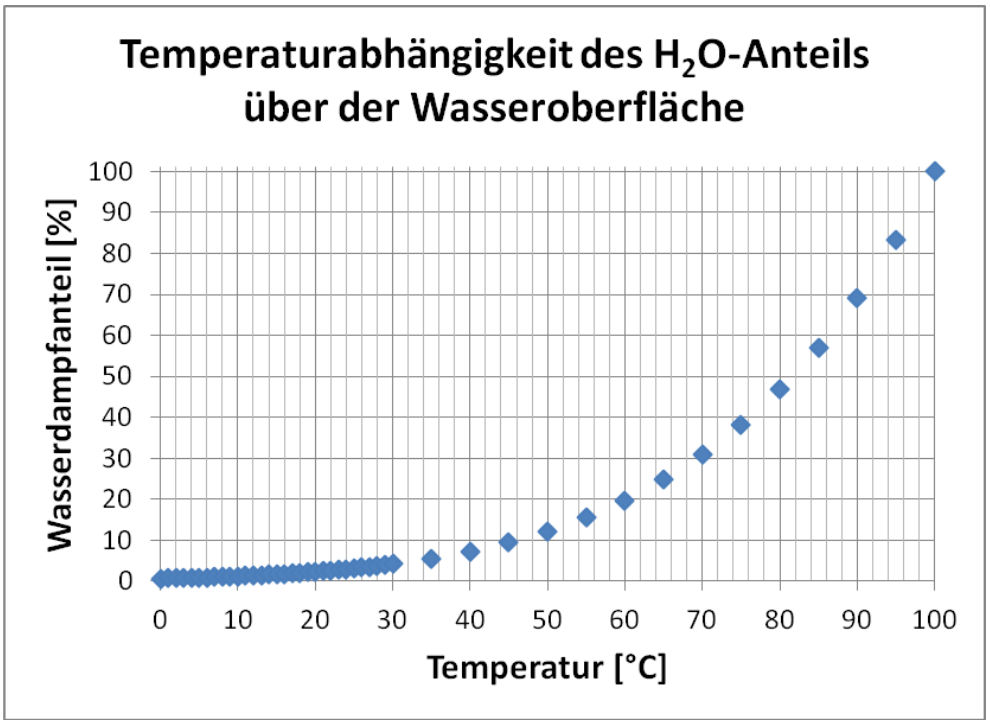


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfanteils über der Wasseroberfläche bei 1 atm

4.1.1. Variation der Durchflussrate

Es wurde der Durchfluss durch das innere und äußere Quarzrohr variiert, wobei die Gasmenge durch beide Rohre jeweils gleich war. Die Temperatur betrug bei allen drei Versuchen 1150°C und die Dauer des Durchströmens mit feuchtem Argon betrug jeweils 2 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

Durch die Versuche mit Variation der Durchflussrate wurde deutlich, dass ein Erhöhen der Ar/H_2O-Durchflussrate eine Erhöhung der Ausbeute bedeutet.

Tabelle 4: Ergebnisse der Vorversuchsreihe mit Variation der Durchflussrate; 50°C H_2O-Bad, 1150°C, 2 h

Ar/H_2O-Durchfluss [ml/min]	Masse Belag [g]
700	0,30
1000	0,38
1200	0,41

4.1.2. Variation der Ofentemperatur

In Tabelle 5 ist der Einfluss der Temperatur auf die Masse des Belags zu sehen. Die Versuche wurden mit einem Ar/H_2O-Durchfluss von 1200 ml/min und bis auf den 4. Versuch für 3 Stunden durchgeführt.

Anhand der Werte in Tabelle 5 ist zu sehen, dass auch eine Erhöhung der Ofentemperatur zu einer Steigerung der Ausbeute führt. Dabei konnte ein starker Anstieg zwischen 1100 und 1150°C beobachtet werden. Trotz der kürzeren Versuchsdauer von 2 Stunden bei 1150°C beträgt die Ausbeute mehr als doppelt so viel wie bei dem 3-stündigen Versuch bei 1100°C.

Tabelle 5: Ergebnisse der Vorversuchsreihe mit Variation der Temperatur; 1200 ml Ar/min, 50°C H_2O-Bad

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Masse Belag [g]
1000	3	0,08
1050	3	0,14
1100	3	0,18
1150	2	0,41

4.1.3. Analyse der Abscheidungen

Die Vorversuche zeigten, dass das abgeschiedene Pulver wesentlich feiner ist als das Edukt. So reichte die Auflösung des REM FEI Quanta 200 MK2 nicht aus, um die feinen Strukturen abzubilden (vgl. Abbildung 14). Mit unzureichender Vergrößerung zeigte sich bei allen Vorversuchsproben dasselbe Bild, weshalb hierfür auch nur beispielhaft 4 REM-Aufnahmen zu sehen sind.

In Abbildung 14 **a + b** kann man erkennen, dass das Pulver schmierig, beinahe pastös erscheint. Erst bei höherer Vergrößerung (**c + d**) wird der feine, „wolkige“ Charakter deutlich.

Bei der Analyse mit dem FEI Quanta 200F konnte dank der Feldemissionskathode eine wesentlich bessere Auflösung erzielt werden. Bei Vergrößerungen von x100.000 und darüber wurden schließlich Körner mit kristalliner Struktur erkennbar; siehe hierzu Abbildung 15.

Die Abbildung gliedert sich in 3 Proben mit jeweils 2 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung. Bei den 3 Proben handelt es sich um die Versuchsreihe mit Variation der Durchflussrate, deren Ergebnisse bereits in Tabelle 4 gegenübergestellt wurden. Die Probe mit

geringster Durchflussrate (**a + b**) weist mit ca. 30 nm die kleinsten Körner auf. Bei 1000 ml Ar/min wurden die größten Körner (rund 60 nm) erhalten und bei 1200 ml Ar/min scheint die Korngröße dazwischen zu liegen (etwa 45 nm).

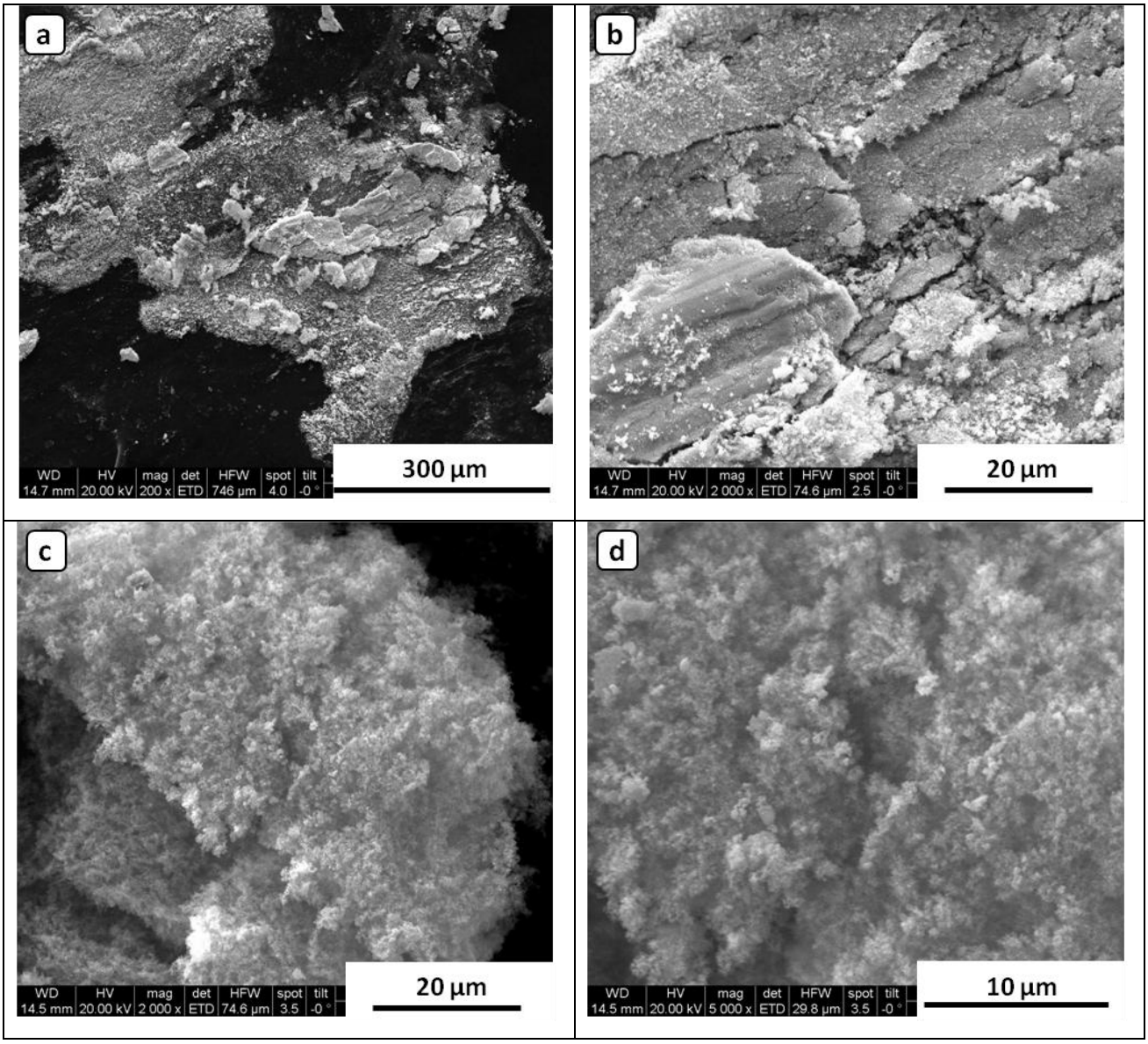


Abbildung 14: WO_3-Abscheidung im REM bei unterschiedlichen Vergrößerungen; 1000°C, 35°C H_2O-Bad, 280 ml Ar/min, 2 h

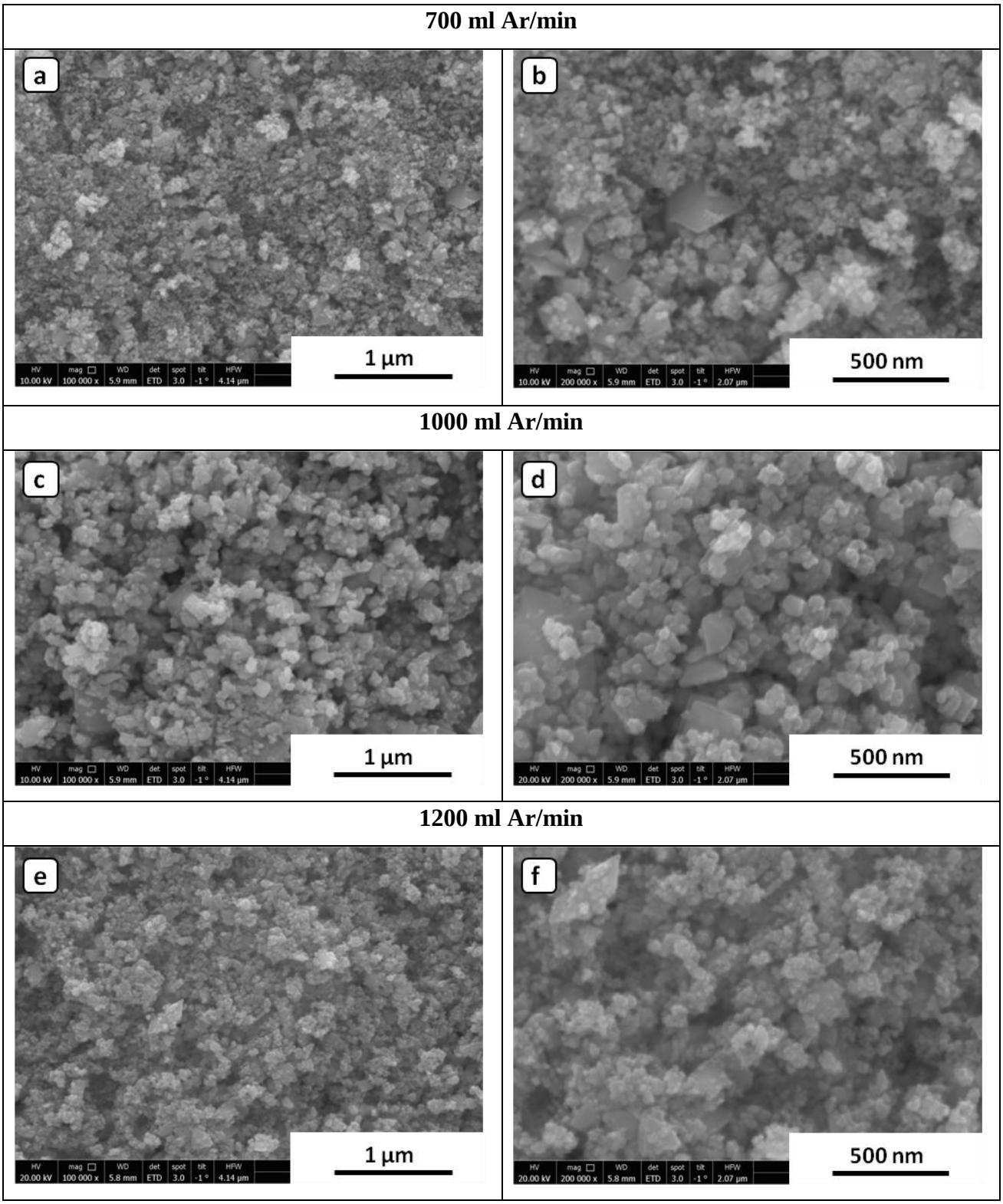


Abbildung 15: WO_3-Abscheidungen im FE-REM bei 1150°C, 50°C H_2O-Bad und 2 h mit unterschiedlicher Argon-Durchflussrate

4.2. Feines Wolframmetallpulver

In Abbildung 16 ist der Aufbau des Ofenaggregates veranschaulicht. Links strömen wie bereits erwähnt zum einen Wasserstoff in das große Quarzrohr und zum anderen Argon mit einstellbarer Feuchte in das kleinere, innen liegende Quarzrohr. Das Wasserdampf/Argon-Gemisch wird über das WO_3 geleitet und reagiert zu $WO_2(OH)_2$. Anschließend strömt es am Ende des kleinen Quarzrohres in das große und wird von Wasserstoff reduziert. Das Produkt scheidet sich – zumindest zum Teil – am großen Quarzrohr ab. Verluste durch Durchblasen in die Abgasleitung konnten nicht vermieden werden. Abbildung 17 zeigt beispielhaft das abgeschiedene Produkt am Quarzrohr. Der Belag am Quarzrohr ist milchig-graublau, erscheint aber nach dem Abschaben dunkler und schwarz-bläulich (Abbildung 18). Zur Herstellung von feinem Wolframmetallpulver wurden in Summe 36 Reduktionsversuche unternommen, wobei es besonders bei den anfänglichen zu einer Reihe von Problemen gekommen ist. Auf diese Probleme und mögliche Fehlerquellen wird unter Punkt 4.5 eingegangen.

Die Reduktionen werden wie schon bei den Vorversuchen in Versuchsreihen unterteilt. Dabei betrug die Reduktionszeit immer 2 Stunden und auch die Wasserbadtemperatur war – wenn nicht anders angegeben – immer 50°C, was einem Wasserdampfanteil von rund 12 Vol% im Argon entspricht.

In den nachfolgenden Tabellen wird die Ausbeute angegeben. Diese Werte sind allerdings recht trügerisch, da mittels XRD festgestellt werden konnte, dass es sich nie um reines Wolfram-metallpulver, sondern vielmehr um eine Mischung aus Wolfram, WO_2 und WO_3 handelte. Dies erklärt auch das Erscheinungsbild des Pulvers, das nach dem Abschaben vom Quarzrohr nicht grau, sondern bläulich war (vgl. Abbildung 18). In Abbildung 19 und Abbildung 20 sind zwei Diffraktogramme zu sehen, wobei zum einen die Probe mit dem höchsten Wolframanteil (46,2 %, Abbildung 19) und zum anderen die Probe mit dem höchsten Wolfram(VI)oxidanteil (90,1 %, Abbildung 20) zur Veranschaulichung herangezogen wurden.

Wie auch bei den WO_3-Abscheidungen reichte die Auflösung des FEI Quanta 200 MK2 nicht aus, um die Körner deutlich darzustellen. Dennoch werden an dieser Stelle beispielhaft 2 REM-Aufnahmen in Abbildung 21 gezeigt, um die „wolkige“ Struktur des Pulvers darzustellen.

Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 21 wird klar, dass es einer deutlich höheren Vergrößerung bedarf, um die kristallinen Strukturen abbilden zu können. Es zeigt sich dasselbe feine Gebilde wie auch bereits bei den Vorversuchen (vgl. Abbildung 14).

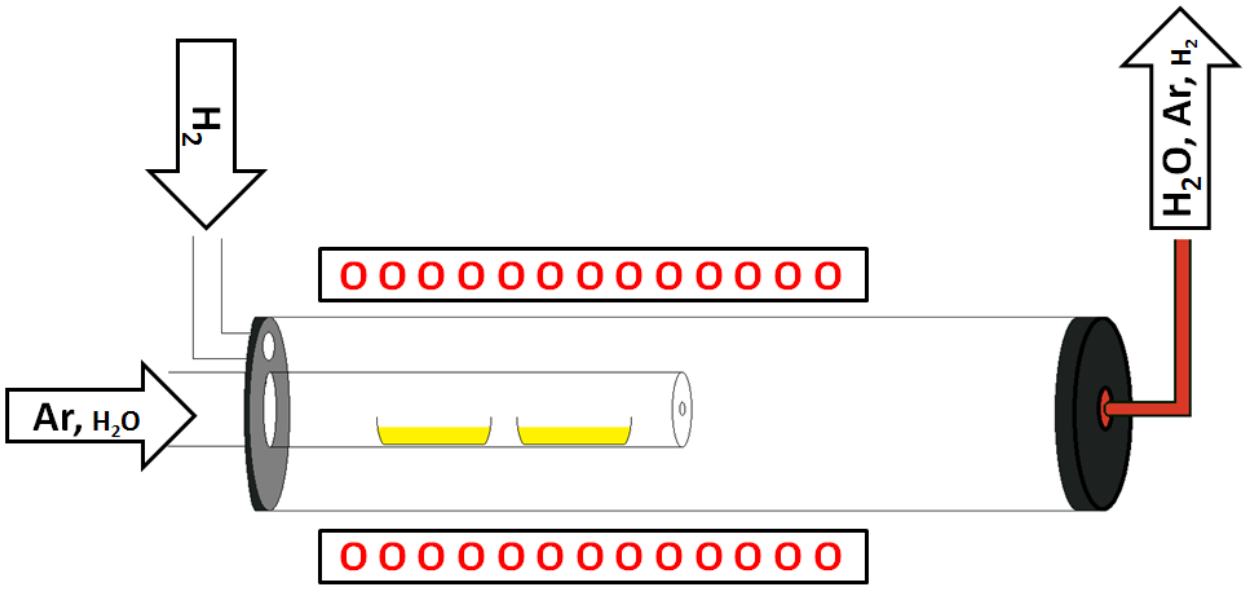


Abbildung 16: Skizze des Ofenaggregates zur Herstellung von feinem Wolframpulver

Abbildung 17: Abscheidezone des Ofens mit bläulichem Produkt

Abbildung 18: W/WO_x-Abscheideprodukt

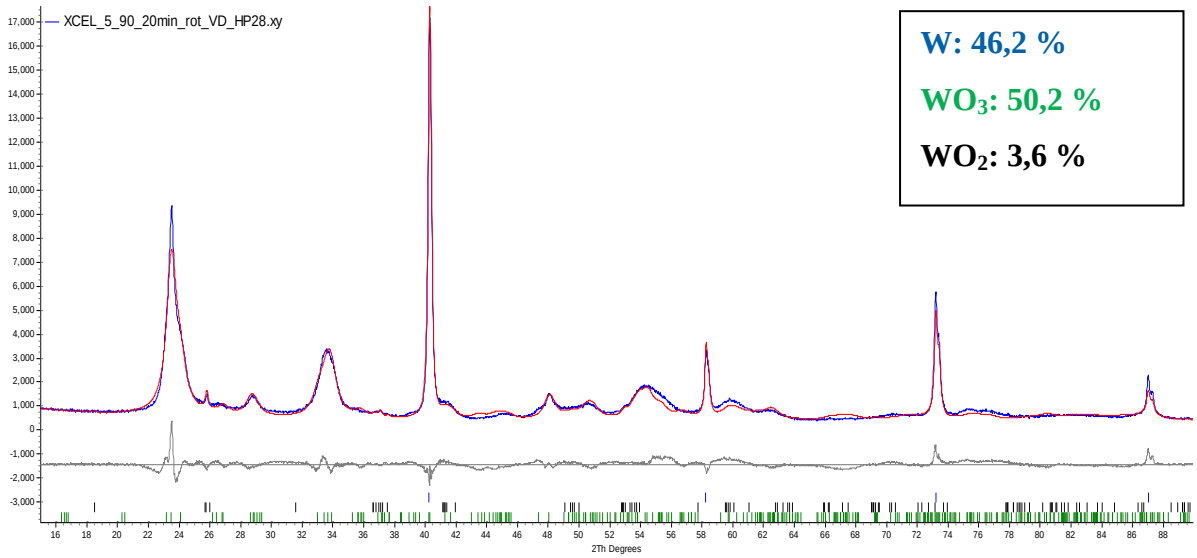


Abbildung 19: Probe HP28; 1100°C, 1000 ml Ar bzw. H_2/min, 50°C Wasserbadtemperatur, 2 h

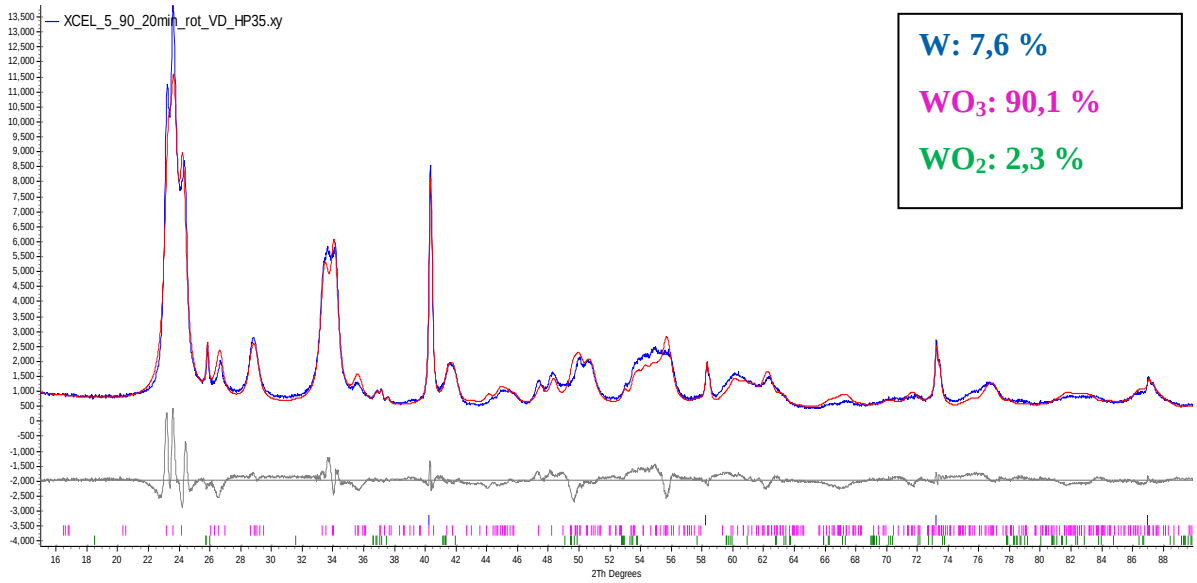


Abbildung 20: Probe HP35; 1150°C, 800 ml Ar bzw. H_2/min, 70°C H_2O-Bad, 2 h

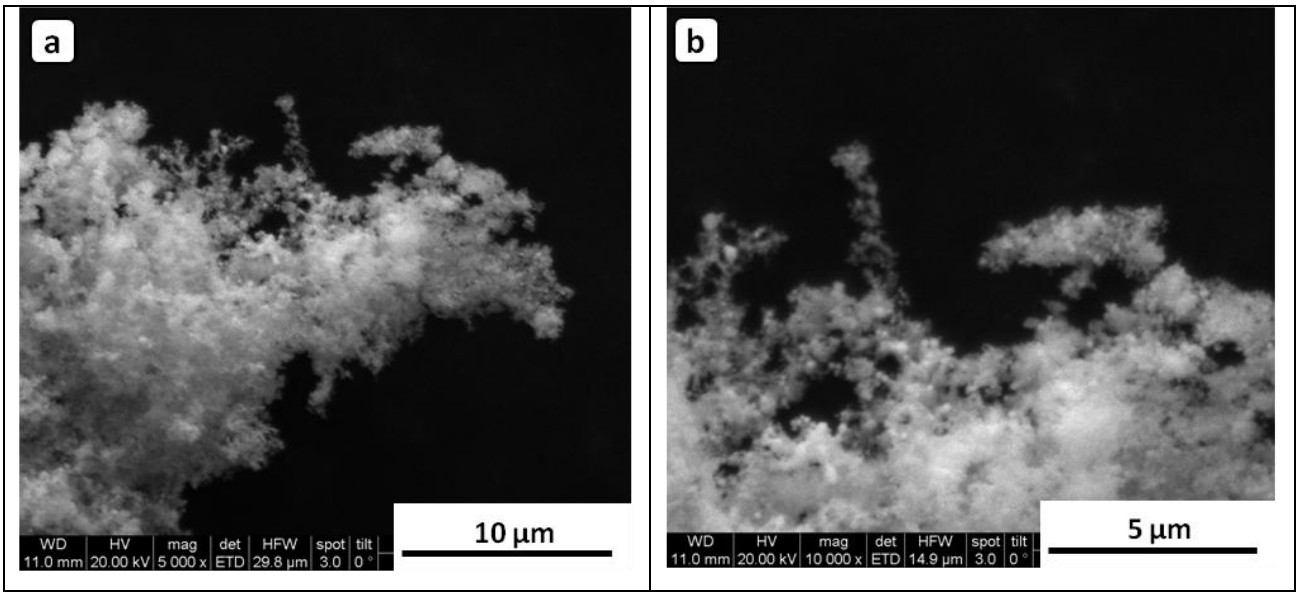


Abbildung 21: Beispielhafte REM-Aufnahmen der W/WO_x-Abscheidung bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen; 1150°C, 800 ml Ar/min, 600 ml H_2/min, 50°C H_2O-Bad, 3 h

4.2.1. Variation der Argon-Durchflussrate

Innerhalb dieser Versuchsreihe kam es zu Problemen, so verstopfte bei Versuch HP33 nach weniger als 2 Stunden die Düse des kleinen Rohres. Deshalb wurden neben der Ar-Durchlfussrate auch noch weitere Parameter verändert.

In Tabelle 6 sind die verschiedenen Bedingungen und Ausbeuten der Versuchsreihe unter Variation der Argon-Durchflussrate gegenübergestellt.

Tabelle 6: Bedingungen der Versuchsreihe unter Variation der Argon-Durchflussrate; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	Reduktions-temperatur [°C]	Ar-Durchfluss-rate [ml/min]	H_2-Durchfluss-rate [ml/min]	Ausbeute [g]
HP28	1100	**1000**	1000	0,13
HP29	1150	**1000**	700	0,28
HP31	1100	**800**	800	0,09
HP32	1150	**800**	800	0,18
HP33	1150	**600**	600	-

Tabelle 7: XRD-Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation der Argon-Durchflussrate; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	WO_3-Anteil [%]	WO_2-Anteil [%]	W-Anteil [%]	W-Kristallitgröße [nm]
HP28	50,2	3,6	46,2	50
HP29	81,9	1,3	16,8	51
HP31	57,4	2,2	40,4	48
HP32	67,4	2,9	29,7	68
HP33	-	-	-	-

Die Ausbeute-Werte der Reduktionsversuche sind trügerisch, da die XRD-Analysen zeigten, dass das gebildete Pulver immer eine Pulvermischung aus W, WO_3 und WO_2 war, wobei der Anteil an WO_3 zum Teil beträchtlich war.

Die Analyseergebnisse der XRD-Messungen sind in Tabelle 7 gegenübergestellt. Man sieht, dass die Anteile von WO_3, WO_2 und W der Pulver sehr unterschiedlich sind. Lediglich der WO_2-Anteil bewegt sich grob gesagt immer zwischen einem und vier Prozent. Auffallend ist, dass die beiden Proben HP29 und HP32, bei denen eine Reduktionstemperatur von 1150°C herrschte, den höchsten WO_3-Anteil im Produkt enthielten; besonders HP29 sticht mit dem geringsten Wolframanteil heraus.

In Abbildung 22 und Abbildung 23 sind FE-REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung der vier Proben, die Ergebnisse lieferten, zu sehen.

Betrachtet man die FE-REM-Aufnahmen in Abbildung 22, so ist es trotz der hohen Vergrößerung nur schwierig unterschiedliche Phasen auszumachen. Sogar bei Probe HP28, die in etwa zu gleichen Anteilen aus WO_3 und W besteht, sind keine 2 Phasen klar voneinander zu trennen. Das bedeutet somit, dass die Morphologie von WO_3 und W zumindest bei dieser Vergrößerung und Auflösung sehr ähnlich zu sein scheint. Lediglich die Phase WO_2, die nur einen sehr geringen Anteil ausmacht, ist an ein paar Stellen als solche zu erkennen. Man betrachte dazu in Abbildung 22 Ausschnitt **b**. Neben dem Großteil an „kugeligen“ Strukturen sind auch längliche, stängelige Körner zu sehen. Dabei handelt es sich um WO_2. Diese länglichen Strukturen sind bei allen Proben dieser Versuchsreihe zu erkennen; besonders gut ist dies der Fall bei Probe HP29 (siehe Abbildung 22 **c + d**).

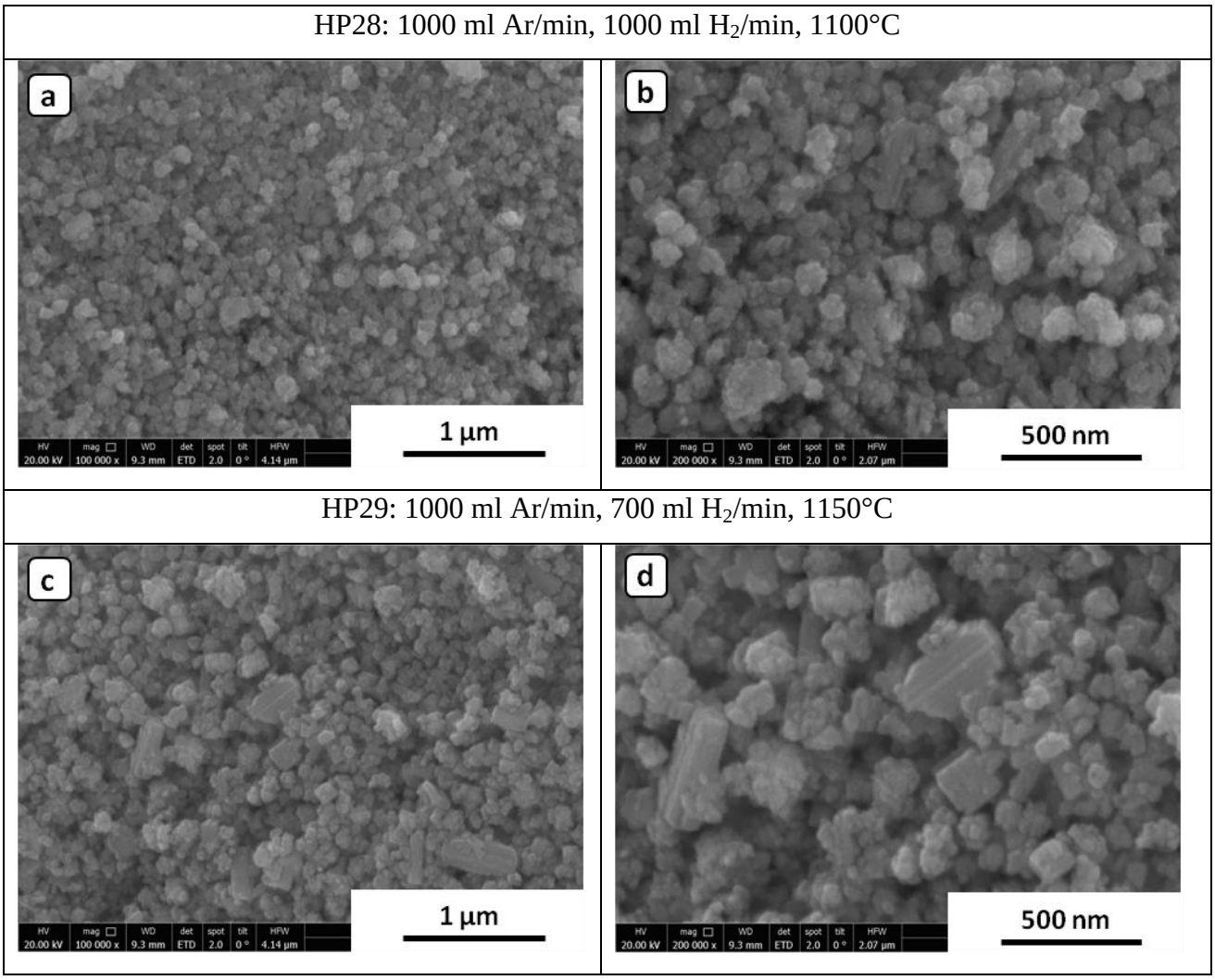


Abbildung 22: W/WO_x-Abscheidungen der Versuchsreihe unter Variation der Argon-Durchflussrate bei unterschiedlichen Vergrößerungen; Proben HP28 und HP29

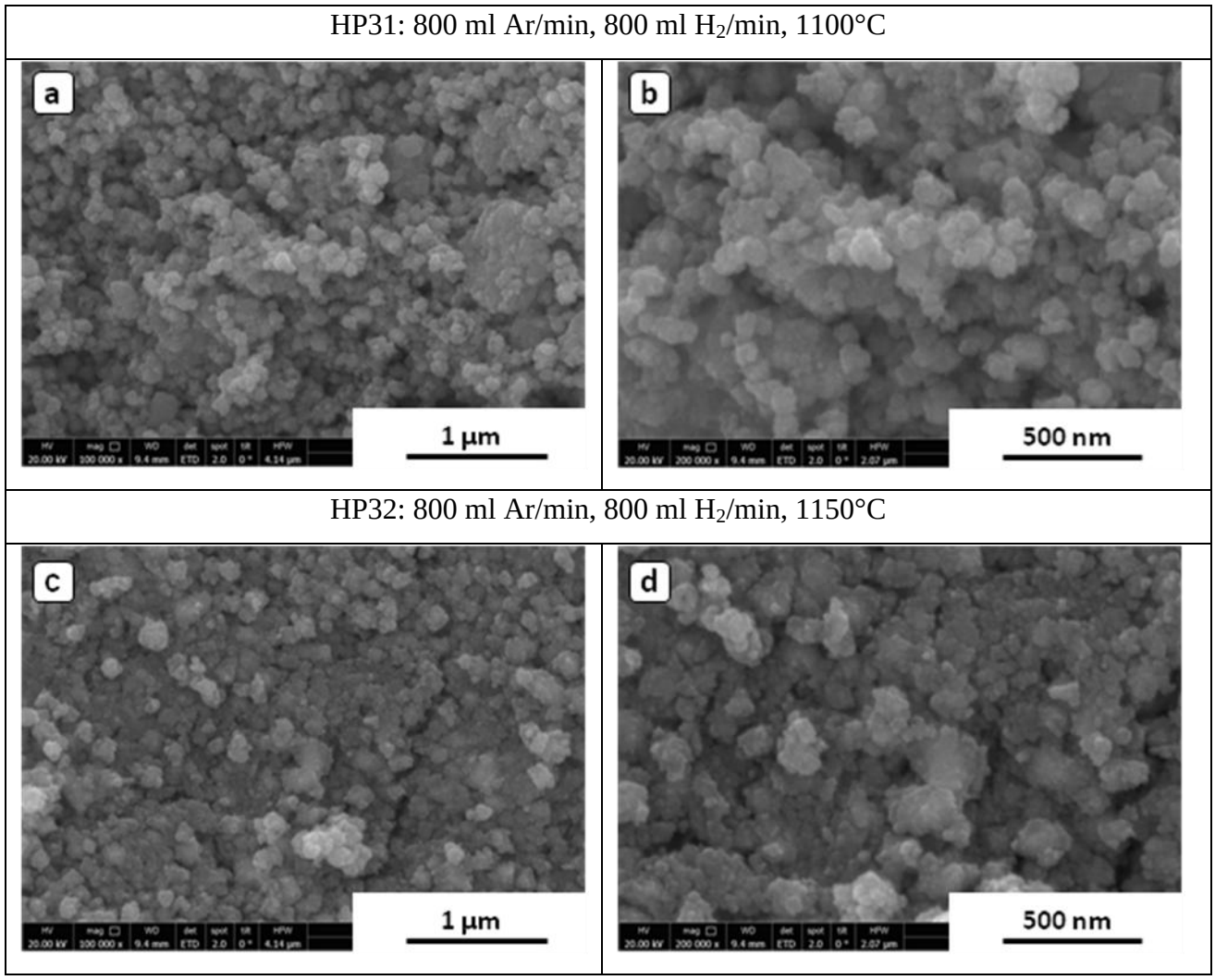


Abbildung 23: W/WO_x-Abscheidungen der Versuchsreihe unter Variation der Argon-Durchflussrate bei unterschiedlichen Vergrößerungen; Proben HP31 und HP32

4.2.2. Variation der Wasserstoff-Durchflussrate

Als zweite Versuchsreihe wurde der Einfluss der Wasserstoff-Durchflussrate bei gleichbleibender Ofentemperatur und Argon-Durchflussrate untersucht. Dazu wurde immer bei 1100°C Ofentemperatur das kleine Quarzrohr mit 1000 ml Ar/min durchströmt. Die Wasserstoff-Durchflussrate betrug 500, 700 bzw. 1000 ml/min. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe eingetragen.

Die Werte der Ausbeute sind beinahe gleich. Die Menge an Wasserstoff, die durch das große Quarzrohr strömte und für die Reduktion von $WO_2(OH)_2$ zuständig war, hatte auf die Ausbeute keinen Einfluss.

Anhand dieser Werte ist gut zu sehen, dass eine Variation der Wasserstoff-Durchflussrate sehr wohl Auswirkung auf das resultierende Pulver hat. Der WO_2-Anteil liegt zwischen einem und vier Prozent; der W- bzw. WO_3-Anteil variiert aber deutlich. Mit steigender Wasserstoff-Durchflussrate steigt der Wolfram-Anteil in der Pulvermischung

Ob oder inwieweit eine Variation der Wasserstoff-Durchflussrate die Kristallitgröße des Wolframs beeinflusst, lässt sich anhand dieser Versuchsreihe nicht beurteilen. Zwar sinkt die Kristallitgröße laut den XRD-Ergebnissen zunächst bei den Versuchen mit 500 und 700 ml H_2/min von 57 auf 49 nm, bei einer weiteren Erhöhung auf 1000 ml H_2/min verändert sich dieser Wert allerdings nur marginal. Um dennoch einen eventuellen Einfluss der Wasserstoff-Durchflussrate auf die Kristallitgröße zu bestimmen, müsste dazu eine größere Versuchsreihe erstellt und des Weiteren mehrere Messungen pro Probe durchgeführt werden. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die Wolfram-Kristallitgröße deutlich unter 100 nm, eher im Bereich um 50 nm liegt.

Tabelle 8: Bedingungen der Versuchsreihe unter Variation der Wasserstoff-Durchflussrate; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	Reduktions-temperatur [°C]	Ar-Durchfluss-rate [ml/min]	H_2-Durchfluss-rate [ml/min]	Ausbeute [g]
HP26	1100	1000	**500**	0,12
HP27	1100	1000	**700**	0,14
HP28	1100	1000	**1000**	0,13

Tabelle 9: XRD-Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation der Wasserstoff-Durchflussrate; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	WO_3-Anteil [%]	WO_2-Anteil [%]	W-Anteil [%]	W-Kristallitgröße [nm]
HP26	88,5	2,6	8,9	57
HP27	83,4	1,7	14,9	49
HP28	50,2	3,6	46,2	50

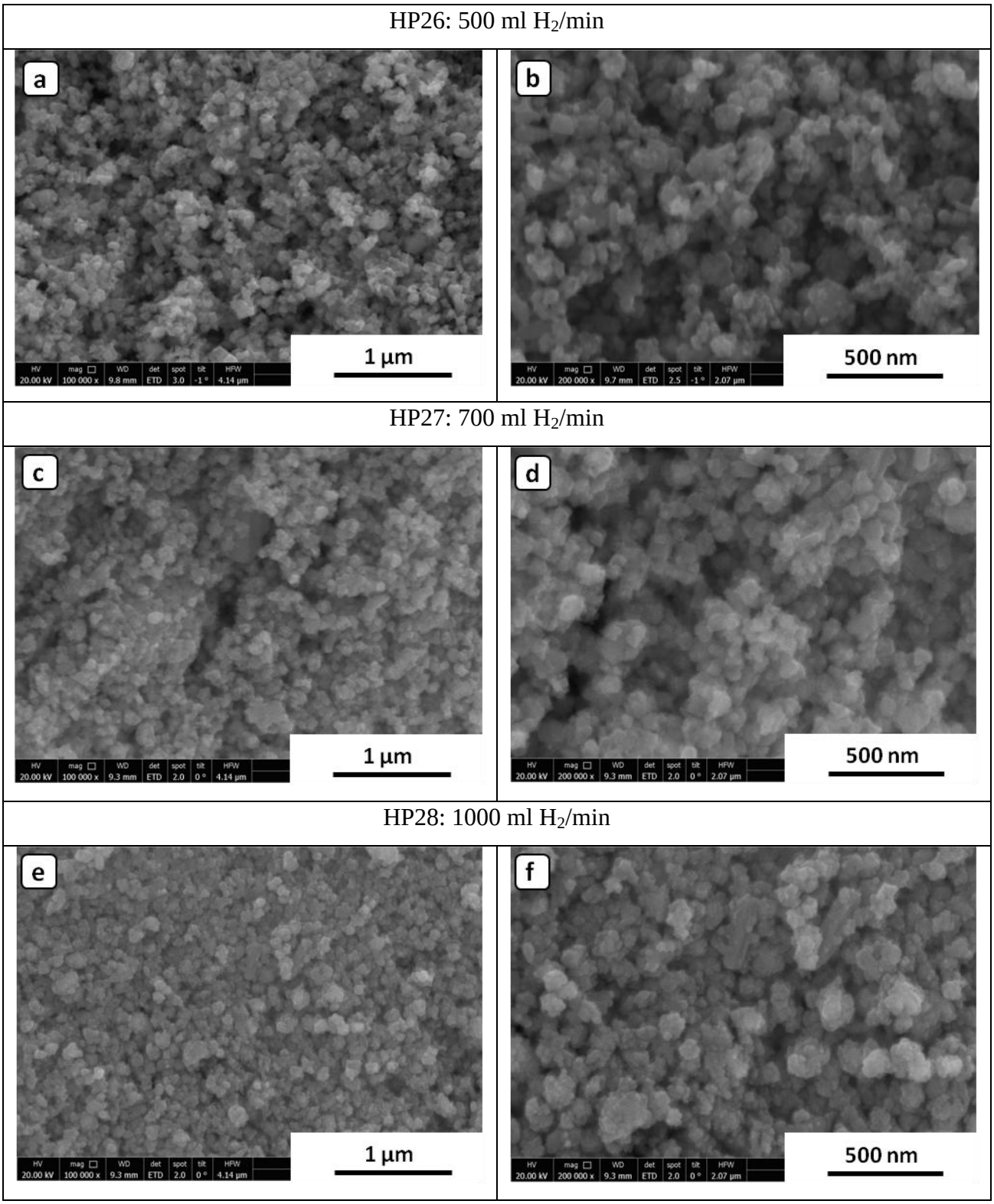


Abbildung 24: W/WO_x-Abscheidungen der Proben der Versuchsreihe unter Variation der Wasserstoff-Durchflussrate bei unterschiedlichen Vergrößerungen; 1000 ml Ar/min, 1100°C, 50°C-H_2O-Bad, 2 h

4.2.3. Variation der Verdampfungs- und Reduktionstemperatur

Eine weitere Versuchsreihe befasste sich mit dem Einfluss der Reduktionstemperatur.

Durch den Anstieg der Verdampfungstemperatur erhöhte sich die Ausbeute. Während bei 1050°C lediglich 0,04 g an Pulver gewonnen werden konnte, wurde bei 1150°C mit 0,28 g das 7-fache erhalten. In Tabelle 11 sind die XRD-Ergebnisse eingetragen. Damit lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Phasenverhältnisse im Pulver verdeutlichen. Die Ergebnisse mittels XRD zeigen, dass der WO_3-Anteil im Pulver bei bis ca. 87 % liegt. Mit steigender Temperatur sinkt dieser Anteil, während der Wolfram-Anteil von anfangs 9,6 % auf bis zu 16,8 % ansteigt. Der WO2-Anteil sinkt dabei von 3,1 auf 1,3 %.

Auffallend ist erneut, dass die Wolfram-Kristallitgröße wieder sehr eng um den Wert 50 nm liegt. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 25 ist gut zu sehen, dass mit steigender Temperatur die Korngröße steigt. Während die durchschnittliche Korngröße bei 1050°C bei rund 80 nm zu liegen scheint (siehe Abbildung 25 **a + b**), bewegt sich der Wert bei 1150°C bei über 110 nm (siehe Abbildung 25 **e + f**). Ob es sich dabei wirklich um einzelne Körner handelt, ist schwer zu sagen, da die Auflösung dazu nicht ausreicht. Ansatzweise lässt sich aber erkennen, dass es sich eher um Verwachsungen kleinerer Körner handelt.

Tabelle 10: Bedingungen der Versuchsreihe unter Variation der Reduktionstemperatur; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	Reduktions-temperatur [°C]	Ar-Durchfluss-rate [ml/min]	H_2-Durchfluss-rate [ml/min]	Ausbeute [g]
HP30	**1050**	1000	700	0,04
HP27	**1100**	1000	700	0,14
HP29	**1150**	1000	700	0,28

Tabelle 11: XRD-Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation der Reduktionstemperatur; 50°C H_2O-Bad, 2 h

Probe	WO_3-Anteil [%]	WO_2-Anteil [%]	W-Anteil [%]	W-Kristallitgröße [nm]
HP30	87,3	3,1	9,6	49
HP27	83,4	1,7	14,9	49
HP29	81,9	1,3	16,8	51

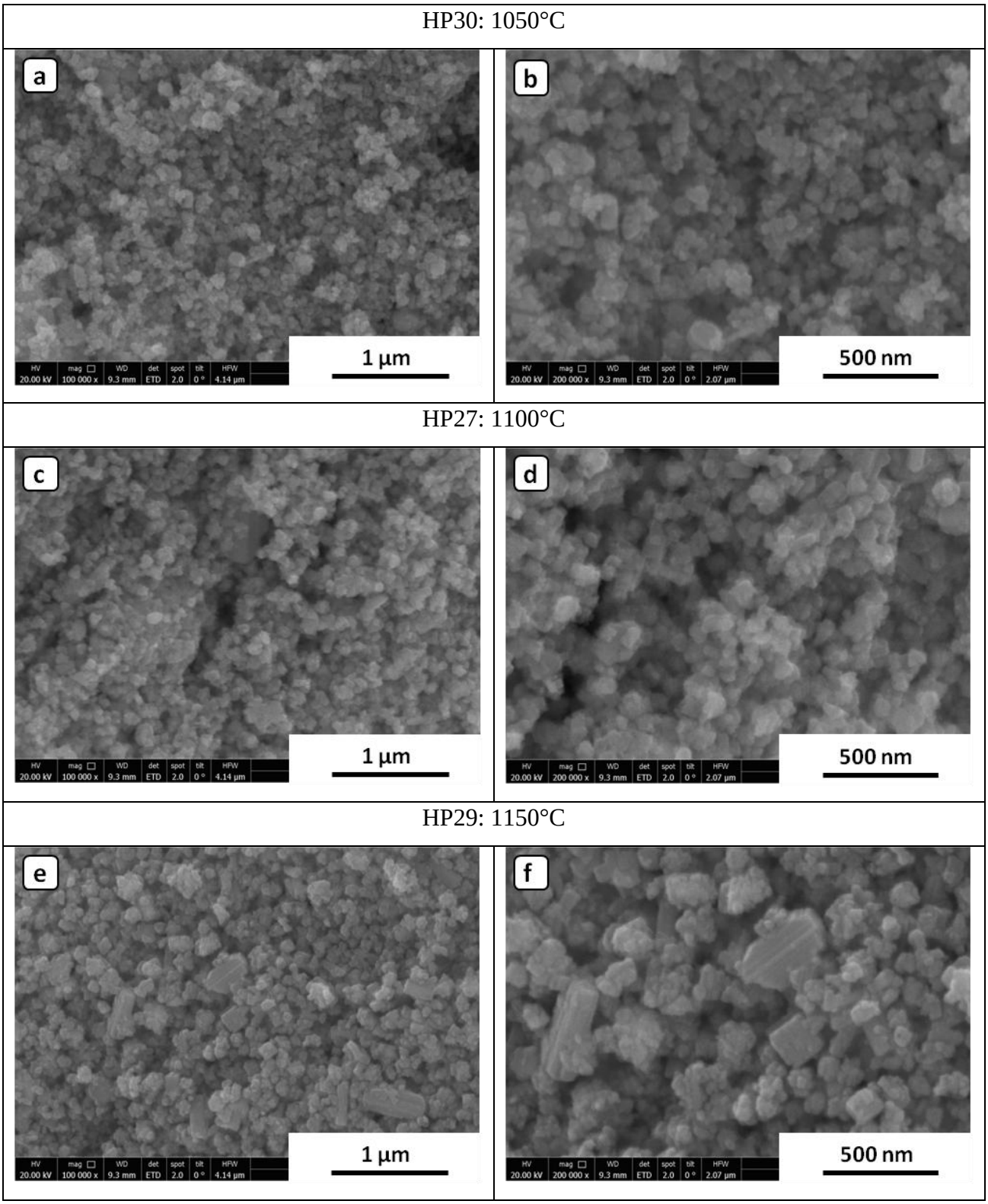


Abbildung 25: W/WO_x-Abscheidungen der Versuchsreihe unter Variation der Ofentemperatur; 1000 ml Ar/min, 700 ml H_2/min, 50°C H_2O-Bad, 2 h

4.2.4. Variation der Wasserbadtemperatur

Die Reduktionstemperatur der Versuchsreihe mit unterschiedlichen Wasserbadtemperaturen betrug 1150°C und auch die Argon- bzw. Wasserstoff-Durchflussraten betrugen bei jedem Versuch 800 ml/min. Die Werte der Ausbeuten mit der dazugehörigen Wasserbadtemperatur und dem entsprechenden Wasserdampfgehalt im Argongas sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

Die XRD-Analysen zeigten, dass es sich beim produzierten Pulver um eine Mischung aus WO_3, WO_2 und Wolfram handelt. Der WO_3-Anteil liegt zwischen 67,4 % bei rund 12 % Wasserdampfanteil im Argon und 90,1 % bei einem Wasserdampfanteil von fast 31 %.

Der Anteil des metallischen Wolframs im Pulver sinkt mit dem Erhöhen der Wasserbadtemperatur von 50 auf 70°C von rund 30 % auf unter 8 %.

Tabelle 12: Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation der Wasserbadtemperatur; 1150°C, 800 ml Ar bzw. H_2/min, 2 h

Probe	Wasserbad-temperatur [°C]	Wasserdampfgehalt im Argongas [%]	Ausbeute [g]
HP32	**50**	12,18	0,18
HP34	**60**	19,67	0,13
HP36	**65**	24,70	0,24
HP35	**70**	30,77	0,37

Tabelle 13: XRD-Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation der Wasserbadtemperatur; 1150°C, 800 ml Ar bzw. H_2/min, 2 h

Probe	WO_3-Anteil [%]	WO_2-Anteil [%]	W-Anteil [%]	W-Kristallitgröße [nm]
HP32	67,4	2,9	29,7	68
HP34	76,2	2,6	21,2	72
HP36	84,9	2,1	13,0	65
HP35	90,1	2,3	7,6	63

HP32: 50°C H_2O-Bad

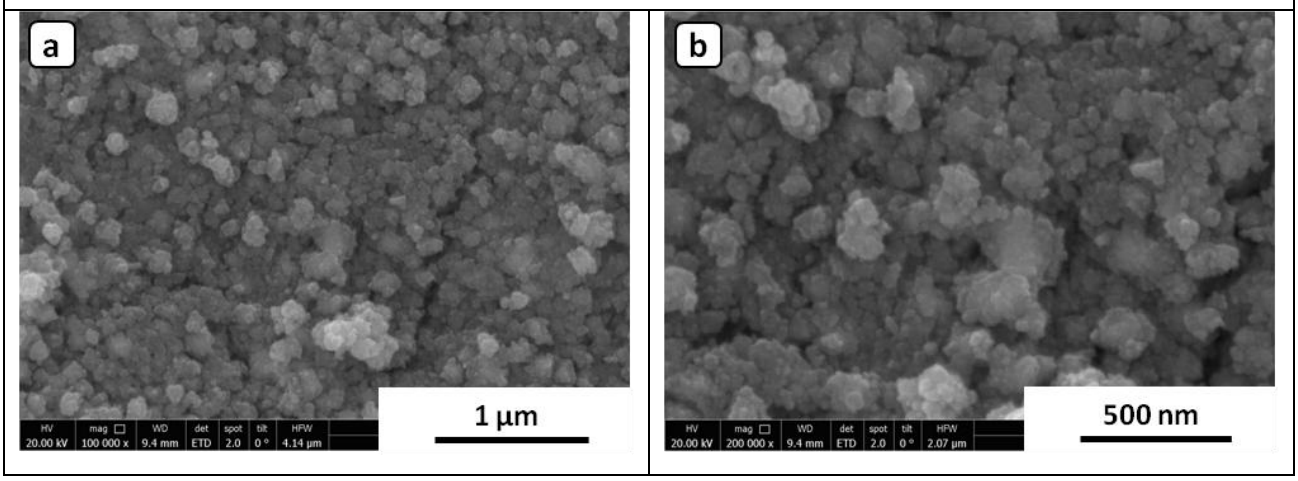


Abbildung 26: Probe HP32 bei unterschiedlichen Vergrößerungen im FE-REM; 800 ml Ar/min, 800 ml H_2/min, 1150°C, 50°C-H_2O-Bad, 2 h

HP34: 60°C H_2O-Bad

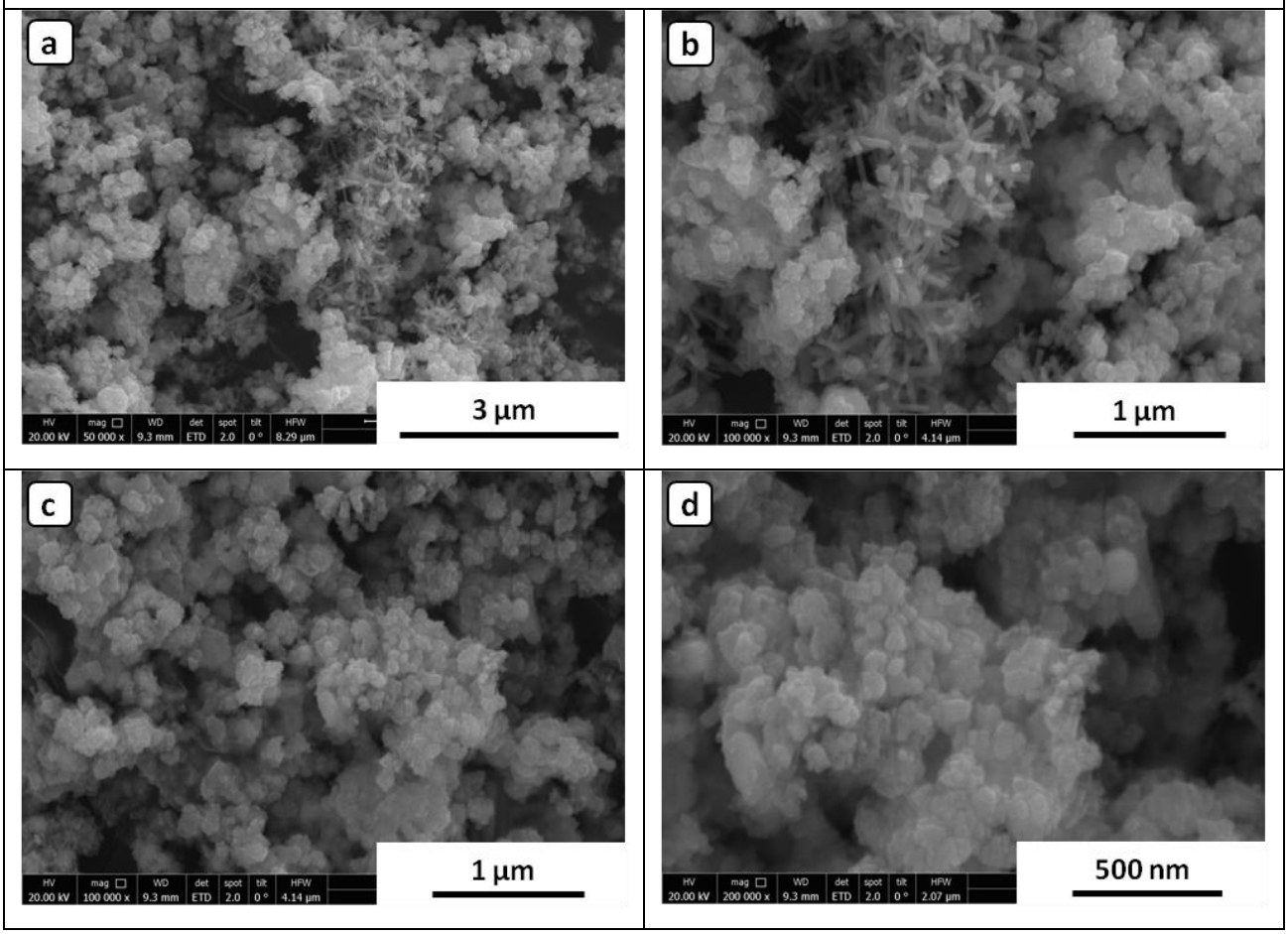


Abbildung 27: Probe HP34 bei unterschiedlichen Vergrößerungen im FE-REM; 800 ml Ar/min, 800 ml H_2/min, 1150°C, 60°C H_2O-Bad, 2 h

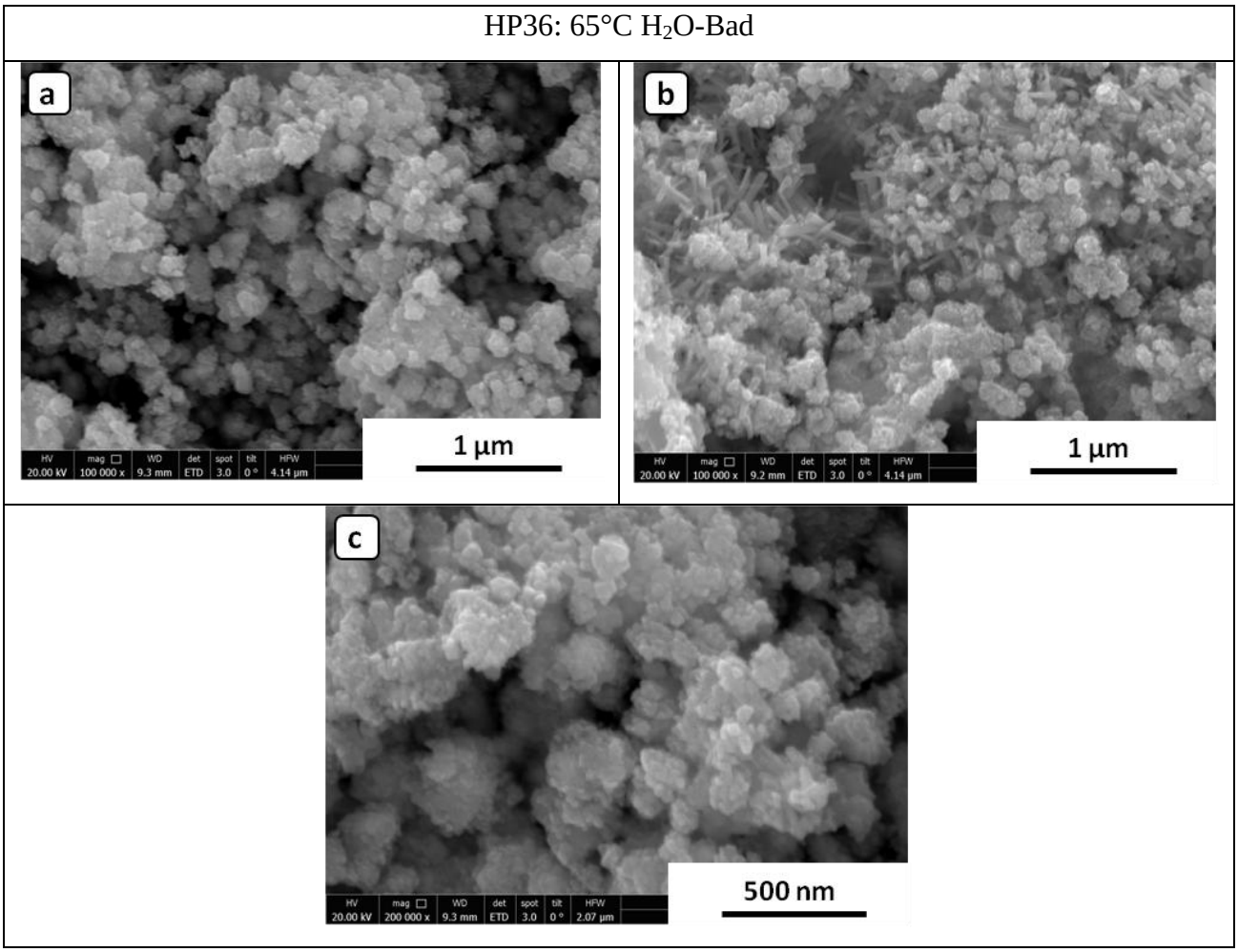


Abbildung 28: Probe HP36 bei unterschiedlichen Vergrößerungen im FE-REM; 800 ml Ar/min, 800 ml H_2/min, 1150°C, 65°C H_2O-Bad, 2 h

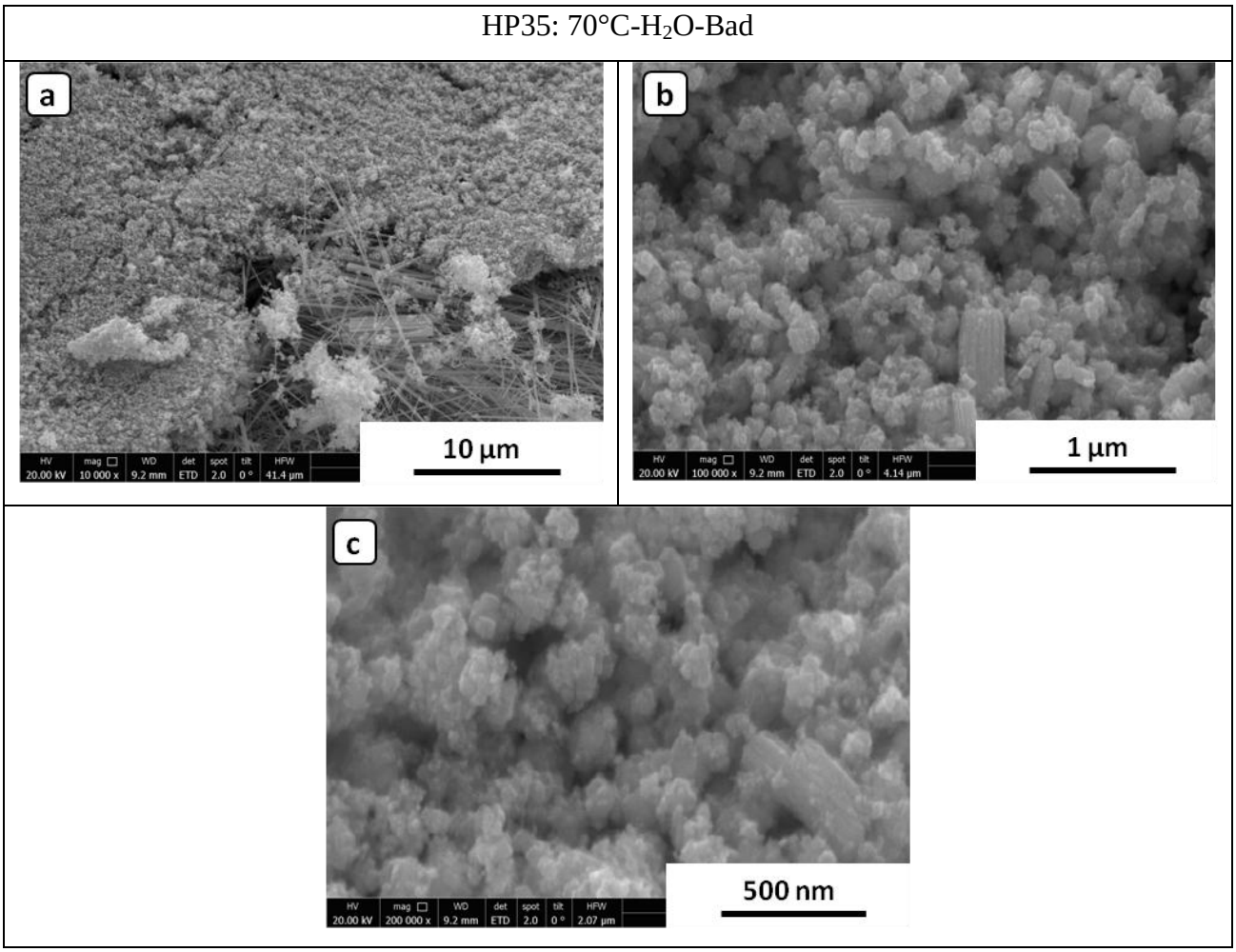


Abbildung 29: Probe HP35 bei unterschiedlichen Vergrößerungen im FE-REM; 800 ml Ar/min, 800 ml H_2/min, 1150°C, 70°C H_2O-Bad, 2 h

4.3. Grobes Wolframmetallpulver

4.3.1. Variation der Reduktionsparameter

Es wurden zum einen die Schütthöhe und zum anderen die Reduktionstemperatur variiert. Durch Veränderung dieser beiden Faktoren wurde das Kornwachstum beeinflusst. Dadurch ergeben sich die in Tabelle 14 aufgelisteten Proben. Die Reduktionszeit betrug jeweils 2 Stunden und die Wasserstoff-Durchflussrate lag immer bei 3 L/min.

Während der Reduktion wird das auffallend gelbe WO_3 (Abbildung 30, **a**) zu grauem Wolframmetallpulver (Abbildung 30, **b**).

In Abbildung 31 bis Abbildung 36 sind jeweils 4 REM-Aufnahmen pro Probe bei 4 unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. Anhand dieser Aufnahmen ist der Einfluss der Temperatur und der Schütthöhe auf die Korngröße bereits abzuschätzen; die maximale Korngröße der einzelnen Pulver liegt in etwa zwischen 6 und 25 µm. Um aussagekräftige Analysewerte vorweisen zu können, wurde von den Proben die Korngrößenverteilung bestimmt.

Tabelle 14: Reduktionstemperatur und Pulverschütthöhe der Proben des Projektes „grobes Wolframmetallpulver“; 3 L H_2/min, 2 h

Probe	Reduktionstemperatur [°C]	Pulverschütthöhe [cm]	Maximale Korngröße [µm]
W13	1000	1,0	6
W12	1000	2,0	7
W10	1100	1,0	10
W09	1100	2,0	10
W11	1200	1,0	20
W14	1200	2,0	25

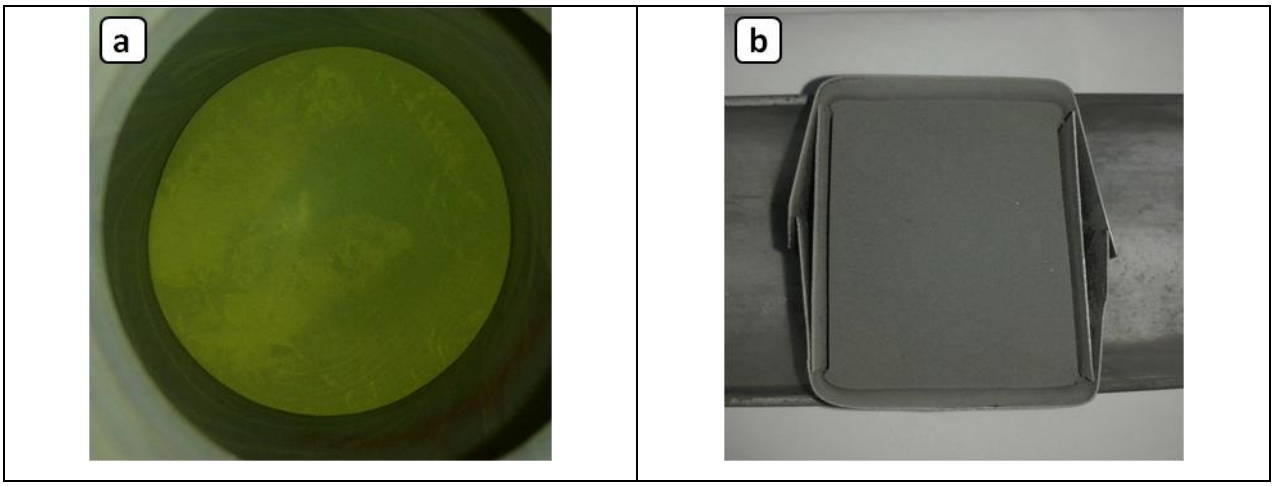


Abbildung 30: Edukt WO_3 (**a**) und Produkt W (**b**)

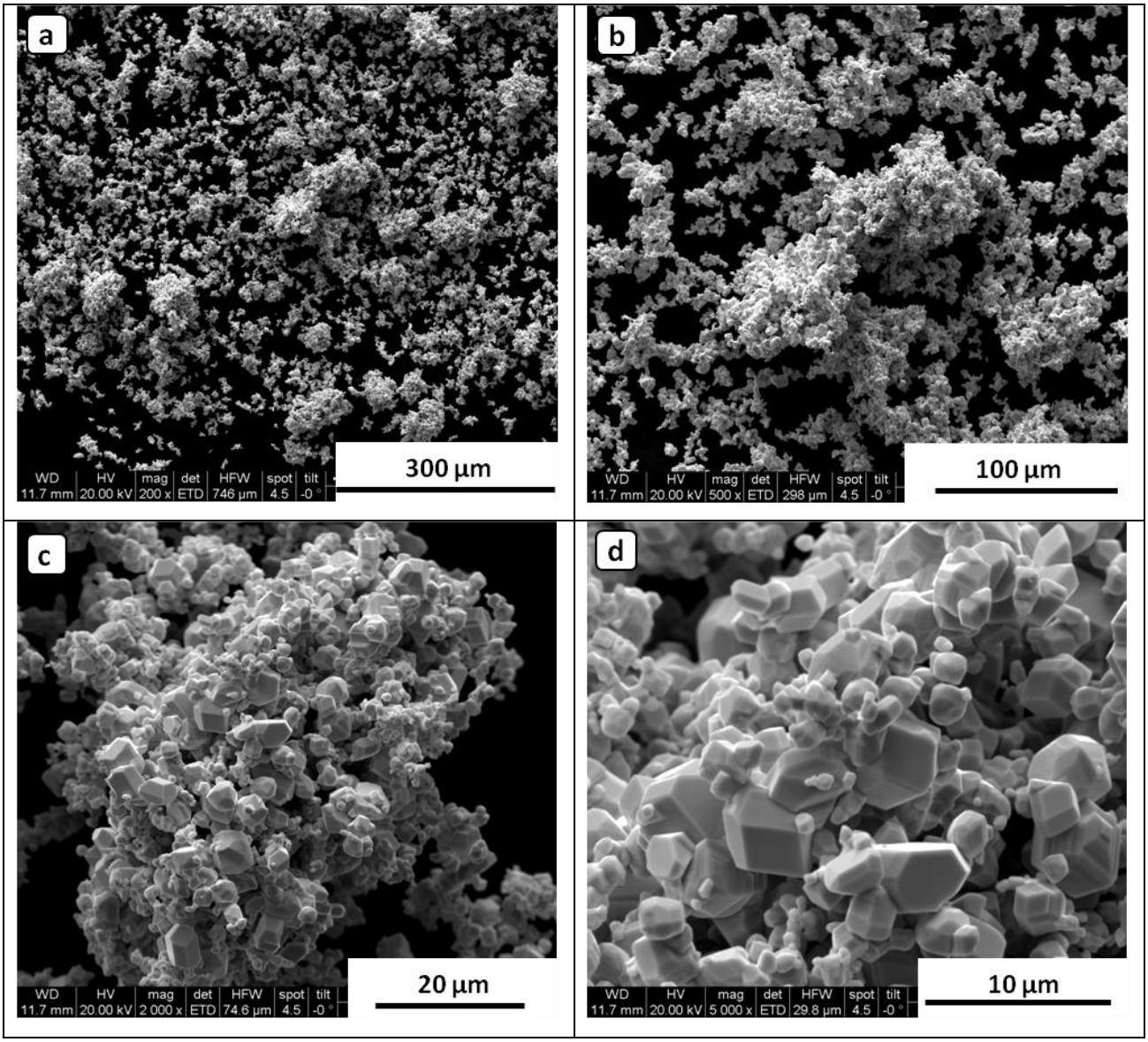


Abbildung 31: Grobes Wolframpulver: Probe W13 (1000°C, 1,0 cm)

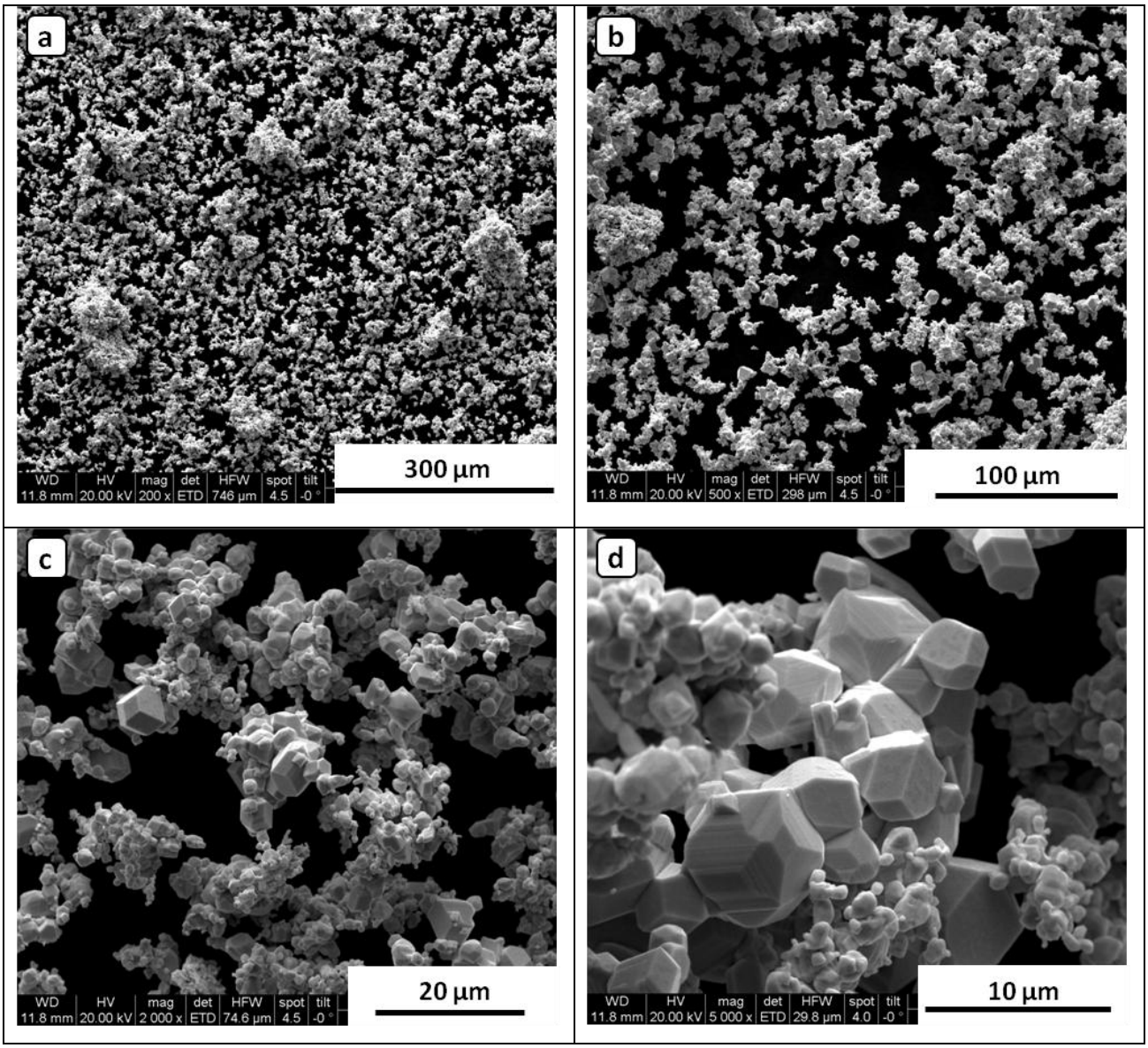


Abbildung 32: Grobes Wolframpulver: Probe W12 (1000°C, 2,0 cm)

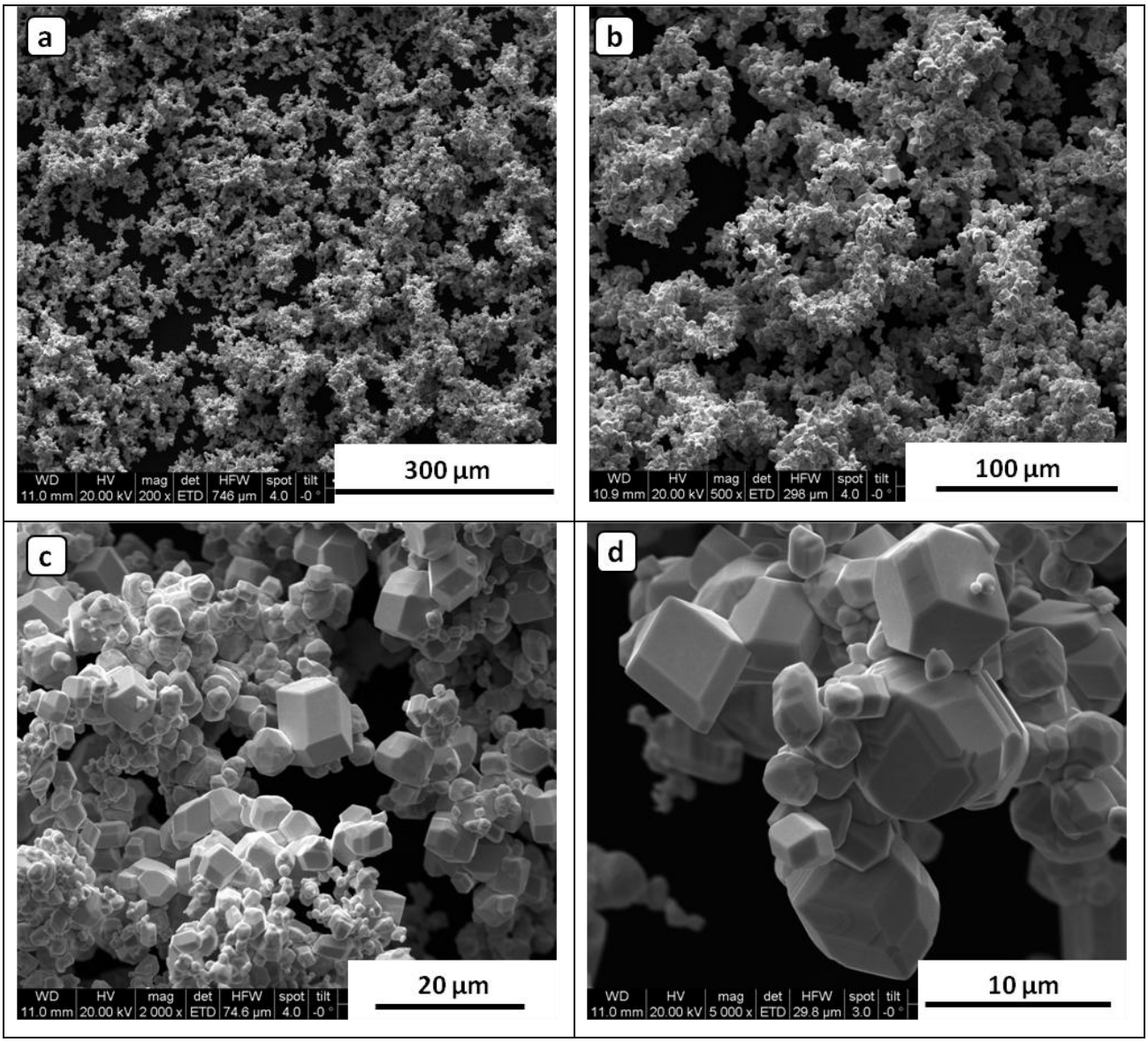


Abbildung 33: Grobes Wolframpulver: Probe W10 (1100°C, 1,0 cm)

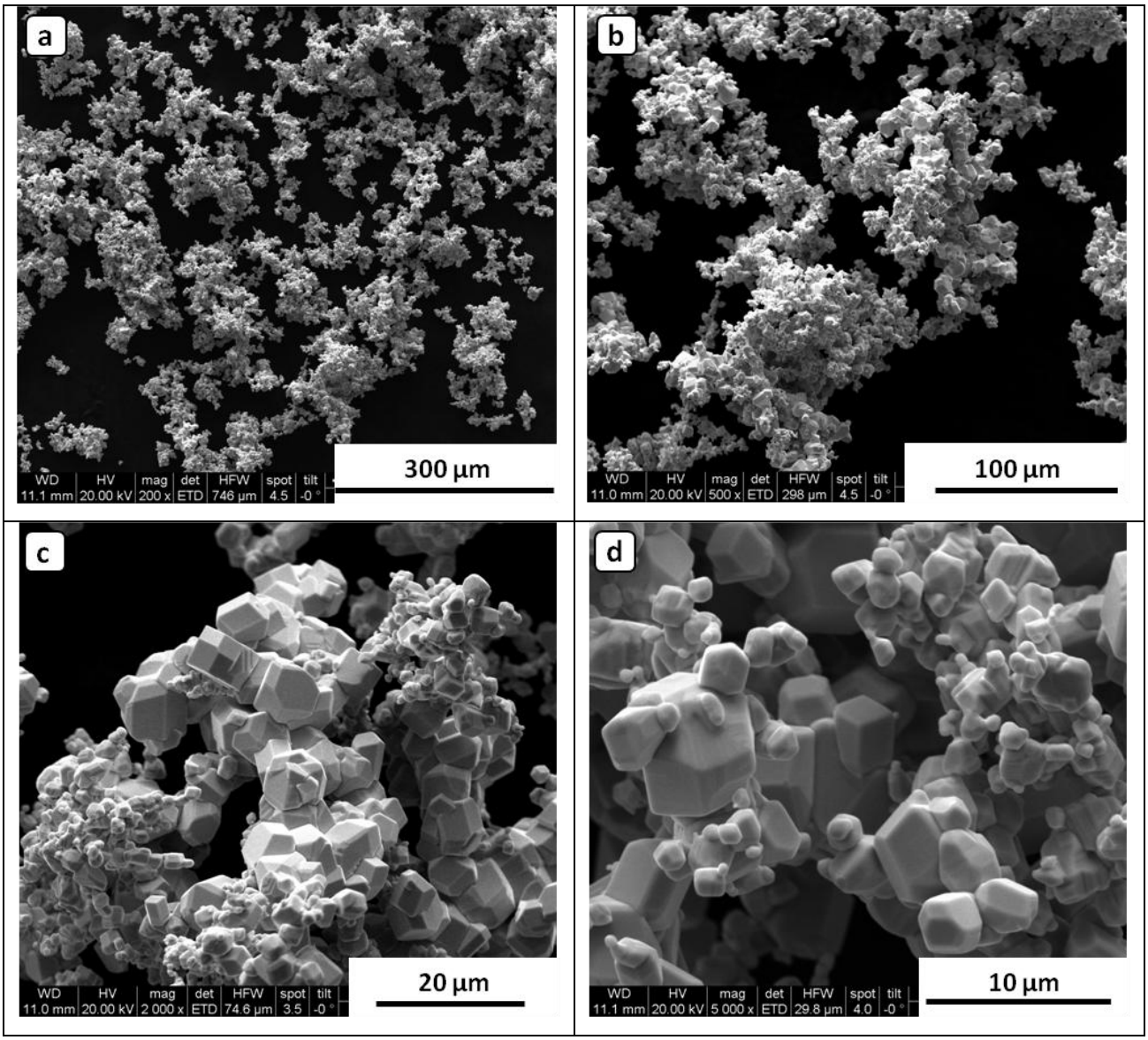


Abbildung 34: Grobes Wolframpulver: Probe W09 (1100°C, 2,0 cm)

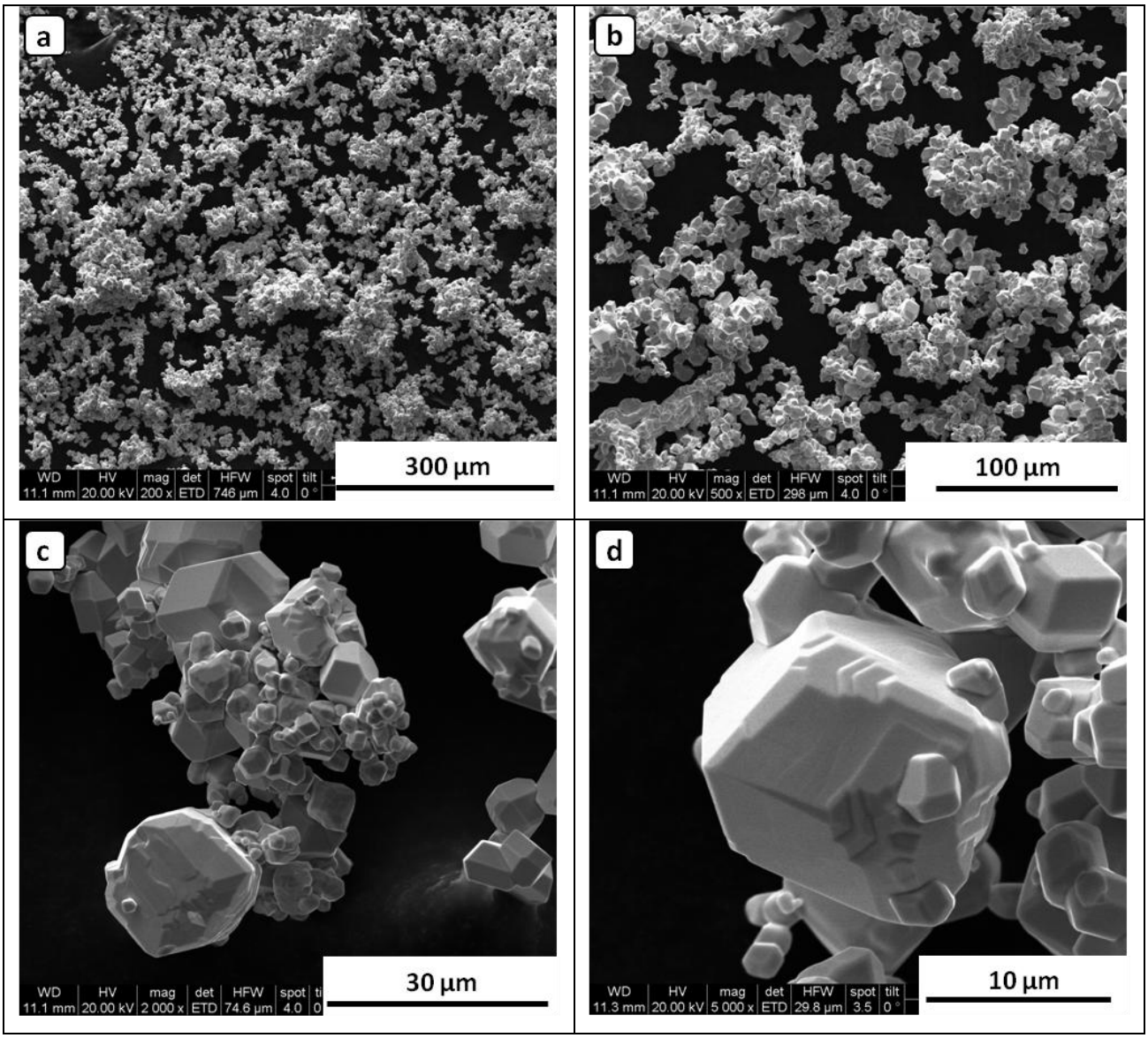


Abbildung 35: Grobes Wolframpulver: Probe W11 (1200°C, 1,0 cm)

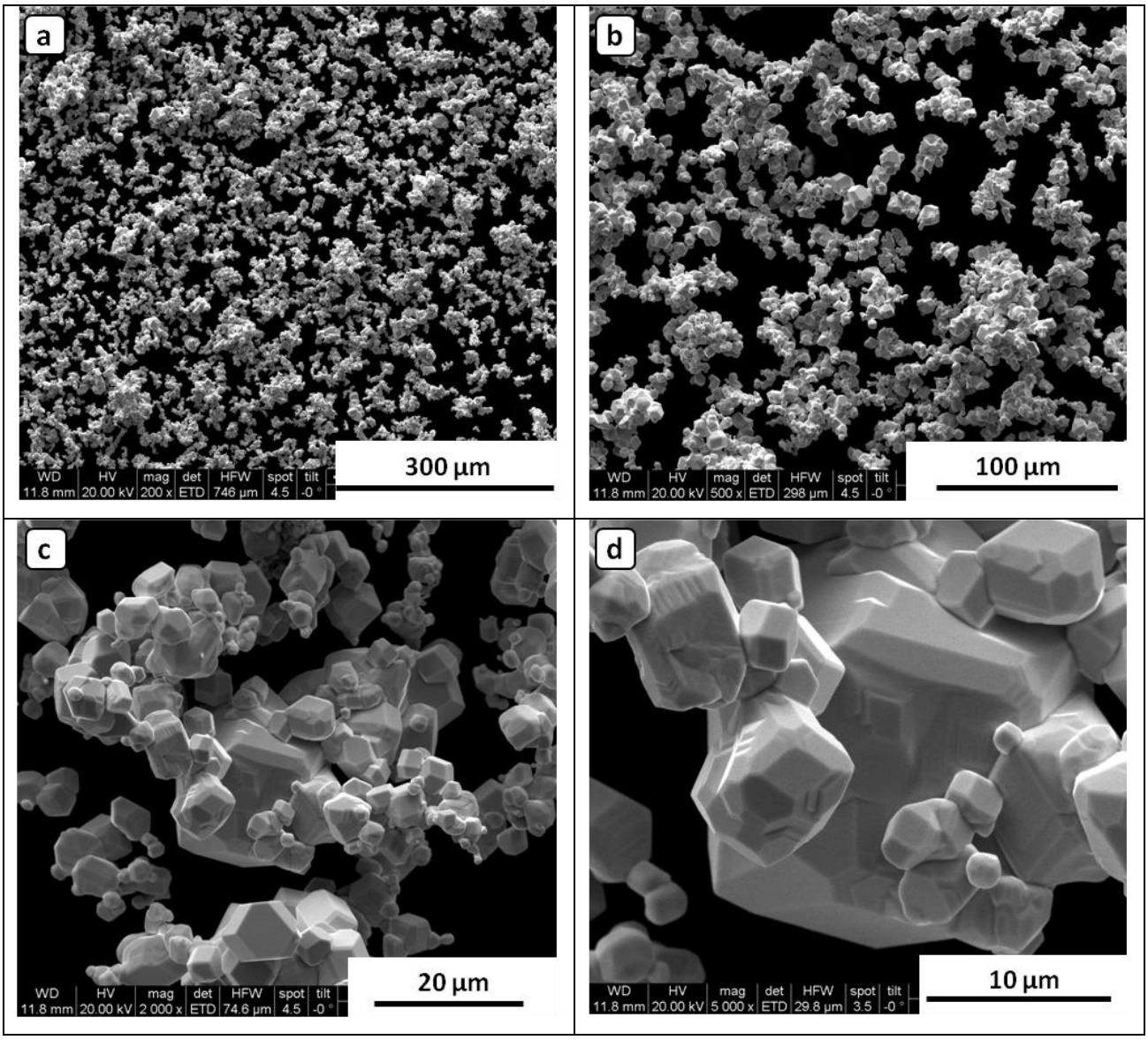


Abbildung 36: Grobes Wolframpulver: Probe W14 (1200°C, 2,0 cm)

4.3.2. Partikelgrößenmessung

In dem Balkendiagramm in Abbildung 37 sind die Ergebnisse der Korngrößenverteilung in Form der x_{10}-Werte aller 6 Proben dargestellt. Der x_{10}-Wert bezeichnet den Wert, bei dem 10 % der Partikel einen kleineren und die restlichen 90 % einen größeren oder gleichen Äquivalenzdurchmesser haben. Analoges gilt für den x_{50}- und x_{90}-Wert in Abbildung 38 Abbildung 39.

Die x_{10}-Werte steigen mit der Temperatur von zunächst ca. 2,5 – 2,9 µm bei 1000°C über rund 4,35 µm bei 1100°C auf bis zu 7,0 µm bei 1200°C.

Durch die Erhöhung der Temperatur steigt der x_{50}-Wert von anfänglichen ca. 8 µm bei 1000°C auf bis zu rund 18 µm bei 1200°C an. Es wird deutlich, dass die Korngröße mit steigenden Temperaturen wächst. Diese Tendenz ist auch anhand der REM-Aufnahmen zu sehen. Während bei den Proben W13 und W12 (Abbildung 31 und Abbildung 32) die maximale Korngröße noch unter 10 µm zu liegen scheint, finden sich in Probe W14 (Abbildung 36) Körner größer als 25 µm.

In Abbildung 39 zeigt sich ein ähnliches Bild. Die x_{90}-Werte steigen mit der Temperatur von Werten um 26 µm bei 1000°C über 30 µm bei 1100°C auf bis zu 41 bzw. 48 µm bei 1200°C.

In Abbildung 40 bis Abbildung 45 sind die Diagramme der Partikelgrößenanalyse mit den Kurven der Verteilungssumme und der Verteilungsdichte aller 6 Pulverproben zu sehen. Bei den beiden Proben mit einer Reduktionstemperatur von 1000°C ist bei der Verteilungsdichte-Kurve ansatzweise eine Bimodalität erkennbar. Bei den Kurven der anderen Proben ist dies nicht zu sehen, jedoch ist bei ihnen ein Buckel in Richtung größerer Werte zu sehen.

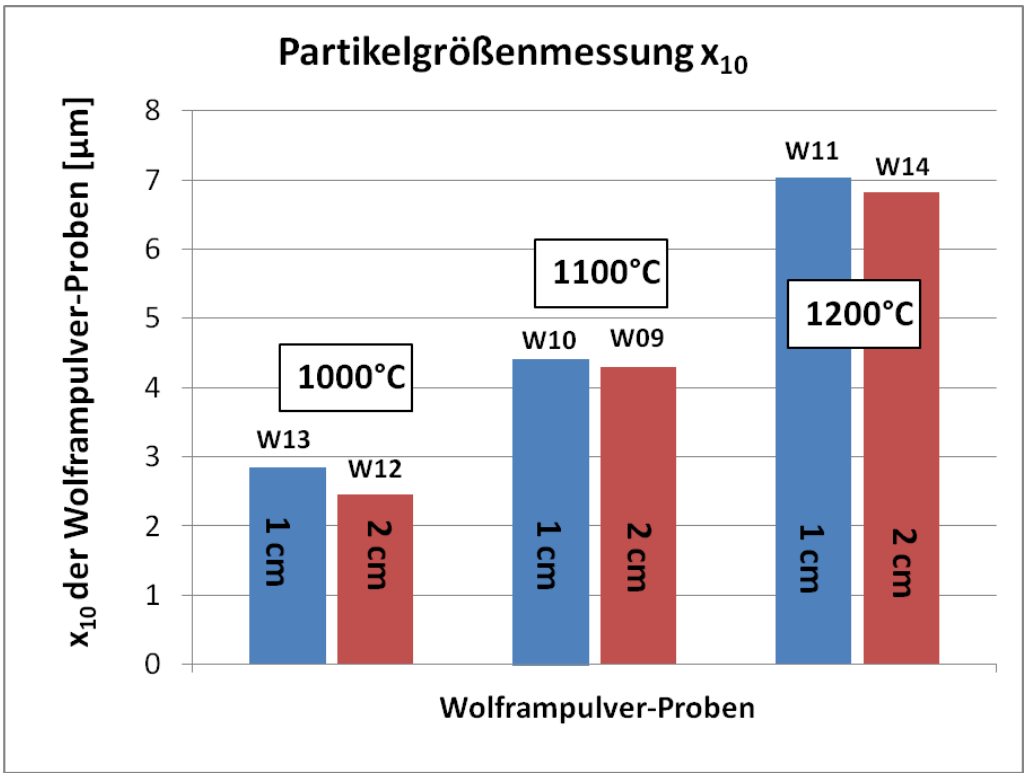


Abbildung 37: Balkendiagramm der x_{10}-Werte der groben Wolframpulver-Proben

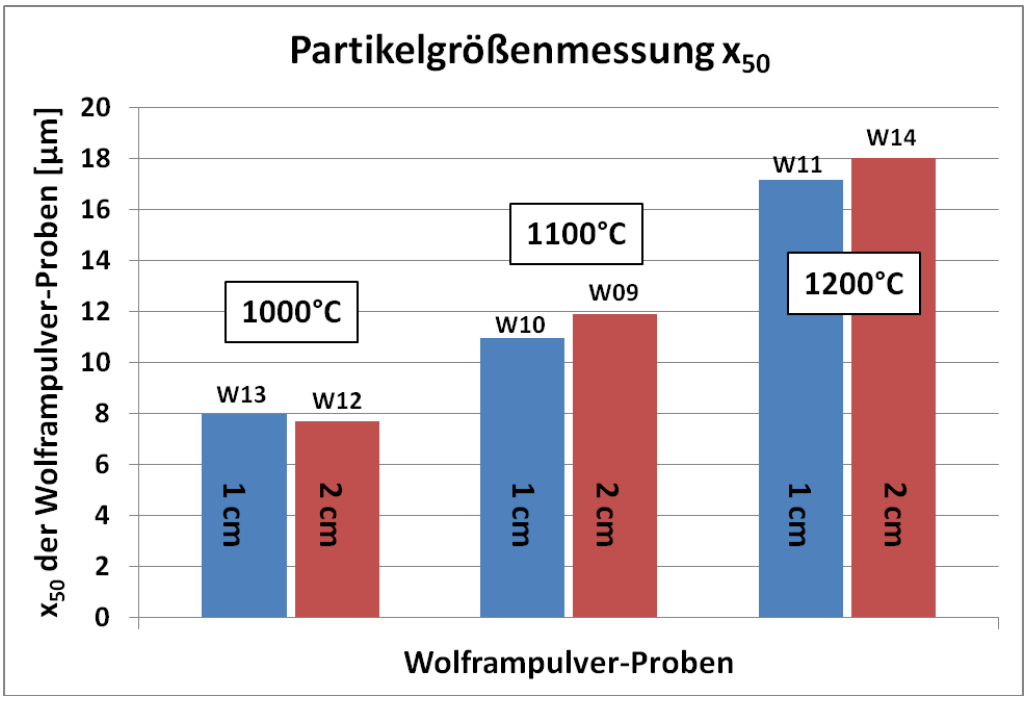


Abbildung 38: Balkendiagramm der x_{50}-Werte der groben Wolframpulver-Proben

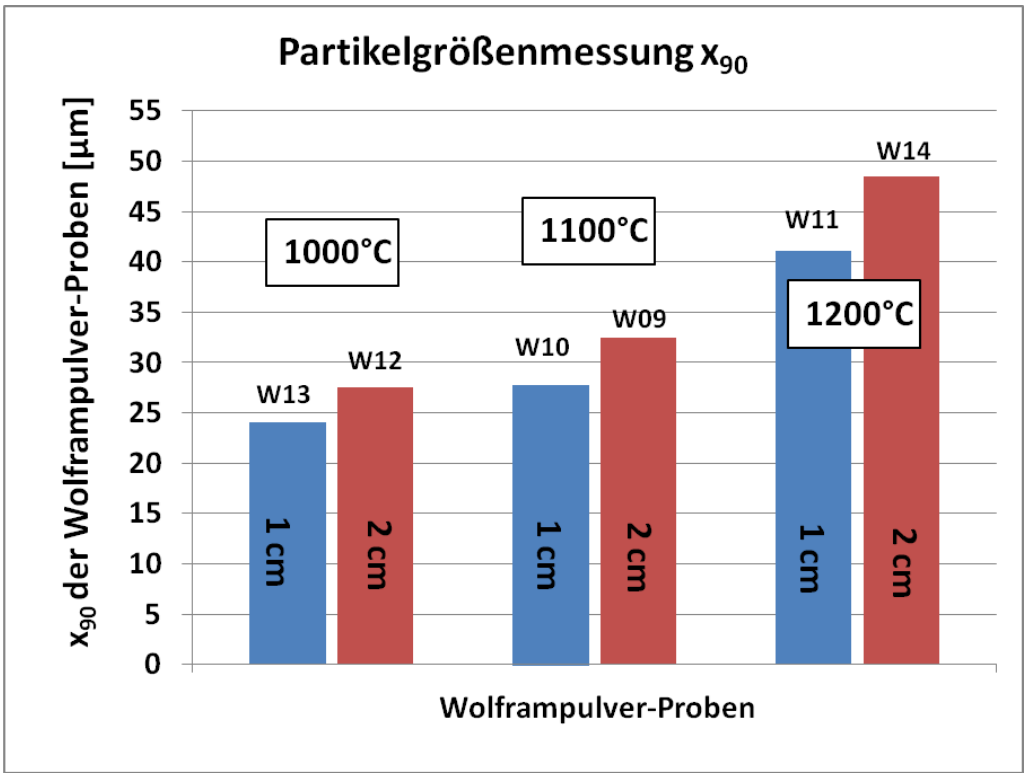


Abbildung 39: Balkendiagramm der x_{90}-Werte der groben Wolframpulver-Proben

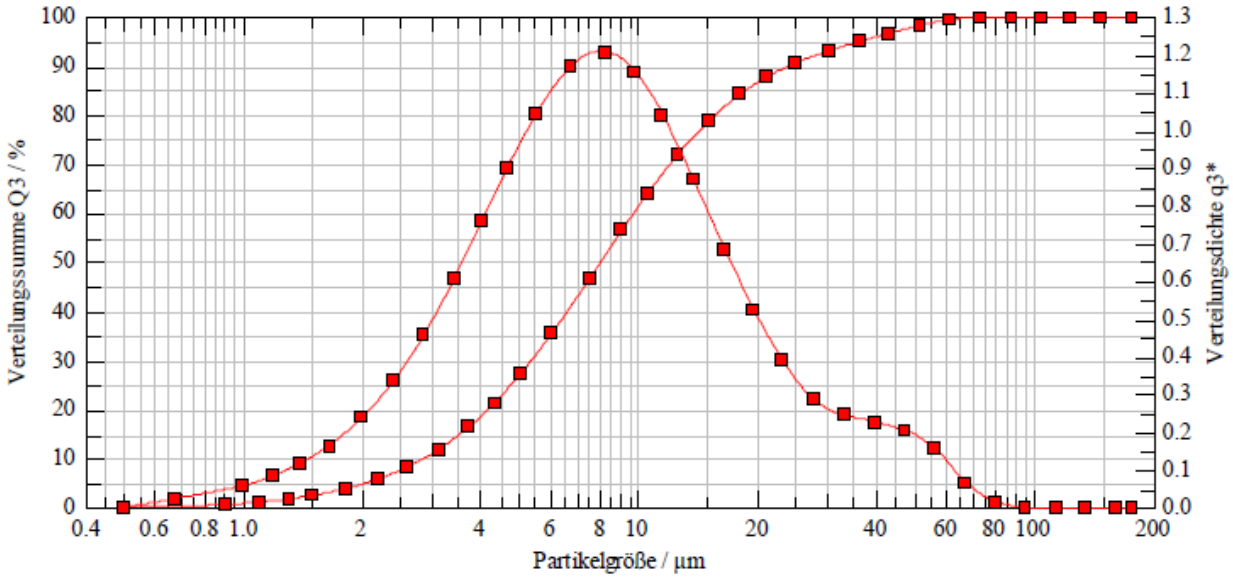


Abbildung 40: Partikelgrößenanalyse: Probe W13 (1000°C, 1,0 cm)

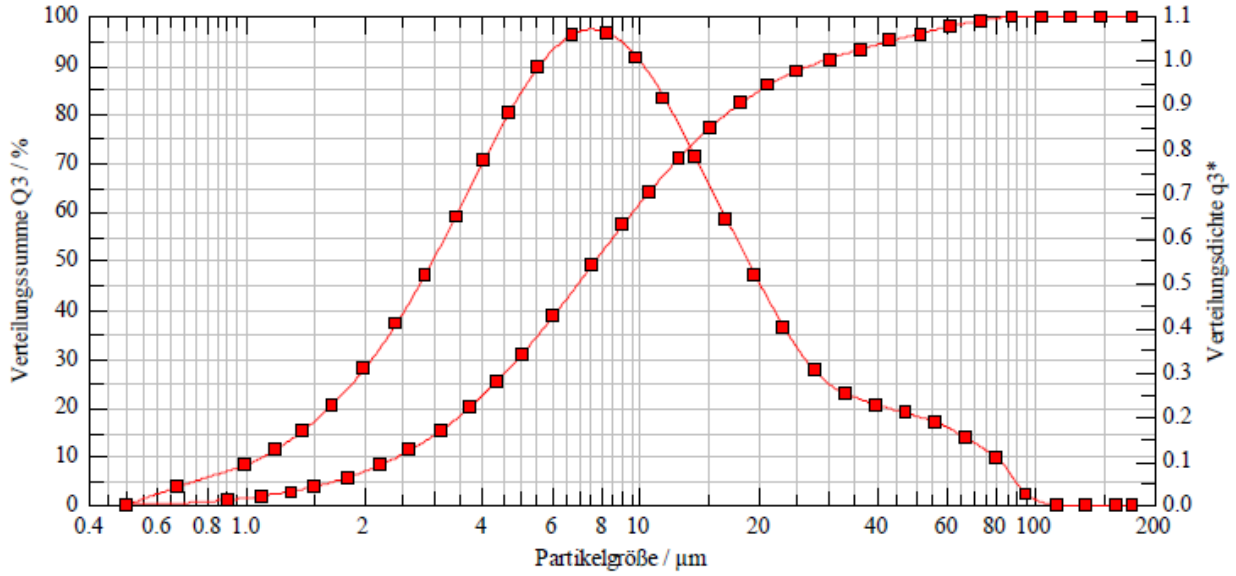


Abbildung 41: Partikelgrößenanalyse: Probe W12 (1000°C, 2,0 cm)

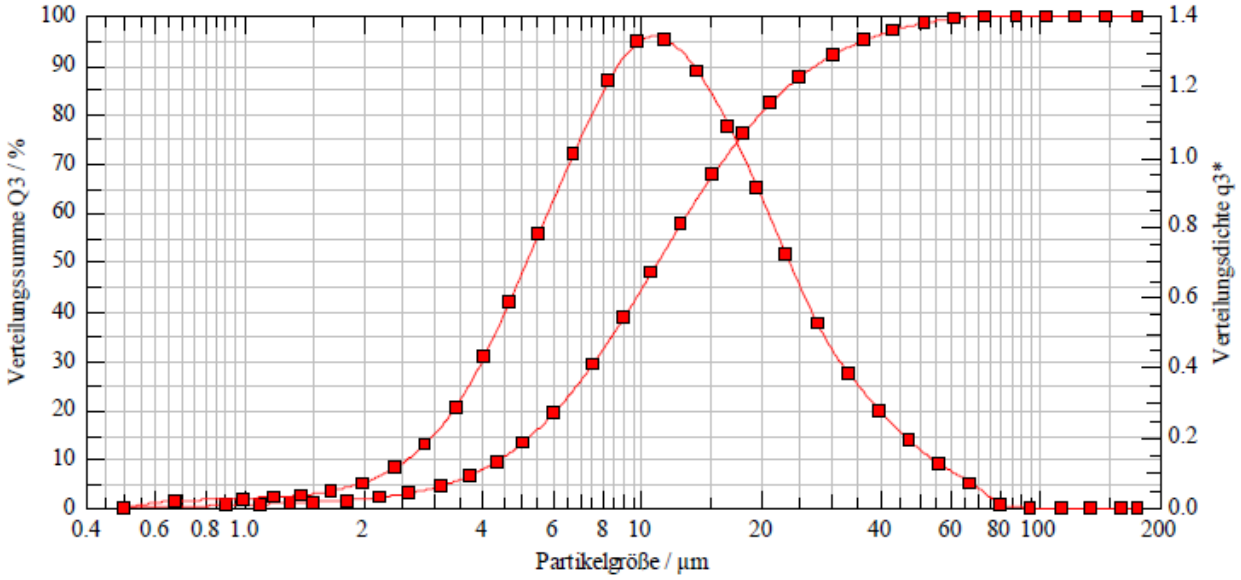


Abbildung 42: Partikelgrößenanalyse: Probe W10 (1100°C, 1,0 cm)

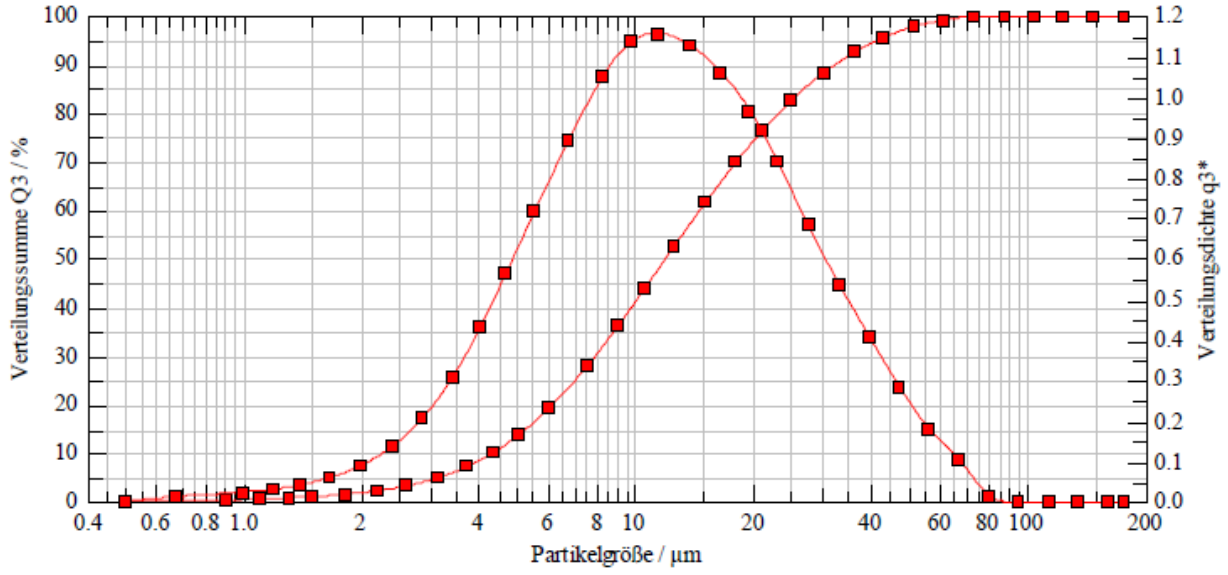


Abbildung 43: Partikelgrößenanalyse: Probe W09 (1100°C, 2,0 cm)

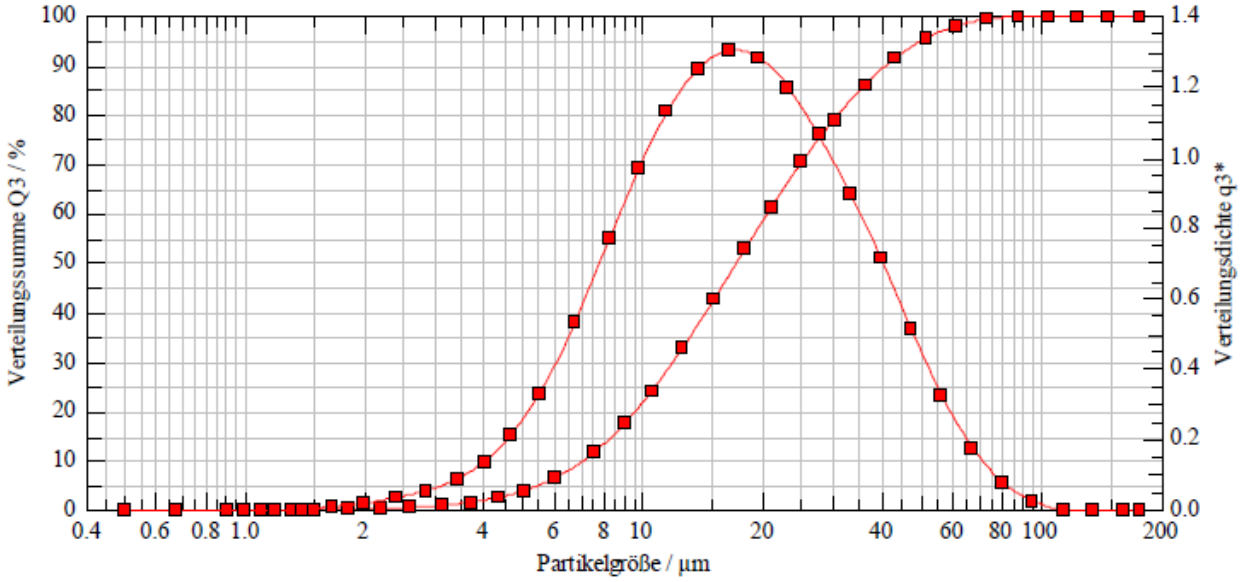


Abbildung 44: Partikelgrößenanalyse: Probe W11 (1200°C, 1,0 cm)

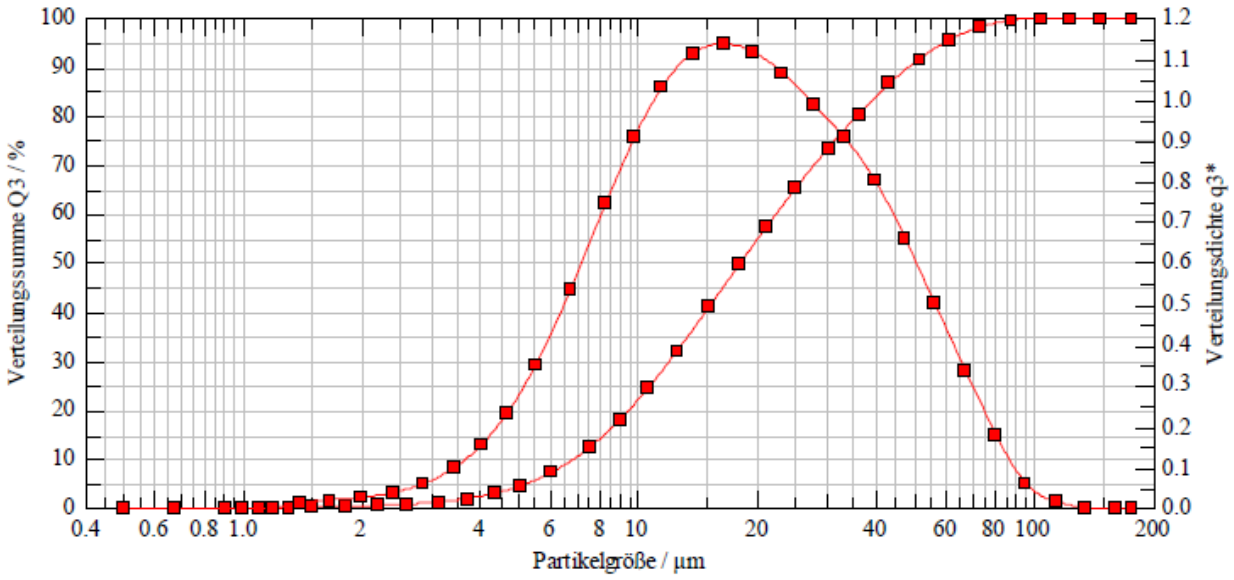


Abbildung 45: Partikelgrößenanalyse: Probe W14 (1200°C, 2,0 cm)

4.3.3. Variation der Schütthöhe

Anhand der Balkendiagramme ist zu erkennen, dass die x_{10}-Werte innerhalb einer Temperatur mit einer Pulverschütthöhe von 2,0 cm niedrigere x_{10}-Werte besitzen als die Proben mit 1,0 cm. Während innerhalb der 1000°C-Reihe der x_{50}-Wert bei einer Pulverschütthöhe von 2,0 cm niedriger ist als bei 1,0 cm, verhält es sich bei der 1100°C- und 1200°C-Reihe andersrum.
Im Falle der x_{90}-Werte sind bei allen drei Paaren die Werte der Proben mit einer Pulverschütthöhe von 2,0 cm höher als die mit 1,0 cm. Die Kurven der Verteilungsdichte zeigen bei den Proben mit einer Reduktionstemperatur von 1000°C einen bimodalen Charakter, der bei der Probe mit einer Pulverschütthöhe von 2,0 cm stärker ausgeprägt ist. Innerhalb der 1100°C- und 1200°C-Gruppe ist keine Bimodalität erkennbar, allerdings weisen die Kurven einen Buckel auf, der jeweils bei der Probe mit einer Schütthöhe von 2,0 cm stärker ausgebildet ist.

4.3.4. Untersuchung der Agglomeration der groben Wolframmetallpulver

Zur Untersuchung der Agglomeration der groben Wolframmetallpulver wurden die Proben W12, W09 und W14 – also die Proben mit einer Schütthöhe von 2,0 cm – in Kupfer eingeschmolzen, anschließend in Bakelit eingebettet und metallographisch präpariert. In Abbildung 46 sind die Ergebnisse zu sehen. Es zeigt sich bei allen drei Proben dasselbe Bild. Die Pulver sind sehr gut vom Kupfer umschlossen, es gibt nur wenige Poren und die Pulver zeigen auf den ersten Blick kaum Agglomerate; an einigen Stellen sind aber Verwachsungen der Körner zu sehen. Eventuell handelt es sich bei den eingekreisten Regionen in Abbildung 46 (**b**, **d** und **f**) um Agglomerate, die zunächst durch das flüssige Kupfer eingeschlossen und beim anschließenden Erstarren auseinandergedrückt wurden. Das würde bedeuten, dass mit steigender Temperatur die Größe der Agglomerate zunimmt. Neben dieser Erkenntnis ist anhand der Schliffbilder erneut das Wachsen der Körner mit steigender Temperatur gut zu erkennen. Die Werte der Agglomeratgröße und der größten Körner ist in Tabelle 15 gegenübergestellt.

Tabelle 15: Übersicht der Agglomeratgröße und der größten Körner der in Kupfer eingebetteten Wolframpulver

Probe	Agglomeratgröße [µm]	Größte Körner [µm]
W12 (1000°C)	50	11
W09 (1100°C)	60	14
W14 (1200°C)	90	24

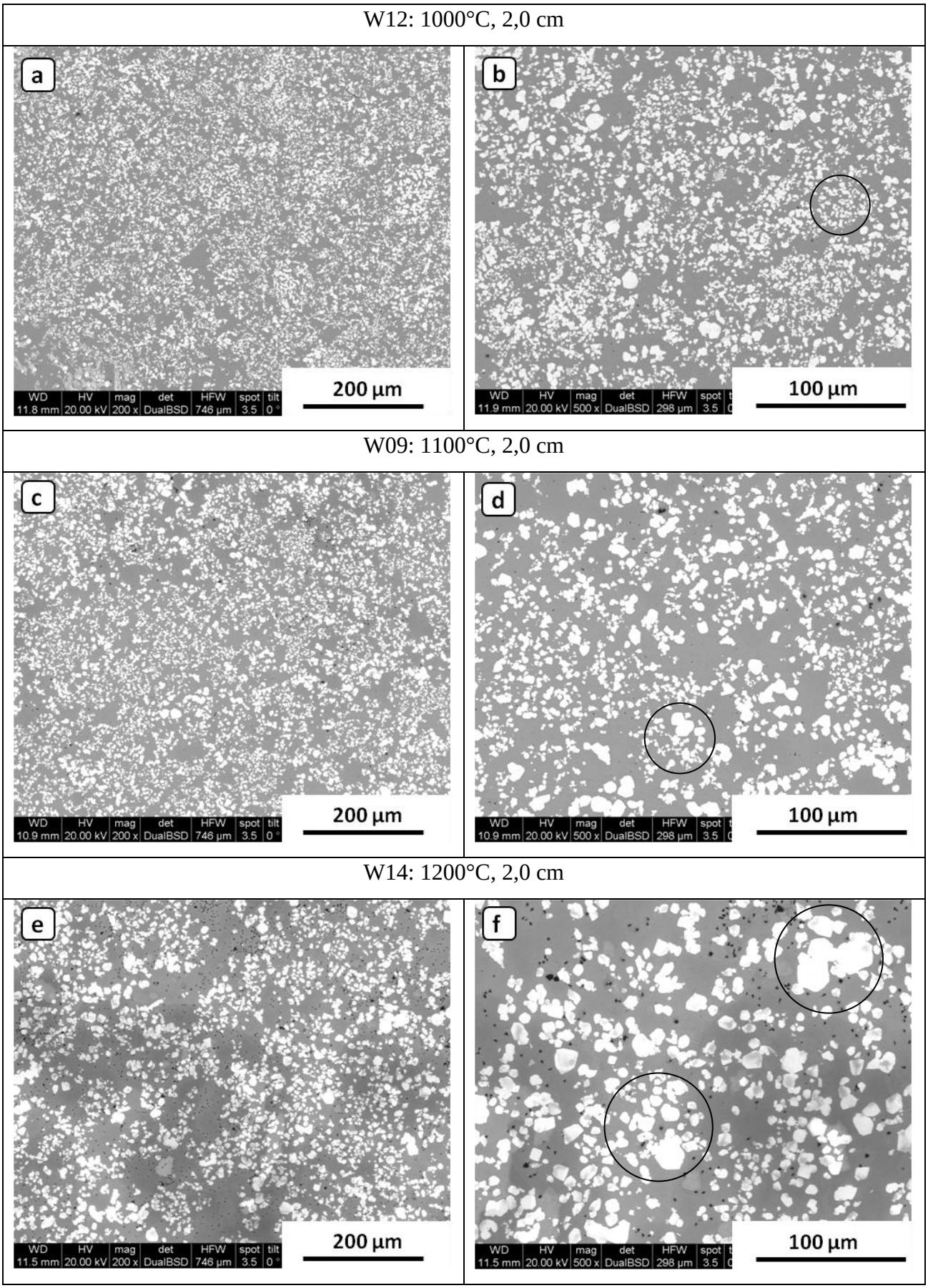


Abbildung 46: Grobe Wolframmetallpulver-Proben, in Cu-Einbettung im REM im BSE-Modus

4.4. Molybdänmetallpulver

Ausgangsstoff für die Herstellung von Molybdänpulver war hellgraues MoO_3 (Abbildung 47), das in einer zweistufigen Reduktion über das braunviolette MoO_2 zu metallischem Molybdän reduziert wurde (siehe Abbildung 48 **a + b**). Der für dieses Projekt interessante Schritt war dabei der zweite Reduktionsschritt von MoO_2 zu Mo, weshalb die Reduktionsbedingungen für die Herstellung von MoO_2 nicht variiert wurden. Für diesen Prozess der Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 wurde eine Reduktionstemperatur von 500°C, eine Schütthöhe von 12 mm und eine Reduktionszeit von 6 h gewählt.

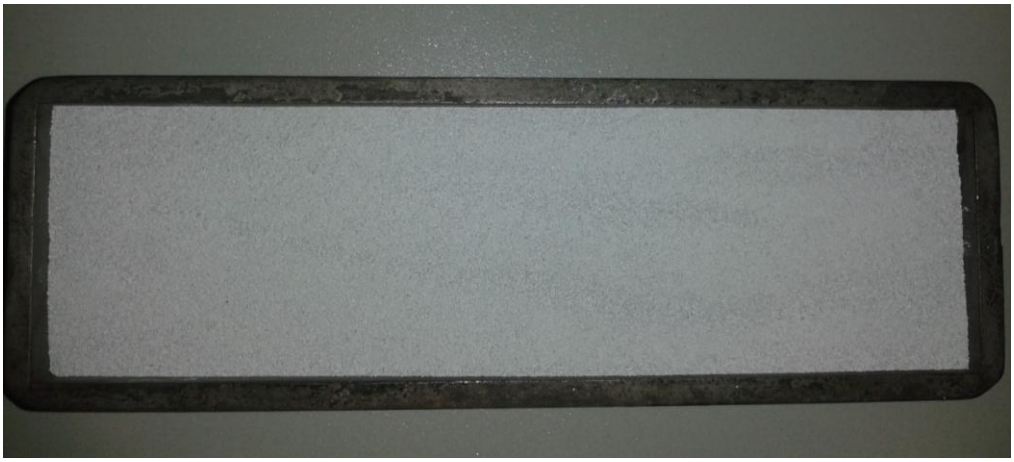


Abbildung 47: INCONEL-Boot mit MoO_3

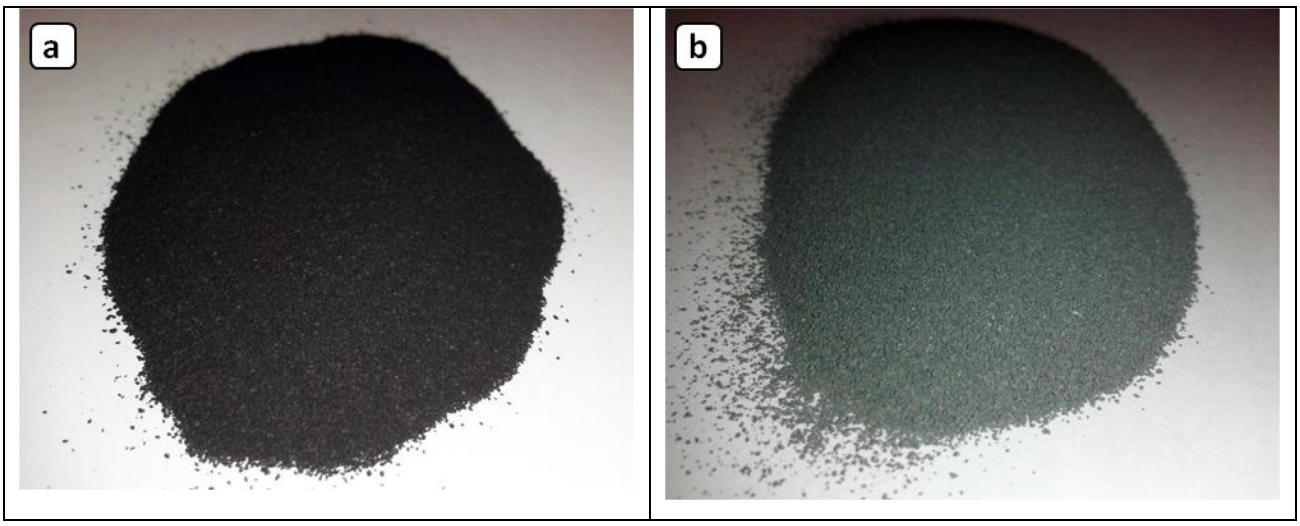


Abbildung 48: Hergestelltes MoO_2- (**a**) bzw. Mo-Pulvers (**b**)

4.4.1. Variation der Prozessparameter der Reduktion von MoO_2 zu Mo

Beim zweiten Reduktionsschritt wurde die Temperatur varriert. Während der Reduktion wurde ein Wasserstoffdurchfluss von 6 L/min eingestellt, wobei es auch hier zu Problemen kam, weshalb der Durchfluss bei einer Probe auf 3 L/min reduziert wurde.

Während bei 1000°C der Wasserstoff-Durchfluss von 6 L/min noch keinerlei Probleme bereitete, wurde bei 1100°C die Bunsenbrennerflamme trotz gleicher Propangasmenge höher und leuchtete stärker orange. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde daher der Wasserstoffdurchfluss auf 3 L/min reduziert und dieser auch bei 1200°C beibehalten.

Die Reduktionstemperatur betrug 1000, 1100 bzw. 1200°C, wodurch sich die in Tabelle 16 gegenübergestellten Proben ergeben.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen aus Abbildung 49, so sind zwei Dinge festzustellen.

Zum einen wächst die Korngröße mit steigender Temperatur von rund 1 auf 2 µm und zum anderen scheinen die Körner mehr und mehr zusammenzuwachsen. Die Körner des Molybdänmetallpulvers sind stark abgerundet.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Reduktionsbedingungen des zweiten Schrittes der Molybdänmetallpulver-Herstellung

Probe	Schütthöhe [mm]	H_2-Durchflussrate [ml/min]	Reduktionstemperatur [°C]
M01	6	6	1000
M02	6	3-6	1100
M03	6	3	1200

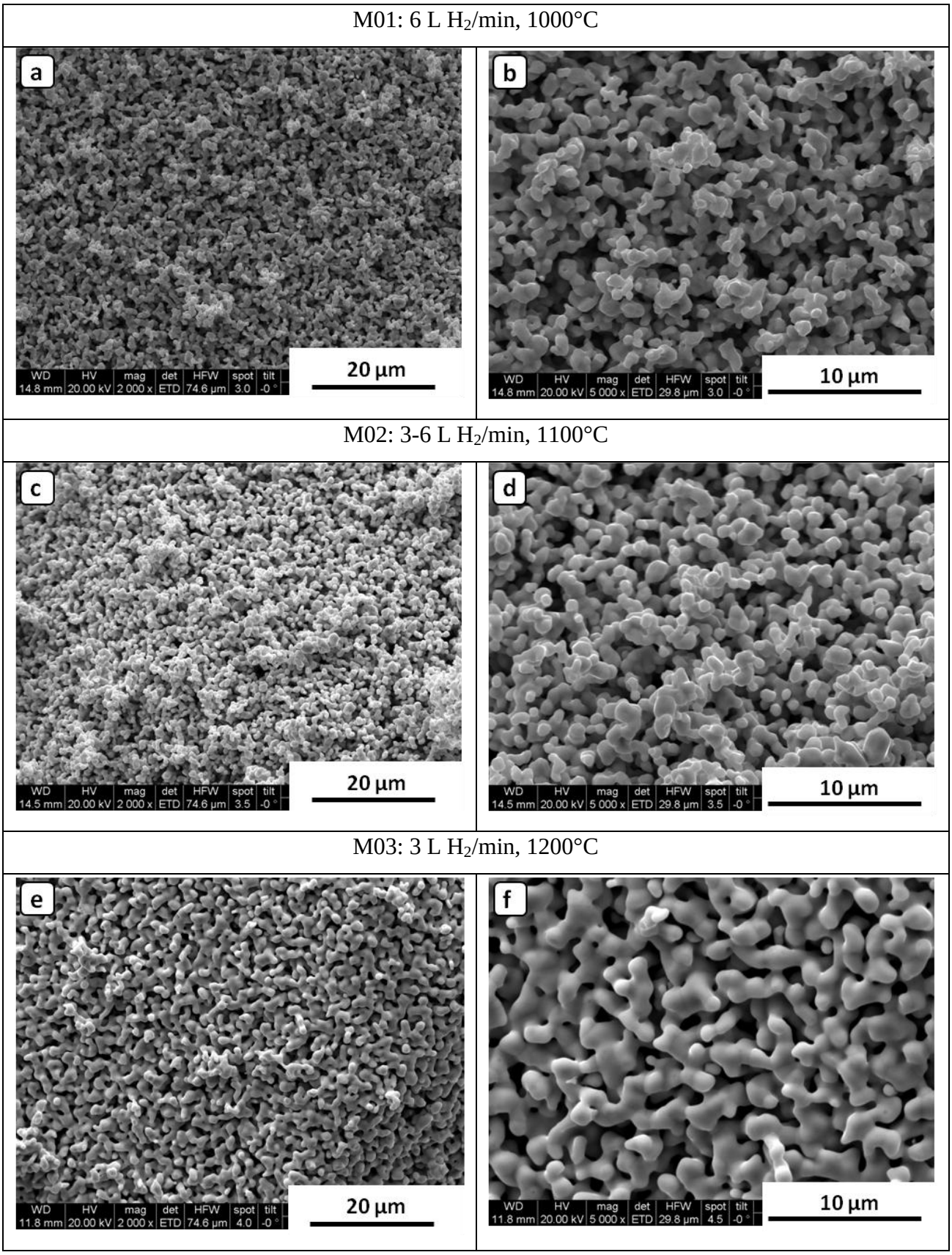


Abbildung 49: Molybdänmetallpulver unterschiedlicher Vergrößerung bei unterschiedlicher Reduktionstemperatur hergestellt

4.5. Probleme und Fehlerquellen

Im Rahmen dieser Arbeit kam es gelegentlich zu Problemen. So verstopfte bei der Herstellung von feinem Wolframmetallpulver bei zu geringen Gasflussraten die Düse. Das Material, das dieses Loch versperrte und so das weitere Durchströmen des Ar/H_2O-Gases unterband, wurde als WO_2 identifiziert. Des Weiteren wurde das System durch einen kaputten Dichtungsring undicht, wodurch das feuchte Argongas nicht in das kleine Quarzrohr gelang und es somit zu keiner $WO_2(OH)_2$ und Reduktion davon kam.

Beim Ofenaggregat, der zur Herstellung von grobem Wolframpulver bzw. für den zweiten Reduktionsschritt zum Molybdän benutzt wurde, brach das Quarzrohr. Offensichtlich hielt es den Versuchen bei so hohen Temperaturen nicht stand, wobei es durch die Rekristallisation von Cristobalit (durch XRD-Analyse bestätigt) zu Rissen und letztlich zum Bruch kam.

5. DISKUSSION

5.1. Bildung und Transport von $WO_2(OH)_2$

Die Entstehung von $WO_2(OH)_2$ erfolgt, indem Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen mit festem WO_3 reagiert. Der $WO_2(OH)_2$-Partialdruck wird im Großen Maße von der Temperatur beeinflusst. So herrscht bei der Reaktion von WO_3 zu $WO_{2.9}$ über dem WO_3 bei 750°C ein Partialdruck von $3{,}65*10^{-5}$ atm und bei 1000°C von $1{,}75*10^{-3}$ atm [5].

Das bedeutet, dass mit höherer Temperatur mehr WO_3 in Form von $WO_2(OH)_2$ in die Gasphase übergeht, vorausgesetzt es ist genug Wasserdampf vorhanden.

Dieser Sachverhalt wurde untersucht, wobei zum einen die Argon-Durchflussrate und zum anderen die Ofentemperatur variiert wurde. Die Feuchte des Argon betrug dabei 12 Vol.% H_2O.

5.1.1. Einfluss der Argon-Durchflussrate auf den Wolframtransport

Mit einer höheren Ar-Durchflussrate wurde in gleicher Zeit mehr Wasserdampf bereitgestellt, wodurch sich mehr $WO_2(OH)_2$ bilden konnte, welches sich schließlich an anderer Stelle am Ofenrohr als WO_3 abschied. Mit der Erhöhung von 700 über 1000 auf 1200 ml Ar/min stieg die Ausbeute von 0,30 über 0,38 auf 0,41 g (Abbildung 50).

Die Durchflussrate des Argongases hat nicht nur Auswirkung auf die Ausbeute, sondern auch auf die Korngröße von WO_3. Während bei einem Durchfluss von 700 ml/min die Körner in etwa 30 nm groß waren, waren sie bei 1000 ml/min etwa doppelt so groß und bei 1200 ml/min wiederum nur 45 nm groß (Abbildung 51). Da alle anderen Parameter gleich blieben, muss der Argonfluss die Korngröße beeinflussen. Das Maximum bei 1000 ml/min lässt sich eventuell dadurch erklären, dass bei 1200 ml/min die Strömungsgeschwindigkeit zu hoch ist, als dass sich größere Partikel bilden könnten. Anhand der Werte aus Tabelle 4 erkennt man, dass durch Erhöhung der Durchflussrate von 1000 auf 1200 ml Ar/min die Ausbeute nur wenig ansteigt. Möglicherweise bedeutet eine zu hohe Durchflussrate, dass verhältnismäßig viel Ausbeute in bzw. durch das Abgasrohr geblasen wird. Dadurch könnte die resultierende Korngröße auch beeinflusst werden. Während die Körner der Proben in einem Bereich von ca. 30 – 100 nm zu liegen scheinen, treten in allen Proben dieser Versuchsreihe flache, zum Teil recheckig wirkende Partikel auf, die 300 nm und größer sind (vgl. Abbildung 51).

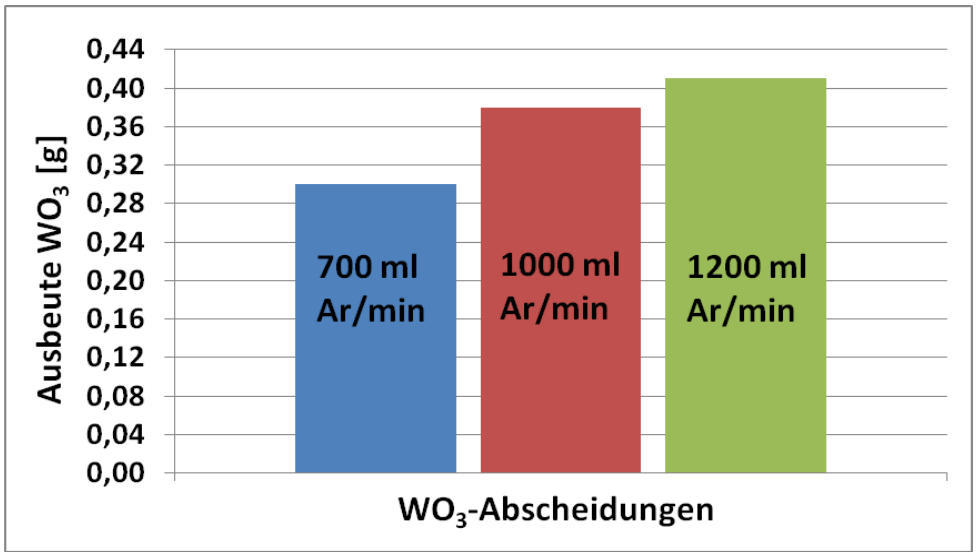


Abbildung 50: WO_3-Ausbeuten der Wolframtransport-Versuche mit unterschiedlicher Ar-Durchflussrate

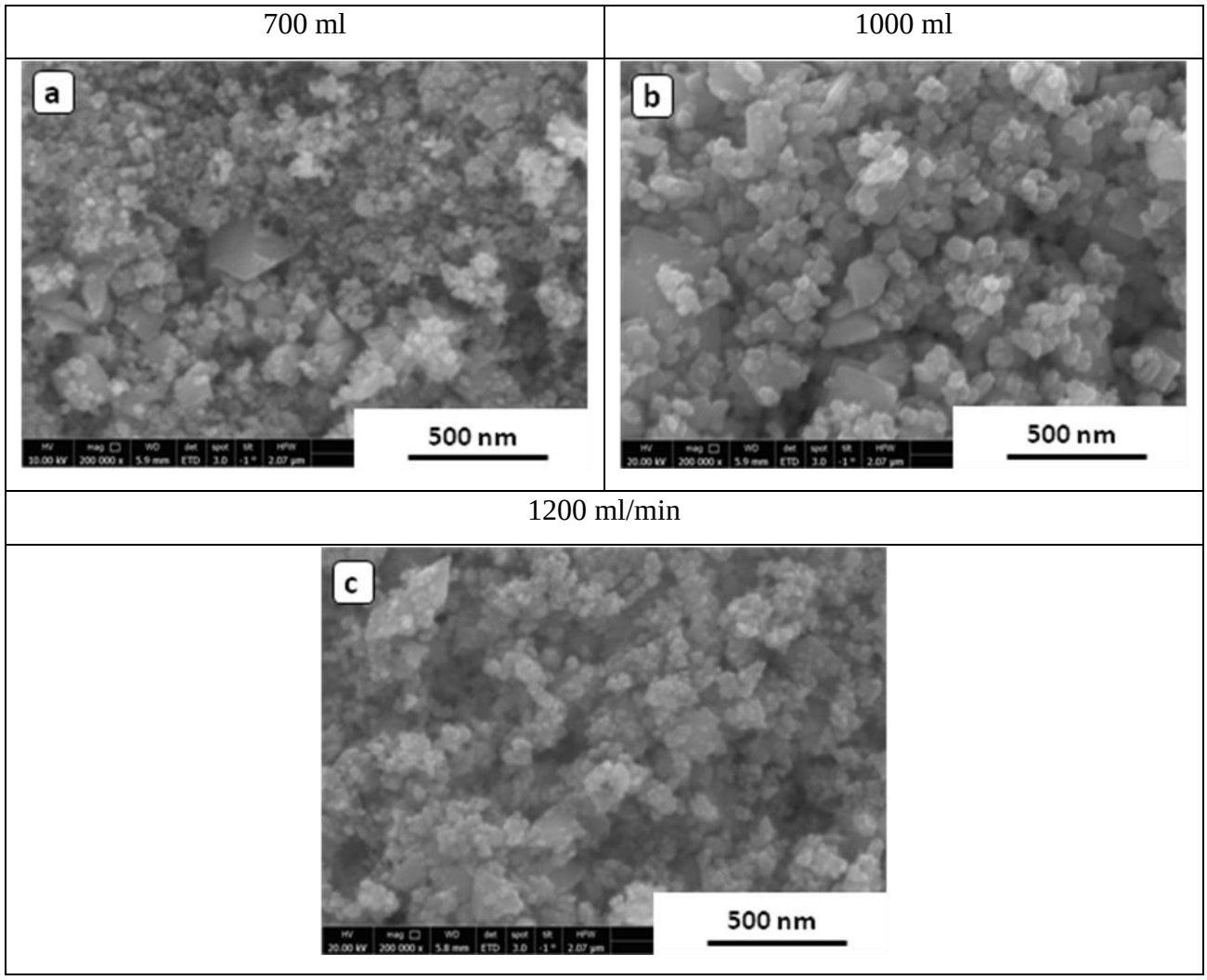


Abbildung 51: WO_3-Abscheidungen im FE-REM bei unterschiedlichen Ar-Durchflussraten; 1150°C, 50°C H_2O-Bad, 2 h

5.1.2. Einfluss der Ofentemperatur auf den Wolframtransport

Durch die Erhöhung der Ofentemperatur wurde ein höherer $WO_2(OH)_2$-Parialdruck erreicht, was sich ebenfalls in einer höheren Ausbeute widerspiegelt. Die Ausbeute stieg bei der Erhöhung von 1000 auf 1100°C von 0,08 auf 0,18 g, wobei die Versuchsdauer 3 h betrug.. Bei der Erhöhung auf 1150°C reichten bereits 2 h aus, um die Ausbeute auf 0,41 g zu erhöhen. Die Ausbeutewerte bezogen auf 1 Stunde sind in Abbildung 52 graphisch dargestellt. Durch die Steigerung der Verdampfungstemperatur bildete sich mit höheren Temperaturen mehr $WO_2(OH)_2$, welches sich nach Durchströmen durch die Düse des kleinen Rohres in einer kühleren Zone des großen Rohres abschied.

In der Arbeit von Hellmer et al. [8] wird der $WO_2(OH)_2$-Partialdruck als Funktion der H_2-Feuchte über den unterschiedlichen Wolframoxiden bzw. über Wolfram bei 1000°C graphisch dargestellt. Der Wert des $WO_2(OH)_2$-Partialdrucks bei 100 % H_2O über WO_3 lässt sich in etwa mit $1{,}75*10^{-3}$ bar ablesen. Versucht man nun die theoretische Ausbeute des Versuches mit einer Ar-Durchflussrate von 1200 ml/min bei einer Verdampfungstemperatur von 1000°C und 50°C Wasserbadtemperatur (entspricht rund 12 Vol.% H_2O in Argon) zu berechnen und geht wegen Mangels an Daten bezüglich des $WO_2(OH)_2$-Partialdrucks bei 12 Vol.% H_2O in Argon über WO_3 von dem Wert bei 100 % $_{H2O}$ aus, so erhält man folgendes Ergebnis:

In dem Versuch herrschte ein Druck von rund 1 bar. Somit ist der Anteil des $WO_2(OH)_2$ $1{,}75*10^{-3}$. Bei einem Durchfluss von 1200 ml/min über 3 h bedeutet das für die Menge an transportierten $WO_2(OH)_2$:

$$1{,}75*10^{-3} * 1200 \text{ ml/min} * 180 \text{ min} = 378 \text{ ml}$$

Geht man nun von einem molaren Volumen von rund 22,4 L/mol aus, so erhält man eine Stoffmenge von

$$n(WO_2(OH)_2) = (0{,}378 \text{ L})/(22{,}4 \text{ L/mol}) \approx 0{,}017 \text{ mol}$$

Da sich bei der Zersetzung aus 1 mol $WO_2(OH)_2$ jeweils 1 mol H_2O und 1 mol WO_3 bildet, ist auch $n(WO_3)$ rund 0,017 mol.

Mit einem molaren Gewicht von ca. $M(WO_3)$ = 231,85 g/mol ergibt sich somit eine theoretische Ausbeute von

$$m(WO_3) = 0{,}017 \text{ mol} * 231{,}85 \text{ g/mol} \approx \mathbf{3{,}941\ g}$$

Beim Versuch wurden allerdings lediglich 0,08 g erhalten, also nur rund 2 % dieser theoretischen Ausbeute. Man muss bedenken, dass im Versuch ein Wasserdampfgehalt im Argon von nur 12 Vol.% herrschte, wodurch ein kleinerer Wert zum Teil erklärbar ist. Andere Gründe für die

starke Abweichung sind, dass der Einfluss des rund 88 Vol.% Anteils des Argons nicht bekannt ist. Des Weiteren strömt der Wasserdampf nicht nur für das WO_3-Pulver, sondern zum Teil auch an den Schiffchen vorbei. Aufgrund dieser Aspekte lässt sich kein $WO_2(OH)_2$-Partialdruck über dem Wolfram(VI)oxidpulver bestimmen.

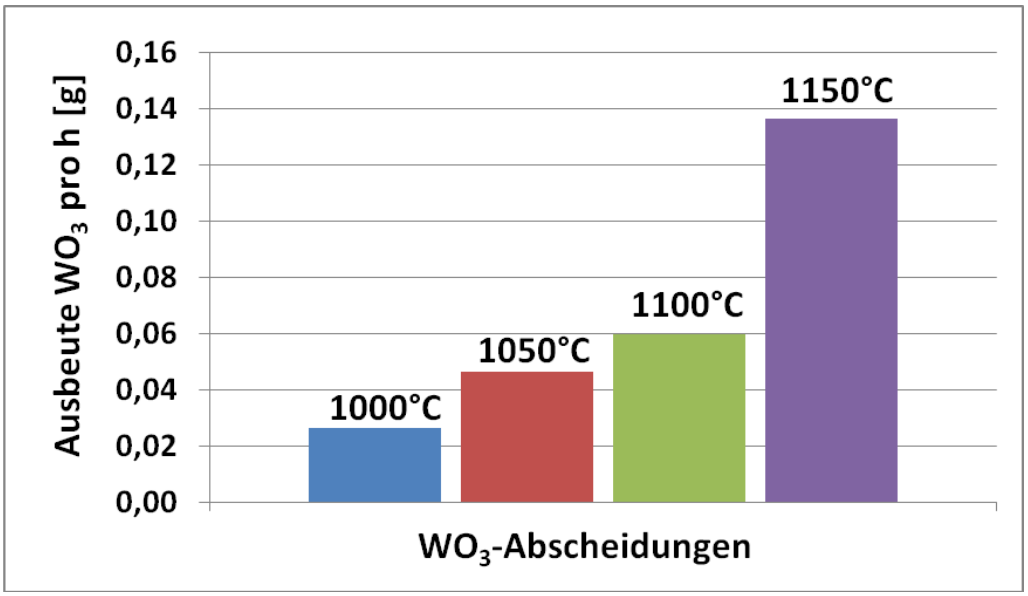


Abbildung 52: WO_3-Ausbeuten der Wolframtransport-Versuche pro Stunde bei unterschiedlicher Ofentemperatur

5.2. Abscheidung feiner Wolframpulver

Bei der Herstellung des feinen Wolframmetallpulvers wurde neben der Argon- und Wasserstoff-Durchflussrate auch der Einfluss der Ofentemperatur und die Wasserbadtemperatur untersucht.
Aus den Werten der Wasserverdampfung bei Temperaturen von 50 bis 70°C und dem H_2-Strom von außen ergibt sich ein $[H_2O]/[H_2]$-Verhältnis von zwischen 0,12 bis maximal 0,31. Bei einer Ofentemperatur von 1000°C und darüber hätte ausschließlich metallisches Wolframpulver entstehen sollen. Allerdings schied sich das Pulver nicht in der Mitte des Ofens, sondern in einem Bereich des Rohres ab, der sich außerhalb der Heizzone des Ofens befand. Die dort herrschenden Temperaturen reichten offenbar nicht aus, um die Reduktion bis zum Wolfram zu gewährleisten, denn die XRD-Analyen zeigten bei allen Proben 3 Phasen, nämlich W, WO_2 und WO_3.
Die Korngröße konnte selbst anhand der FE-REM-Aufnahmen nur schwer identifiziert werden. Bei allen Versuchsreihen betrug die durchschnittliche Größe etwa 60 – 90 nm. Die mittels XRD-Analyse erhaltenen Kristallitgrößen waren fast alle in einem kleinen Bereich um 50 nm.
Auffallend ist, dass laut der XRD-Analysen in den Pulvern nie $WO_{2.72}$ vorhanden ist. Ein Grund hierfür ist eventuell folgender. Da sich das Pulver nicht in der beheizten Zone des Ofens abschied, herrschten in der Abscheidezone wesentlich geringere Temperaturen als 1000 – 1150°C. Des Weiteren schied sich das Pulver auf einer Länge von rund 40 cm ab. Das bedeutet, dass das Pulver sich nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem Temperaturbereich abscheidet. Das Pulver wurde allerdings erhalten, indem der gesamte Bereich auf einmal abgeschabt wurde. Betrachtet man Abbildung 4, so stellt man fest, dass es prinzipiell keine Temperatur gibt, bei der sich sowohl metallisches Wolfram als auch WO_3 bildet. Wandert man allerdings ausgehend vom Feld des α-W über niedriger werdende Temperaturen über das WO_2-bishin zum WO_3-Feld, so umgeht man eventuell die Bildung von $WO_{2.72}$ und $WO_{2.9}$. Dazu müssten allerdings erhöhte Feuchtegrade mit sinkender Temperatur herrschen. Bei der Reduktion des $WO_2(OH)_2$ entsteht aber auch Wasserdampf, der in Richtung Abgasrohr getragen wird. Dies könnte eine Erklärung für die auftretenden Phasen sein.

5.2.1. Einfluss der Argon-Durchflussrate auf das feine Wolframpulver

Es zeigte sich bei der Variation der Ar-Durchflussrate dasselbe Ergebnis wie bereits bei den Versuchen mit Wolfram-Transport. Eine Erhöhung der Durchflussrate resultierte in höheren Ausbeuten, somit konnte durch einen höheren Durchfluss eine größere Menge an $WO_2(OH)_2$

gebildet und danach reduziert werden. Die XRD-Analyse zeigte wiederum, dass der Wolframanteil unterschiedlich war. Durch eine höhere Argon-Durchflussrate wurde der metallische Wolframgehalt im Pulver erhöht. Während bei 1100°C Ofentemperatur und einem Durchfluss von 800 ml/min der Anteil bei ca. 40,4 % lag, erhöhte sich dieser Wert bei 1000 ml/min auf rund 46,2 %.

An sich sollte bei gleicher Wasserbadtemperatur die Feuchte des Argons auch bei unterschiedlichen Flussraten gleich sein, aber eventuell sank die Feuchte mit höherem Durchfluss etwas, da sich das Gleichgewicht des Wasserdampfes über der Wasseroberfläche nicht schnell genug einstellen konnte. Um die Feuchte bestimmen zu können, wäre ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor von Nutzen.

5.2.2. Einfluss der Wasserstoff-Durchflussrate auf das feine Wolframpulver

Während der Durchfluss des Argons die Ausbeute beeinflusste, zeigten sich keine nennenswerte Unterschiede bei den Massen des Belags bei der Variation des Wasserstoffflusses. Die XRD-Analyse zeigte allerdings, dass die Wasserstoff-Durchflussrate einen sehr starken Einfluss auf den Anteil des Wolframs hatte. Während der Wolframanteil bei 500 ml H_2/min lediglich bei 8,9 % lag, konnte durch Erhöhung auf 1000 ml H_2/min der Anteil auf 46,2 % gesteigert werden (Abbildung 53 und Abbildung 54). Dies ist dadurch zu erklären, dass bei gleicher Menge an Wasserdampf bzw. $WO_2(OH)_2$ durch eine Erhöhung des Wasserstoffflusses die Feuchte sank und somit die Reduktionskraft stieg.

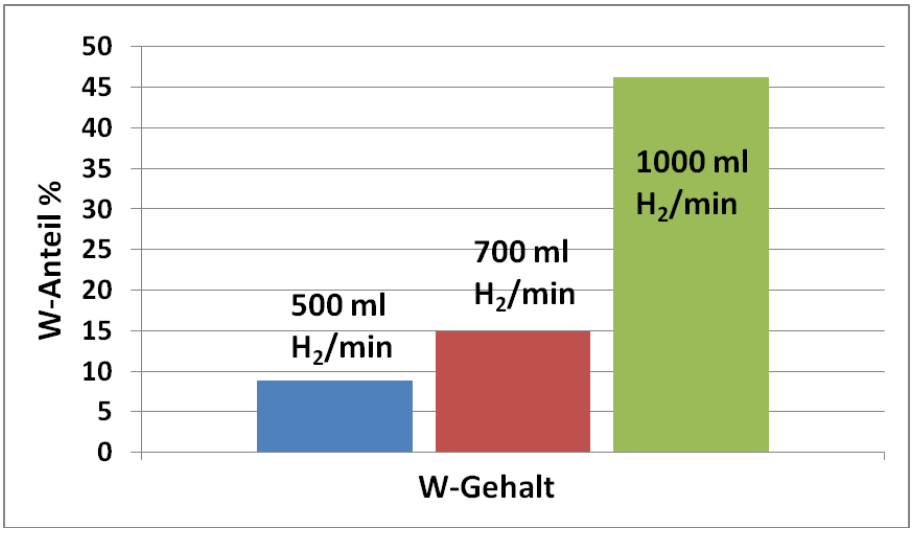


Abbildung 53: W-Anteil der Pulvermischungen mit Variation der H_2-Durchflussrate; 1100°C, 1000 ml Ar/min, 50°C H_2O-Bad, 2 h

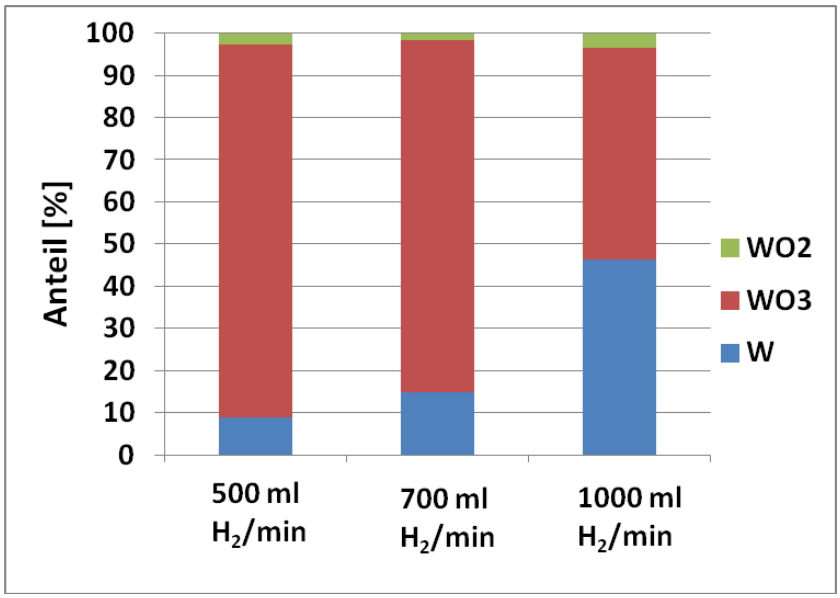


Abbildung 54: Anteile von W, WO_3 und WO_2 bei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen; 1100°C, 1000 ml Ar/min, 50°C H_2O-Bad, 2 h

5.2.3. Einfluss der Ofentemperatur auf das feine Wolframpulver

Durch eine Erhöhung der Ofentemperatur wurde ein höherer $WO_2(OH)_2$-Dampfdruck generiert, wodurch ebenfalls die Ausbeute erhöht werden konnte. So stieg bei den Versuchen mit einer Ar-Durchflussrate von 1000 ml/min und H_2-Durchflussrate von 700 ml/min die Ausbeute von 0,04 g bei 1050°C auf 0,28 g bei 1150°C. Aber nicht nur die Ausbeute wurde erhöht, sondern auch der Wolframanteil im Pulver. Mit steigender Ofentemperatur steigt die Reduktionskraft, was in höheren Wolframanteilen resultierte. Während bei 1050°C nur rund 9,6 % des Pulvers Wolfram war, bestand bei 1150°C 16,8 % des Pulvers aus Wolfram.

Des Weiteren scheint die Korngröße mit steigender Ofentemperatur tendenziell größer zu werden (vgl. Abbildung 55).

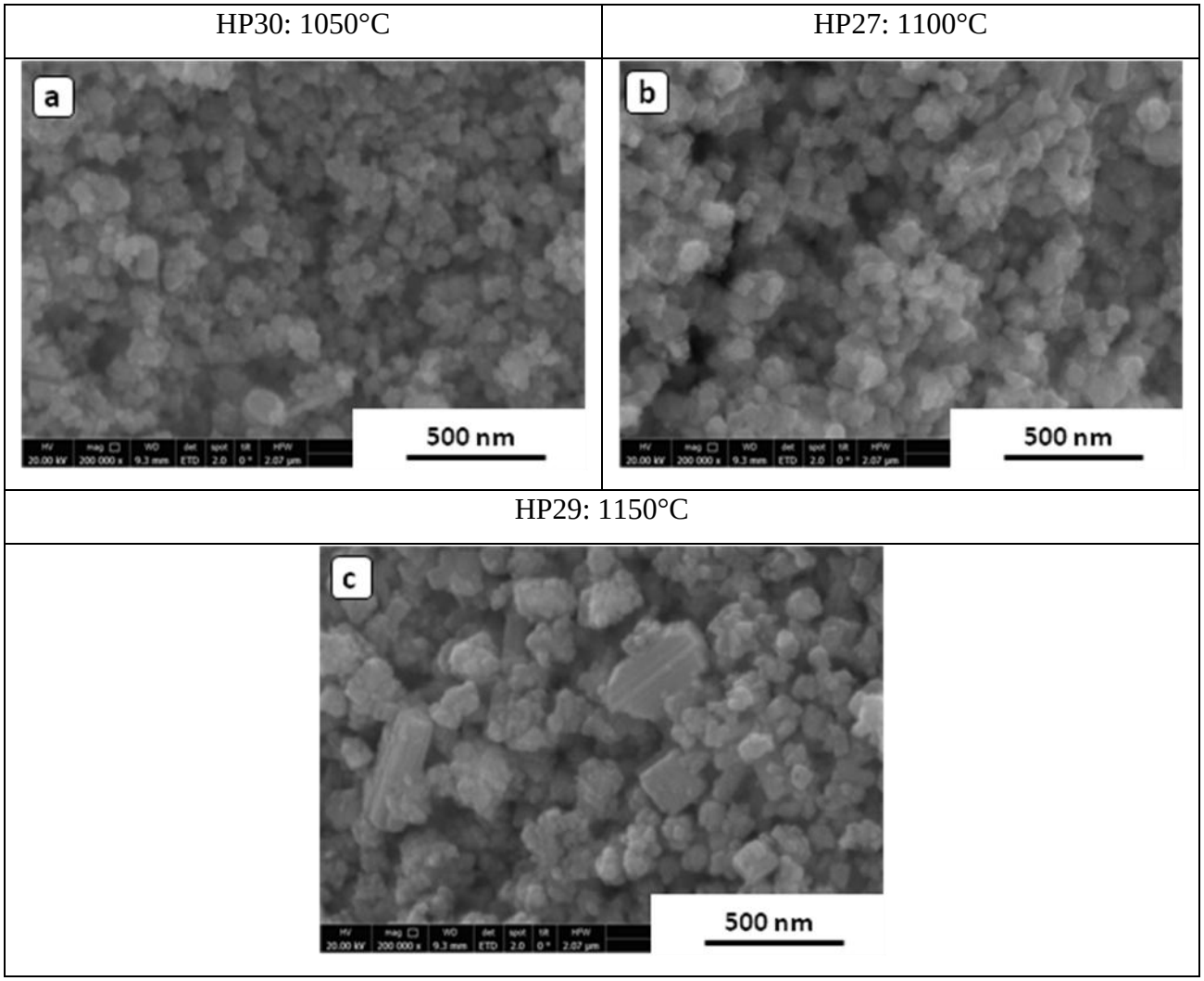


Abbildung 55: W/WO_x-Abscheidungen im FE-REM unterschiedlicher Reduktionstemperatur; 1000 ml Ar/min, 700 ml H_2/min, 50°C H_2O-Bad, 2 h

5.2.4. Einfluss der Wasserbadtemperatur auf das feine Wolframpulver

Durch eine Erhöhung der Wasserbadtemperatur stieg der Wasserdampfanteil im Argonstrom. Dadurch stand mehr Wassergas für die Bildung von $WO_2(OH)_2$ zur Verfügung. Dies sollte in einer Erhöhung der Ausbeute resultieren. Bei der Erhöhung von 50 auf 60°C sank allerdings die Ausbeute. Bei den anderen Versuchen mit 65 und 70°C hingegen stieg die Ausbeute wieder an. Eventuell gab es bei dem Versuch mit 60°C eine kleine Leckage an der Wasserflasche, weshalb keine höhere Ausbeute erzielt wurde.

Während die Erhöhung der Ofentemperatur die Reduktionskraft erhöht, erniedrigt jeder Faktor, der die Feuchte des Wasserstoffes vergrößert, diese Reduktionskraft. Dies ist auch der Fall bei der Erhöhung der Wasserbadtemperatur.

Mit steigender Wasserbadtemperatur wird der Wasserdampfanteil im Argongas größer, was letztlich in einem feuchteren Wasserstoff resultiert. Diese Abnahme der Reduktionskraft spiegelt sich sehr gut in den Werten der XRD-Analysen wider. Bei der Probe mit einer Feuchte von rund 12 Vol.% war der Wolframanteil ca. 29,7 %. Über die Versuche mit einer Feuchte von ca. 20 und 25 Vol.% sank der Anteil stetig und erreichte schließlich bei 70°C H_2O-Bad-Temperatur mit einer Feuchte von beinahe 31 Vol.% den niedrigsten Wert dieser Versuchsreihe von 7,6 % Wolframanteil. Dieser Zusammenhang zwischen Feuchte und resultierendem Wolframanteil ist in Abbildung 57 dargestellt.

Die Größe der Wolfram-Kristallite dieser Versuchsreihe waren – im Gegensatz zu den anderen – mit einer Größe von 63 bis 72 nm deutlich höher. Des Weiteren war auffallend, dass ab der Probe mit einer Wasserbadtemperatur von 60°C nadelige Körner auftraten.

In der Probe HP32, bei der das Wasserbad eine Temperatur von 50°C hatte, konnten nur die kugelig erscheinenden Körner gefunden werden (Abbildung 26). Bereits bei einer Erhöhung auf 60°C traten bei Probe HP34 neben diesen kugeligen Aggregaten auch stängelige Körner mit einer Länge von bis zu 300 nm auf (Abbildung 56, **a**). Dasselbe Bild zeigte sich bei Probe HP36 mit 65°C Wasserbad-Temperatur (Abbildung 56, **b**). Bei der Probe HP35 mit der höchsten Wasserbad-Temperatur von 70°C traten Nadeln mit einer Länge von über 20 µm auf (Abbildung 56, **c**). Da die XRD-Analyse ergab, dass in den Pulvern nur die Phasen WO_3, WO_2 und W vorhanden sind, muss es sich bei diesen länglichen bzw. nadeligen Strukturen folglich um WO_2 handeln.

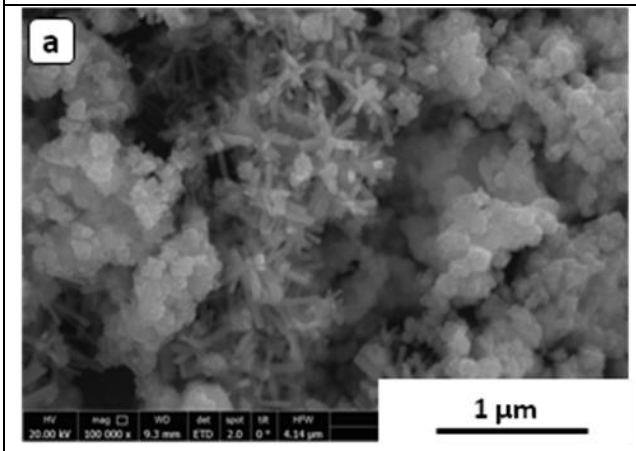
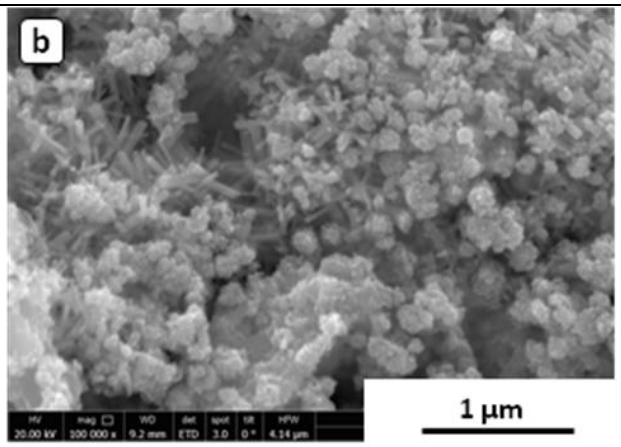
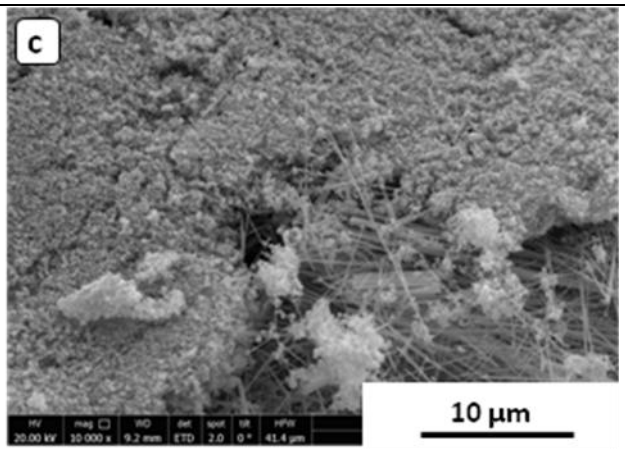
HP34: 60°C H_2O-Bad	HP36: 65°C H_2O-Bad
	
HP35: 70°C H_2O-Bad	
	

Abbildung 56: W/WO_x-Abscheidungen mit stängeligen Strukturen im FE-REM, Variation der Wasserbadtemperatur; 800 ml Ar bzw. H_2/min, 1150°C, 2 h

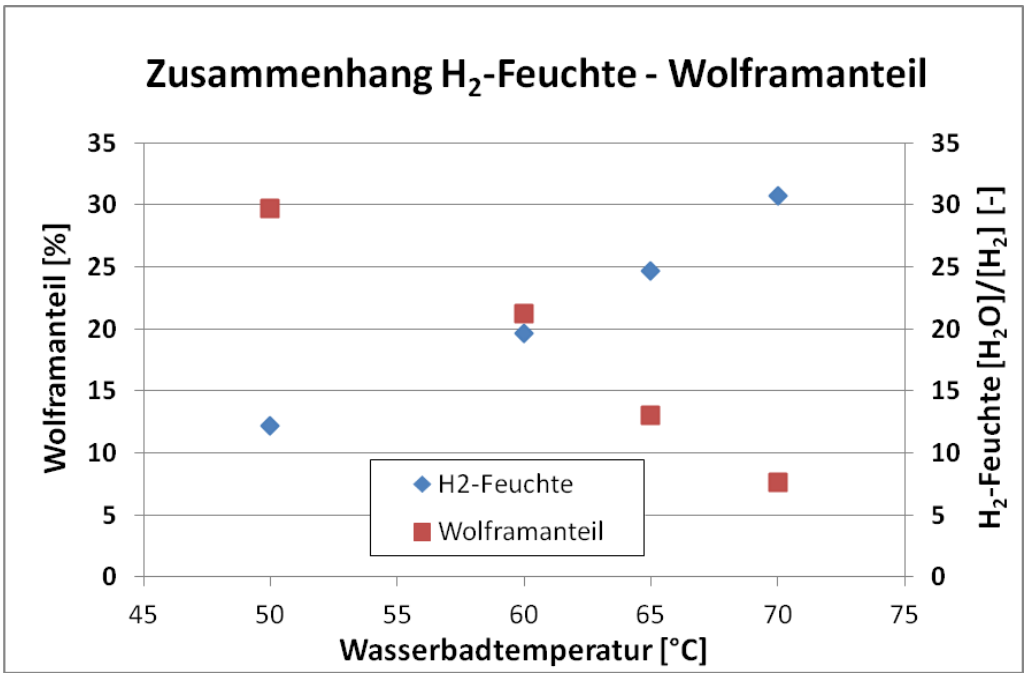


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen der H_2-Feuchte und dem Wolframanteil im produzierten Pulver; 1150°C, 800 ml Ar bzw. H_2/min, 2 h

5.3. Diskussion der Reduktionsparameter auf die Korngröße des groben Wolframmetallpulvers

Es gibt eine Reihe von Reduktionsparametern, die die Reduktion des Wolfram(VI)oxids zu metallischem Wolfram beeinflussen. Hier wurden die Temperatur und die Pulverschütthöhe mit Augenmerk auf die Korngröße untersucht.

5.3.1. Einfluss der Temperatur auf die Korngröße

Die Resultate zeigen, dass durch eine Erhöhung der Temperatur die Korngröße steigt. Durch die Erhöhung der Temperatur wird der $WO_2(OH)_2$-Partialdruck in Anwesenheit von Wasserdampf erhöht. Der Wasserdampf entsteht beim ersten Reduktionsschritt von WO_3 zu $WO_{2.9}$. Dieser Wasserdampf reagiert nun mit dem vorhandenen Wolframoxid zum gasförmigen $WO_2(OH)_2$, welches wiederum zur nächsten Reduktionsstufe reduziert wird. Je nach Temperatur und Wasserstofffeuchte stellt sich ein gewisser $WO_2(OH)_2$-Partialdruck ein. Mit steigender Temperatur erhöht sich der $WO_2(OH)_2$-Partialdruck, wodurch auch mehr Wasserdampf gebildet wird. Sobald dieser Wasserdampf aus der Schüttung hinausdiffundiert ist, kann Wasserstoff hineindiffundieren. Durch die größere Menge an Wasserdampf bei höheren Temperaturen wird dies allerdings erschwert, wodurch zunächst nur vereinzelt Wasserstoff vordringt und nur wenige Keime bildet. Durch diese niedrige Keimbildungsrate wird das resultierende Pulver gröber.

Dieser Sachverhalt konnte sehr gut nachgewiesen werden. Während die maximale Korngröße bei 1000°C Reduktionstempertur ca. 6 µm war, wuchsen die Körner bei 1100°C auf rund 10 µm und schließlich bei 1200°C auf über 20 µm. Diese Werte wurden aus REM-Aufnahmen entnommen. Detailliertere Werte wurden durch die Partikelgrößenanalyse gewonnen. Aber auch anhand der REM-Aufnahmen der Pulver in Kupfer eingebettet ist ein Kornwachstum mit Steigen der Temperatur zu sehen (Abbildung 58).

Bei den Proben mit einer Reduktionstemperatur von 1000°C zeigte die Verteilungsdichte-Kurve einen geringen bimodalen Charakter (Abbildung 40 und Abbildung 41). Der zweite Hügel auf Seiten der höheren Partikelgrößenwerte spricht für einen höheren Grobanteil. Die anderen 4 Proben zeigten hingegen keine Bimodalität, aber einen Buckel zu höheren Partikelgröße-Werten (Abbildung 42 bis Abbildung 45). Auch dies spricht für einen höheren Grobanteil im Pulver.

Anhand der verschiedenen Korngrößen bzw. x-Werte (x_{10}, x_{50} bzw. x_{90}) in Abbildung 37 bis Abbildung 39 wird deutlich, dass mit einer höheren Temperatur die Pulver gröber werden. Während bei 1000°C der x_{10}-Wert bei unter 3 µm liegt, ist er bei 1100°C bereits bei über 4 µm und bei den Proben mit 1200°C sogar bei knapp 7 µm. Ähnlich verhält es sich auch mit den x_{50}-

und x_{90}-Werten. Auffallend dabei ist, dass die Erhöhung von 1100 auf 1200°C einen größeren Effekt hat als die Erhöhung von 1000 auf 1100°C. Der Einfluss der Temperatur auf die Korngröße ist somit nicht linear.

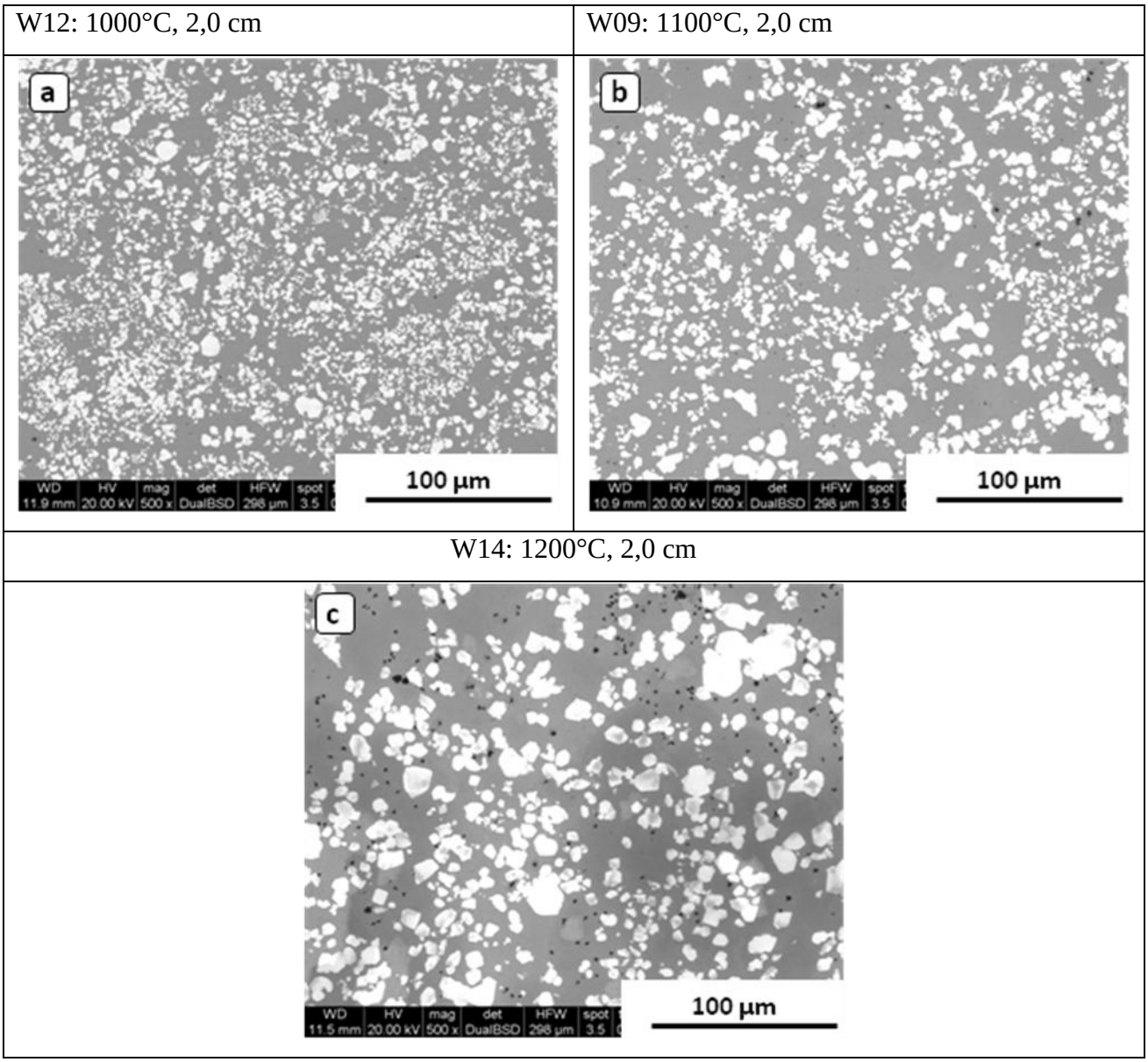


Abbildung 58: Grobe Wolframpulver in Kupfer eingebettet im REM im BSE-Modus, unterschiedliche Reduktionstemperatur

5.3.2. Einfluss der Pulverschütthöhe auf die Korngröße

Eine Pulverschicht verringert den möglichen Diffusionsraum für die Gase. Deshalb wird mit steigender Pulverschütthöhe die Abdiffusion des Wasserdampfes genauso wie die Eindiffusion des Wasserstoffes verlangsamt. In tieferen Pulverlagen ändert sich, aufgrund der Feuchte und

aufgrund der Diffusionsbarriere der Pulverschüttung, die Wasserstoffkonzentration nur langsam, wodurch sich nur wenige Wolframkeime bilden. Nachdem eine geringe Anzahl an Keimen enstanden ist, entsteht durch die Reduktion wieder H_2O und es werden keine neue Keime gebildet. Durch den CVT von $WO_2(OH)_2$ wachsen die Keime zu großen Körnern an. Durch eine hohe Pulverschütthöhe wird somit eine geringe Keimbildungsgeschwindigkeit und ein grobes Pulver begünstigt.

Dies konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Die maximale Korngröße stieg innerhalb der Proben mit einer Reduktionstemperatur von 1000°C zunächst von 6 auf 7 µm (ausgemessen anhand von REM-Aufnahmen), bei 1100°C war allerdings anhand der REM-Aufnahmen kein signifikanter Unterschied festzustellen. Bei 1200°C zeigte sich aber ein deutlicher Unterschied. Während die Probe mit 1,0 cm Pulverschütthöhe eine maximale Korngröße von 20 µm aufwies, waren in der Probe mit 2,0 cm Körner einer Größe von ca. 25 µm zu finden.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse innerhalb einer Temperatur, so ist verschiedenes festzustellen. Zunächst einmal fällt auf, dass die Verteilungsdichte-Kurve bei allen 3 Temperaturpaaren sich dahingehend unterscheiden, dass der rechte, abflachende Kurventeil im Falle des 1000°C-Paares (Abbildung 40 und Abbildung 41) bzw. der Buckel bei den 1100°C- und 1200°C-Paaren mit einer Schütthöhe von 2,0 cm (Abbildung 42 bis Abbildung 45) ausgeprägter ist. Dies bedeutet, dass der Grobanteil des Pulvers mit der Schütthöhe ansteigt. Dies spiegelt sich auch in den x_{90}-Werten wider (Abbildung 39).

Die Proben mit einer Schütthöhe von 2,0 cm haben einen höheren x_{90}-Wert als die mit einer Pulverschütthöhe von 1,0 cm. Im Falle der Proben mit einer Reduktionstemperatur von 1200°C unterscheiden sich die beiden x_{90}-Werte um über 7 µm.

Obwohl der x_{90}-Wert bei allen 3 Probenpaaren die selbe Tendenz hat (größere Werte bei höheren Schütthöhen), ist der x_{50}-Wert bei dem Probenpaar bei 1000°C bei der Probe mit 2,0 cm kleiner, hingegen bei den anderen beiden Paaren größer.

Im Falle des x_{10}-Werts zeigt sich sogar, dass bei allen 3 Paaren der Wert der Probe mit 1,0 cm Schütthöhe höher ist. Das heißt, dass die Proben, die einen größeren Grobanteil haben auch einen größeren Feinanteil besitzen. Dies wiederum resultiert in einem breiteren Kurvenverlauf mit einem sinkenden Maximum der Verteilungsdichte-Kurve. Während das Maximum zum Beispiel bei den Proben mit 1000°C bei 1,0 cm bei rund 1,2 liegt, ist es bei 2,0 cm unter 1,1.

Der Bereich, in dem die Verteilungsdichte-Kurve sich wieder der x-Achse nähert, liegt bei allen Proben in etwa bei 100 µm. Diese Werte stellen allerdings keine einzelnen Körner, sondern Partikel, die aus verwachsenene Körnern bestehen, dar.

5.4. Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Korngröße des Molybdänpulvers

Wie bereits bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Korngröße bei Wolframpulver, konnte auch beim Molybdän nachgewiesen werden, dass mit einer Erhöhung der Temperatur die Korngröße wuchs. Der Durchmesser der Körner stieg von anfangs ca. 1 µm bei 1000°C auf schließlich rund 2 µm bei 1200°C.

Auch beim Molybdän verläuft der Reduktionsschritt von MoO_2 zu Mo über eine gasförmige Spezies, nämlich $MoO_2(OH)_2$ [15]. Durch eine höhere Temperatur bildet sich bei der Reaktion von MoO_2 mit Wasserdampf aufgrund des erhöhten Dampfdruckes mehr $MoO_2(OH)_2$, wobei bei der Reduktion Wasserdampf entsteht, der zunächst abdiffundieren muss, bevor die Reduktion weiter ablaufen kann. Dadurch kommt es – analog zum Wolfram – zu einer niedrigeren Keimbildungsrate, was in größeren Körnern resultiert.

Die Morphologie des Mo-Pulvers ist im Gegensatz zum W-Pulver stark rundlich und die Partikel wuchsen mit höheren Temperaturen mehr und mehr zusammen (Abbildung 59).

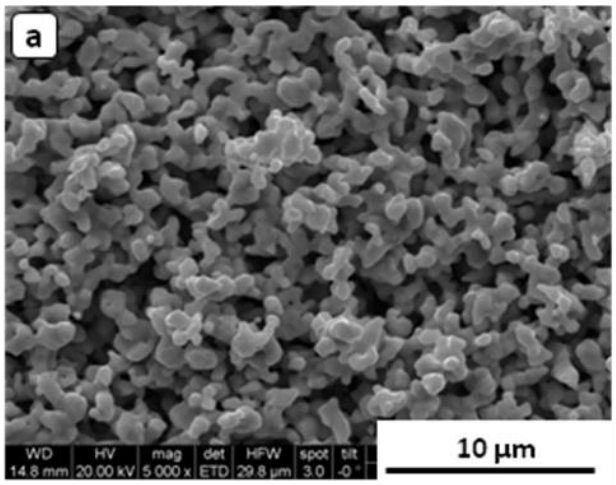
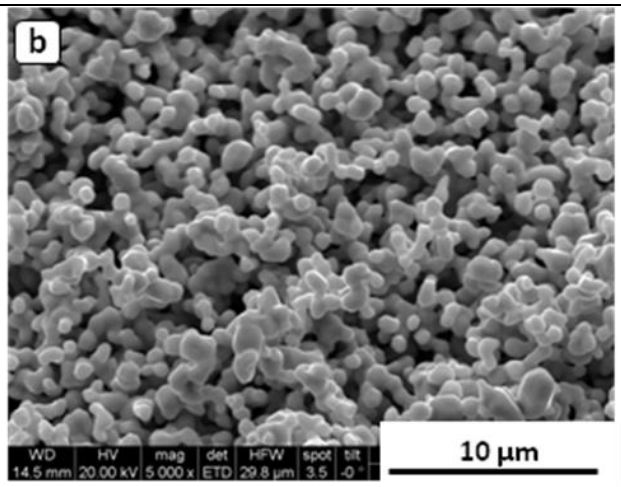
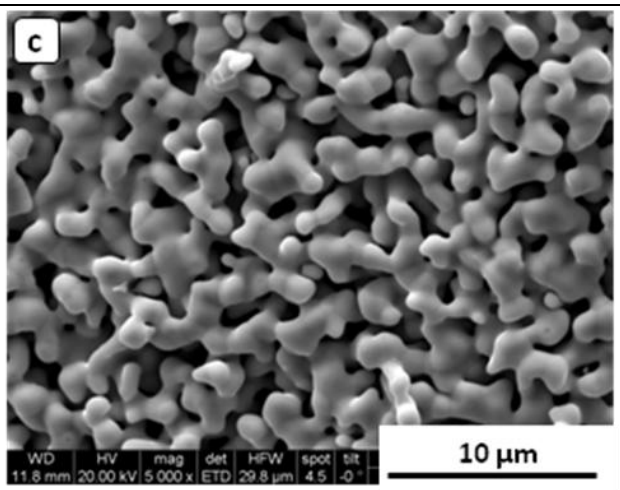
M01: 6 L H_2/min, 1000°C	M02: 3-6 L H_2/min, 1100°C
	
M03: 3 L H_2/min, 1200°C	
	

Abbildung 59: Molybdänpulver unterschiedlicher Reduktionstemperatur im REM

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1. Zusammenfassung

6.1.1. Wolframtransport

Im Zuge der Untersuchung des Wolframtransports wurde festgestellt, dass die Ausbeute an abgeschiedenen WO_3 mit steigendem Ar/H_2O-Durchfluss gestiegen ist. Während bei einem Durchfluss von 700 ml/min die Ausbeute 0,30 g betrug, schied sich bei einem Durchfluss von 1200 ml/min 0,41 g WO_3 ab.

Ebenso führte eine Erhöhung der Temperatur zu einer Steigerung des Belags. So stieg der Betrag von 0,08 g bei 1000°C und 3 Stunden auf 0,41 g, wobei der Versuch sogar nur 2 Stunden gefahren wurde.

6.1.2. Feines Wolframmetallpulver

Das Ziel sehr feines Wolframmetallpulver herzustellen, hat prinzipiell funktioniert, allerdings konnte nie reines W-Pulver produziert werden. Es handelte sich immer um eine Mischung aus Wolfram, WO_2 und WO_3. Der Grund dafür waren entweder nicht ausreichend reduzierende Bedingungen in der Abscheidezone oder eine Rück-Oxidation.

Bei den Reduktionsversuchen wurden Parameter wie die Ar- bzw. H_2-Durchflussrate, die Reduktionstemperatur und die Wasserbadtemperatur variiert. Bei diesen Versuchsreihen konnte bewiesen werden, dass der Wolframanteil in den resultierenden Pulvermischungen stets bei den Bedingungen anstieg, bei denen die Reduktionskraft höher war. Dies war der Fall bei hohen Temperaturen bzw. bei trockenem Wasserstoff. Letzteres konnte zum einen durch Erhöhen der H_2-Durchflussrate und zum anderen durch eine niedrige Wasserbadtemperatur erzielt wurde. Die mittels XRD-Analyse erhaltene Wolfram-Kristallitgröße betrug zumeist ca. 50 nm. Die Wolfram-Korngröße lag im Bereich von 50 – 100 nm.

6.1.3. Grobes Wolframmetallpulver

Bei der Herstellung von sehr grobem Wolframmetallpulver durch Erhöhen der Temperatur bzw. der Pulverschütthöhe wurde festgestellt, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Korngröße hat. So wurde durch Erhöhen der Temperatur von 1000°C über 1100°C bis zu 1200°C eine deutliche Vergröberung des Wolframpulvers beobachtet. Während bei den Proben

mit einer Reduktionstemperatur von 1000°C die maximale Korngröße etwa 6-7 µm betrug, erreichten die Körner bei 1200°C Größen von bis zu 25 µm. Eine Erhöhung der Pulverschütthöhe von 1,0 cm auf 2,0 cm erwies sich allerdings als wirkungslos.
Die Agglomeration der Pulver war in allen 3 untersuchten Fällen sehr gering.

6.1.4. Molybdänmetallpulver

Auch beim Molybdänmetallpulver konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Korngröße beobachtet werden. Wie auch beim Wolframpulver wuchsen die Körner mit steigender Temperatur. Außerdem konnte ein verstärktes Zusammenwachsen der Körner festgestellt werden. Der Korndurchmesser betrug zwischen 1 µm bei 1000°C Reduktionstemperatur und rund 2 µm bei 1200°C.

6.2. Ausblick

Ein großes Ziel bei der Herstellung von feinem Wolframmetallpulver ist reines Wolframpulver als Produkt zu erhalten. Infolgedessen gilt es die Abscheidung in einem Bereich stattfinden zu lassen, in dem eine ausreichend hohe Reduktionskraft vorhanden ist. Dies kann eventuell durch einen größeren Ofen erreicht werden. Eine andere Möglichkeit wäre eine Art Filter einzubringen, an dem sich das Pulver abscheidet.
Ein weiterer Ausblick ist die Carburierung des Wolframpulvers. Aus diesem Grund wäre auch eine Reduktion mit Methan anstelle von Wasserstoff interessant.

Da im Falle des groben Wolframmetallpulvers lediglich 3 unterschiedliche Temperaturen und 2 Schütthöhen untersucht wurden, gibt es noch eine Reihe von weiteren möglichen Versuchen, wobei vor allem die Untersuchung der Schütthöhe als Ausblick zu nennen ist.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Korngröße des Molybdänmetallpulvers könnten noch weitere Proben bei anderen Temperaturen hergestellt und analysiert werden. Des Weiteren sollte auch der Einfluss der Pulverschütthöhe untersucht werden.

7. LITERATURVERZEICHNIS

[1] E. Lassner und W.-D. Schubert, *Tungsten*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.

[2] G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie; in drei Bänden.“ Enke, Stuttgart.

[3] „Tungsten“, 2014. [Online]. Verfügbar unter: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/mcs-2014-tungs.pdf.

[4] T. R. Wilken, W. R. Morcom, C. A. Wert, und J. B. Woodhouse, „Reduction of tungsten oxide to tungsten metal“, *Metall. Trans. B*, Bd. 7, Nr. 4, S. 589–597, Dez. 1976.

[5] R. Haubner, W. D. Schubert, H. Hellmer, E. Lassner, und B. Lux, „MECHANISM OF TECHNICAL REDUCTION OF TUNGSTEN: PART 2. HYDROGEN REDUCTION OF TUNGSTEN BLUE OXIDE TO TUNGSTEN POWDER.“, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Bd. 2, Nr. 4. S. 156–163, 1983.

[6] T. R. Wilken, W. R. Morcom, C. A. Wert, und J. B. Woodhouse, „Reduction of tungsten oxide to tungsten metal“, *Metall. Trans. B*, Bd. 7, Nr. 4, S. 589–597, 1976.

[7] R. Haubner, W. D. Schubert, E. Lassner, M. Schreiner, und B. Lux, „MECHANISM OF TECHNICAL REDUCTION OF TUNGSTEN: PART 1 - LITERATURE REVIEW.“, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Bd. 2, Nr. 3. S. 108–115, 1983.

[8] H. Hellmer, „Technische Wolframoxidreduktion“, 1986.

[9] T. MILLNER und J. NEUGEBAUER, „Volatility of the Oxides of Tungsten and Molybdenum in the Presence of Water Vapour“, *Nature*, Bd. 163, Nr. 4146. S. 601–602, 1949.

[10] O. Glemser und H. Ackermann, „Gasförmige Hydroxide. VI. Ergänzende Untersuchungen über gasförmiges WO2(OH)2“, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, Bd. 325, Nr. 5–6, S. 281–286, 1963.

[11] O. Glemser und H. G. Völz, „Gasförmige Hydroxyde I. Über gasförmiges WO2(OH)2“, *Naturwissenschaften*, Bd. 43, Nr. 2, S. 33, 1956.

[12] O. Glemser und R. v. Haeseler, „Über gasförmige Hydroxide des Molybdäns und Wolframs“, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1962.

[13] G. R. Belton und R. L. McCarron, „The Volatilization of Tungsten in the Presence of Water Vapor“, *J. Phsyical Chem.*, Bd. 33, Nr. 2, S. 1852–1856, 1962.

[14] P. E. Blackburn, M. Hoch, und H. L. Johnston, „The Vaporization of Molybdenum and Tungsten Oxides“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 62, Nr. 7, S. 769–773, 1958.

[15] X. Wang, J. Liu, F. Zhuang, H. Zhao, und J. Li, „The formation of icositetrahedron molybdenum powder and the characteristics of sintering performance“, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, Bd. 41, Nr. 5, S. 1067–1073, 2010.

[16] W. V. Schulmeyer und H. M. Ortner, „Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides“, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Bd. 20, Nr. 4, S. 261–269, Juli 2002.

[17] H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1961.

[18] L. Kihlborg, A. Sundholm, A. Magnéli, B. Högberg, P. Kneip, und H. Palmstierna, „Studies on Molybdenum Oxides.“, *Acta Chemica Scandinavica*, Bd. 13. S. 954–962, 1959.