

Особенности сферических электроэрозионных порошков сплавов Мо и Nb

Н. В. Щипалкина, С. В. Пшенов, В. А. Чурсин,
Д. С. Садило, Е. Г. Колесников

Исследованы сферические электроэрозионные порошки из тугоплавких сплавов на основе молибдена (Mo, Nb) и ниобия (Nb, Mo), полученные при режимах $U = 24$ В, $I = 10$ А и $U = 24$ В, $I = 20$ А в дистиллированной воде. Показано, что в процессе пиролиза диэлектрика в пробойном канале наибольшей реакционной способностью с высвободившимся кислородом обладает ниобий. Это приводит к образованию оксидов NbO и в меньшей степени NbO₂ и, соответственно, обеднению сплава ниобием относительно исходного состава электродов. Оксиды образуют сферические включения размером от 10 нм до 10 мкм в частицах порошка. Для порошков сплавов на основе молибдена (Mo, Nb) ярко выражено увеличение доли включений оксидов ниобия с ростом содержания ниобия в металле, в случае сплавов на основе ниобия (Nb, Mo) подобная закономерность не наблюдается. Уменьшение силы тока приводит к изменению гранулометрического состава сферических порошков. Так, если при $I = 20$ А большинство частиц имеет размер от 40 – 80 мкм, то при $I = 10$ А — 20 – 50 мкм.

Ключевые слова: сферические порошки, тугоплавкие металлы, сплавы молибдена и ниобия, электроэрозия, аддитивные технологии.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-5-35-45

Введение

Тугоплавкие металлы и их сплавы на данный момент не применяются широко в аддитивных процессах. Это связано с тем, что эти металлы отличаются высокой температурой плавления и склонностью к окислению в окислительных средах, что делает невозможным работу с ними на большинстве существующих аддитивных машин. Кроме того, приготовление сферических порошков с необходимым гранулометрическим составом из тугоплавких металлов, задача довольно непростая. Тем не менее создание эффективных и экономически выгодных технологий получения сферических порошков W, Mo, Nb, Ta и их сплавов представляется важным.

В настоящее время наибольшее распространение имеют несколько способов получения металлических сферических порошков. Диспергирование расплава — наиболее производительный, экономичный и эффективный способ получения мелких

и средних порошков металлов: 60 – 70 % объема всех промышленных порошков получают именно этим методом. Распыление (атомизация) широко применяется при производстве порошков многокомпонентных сплавов, в частности с аморфной структурой, которая позволяет достичь равномерного химического состава композиции даже при содержании легирующих компонентов выше их предела растворимости в основном компоненте сплава. Кроме того, порошки, полученные с использованием методов диспергирования расплавов, имеют форму частиц близкую к сферической [1]. Более 90 % всех порошков, применяемых в аддитивных технологиях, получают методами диспергирования расплава. Технологии центробежной атомизации весьма разнообразны, но наибольший интерес представляют те, которые позволяют получать порошки наиболее ценных для аддитивных технологий сплавов — реактивных и тугоплавких металлов. В России имеется опыт получения порошковых материалов методом центробежной

атомизации с торца прутковой заготовки, оплаваемой плазменной дугой (например, АО “Композит”) [2]. Однако, этот метод требует качественно подготовленной, сбалансированной выплавленной заготовки. Для получения порошков тугоплавких металлов этот способ является достаточно затратным, учитывая стоимость производства такой заготовки из этих металлов.

Метод электроискрового (или электроэрозийного) диспергирования металла является одним из перспективных и интенсивно развивающихся методов получения высокодисперсных металлических порошков [3 – 5]. За счёт проходящего импульса тока происходит искрообразное разрушение острых выступов гранул. Локальный перегрев материала приводит к выбросу мелких расплавленных капель в охлаждающую жидкость, которые затем оседают на дне сосуда. В ходе электроискрового диспергирования частицы образуются как при хрупком разрушении (твёрдая фаза), так и испарении (паровая фаза) и выплёскивании (жидкая фаза). Частицы порошка, получаемые в ходе первых двух процессов, имеют угловатую неправильную форму, в отличие от быстрой кристаллизации из жидкой фазы, когда частицы приобретают сферическую форму. Варьируя энергию разряда, можно получать частицы разного диаметра [5]. В этом методе может использоваться разнообразное исходное сырьё: крупные гранулы металлов, цилиндрические заготовки, прутки. Таким образом, данный метод по сравнению с методом центробежной атомизации не требователен к исходному сырью.

Тугоплавкие металлы и их сплавы редко рассматриваются в открытых источниках как материалы для получения сферических порошков методом электроэрозии. Основными сплавами, для которых активно отрабатываются параметры электроэрозийного процесса с целью получения тонкодисперсных, наноразмерных порошков, являются SiGe, Ni, Rene-95, Co, AgZr, Cu₂Sb, CuAl₂, V, Cr [6 – 12]. Однако довольно много работ посвящено применению этого метода для диспергирования твёрдых сплавов W – Co, а также WC [13, 14]. Также был получен порошок вольфрама методом электроэрозийного диспергирования (ЭЭД) [15]. Эксперимент проводили при следующих параметрах: ёмкость разгрузочных конденсаторов — 35 мкФ, напряжение — 200 – 220 В, время между импульсами — 30 Гц. При том же режиме получали порошки с частицами сферической и эллиптической формы из вольфрамсодержащего сплава T15K6 в двух средах: дистиллированной воде и керосине [16]. В работе [17] проводили ЭЭД W – Ni – Fe при напря-

жении между электродами 140 – 160 В, ёмкости разгрузочных конденсаторов до 65 мкФ, частоте повторения импульса в диапазоне 160 – 180 Гц. В работе [18] получен сферический порошок хрома с размером частиц 1 – 20 мкм. Процесс ЭЭД проводили при $U = 70 – 95$ В в дистиллированной воде.

Цель настоящей работы — исследование основных характеристик сферических порошков на основе сплавов молибдена и ниобия с разным соотношением указанных компонентов, полученных методом электроэрозии при двух режимах диспергирования; рассмотрение процессов, происходящих со сплавом тугоплавких металлов при данном способе получения порошка.

Экспериментальная часть

Для исследования были использованы поликристаллические прутки сплавов: Mo – 3 Nb, Mo – 5 Nb, Mo – 9 Nb, Mo – 10 Nb, Nb – 15 Mo, Nb – 30 Mo. Заготовки из выбранных сплавов использовали как электроды, их зажимали в цанговые зажимы и погружали в диэлектрическую жидкость. В качестве диэлектрической среды применяли дистиллированную воду с содержанием примесей не более 3 ppm. Во всех экспериментах использовали постоянный ток. Электролитические конденсаторы, расположенные на выходе блока, позволяли запасти заряд и полностью отдать его в момент искрообразования. Основными технологическими параметрами процесса диспергирования являются: мощность искрового разряда, длительность импульсов и скважность. Для сравнения были выбраны два режима диспергирования со следующими параметрами: $U = 24$ В, $I = 20$ А (режим I) и $U = 24$ В, $I = 10$ А (режим II). Для предотвращения залипания образцов им придавалось вращение с частотой 60 об/мин. Стоит отметить, что для образцов сплавов на основе ниобия в процессе диспергирования значительно отличаются скорости эрозийного разрушения положительного и отрицательного электродов. Так, положительный электрод разрушается приблизительно в 5 раз быстрее отрицательного. Отжиг полученных сферических порошков проводили в вакуумной печи (10^{-5} Па) при температуре 1700 °С в течение 1 ч.

Химический состав и морфологию сферических частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 LMU, оснащённом волновым спектрометром INCA500, в лаборатории НТЦ “ИСТОК” (АО “НИИ НПО “ЛУЧ”). Исследования образцов проводили при

Таблица 1

Химический состав сферических электроэрозионных порошков сплавов Mo и Nb

Table 1

Chemical composition of spherical spark erosion powders of Mo and Nb alloys

Сплав	Содержание элементов, масс. %, Режим I/ Режим II			
	Nb	Mo	O	Итого
Mo – 3 Nb	2,34/3,50	95,42/92,37	3,35/5,33	101,11/101,20
	0,23/3,10	93,84/93,14	2,70/4,50	96,77/100,74
Mo – 5 Nb	2,41/4,08	94,51/90,66	4,22/3,89	101,15/98,63
	2,09/4,66	94,23/89,00	2,74/3,96	99,05/97,62
	1,72/4,80	94,27/91,80	3,22/3,03	99,21/99,63
	4,06/4,49	91,17/90,43	3,44/3,26	98,67/98,18
	4,03/3,74	91,68/93,89	2,85/4,59	98,55/102,22
Mo – 9 Nb	2,75/2,25	94,67/94,23	2,99/2,96	100,41/99,44
	7,16/2,34	91,07/94,03	3,27/3,26	101,5/99,63
Mo – 10 Nb	6,12/5,74	92,16/89,94	3,04/3,89	101,32/99,57
	5,98/5,81	92,75/89,38	—/4,24	98,73/99,43
	5,65/5,94	93,68/89,13	—/4,28	99,33/99,35
Nb – 15 Mo	81,78/81,34	16,17/14,85	5,56/6,28	103,51/102,47
	82,25/79,47	13,47/14,12	9,09/7,31	104,81/100,90
	74,43/79,37	12,4/14,27	8,74/7,47	95,57/101,11
Nb – 30 Mo	62,67/65,24	28,49/27,53	8,03/6,82	99,20/99,59
	63,02/65,32	32,32/27,78	6,39/7,16	101,72/100,26
	61,64/64,97	34,66/27,74	4,96/8,04	101,26/100,75
	66,75/65,75	29,83/28,16	4,97/5,45	101,55/99,36

* “—” — содержание элемента ниже предела обнаружения методом электронно-зондового микроанализа. Суммы анализа, выходящие за пределы 98 – 102 масс.%, обусловлены неровной поверхностью образца.

ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка 20 нА. Количественный анализ выполнен в программном пакете INCA Energy 300 с использованием следующего набора стандартов: Mo (Mo), Nb (Nb), O (ZrO₂). Содержания других элементов находятся ниже предела обнаружения данным методом. Результаты определения химического состава сферических частиц представлены в табл. 1. Химический состав исходных электродов из выбранных материалов (табл. 2) определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре СУР РЕНОМ ФВ-02 при напряжении 40 кВ и токе 300 мА.

Для определения гранулометрического состава применяли метод седиментации по ГОСТ 22662 с использованием фотометрического седиментометра ФСХ-6. Дополнительно проводили анализ распределения частиц по размерам в программе ImageJ. Анализ фазового состава порошков выполнен на многофункциональном высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (лаборатория НТЦ “ИСТОК”) с CuK_α из-

Таблица 2

Средние содержания компонентов в сплавах исходных материалов-заготовок для электродов (в масс. % элемента, сумма везде 100 %)

Table 2

Average composition of the initial electrodes (in wt.% of element)

Сплав	Содержание компонентов, масс. % анод/ катод	
	Mo	Nb
Nb – 15 Mo	15,49/14,78	84,51/85,22
Nb – 30 Mo	30,60/30,53	69,40/69,47
Mo – 3 Nb	97,24/96,95	2,76/3,05
Mo – 5 Nb	95,56/94,80	4,44/5,20
Mo – 9 Nb	91,35/90,69	8,65/9,31
Mo – 10 Nb	89,45/89,68	10,55/10,32

лучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с использованием зеркала Гёбеля. Диапазон съёмки составлял $2\theta = 5 - 110^\circ$, шаг перемещения осей — $0,01^\circ$. Рентгенограммы исследованных проб представлены на рис. 1 – 3.

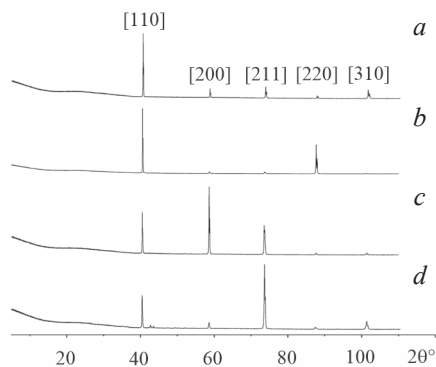


Рис. 1. Рентгенограммы сферических порошков сплавов: *a* — Mo – 3 Nb, *b* — Mo – 5 Nb, *c* — Mo – 9 Nb, *d* — Mo – 10 Nb, полученных по режиму I.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of spherical powders of: *a* — Mo – 3 Nb, *b* — Mo – 5 Nb, *c* — Mo – 9 Nb, *d* — Mo – 10 Nb, obtained by the regime I.

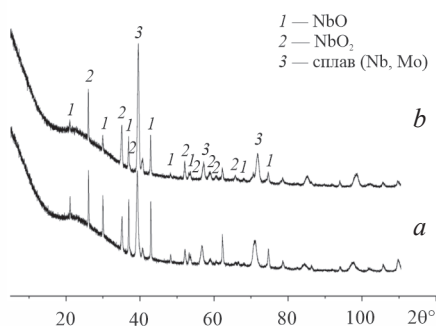


Рис. 2. Рентгенограммы сферических порошков сплавов: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, полученных по режиму I.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of spherical powders of: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, obtained by the regime I.

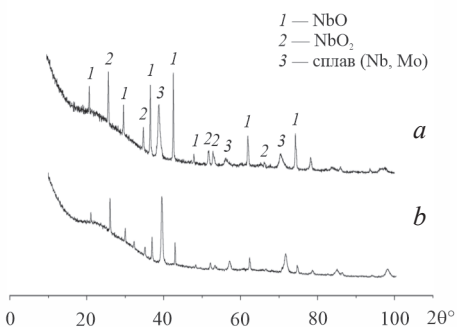


Рис. 3. Рентгенограммы сферических порошков сплавов: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, полученных по режиму II.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of spherical powders of: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, obtained by the regime II.

Результаты исследований и обсуждение

В сериях сферических порошков сплавов на основе молибдена — Mo – 3 Nb, Mo – 5 Nb, Mo – 9 Nb, Mo – 10 Nb (здесь и далее в масс. %), полученных в дистиллированной воде, наблюдается закономерное увеличение количества включений оксидов ниобия (NbO и NbO₂) с ростом содержания ниобия в исходных прутках-электродах (рис. 4 и 5). Эти включения имеют сферическую или близкую к ней форму, размер включений составляет от 10 нм до 20 мкм.

Как показали исследования поверхности и морфологии этой серии порошков, оксиды ниобия не только образуют вкрапления в сферических частицах сплава, но и нарастают сверху, формируя корочки (рис. 5). Для всех изученных проб порошков наблюдается отклонение состава сплава частиц порошка (основная фаза) от состава исходных прутков-электродов. Так, если для порошков сплавов Mo – 3 Nb и Mo – 5 Nb это отклонение составляет 1 вес. % Nb, то основная металлическая фаза частиц порошков Mo – 9 Nb, Mo – 10 Nb отличается от состава заготовки на 3 – 7 масс. % Nb (табл. 1). Подобные закономерности характерны для обоих режимов диспергирования. Таким образом, при электроэрозионном процессе в дистиллированной воде происходит реакция между компонентами сплава и продуктами пиролиза воды с образованием низших оксидов ниобия, что приводит к обеднению ниобием сплава.

В отличие от порошков сплавов на основе молибдена, порошки сплавов Nb – 15 Mo и Nb – 30 Mo имеют ярко выраженную дендритную микроструктуру (рис. 4*a* и 4*b*). Для них характерны дендриты как во всём объёме сферической частицы (рис. 4*a* и 4*b*), так и только в краевых зонах. Округлые включения оксидов ниобия или молибдена в этих порошках встречаются крайне редко. Однако в краевых участках междендритное пространство отвечает по химическому составу смеси оксидов ниобия — NbO и NbO₂ (табл. 1). Примечательно, что отклонения химического состава сплава сферических частиц от материалов электродов в данных образцах не превышают 2,5 масс. % Mo (табл. 1). Это может косвенно свидетельствовать о том, что молибден исходного сплава заготовки-электрода при данных режимах электроискрового диспергирования реагирует с продуктами пиролиза дистиллированной воды с образованием устойчивого оксида слабее, чем ниобий. Такое поведение ниобия и молибдена подтвердили наши эксперименты по электроэрозионному диспергированию чистых

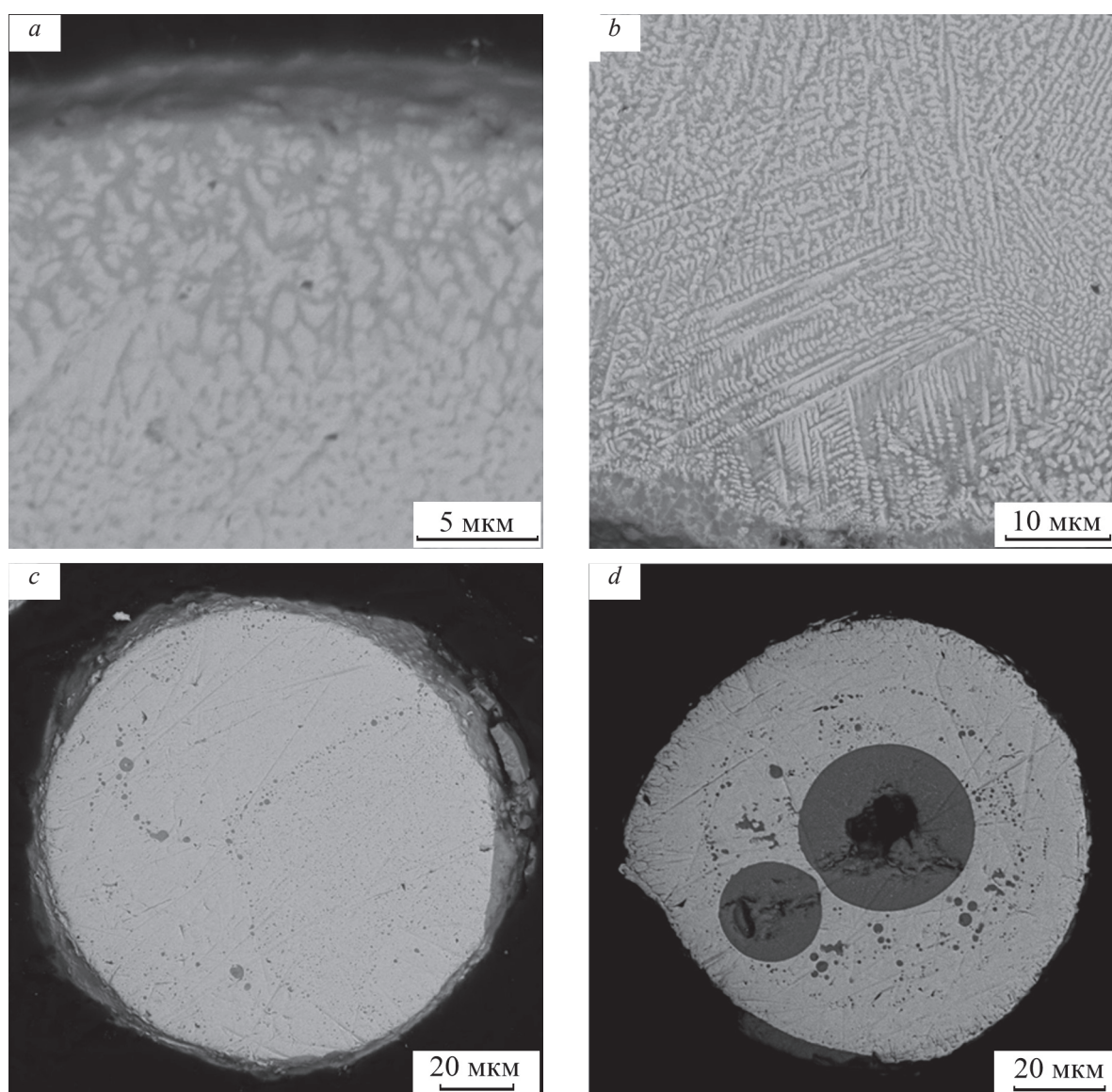


Рис. 4. СЭМ изображения (микроструктура) сферических частиц сплавов: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, *c* — Mo – 5 Nb, *d* — Mo – 10 Nb. Полированный препарат, изображения в отражённых электронах.

Fig. 4. SEM images (microstructure) of spherical particles: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, *c* — Mo – 5 Nb, *d* — Mo – 10 Nb. Polished section, SEM photo, BSE mode.

молибдена и ниобия при тех же режимах в дистиллированной воде. Так, сферические частицы молибдена не содержали включений оксидов молибдена, а также оксидных корок, в отличие от порошка ниобия, в котором наблюдались вростики NbO и NbO₂ различной морфологии.

Как показали исследования представленных сферических порошков, уменьшение силы тока на 10 А (режим II) привело к изменению гранулометрического состава. Так, для режима I преоблада-

ющая доля сферических частиц имеет размер от 30 до 90 мкм, кроме того выделяются две группы с размером частиц от 1 до 2 мкм и от 4 до 9 мкм (рис. 6). Для сферических порошков, полученных по режиму II, наблюдается уменьшение размера основной массы частиц: он варьирует от 20 до 60 мкм (рис. 7). Во всех исследованных порошках можно выделить три группы частиц, различающихся по размеру. Вероятно, они соответствуют частицам, полученным путём закалки расплава

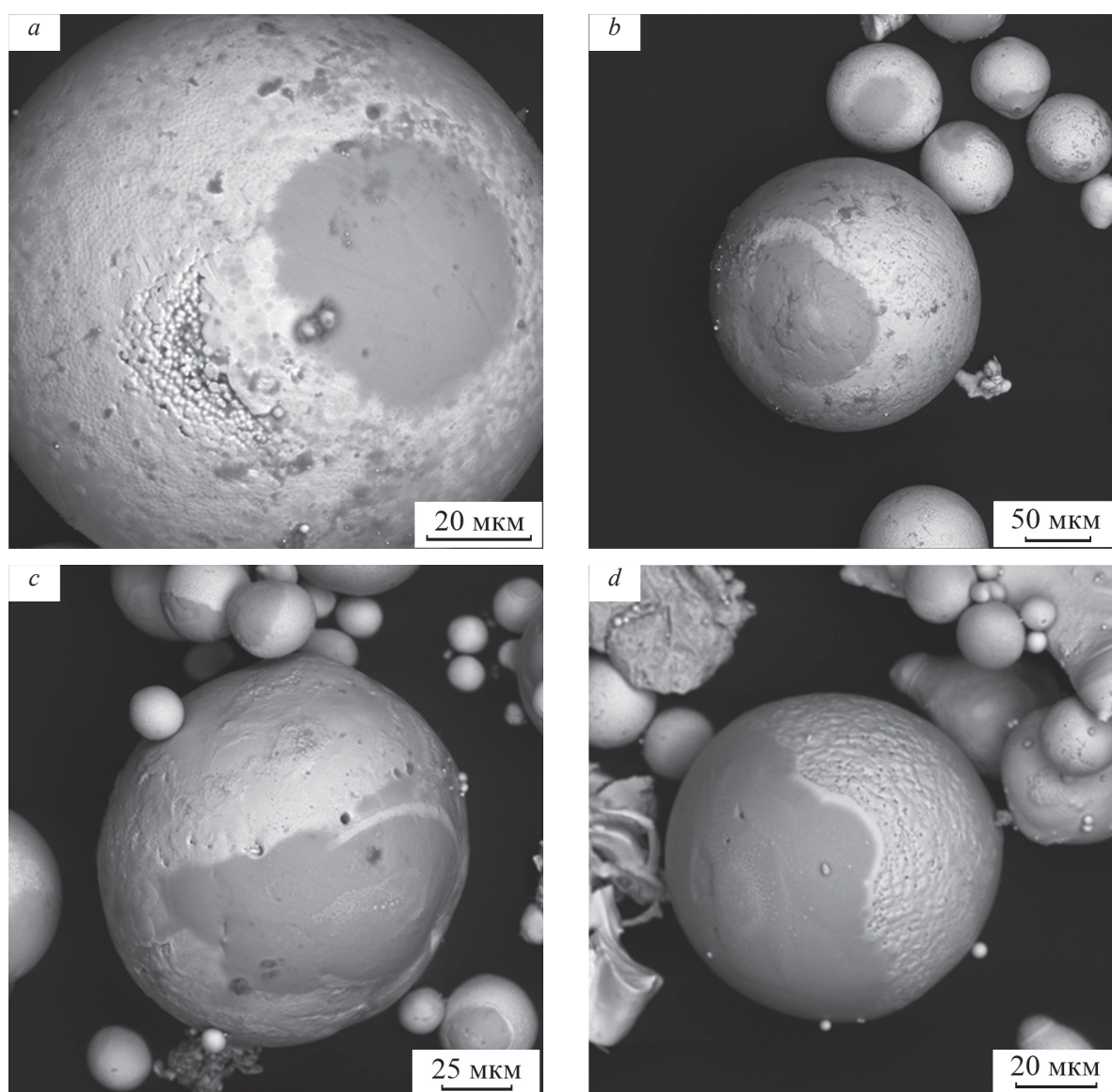


Рис. 5. СЭМ изображения (морфология) сферических частиц сплавов: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, *c* — Mo – 5 Nb, *d* — Mo – 10 Nb. Изображения в отражённых электронах.

Fig. 5. SEM images (morphology) of spherical particles: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, *c* — Mo – 5 Nb, *d* — Mo – 10 Nb. BSE mode.

(преобладающая группа), а также частицам, кристаллизовавшимся в газовых пузырях или из газовой фазы (порошинки размером менее 10 мкм их агломераты). Содержание частиц неправильной, угловатой формы в порошках сплавов на основе молибдена, полученных по режиму I, составляет не более 2 – 3 % от общего числа частиц, в отличие от порошков сплавов на основе ниобия, где процент частиц неправильной формы достигает 8 %. Для режима II характерно увеличение доли угловатых частиц в порошках сплавов на основе ниобия до

12 – 15 %, что может быть связано, как с нехваткой энергии для эффективного плавления материала электрода на флангах лунки, так и с деградацией и охрупчиванием электродов из сплавов на основе ниобия в процессе электроэрозионного диспергирования.

Изменение силы тока значительно не повлияло на окисление сплавов на основе ниобия в процессе ЭЭД: преобладающими оксидами являются NbO и NbO₂. Результаты уточнения содержания фаз в пробах порошков Nb – 15 Mo и Nb – 30 Mo

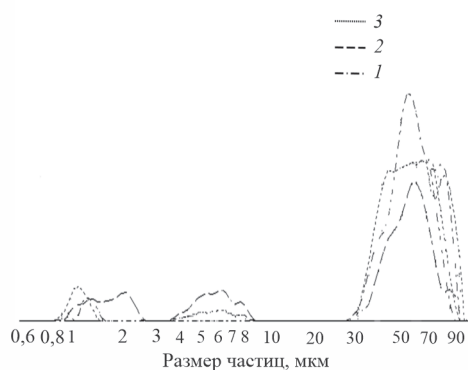


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в порошках сплавов: 1 — Nb – 9 Mo, 2 — Nb – 15 Mo, 3 — Mo – 30 Nb, режим I.

Fig. 6. Particle size distribution in powders of: 1 — Nb – 9 Mo, 2 — Nb – 15 Mo, 3 — Mo – 30 Nb alloys, regime I.

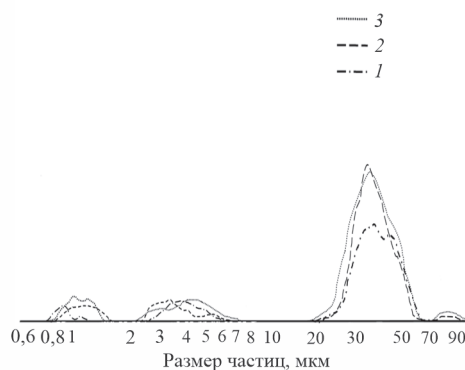


Рис. 7. Распределение частиц по размерам в порошках сплавов: 1 — Nb – 9 Mo, 2 — Nb – 15 Mo, 3 — Mo – 30 Nb, режим II.

Fig. 7. Particle size distribution in powders of: 1 — Nb – 9 Mo, 2 — Nb – 15 Mo, 3 — Mo – 30 Nb alloys, regime II.

методом Ритвельда показаны в табл. 3. Однако, стоит отметить, что для исследованных сплавов глубина проникновения рентгеновского излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) составляет от 2 до 9 мкм в диапазоне $2\theta = 5 - 110^\circ$, таким образом, полученное соотношение фаз характеризует приповерхностный слой частиц глубиной не более 10 мкм. Известно, что ниобий имеет высокое сродство к кислороду и входит в группу металлов, способных растворять N_2 , H_2 и O_2 [19 – 21]. В процессе электроэрозионного диспергирования металла при искровом разряде происходит разложение диэлектрика (дистиллированной воды) с высвобождением атомарного кислорода под воздействием искрового импульса электрического тока. В парообразное

и расплавленное состояние одновременно переходит небольшой объём металла электродов. Несмотря на кратковременный разряд, температура во время дуговых процессов оценивается, как $4000 - 5000 \text{ }^\circ\text{C}$, а в зоне пробойного канала — $10000 \text{ }^\circ\text{C}$ [5, 22]. Учитывая достаточно высокую степень растворимости кислорода в ниобии, которая повышается с ростом температуры [23], а также особенности микроструктуры сферических частиц сплавов на основе ниобия и чистого ниобия, можно предположить, что на первом этапе расплавленная капля, выбитая в момент искрообразования из материала электрода, представляла собой пересыщенный твёрдый раствор кислорода в сплаве, который при охлаждении претерпел распад на (Nb, Mo), NbO и NbO₂, в зависимости от температуры закалки и дальнейшего режима остывания частиц. Полученные нами эмпирические данные показывают, что несмотря на то, что среди трёх стабильных оксидов ниобия наименьшей свободной энергией Гиббса ΔG_f в широком диапазоне температур обладает Nb₂O₅ [23, 24], в рассматриваемом процессе он не образуется, вероятно, из-за низкого парциального давления кислорода в локальном объёме испарённого вещества и наибольшей роли кинетических свойств системы. Появление сферических оксидных частиц, в том числе полых, в частицах сплавов на основе молибдена может быть вызвано захватом расплавленным материалом сплава газовых пузырей, содержащих ниобий и кислород в ионизированном состоянии, в момент выброса материала из зоны разряда в диэлектрик.

Таблица 3

Фазовый состав порошков сплавов на основе ниобия, уточненный методом Ритвельда

Table 3

Phase composition of spherical spark erosion powders of Nb-15Mo and Nb-30Mo alloys refined by Rietveld method

Фазы	Фазовый состав сплавов Режим I/Режим II	
	Nb – 15 Mo	Nb – 30 Mo
Сплав, масс. %	43/32	38/34
NbO, масс.%	33/35	29/40
NbO ₂ , масс.%	24/33	32/26
NbO + NbO ₂ , масс.%	57/68	61/66

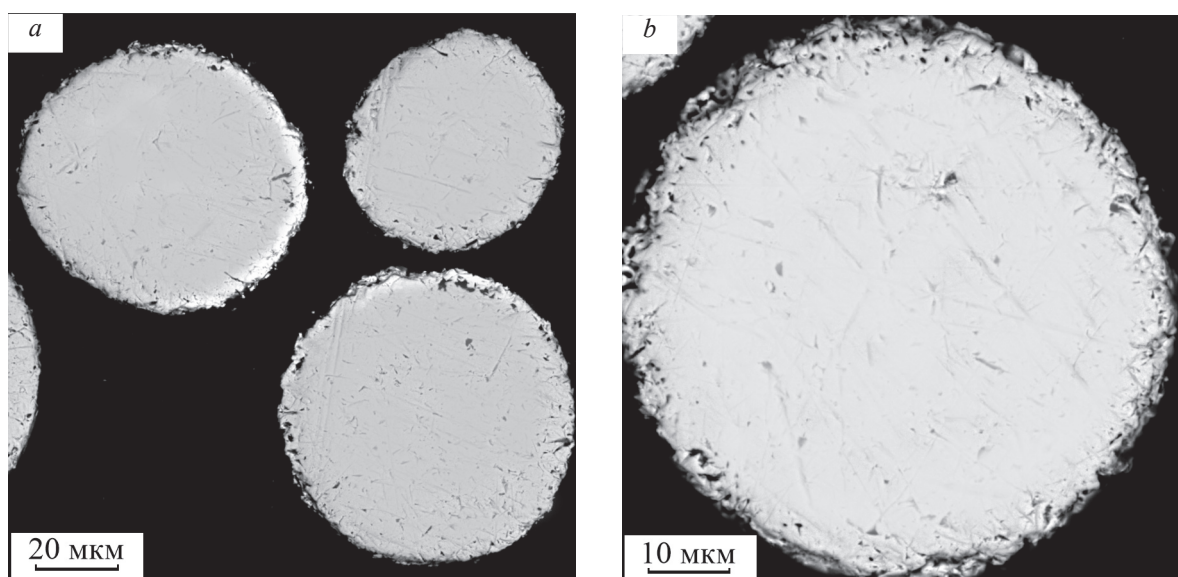


Рис. 8. СЭМ изображения (микроструктура) сферических частиц сплавов: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo, после вакуумного отжига. Полированный препарат. Изображения в отражённых электронах.

Fig. 8. SEM images (microstructure) of spherical particles of: *a* — Nb – 15 Mo, *b* — Nb – 30 Mo alloys, after vacuum annealing.

Исследования поверхности сферических частиц показали, что вакуумный отжиг позволил убрать оксидные корки и включения оксидов из междендритного пространства в приповерхностном слое (рис. 8). При этом микроструктура по-

рошков Nb – 15 Mo и Nb – 30 Mo перестала быть дендритной. После вакуумного отжига поверхность этих частиц имеет губчатую микроструктуру (рис. 8), что связано с улетучиванием оксидов из приповерхностного слоя. Вариации химического состава порошков исследуемых сплавов после вакуумного отжига приведены в табл. 4. Содержание компонентов хорошо согласуется с данными, полученными для исходных порошков (табл. 1). Данные порошковой рентгенографии подтвердили отсутствие оксидов в образцах Nb – 15 Mo и Nb – 30 Mo после вакуумного отжига.

Несмотря на очистку поверхности от оксидных корок и плёнок в ходе вакуумного отжига, в серии сплавов на основе молибдена в большинстве исследованных частиц остались округлые включения оксидов ниобия размером до 5 мкм. Для представленных порошков присутствие включений и в сферических частицах оксидных корок является недостатком, если предполагается их использование в аддитивных технологиях. Однако, подобные “композитные” порошки могут найти применение и в других областях в качестве дисперсионно-упрочняющих добавок как в керамических материалах, так и в сплавах. С помощью подбора режима электроэрозионного диспергирования, возможно создание наноразмерных порошков тугоплавких металлов заданного состава.

Таблица 4

Химический состав сферических электроэрозионных порошков сплавов Mo и Nb (в масс. % элементов) после вакуумного отжига

Table 4

Chemical composition of spherical spark erosion powders of Mo and Nb alloys after vacuum annealing

Сплав	Содержание, масс.% (среднее значение)	
	Nb	Mo
Mo – 3 Nb	0,89 – 2,70 (1,71)	95,27 – 97,74 (96,64)
Mo – 5 Nb	3,49 – 3,73 (3,63)	95,80 – 94,59 (95,26)
Mo – 9 Nb	3,45 – 8,56 (5,80)	89,94 – 95,89 (92,80)
Mo – 10 Nb	3,89 – 9,33 (6,01)	89,23 – 95,05 (90,65)
Nb – 15 Mo	84,04 – 87,88 (85,64)	69,11 – 70,88 (69,83)
Nb – 30 Mo	11,97 – 15,70 (14,17)	27,67 – 29,11 (28,54)

Выводы

Методом электроэрозионного диспергирования получены сферические порошки из сплавов на основе ниобия и молибдена с малой долей осколочных частиц. В случае серий порошков на основе ниобия химический состав полученных порошков близок к составу распыляемых заготовок. В порошках данной серии преобладают частицы с дендритной микроструктурой и вросками низших оксидов ниобия.

Для серий порошков сплавов на основе молибдена показано, что с увеличением содержания ниобия в исходном материале закономерно увеличивается доля сферических оксидных включений и корок и, соответственно, уменьшается содержание ниобия в сплаве. Удаление оксидных корок с поверхности частиц сферических порошков представленных сплавов реализовано в ходе вакуумного отжига.

Авторы благодарят рецензента за ценные комментарии и дополнения. Работа выполнена в рамках Государственного контракта № Н.4Н.241.09.21.1071 (Заказчик — Государственная корпорация по атомной энергии “Росатом”).

Литература/References

- Zlenko M.A., Nagajcev M.B., Dovbysh V.M. Аддитивные технологии в машиностроении. ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”, Москва, 2015, 220 с.
- Zlenko M.A., Nagajcev M.V., Dovbysh V.M. Additivnyye tekhnologii v mashinostroenii [Additive technologies in mechanical engineering]. NAMI Publ., Moscow, 2015, 220 p., (in Russ).
- Бутрим В.Н., Логачева А.И. Metallurgiya granul titanovykh splavov v OAO “Kompozit”. Tekhnologiya legkikh splavov, 2010, №.1, с. 187 – 190.
- Butrim V.N., Logacheva A.I. Metallurgiya granul titanovykh splavov v OAO “Kompozit” [Metallurgy of titanium alloy granules in JSC “Composite”]. Tekhnologiya legkikh splavov [Technology of Light Alloys], 2010, no. 1, pp. 187 – 190, (in Russ).
- Walter J.L. Preparation of powder by spark erosion. Powder Metallurgy, 1988, v. 31, no. 4, pp. 267 – 272.
- Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E. Spark-eroded particles: Influence of processing parameters. Journal of Applied Physics, 2004, v. 95, no. 3, pp. 823 – 829.
- Байрамов Р.К. Получение высокодисперсных порошков металлов и их соединений электроискровым диспергированием металлов. М.: Изд. МИСИС, 2012, 80 с.
- Vajramov R.K. Poluchenie vysokodispersnykh poroshkov metallov i ikh soedinenij elektroiskrovym dispergirovaniem metallov. Moscow, MISiS Publ., 2012, 80 p., (in Russ.).
- Cogan S.F., Rockwell J.E., Cocks F.H., Shepard M.L. Preparation of metallic and intermetallic powders by spark erosion. Journal of Physics Section E, 1978, v. 11, no. 2, art. 174 – 176.
- Berkowitz A.E., Walter J.L. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders. Journal of Materials Research, 1987, v. 2, no. 2, pp. 277 – 288.
- Cahn R.W. Characteristics of Ni₃Al + Fe powders produced by spark erosion quenching. Materials Science and Engineering, 1988, no. 98, pp. 33 – 37.
- Kodama R.H., Nash A.E., Spada F.E., Berkowitz A.E. Spark erosion for production of nanocrystalline materials. Nanophase Materials, NATO ASI Series, 1994, v. 260, pp. 101 – 108.
- Peng H., Yu D., Zhang X., Wang S., Wen Y. Fabrication of hollow nickel micro-spheres with high degree of hollowness by silicon powder-mixed spark erosion. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2014, no. 85, pp. 131 – 134.
- Harrington T., McElfresh C., Vecchio K.S. Spark erosion as a high-throughput method for producing bimodal nanostructured 316L stainless steel powder. Powder Technology, 2018, v. 328, no. 1, pp. 156 – 166.
- Monastyrsky G. Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids. Nanoscale Research Letters, 2015, no.10, art. 503, doi: 10.1186/s11671-015-1212-9.
- Dvornik M.I., Verkhoturov A.D. Spark erosion processing of hard tungsten-cobalt alloy in water and subsequent carbonization. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, v. 47, no. 7 – 8, pp. 486 – 492.
- Verkhoturov A.D., Dvornik M.I., Ershova T.B., Zaitsev A.V. Production of dispersed powders of tungsten-cobalt by spark erosion dispersion of compact samples of hars alloys, including scrap. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2015, no. 3, pp. 208 – 212.
- Ageev E.V., Ageeva E.V., Karpenko V.Yu., Osminina A.S. Studing tungsten-containing electro-erosion powders and alloys synthesized from them. Journal of Nano- and Electronic Physics, 2014, v. 6, no. 3, pp.1 – 3.
- Агеев Е.В., Латыпов Р.А., Агеева Е.В. Исследование свойств электроэрозионных порошков и твердого сплава, полученного из них изостатическим прессованием и спеканием. Известия вузов. Цветная металлургия, 2014, № 6, с. 51 – 55.
- Ageev E.V., Latypov R.A., Ageeva E.V. Issledovanie svojstv elektroerozionnykh poroshkov i tverdogo splava, poluchennogo iz nih izostatcheskim pressovaniem i spekaniem [Investigation of the properties of electroerosive powders and a hard alloy obtained from them by isostatic pressing and sintering]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Tsvetnaya Metallurgiya [Proceedings of Higher Schools. Nonferrous Metallurgy], 2014, no. 6, pp. 51 – 55, (in Russ.).

17. Latypov R.A., Ageev E.V., Latypova G.R. X-ray microanalysis of powders, obtained by electroerosion dispersion of the alloy W-Ni-Fe. MATEC Web of Conferences, 2019, no. 298, pp. 1 – 10, doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929800125>.
18. Jin C.H., Si P.Z., Xiao X.F., Feng H., Wu Q., Ge H.L., Zhong M.. Structure and magnetic properties of Cr/Cr₂O₃/CrO₂ microspheres prepared by spark erosion and oxidation under high pressure of oxygen. Materials Letters, 2012, v. 92, pp. 213 – 215.
19. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. Атомиздат, 1977, 224 с.
 - Byalobzheskij A.V., Cirilin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaya korrozija i zashchita sverhtugoplavkih metallov [High-temperature corrosion and protection of ultra-refractory metals]. Atomizdat Publ., 1977, 224 p., (in Russ.).
20. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова Думка, 1980, 294 с.
 - Vojtovich R.F., Golovko E.I. Vysokotemperaturnoe okislenie metallov i splavov [High-temperature oxidation of metals and alloys], Kiev, Naukova Dumka Publ., 1980, 294 p., (in Russ.).
21. Биркс Н., Майер Дж. Введение в высокотемпературное окисление металлов. Москва: Металлургия, 1987, 73 с.
 - Birks N., Majer Dzh. Vvedenie v vysokotemperaturnoe okislenie metallov [Introduction to High Temperature Oxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 73 p., (in Russ.).
22. Гордиенко П.С., Верхотуров А.Д., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Панин Е.С., Коневцов Л.А., Шабалин И.А. Электрофизическая модель эрозии электродов при импульсном энергетическом воздействии. Электрические методы обработки поверхности, 2011, № 47(3), 15 – 27 с.
 - Gordienko P.S., Verhoturov A.D., Dostovalov V.A., Zhevtun I.G., Panin E.S., Konevcov L.A., Shabalin I.A. Elektrofizicheskaya model' erozii elektrodov pri impul'snom energeticheskom vozdejstvii [Electrophysical model of electrode erosion under pulsed energy impact]. Elektricheskie metody obrabotki poverhnosti [Electrical Surface Treatment Methods], 2011, v. 47 (3), pp. 15 – 27.
23. Massih A.R., Perez R.J. Thermodynamic evaluation of the Nb-O system. Journal of Nuclear Materials, 2007, v. 360, no. 3, pp. 242 – 254.
24. Jacob K.T., Shekhar C., Vinay M. Thermodynamic properties of niobium oxides. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, v. 55, pp. 4854 – 4863.

Статья поступила в редакцию — 23.08.2022 г.
после доработки — 13.09.2022 г.
принята к публикации — 14.09.2022 г.

Щипалкина Надежда Васильевна — АО НИИ НПО “Луч” (142180, Подольск, Железнодорожная, 24), кандидат химических наук, старший научный сотрудник; МГУ имени М.В. Ломоносова (119911, Москва, Ленинские горы, 1), инженер, специалист в области кристаллохимии и генезиса природных и техногенных кислородсодержащих соединений. E-mail: estel58@yandex.ru.

Пшенов Сергей Валерьевич — АО НИИ НПО “Луч” (142180, Подольск, Железнодорожная, 24), главный специалист, специалист в области автоматизации и электроники физических установок. E-mail: PshenovSV@sialuch.ru.

Чурсин Владимир Александрович — АО НИИ НПО “Луч” (142180, Подольск, Железнодорожная, 24), младший научный сотрудник; Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, ИЯФИТ, Москва, Каширское шоссе, 31), аспирант, специалист в области электронной микроскопии и ионно-плазменных технологий получения покрытий. E-mail: terphichursin@mail.ru.

Садило Даниил Сергеевич — АО НИИ НПО “Луч” (142180, Подольск, Железнодорожная, 24), ведущий инженер-технолог, специалист в области порошковой металлургии и керамики, специалист в области электроракетных двигателей. E-mail sadilods@sialuch.ru.

Колесников Евгений Геннадьевич — АО НИИ НПО “Луч” (142180, Подольск, Железнодорожная, 24), директор отделения, специалист в области создания ТЭП ядерных космических установок. E-mail: KolesnikovEG@sialuch.ru.

Features of spark erosion fine Mo and Nb alloys powders

N. V. Shchipalkina, S. V. Pshenov, V. A. Chursin, D. S. Sadilo, E. G. Kolesnikov

Characteristics of spherical powders of (Mo,Nb) and (Nb,Mo) alloys prepared by spark erosion technique are described. Two regimes ($U = 24$ V, $I = 10$ A and $U = 24$ V, $I = 20$ A in distilled water) were chosen for powder preparation. The pyrolysis of dielectric liquid during spark erosion leads to the formation of stable oxides NbO and NbO₂ as thin crusts and spherical inclusions from 10 nm to 10 μm in powder particles. The largest deviations from electrode compositions (from 3 to 7 wt.% Nb) are inherent to Mo alloys with 9 and 10 wt.% of Nb. The number of NbO and to a lesser extent NbO₂ inclusions in spherical powder increase with increasing of Nb content in alloy, but only in series of (Mo,Nb) samples. Such regularity is not observed for (Nb,Mo) series. Decrease of current value results the change of granulometric compositions of spherical powders. The main fraction of powders at $I = 20$ A is 40-80 μm and $I = 10$ A is 20-50 μm.

Keywords: spherical powders; refractory metals; Mo and Nb alloys; spark erosion; additive technologies.

Shchipalkina Nadezhda — JSC Luch Scientific and Production Association (142180, Podolsk, Zheleznodorozhnaya, 24), PhD, senior researcher, specialist in the crystal chemistry and genesis of natural and synthetic oxygen-bearing compounds; Lomonosov Moscow State University (119991, Leninskiye gory, 1). E-mail: estel58@yandex.ru.

Pshenov Sergey — JSC Luch Scientific and Production Association (142180, Podolsk, Zheleznodorozhnaya, 24), senior researcher, specialist in the field of automatic equipment and electronics of devices. E-mail: PshenovSV@sialuch.ru.

Chursin Vladimir — JSC Luch Scientific and Production Association (142180, Podolsk, Zheleznodorozhnaya, 24), PhD student, specialist in the electron microscopy and microprobe analysis and ion-plasma technologies of deposition of coatings. E-mail: mephichursin@mail.ru.

Sadilo Daniil — JSC Luch Scientific and Production Association (142180, Podolsk, Zheleznodorozhnaya, 24), leading engineer, specialist in the powder metallurgy and ceramics, electric rockets engines. E-mail: sadilods@sialuch.ru.

Kolesnikov Eugeny — JSC Luch Scientific and Production Association (142180, Podolsk, Zheleznodorozhnaya, 24), director of ISTOK department, specialist in the field of TEC for space nuclear power. E-mail: KolesnikovEG@sialuch.ru.