

Сфероидизация нанопорошковых микрогранул вольфрама в термической плазме электродугового разряда

**А. В. Самохин, А. А. Фадеев, Н. В. Алексеев, А. А. Дорофеев,
Ю. П. Калашников, М. А. Синайский, И. Д. Завертяев**

Рассмотрен способ получения порошка вольфрама, состоящего из микрочастиц сферической формы с размерами 20 – 50 мкм, при обработке в потоке электродуговой термической плазмы аргона гранулированного нанопорошка вольфрама. Проведены экспериментальные исследования плазмохимического синтеза нанопорошка вольфрама в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением при взаимодействии триоксида вольфрама с потоком водородсодержащей плазмы, генерируемой в электродуговом плазматроне. Экспериментально определены условия проведения распылительной сушки и свойства суспензии, состоящей из наночастиц вольфрама, обеспечивающие получение механически прочных нанопорошковых микрогранул округлой формы с однородной внутренней наноструктурой, не содержащей полостей, с выходом микрогранул с размером менее 60 мкм на уровне 65 %. Установлено влияние параметров процесса плазменной обработки нанопорошковых микрогранул в потоке термической плазмы на степень сфероидизации и микроструктуру получаемых частиц продукта, а также их насыпную плотность и текучесть.

Ключевые слова: вольфрам, нанопорошок, плазмохимический синтез, гранулы, грануляция, распылительная сушка, плазменная сфероидизация, сферический порошок.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-12-71-82

Введение

Вольфрам широко используется в различных технических приложениях [1,2], при этом их число постоянно расширяется. Одним из направлений, в котором вольфрам рассматривается в качестве основного материала, является создание термо- и радиационно стойких материалов для изготовления передней стенки термоядерных реакторов [3 – 8].

Из-за высокой температуры плавления и хрупкости металлического вольфрама изготовление из него деталей традиционными методами механообработки и литья сопряжено со значительными трудностями. В связи с этим, методы порошковой металлургии являются преобладающими при производстве изделий из вольфрама. Однако эти методы имеют критические ограничения при изготовлении крупногабаритных деталей, а также изделий сложной формы.

Развитие технологий аддитивного производства с использованием лазерных или электронно-лучевых технологий позволяет решить проблемы получения изделий из чистого вольфрама и композитов на его основе без ограничений по форме и габаритам [9 – 11]. В качестве материалов в описываемых технологиях аддитивного производства используют порошки металлов и сплавов, состоящие из частиц сферической формы с заданным гранулометрическим составом. Для получения таких порошков, в том числе и порошков вольфрама, может быть использован метод плазменной сфероидизации частиц вольфрама неправильной формы оплавлением в потоке термической плазмы электрических разрядов [12 – 15].

Традиционное производство порошков вольфрама в микронном диапазоне размеров частиц основано на восстановлении порошка триоксида вольфрама водородом в стационарном или движущемся

щемся слое в электрических печах. Значительная интенсификация процесса восстановления достигается при его проведении в потоке водородсодержащей термической плазмы [16 – 22]. В этих условиях обеспечивается полное испарение частиц триоксида вольфрама и его водородное восстановление в газовой фазе с образованием паров вольфрама. Формирование наночастиц вольфрама происходит при охлаждении и конденсации паров вольфрама в объеме реактора. Получаемые этим методом нанопорошки вольфрама представляют значительный интерес для применения в различных приложениях, однако для их использования в аддитивных технологиях, как правило, требуется предварительно осуществить их грануляцию.

В работе использован подход, который включает грануляцию исходного нанопорошка вольфрама методом распылительной сушки наносuspензии на его основе и уплотнение/сфероидизацию полученных нанопорошковых микрогранул вольфрама оплавлением в потоке термической плазмы. Температура плавления вольфрама составляет 3695 К, коэффициент теплопроводности — 163 Вт/(м·К) (при комнатной температуре), в связи с этим, для плавления частиц вольфрама должен быть обеспечен высокоинтенсивный теплоперенос от газа к частицам при их движении в потоке термической плазмы. В [23] выполнены исследования сфероидизации плавлением плотных микрочастиц вольфрама в потоках термической плазмы высокочастотного плазмотрона, которые подтверждают осуществимость данного подхода.

Обработка нанопорошковых микрогранул вольфрама в термической плазме представляет более сложную задачу, в связи с тем, что пористые микрогранулы имеют более низкий коэффициент теплопроводности по сравнению с плотными частицами вольфрама. Дополнительная сложность выполненных работ заключалась в использовании плазменного потока, генерируемого в электродуговом плазмотроне. Этот вид генераторов плазмы является более экономичным и простым конструктивно, однако скорость истечения плазменной струи в таких плазмотронах более чем на порядок превышает скорость истечения высокочастотной плазмы. В этой связи, время пребывания частиц обрабатываемого материала в зоне температур, превышающих температуру их плавления, при использовании электродуговой плазмы заметно ниже. Для получения положительного результата сфероидизации нанопорошковых микрогранул вольфрама в этих условиях требуется значительная интенсификация условий теплообмена.

Цель работы — экспериментальные исследования процесса получения порошка вольфрама, состоящего из сферических частиц с размерами 20 – 50 мкм методом плазменной сфероидизации гранулированного нанопорошка вольфрама, полученного плазмохимическим синтезом.

Методика эксперимента

Получение нанопорошка вольфрама

Нанопорошок вольфрама получен в результате взаимодействия порошка триоксида вольфрама WO_3 (размер частиц менее 30 мкм, изготовитель ООО “ТУМЕЛОМ”) со струей термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне номинальной мощностью 30 кВт в реакторе с ограниченным струйным течением [24] с водоохлаждаемыми стенками при соотношении $L/d = 60$, где L — длина реактора, d — выходной диаметр сопла плазмотрона.

В процессе плазмохимического синтеза нанопорошка вольфрама в качестве плазмообразующего газа использовали азот, который подавали из установки разделения воздуха, содержание кислорода в азоте при этом составляло не более 0,05 об. %. Для транспортировки исходного сырья из порошкового питателя в камеру смешения электродугового плазмотрона применяли технический водород (чистота 99,99 %). Расход исходного сырья изменяли в диапазоне от 2,3 до 4,5 г/мин.

Для обеспечения полного испарения частиц триоксида вольфрама и образования металлического вольфрама в виде наночастиц ввод исходного сырья осуществлялся в камеру смешения плазмотрона. Формирование наночастиц вольфрама происходило в процессе химической конденсации металла из газообразных вольфрамсодержащих соединений, протекавшей при охлаждении плазменной струи в объеме реактора. Наночастицы вольфрама осаждались на водоохлаждаемую поверхность реактора, а также выносились газовым потоком на фильтр и собирались в бункерах целевого продукта без контакта с воздушной средой.

Получение нанопорошковых микрогранул вольфрама

Для изготовления нанопорошковых микрогранул вольфрама использовали метод распылительной сушки наносuspензий из полученного в плазме нанопорошка вольфрама, реализованный на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290 (Швейцария)

с применением циркуляционного газового контура Buchi В-295. Суть метода заключается в распылении ультразвуковой форсункой водной суспензии наночастиц вольфрама в сушильной камере, через которую проходит нагретый до температуры 105 °С азот. Благодаря большой поверхности диспергированных частиц осуществляется интенсивный тепло- и массообмен с агентом сушки, при этом образовавшиеся под действием сил поверхностного натяжения гранулы со сферической формой быстро теряют влагу и обезвоженные оседают на дно камеры и в приемные бункеры, где впоследствии собираются.

Суспензию на основе нанопорошка вольфрама готовили с использованием ультразвукового диспергатора Bandelin Sonopuls HD 3100 для максимальной деагломерации наночастиц и увеличения седиментационной устойчивости.

Получение нанопорошковых микрогранул вольфрама на установке распылительной сушки включало в себя три основных этапа: 1) подготовку наносуспензии из нанопорошка вольфрама со связующим компонентом — сахарозой ($C_{12}H_{22}O_{11}$); 2) распылительную сушку полученной наносуспензии с использованием ультразвуковой форсунки. В качестве рабочего (сушильного и охлаждающего форсунку) газа в процессе гранулирования нанопорошка использовали азот (чистота 99,6 %); 3) выделение целевой фракции микрогранул размером менее 50 мкм на ситовой машине Retsch AS 200.

Плазменная обработка нанопорошковых микрогранул вольфрама

Для плазменной обработки нанопорошковых микрогранул вольфрама использовали плазменную установку сфероидизации металлических порошков, разработанную в ИМЕТ РАН [25].

Выделенную фракцию нанопорошковых микрогранул подвергали высокотемпературной обработке в струе термической плазмы на основе аргона (чистота 99,993 %) с добавкой 6,5 об. % водорода (чистота 99,99 %), генерируемой в электродуговом плазмотроне.

Процесс сфероидизации в плазменной установке ИМЕТ РАН основан на интенсивном нагреве исходных частиц, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом, их плавлении и приобретении каплями расплава сферической формы за счет сил поверхностного натяжения.

Плазменная струя формируется в результате пропускания плазмообразующего газа через дуговой разряд, возбуждаемый между вольфрамовым

катодом и анодом (медным соплом плазмотрона). Перерабатываемый материал в порошкообразном состоянии вводится в плазменную струю на входе в реактор. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация микрокапель в виде частиц сферической формы. Получаемый при этом порошок осаждается на внутренних стенках и в коническом днище реактора, частично выносятся на рукавный фильтр и собирается в приемных бункерах целевого продукта.

Характерной чертой плазменных процессов сфероидизации порошковых материалов является образование наночастиц, сформировавшихся вследствие частичного испарения и последующей конденсации наиболее мелких частиц [27]. В выполненной работе для их удаления использовался метод седиментации в дистиллированной воде после ультразвуковой диспергации, при котором сфероидизированные микрочастицы выделяются осаждением из полученной суспензии. Осажденные микрочастицы подверглись вакуумной сушке, а наночастицы удалялись с водой в виде наносуспензии.

Комплексный анализ физико-химических свойств порошковых материалов включал: растровую (РЭМ), просвечивающую электронную (ПЭМ) и оптическую микроскопию (ОМ) — РЭМ микроскоп Scios (FEI) с элементным энергодисперсионным микроанализом (EDS); ПЭМ микроскоп Osiris (FEI) и ОМ микроскоп Olympus CX31. Для статистической обработки изображений использовали программу ImageScore M. Площадь удельной поверхности нанопорошков измеряли методом полимолекулярной адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics); количество общего кислорода и азота — на анализаторе TC-600 (LECO); количество общего углерода — на анализаторе CS-600 (LECO); гранулометрический состав — на анализаторе размера частиц методом лазерной дифракции (Mastersizer 2000M Malvern).

Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima – 4 (RIGAKU), выделение наночастиц из сфероидизированных микропорошков осуществляли с помощью фракционного разделения в жидкости методом седиментации суспензии после обработки в ультразвуковом диспергаторе Bandelin Sonopuls HD3100 (Германия); определение текучести порошковых материалов для образцов массой 50 г с использованием калиброванной воронки — на приборе Холла с се-

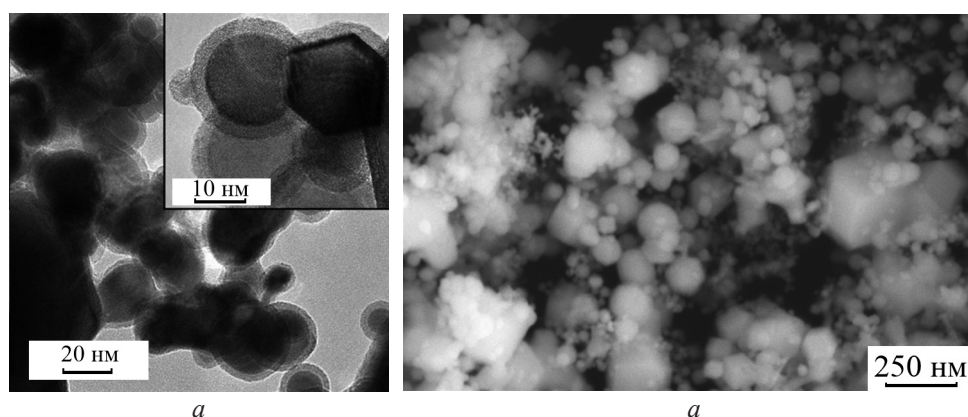


Рис. 1. ПЭМ (а) и РЭМ (б) изображения нанопорошка вольфрама.

Fig. 1. TEM (a) and SEM (b) images of tungsten nanopowder.

кундомером, согласно ГОСТ 20899-98; насыпную плотность порошковых материалов определяли весовым методом с использованием воронки согласно ГОСТ 19440-94.

Результаты и обсуждение

Полученный в результате плазмохимического синтеза нанопорошок вольфрама состоит из агрегированных наночастиц, удельная поверхность синтезированного нанопорошка вольфрама составила $4,9 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц около 60 нм. Нанопорошок полидисперсный и состоит из частиц преимущественно округлой формы при наличии частиц, имеющих огранку, что свидетельствует о различных макромеханизмах их образования: пар – жидкость – кристалл (округлые наночастицы) и пар – кристалл (наночастицы с огранкой) (рис. 1). Фазовый состав полученного

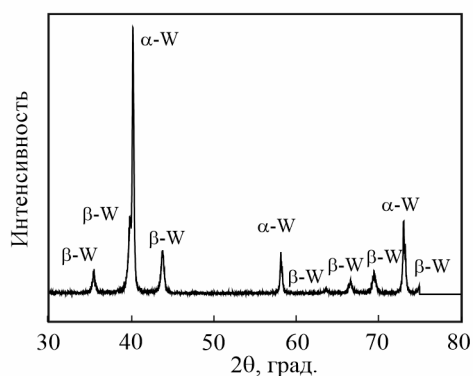


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанопорошка вольфрама.

Fig. 2. X-ray diffractogram of tungsten nanopowder.

нанопорошка характеризуется преобладанием стабильной кубической α -фазы вольфрама с присутствием метастабильной β -фазы вольфрама (рис. 2). Общее содержание кислорода в полученном нанопорошке находится на уровне 2,5 масс. %.

Исследование процесса грануляции нанопорошка вольфрама выполняли с целью определения наиболее эффективного режима получения однородных нанопорошковых микрогранул сферической формы, характеризуемого максимальным выходом частиц с размером менее 60 мкм с высоким уровнем текучести и насыпной плотности, а также имеющих механическую прочность, достаточную для их транспортировки газом в виде газодисперсного потока из дозатора в плазменный поток без разрушения. Выбор диапазона размеров микрогранул определяли с учетом уменьшения их размера при уплотнении в процессе последующей плазменной обработки на 15 – 25 % и на основании требований к гранулометрическому составу порошка, который может быть использован в 3D-принтерах для послойного лазерного сплавления.

В процессе работы анализировали стабильность работы форсунки, угол распыла суспензии, вероятность осаждения капель суспензии на стенки сушильной камеры. По окончании процесса из полученных микрогранул выделяли целевую фракцию с размером частиц менее 60 мкм, которая состояла из гранул наиболее правильной формы с наименьшим количеством дефектов. Определяли выход данной фракции по отношению ко всей массе нанопорошка, использованного для приготовления наносуспензии. Изучали морфологию гранул — их форму и однородность внутренней структуры (наличие полостей).

Выполнены эксперименты по исследованию влияния состава наносuspension, приготавливаемой на основе нанопорошка вольфрама, на свойства получаемых микрогранул. В работе [28] нами были установлены оптимальные режимы распылительной сушки suspension из нанопорошка системы W – Ni – Fe. В связи с этим выбор состава suspension в данной работе в значительной степени основывался на ранее полученных результатах. В процессе получения нанопорошковых микрогранул вольфрама температура азота на входе в сушильную камеру составляла 105 °С. Выбор этой температуры обусловлен как достижением качественной сушки распыленных капель с формированием у микрогранул формы близкой к сферической, так и возможностью снижения расхода рабочего газа, охлаждающего ультразвуковую форсунку. В качестве дисперсионной среды в suspension использовали дистиллированную воду. Органическим связующим, обеспечивающим прочность микрогранул, являлась сахароза с концентрацией на уровне 2 масс. % к массе сухого нанопорошка. Концентрация дисперсионной фазы изменялась в диапазоне 65 – 75 масс. %. Расход suspension в процессе гранулирования составлял 0,6 кг/ч.

Установлено, что увеличение концентрации нанопорошка вольфрама в suspension в исследуемом диапазоне от 65 до 75 масс. % не способствует значительному изменению размера получаемых микрогранул. Использование в процессе распылительной сушки suspension с содержанием нанопорошка вольфрама более 75 масс. % приводит к нестабильной работе перистальтического насоса, и, как следствие, некачественному распылению.

Было показано, что при концентрации нанопорошка вольфрама в suspension на уровне 68 масс. % обеспечивается не только стабильность процесса гранулирования, но и высокий выход целевой фракции микрогранул 65 %. Производительность микрогранул с размером менее 60 мкм при этом составила 0,35 кг/ч.

Для достижения высокой эффективности последующей плазменной обработки получаемых нанопорошковых микрогранул, важно предотвратить их разрушение в газодисперсном потоке и обеспечить сохранность заданного гранулометрического состава микрогранул, при транспорте по трубопроводу газом-носителем из дозатора дисперсионного сырья в плазменный поток. В этой связи важной характеристикой микрогранул является их механическая прочность.

Установлено, что при проведении ситового отсева нанопорошковые микрогранулы ведут себя

как механически прочные частицы, не подвергаясь разрушению. Кроме того, они не разрушаются некоторое время при помещении в жидкость, что позволяет проводить измерения гранулометрического состава методом лазерной дифракции в водной среде. Однако, при наложении ультразвукового воздействия на водную suspension микрогранулы достаточно быстро распадаются до состояния исходных наночастиц. Это обстоятельство позволяет исключить образование отходов, так как микрогранулы, выходящие за пределы заданных размеров, могут быть возвращены на стадию приготовления наносuspension.

По итогам выполненных исследований определены условия грануляции нанопорошка вольфрама методом распылительной сушки, обеспечивающие наиболее эффективную реализацию процесса и получение микрогранул с набором свойств, достаточных для их последующего использования в процессах плазменной сферидизации (табл. 1).

Таблица 1

Условия грануляции нанопорошка вольфрама

Table 1

Conditions of granulation of tungsten nanopowder

Состав наносuspension	
Дисперсионная среда	Дистиллированная вода
Органическое связующее	Сахароза
Концентрация дисперсионной фазы, масс. %	68
Концентрация связующего, масс. %	2
Характеристики процесса сушки	
Тип форсунки	Ультразвуковая
Сушильный газ	Азот
Температура сушильного газа, °С	105
Расход suspension, кг/ч	0,6
Выход целевой фракции микрогранул, %	65
Производительность микрогранул с размером менее 60 мкм, кг/ч	0,35

Для проведения исследований обработки нанопорошковых микрогранул вольфрама в потоке термической плазмы была изготовлена и аттестована их опытная партия (рис. 3).

Насыпная плотность полученных микрогранул составила 3 г/см³, текучесть — 37 с/50 г. Содержание примесей в микрогранулах составило: кислорода — 3,9 масс. %, азота — 0,06 масс. %,

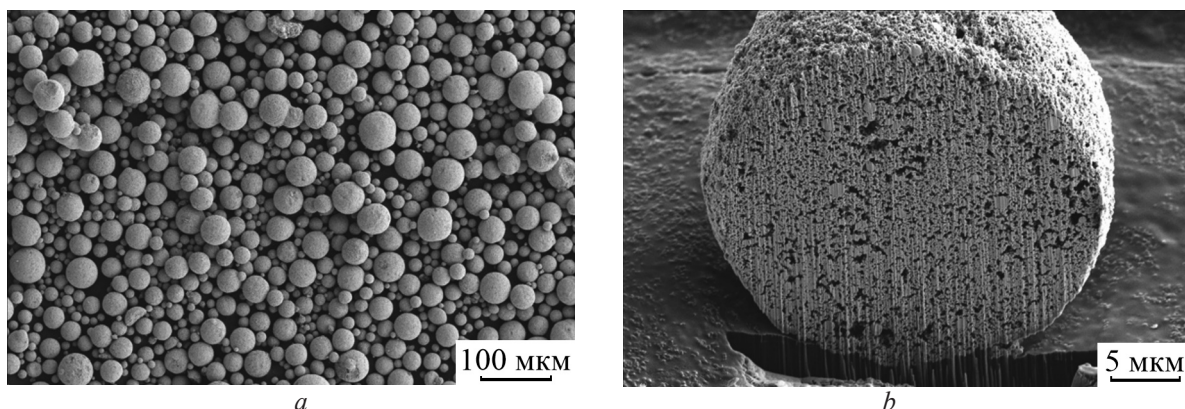


Рис. 3. РЭМ-изображения нанопорошковых микрогранул вольфрама (а); внутренняя структура характерной микрогранулы вольфрама после травления ионами галлия (b).

Fig. 3. SEM images of tungsten nanopowder microgranules (a); internal structure of a characteristic tungsten microgranule after etching with gallium ions (b).

углерода — 0,9 масс. %. Характеристики дисперсного состава: $D_{10} = 15$ мкм; $D_{50} = 26$ мкм; $D_{90} = 43$ мкм, $D_{\min} = 9$ мкм, $D_{\max} = 71$ мкм (рис. 4).

Выполнены экспериментальные исследования уплотнения и сфероидизации нанопорошковых микрогранул вольфрама в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне. Основная цель данного раздела выполненных работ — изучение влияния параметров процесса плазменной обработки на степень сфероидизации и микроструктуру получаемых частиц продукта, а также их насыпную плотность и текучесть. Условия обработки нанопорошковых микрогранул вольфрама в потоке термической плазмы приведены в табл. 2.

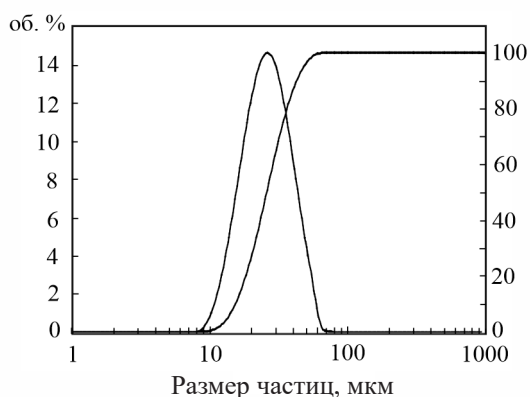


Рис. 4. Распределение нанопорошковых микрогранул вольфрама по размерам.

Fig. 4. Distribution of nanopowder microgranules of tungsten by size.

Таблица 2

Условия плазменной обработки нанопорошковых микрогранул вольфрама

Table 2

Conditions of plasma treatment of tungsten nanopowder microgranules

Характеристика	Значение
Подведенная мощность плазмотрона, кВт	18 – 30
Диаметр сопла плазмотрона (анода), мм	10
Плазмообразующий газ	Ar – H ₂
Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч	2,2
Транспортирующий газ	Ar
Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	0,5
Среднемассовая удельная энтальпия потока плазмы, (кВт·ч)/м ³	1,5 – 4,1
Расход микрогранул, кг/ч	1,2
Место ввода прекурсора в плазму	В канал плазмотрона

Экспериментально установлено, что использование камеры смешения электродугового плазмотрона с введением обрабатываемых нанопорошковых микрогранул вольфрама в канал плазмотрона при концентрации водорода в плазмообразующем газе на уровне 6,5 об. % обеспечивают наибольшую эффективность процесса сфероидизации и стабильную работу и длительный ресурс плазмотрона. Изменение энтальпии плазменной струи в диапазоне от 1,5 до 4,1 (кВт·ч)/м³ приводит к увеличению степени сфероидизации частиц продукта с 92 до 99 %, при этом улучшается текучесть

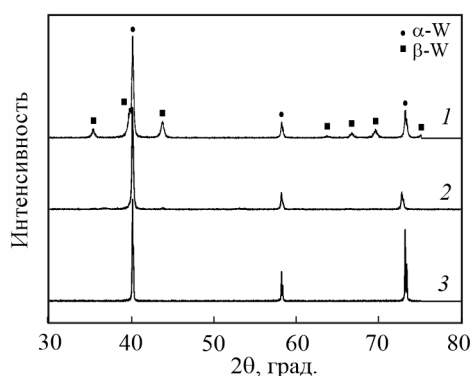


Рис. 5. Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов из вольфрама, полученных на разных стадиях обработки. 1 — нанопорошок, 2 — нанопорошковые микрогранулы, 3 — сфероидизированный микропорошок.

Fig. 5. Comparison of the results of X-ray fluorescence analysis of tungsten powder materials obtained at different processing stages. 1 — nanopowder, 2 — nanopowder microgranules, 3 — spheroidized micropowder.

порошка с 9,6 до 6,5 г/50 г и его насыпная плотность с 7,2 до 10,9 г/см³.

В результате плазменной обработки отмечено значительное снижение примесей кислорода и углерода в сфероидизированном порошке по сравнению с нанопорошковыми микрогранулами. Общее содержание углерода уменьшилось с 0,9 до 0,003 масс. %, а общее количество кислорода — с 3,9 до 0,04 масс. %. Плазменная обработка не только позволила практически полностью убрать орга-

ническую связку из обработанных металлических частиц, но и заметно снизить количество кислорода благодаря присутствию водорода в составе плазмообразующего газа.

Фазовый состав полученного сфероидизированного микропорошка вольфрама характеризуется наличием стабильной кубической α -фазы вольфрама (рис. 5).

При плазменной обработке нанопорошковых микрогранул вольфрама отмечено образование наночастиц вольфрама из-за частичного испарения металла в высокотемпературном газовом потоке и последующей конденсации его паров. Содержание наночастиц находилось в диапазоне от 6 до 10 масс. % и зависело от энергетических характеристик проведения процесса плазменной сфероидизации. Наличие наночастиц в сфероидизированном порошке оказывает отрицательное влияние на его характеристики, ухудшая текучесть микропорошка и являясь источником внесения примесей кислорода. РЭМ-изображения полученного в результате плазменной обработки сфероидизированного порошка вольфрама до и после удаления наночастиц представлены на рис. 6.

По результатам электронной микроскопии образцов сфероидизированного микропорошка вольфрама, а также изучения шлифов этих порошков установлено, что порошок состоит из частиц трех типов (рис. 7).

Первый тип частиц характеризуется гладкой поверхностью, в некоторых случаях с хорошо различимыми границами фрагментов поверхности с размером в диапазоне от 5 до 10 мкм. Однако исходя из анализа внутренней структуры этих частиц установлено, что зерна с таким размером отсут-

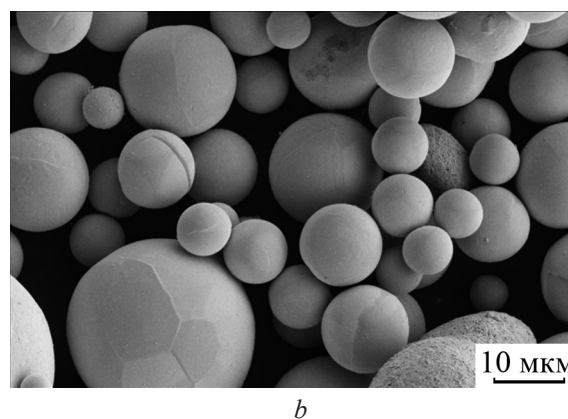
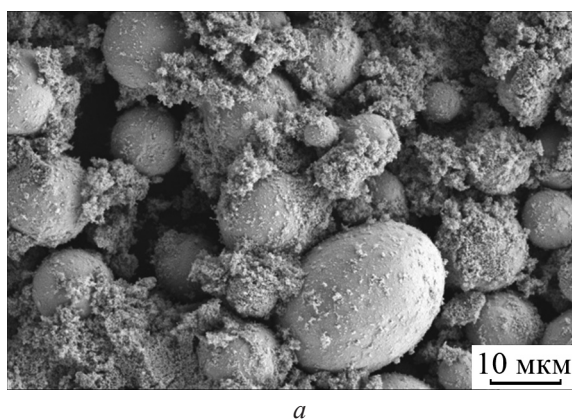


Рис. 6. РЭМ-изображения полученного сфероидизированного микропорошка вольфрама до (a) и после (b) удаления наночастиц.

Fig. 6. SEM images of the obtained spheroidized tungsten micropowder before (a) and after (b) removal of nanoparticles.

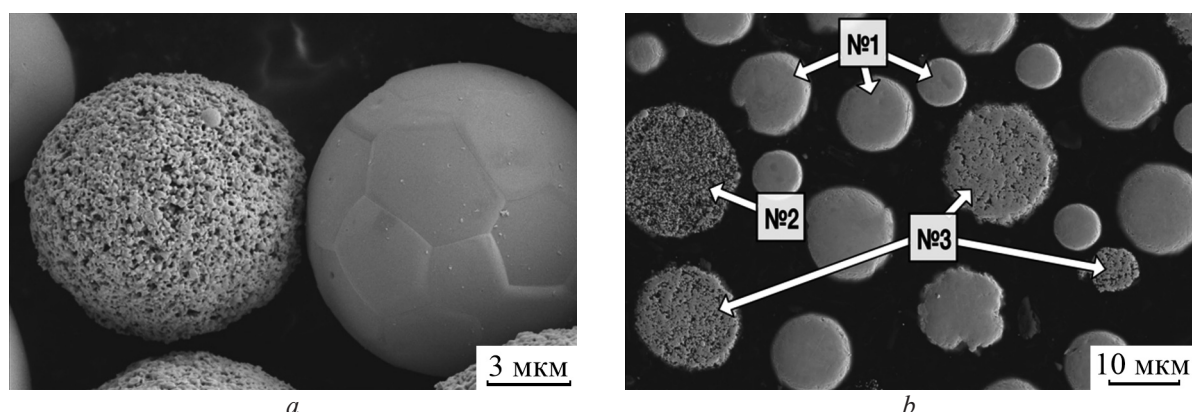


Рис. 7. РЭМ-изображения частиц вольфрама после плазменной обработки (а) и их внутренняя микроструктура (б).

Fig. 7. SEM images of tungsten particles after plasma treatment (a) and their internal microstructure (b).

ствуют. Сопоставление РЭМ-изображений шлифов таких частиц, полученных в режимах электронного и ионного пучка, позволяют утверждать, что внутренняя структура этих частиц характеризуется, как правило, однородным распределением областей с различной кристаллической ориентацией с размером от 0,5 до 2,0 мкм. Данный тип частиц практически не имеет внутренней пористости. Очевидно, что формирование этих частиц осуществлялось по механизму жидкофазного спекания в условиях быстрого нагрева и охлаждения, характерных для процесса плазменной обработки нанопорошковых микрогранул. Второй тип частиц имеет шероховатую и пористую поверхность с размером зерна в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкм. Структура поверхности этих частиц похожа на структуру исходных гранул, однако характеризуется совокупностью признаков процессов твердофазного спекания, сплавления и рекристаллизации наночастиц. Внутренняя структура таких частиц характеризуется наличием равномерной пористости субмикронного размера. Зерна с размерами в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкм имеют хорошо различимые границы и состоят, как правило, из нескольких более мелких зон с различной кристаллической ориентацией. Очевидно, что нагрев подобных частиц в процессе плазменной обработки был недостаточным для их полного расплавления. При анализе структуры сфероидизированных частиц можно выделить и условный третий тип частиц, имеющий признаки первого и второго типа. Структура таких частиц формировалась на границе механизмов жидкофазного и твердофазного спекания.

Увеличение энтальпии плазменного потока в диапазоне от 1,5 до 4,1 (кВт·ч)/м³ приводит к изменению содержания частиц со структурой первого

типа с 62 до 99 %, второго типа — с 22 до 0 % и третьего — с 16 до 1 %. Полученный результат демонстрирует возможность управления структурой частиц изменением как минимум одного параметра плазменного процесса, не исключая использования и других параметров, таких как расход и фракционный состав нанопорошковых микрогранул, условия смешения с плазменным потоком, условия охлаждения газодисперсного потока с обрабатываемыми частицами и т.д.

Результаты экспериментов подтвердили, что, как и при сфероидизации оплавлением плотных частиц вольфрама неправильной формы, свойства сфероидизированных микропорошков чистого вольфрама, полученных из нанопорошковых микрогранул в потоке термической плазмы, определяются условиями смешения обрабатываемых частиц с плазменным потоком, теплофизическими свойствами плазмообразующего газа и энтальпией плазменного потока.

Выводы

Выполнен комплекс экспериментальных исследований процесса получения порошка вольфрама, состоящего из сферических частиц с размерами 20–50 мкм методом плазменной сфероидизации гранулированного нанопорошка вольфрама, полученного плазмохимическим синтезом. Предложенный подход включает грануляцию исходного нанопорошка методом распылительной сушки наносuspензии на его основе и уплотнение/сфероидизацию нанопорошковых микрогранул вольфрама оплавлением в потоке термической плазмы.

Экспериментально установлены параметры процесса плазмохимического синтеза, обеспечива-

ющие получение нанопорошка вольфрама с преимущественно округлой формой частиц со средним размером 60 нм.

Определены условия проведения распылительной сушки и свойства суспензии, состоящей из наночастиц вольфрама, обеспечивающие получение механически прочных нанопорошковых микрогранул вольфрама преимущественно сферической формы с однородной внутренней наноструктурой, не содержащей полостей, с выходом микрогранул с размером менее 60 мкм на уровне 65 % с содержанием примесей кислорода на уровне 3,9 масс. % и углерода — 0,9 масс. %. Насыпная плотность нанопорошковых микрогранул составила 3 г/см³, текучесть — 37 с/50 г.

Экспериментально установлены параметры процесса, управляющие свойствами сфероидизированных микропорошков вольфрама в процессе обработки нанопорошковых микрогранул в потоке термической плазмы, к которым относятся: условия смешения обрабатываемых частиц с плазменным потоком в высокотемпературной зоне, теплофизические свойства плазмообразующего газа, определяемые концентрацией водорода в аргоно-водородной смеси, и энтальпия плазменного потока.

Определены условия проведения процесса плазменной обработки, обеспечивающие получение плотных беспористых микрочастиц вольфрама со степенью сфероидизации до 99 % с содержанием примесей кислорода на уровне 0,04 масс. % и углерода — 0,003 масс. %. Насыпная плотность микропорошка составила 10,9 г/см³, текучесть — 6,5 с/50 г.

Выполненные экспериментальные исследования показали принципиальную возможность получения плотных сферических микрочастиц из нанопорошка вольфрама.

Последующие работы будут направлены на исследование формирования компактных образцов из получаемых микропорошков вольфрама методами послойного наращивания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-19-00112, <https://rscf.ru/project/22-19-00112/>.

Литература/References

1. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer, 1999, 443 p.
2. Neikov O. Handbook of non-ferrous metal powders: Technologies and applications. Elsevier Science, 2009, 1495 p.
3. Knaster J., Moeslang A., Muroga T. Materials research for fusion. Nature Phys., 2016, v. 12, pp. 424 – 434.
4. Ezato K., Suzuki S., Seki Y., et al. Progress of ITER full tungsten divertor technology qualification in Japan: Manufacturing full-scale plasma-facing unit prototypes. Fusion Eng. Des., 2016, no. 109, pp. 1256 – 1260.
5. Vas J.V., Medwal R., Mishra M., et al. Plasma processed tungsten for fusion reactor first-wall material. Journal of Materials Science, 2021, v. 56, no. 17, pp. 10494 – 10509.
6. Zhao Y., Lei M., Zhang X., Feng Y. Research progress of tungsten-based plasma materials in fusion reactors. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, v. 50, no. 9, pp. 3399 – 3407.
7. Waseem O.A., Ryu H.J. Tungsten-based composites for nuclear fusion applications. In book: Nuclear material performance. Eds: Rehab O. Abdel Rahman, Hosam El-Din Mostafa Saleh. 2016, pp.139 – 161.
8. Müller A., Dorow-Gerspach D., Balden Knaster M., et al. Progress in additive manufacturing of pure tungsten for plasma-facing component applications. Journal of Nuclear Materials, 2022, v. 566, art. 153760.
9. Talignani A., Seede R., Whitt A., et al. A review on additive manufacturing of refractory tungsten and tungsten alloys. Additive Manufacturing, 2022, v. 58, art. 103009.
10. Morcos P., Elwany A., Karaman I. et al. Review: additive manufacturing of pure tungsten and tungsten-based alloys. J. Mater. Sci., 2022, v. 57, pp. 9769 – 9806.
11. Dianzheng Wang, Chenfan Yu, Xin Zhou. Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting. Appl. Sci., 2017, v. 7, art. 430.
12. Gu Zhongtao, Ye Gaoying, Liu Chuandong, Tong Honghui. RF induction plasma spheroidization of tungsten powders. High Power Laser and Particle Beams, 2009, v. 21, no. 7, pp. 1079 – 1082.
13. Sheng Y.W., Hao J.J., Guo Z.M. Study on spheroidization of tungsten powders by RF plasma processing. Advanced Materials Research, 2011, v. 295 – 297, pp. 135 – 139.
14. Baoqiang Li, Zhiqiang Suna, Huacheng Jina, et al. Fabrication of homogeneous tungsten porous matrix using spherical tungsten powders prepared by thermal plasma spheroidization process. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, v. 59, pp. 105 – 113.
15. Hailong Zhu, Honghui Tong, Changming Cheng, Ni Liu. Study on behaviors of tungsten powders in radio frequency thermal plasma. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, v. 66, pp. 76 – 82.
16. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980, 360 с.
- Tsvetkov Yu.V., Panfilov S.A. Nizkotemperaturnaya plazma v processah vosstanovleniya [Low-temperature

- plasma in recovery processes]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 360 p. (In Russ.)
17. Grinshpun E.B., Panfilov S.A., Cvetkov Yu.V. Влияние энергетических параметров плазменной струи водорода и расхода трёхокси вольфрама на состав и дисперсность вольфрамового порошка. Физика и химия обработки материалов, 1980, № 2, с. 56 – 63.
 - Grinshpun E. B., Panfilov S. A., Cvetkov Yu. V. Vliyanie energeticheskikh parametrov plazmennoj strui vodoroda i raskhoda tryohokisi vol'frama na sostav i dispersnost' vol'framovogo poroshka [Influence of the energy parameters of the hydrogen plasma jet and the consumption of tungsten trioxide on the composition and dispersion of tungsten powder]. Fizika i himiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of materials treatment], 1980, № 2, pp. 56 – 63. (In Russ.)
 18. Taegong Ryu, Sohn H.Y., Kyu Sup Hwang, Zhigang Z. Fang. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, v. 27, pp. 149 – 154.
 19. Murugan K., Chandrasekhar S.B., Joardar J. Nanostructured α/β -tungsten by reduction of WO_3 under microwave plasma. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, v. 29, pp. 128 – 133.
 20. Enneti R.K. Synthesis of nanocrystalline tungsten and tungsten carbide powders in a single step via thermal plasma technique. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, v. 53B, pp. 111 – 116.
 21. Zhang H., Liu Z., Chen Q. Synthesis of tungsten-based nanoparticles by RF thermal plasma. Proceedings 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC 23 (Montreal, Canada, July 30th – August 4th, 2017), 338 p.
 22. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., et al. Nanopowders production and micron-sized powders spheroidization in DC plasma reactors. In Powder Technology. Ed. by Cavalheiro A.A. IntechOpen: London, UK, 2018; Chapter 1.
 23. Xuhui Zi, Chao Chen, Xiaojun Wang, et al. Spheroidisation of tungsten powder by radio frequency plasma for selective laser melting. Materials Science and Technology, 2018, v. 34, no. 6, pp. 735 – 742.
 24. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков. Патент RU 2 311 225 C1. 05.04.2006, 27.11.2007.
 - Alekseev N.V., Samokhin A.V., Cvetkov Yu.V. Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya nanodispersnykh poroshkov [Plasma installation for the production of nanodisperse powders]. Patent RU 2 311 225 C1. 05.04.2006, 27.11.2007. (In Russ.)
 25. Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., et al. Spheroidization of Fe-based powders in plasma jet of DC arc plasma torch and application of these powders in selective laser melting. Inorganic Materials: Applied Research, 2020, v. 11, no. 3, pp. 579 – 585.
 26. Самохин А.В., Фадеев А.А., Кирпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Берестенко В.И., Асташов А.Г., Завертяев И.Д. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. Патент RU 2 756 327 C1. 16.10.2020, 29.09.2021.
 - Samokhin A.V., Fadeev A.A., Kirpichev D.E., Alekseev N.V., Berestenko V.I., Astashov A.G., Zavertyaev I.D. Plazmennaya ustanovka dlya sferoidizatsii metallicheskih poroshkov v potoke termicheskoy plazmy [Plasma installation for spheroidization of metal powders in a thermal plasma stream]. Patent RU 2 756 327 C1. 16.10.2020, 29.09.2021. (In Russ.)
 27. Грязнов М., Самохин А., Чувильдеев В. и др. Получение композитного порошка системы W–Ni–Fe со сферической формой частиц и исследование возможности его использования в технологии послойного лазерного сплавления. Физика и химия обработки материалов, 2022, № 3, с. 54 – 66.
 - Gryaznov M., Samokhin A., Chuvil'deev V., et al. Poluchenie kompozitnogo poroshka sistemy W–Ni–Fe so sfericheskoy formoy chastic i issledovanie vozmozhnosti ego ispol'zovaniya v tekhnologii posloynogo lazernogo splavljeniya [Preparation of a composite powder of the W–Ni–Fe system with a spherical particle shape and investigation of the possibility of its use in the technology of layered laser fusion]. Fizika i himiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of materials treatment], 2022, № 3, pp. 54 – 66. (In Russ.)
 28. Дорофеев А. А., Самохин А. В., Фадеев А. А. и др. Исследование процесса гранулирования нанопорошка системы W–Ni–Fe методом распылительной сушки. Физика и химия обработки материалов, 2022, № 6, с. 54 – 69.
 - Dorofeev A. A., Samokhin A. V., Fadeev A. A., et al. Issledovanie processa granulirovaniya nanoporoshka sistemy W–Ni–Fe metodom raspylitel'noj sushki [Investigation of the granulation process of nanopowder of the W–Ni–Fe system by spray drying]. Fizika i himiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of materials treatment], 2022, № 6, pp. 54 – 69. (In Russ.)

*Статья поступила в редакцию — 18.07.2023 г.
после доработки — 18.09.2023 г.
принята к публикации — 19.09.2023 г.*

Самохин Андрей Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, исследования и разработка процессов и аппаратов плазмохимического синтеза и обработки порошковых материалов. E-mail: asatokhin@imet.ac.ru.

Фадеев Андрей Андреевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области исследования процессов сфероидизации порошковых материалов, синтеза нанопорошковых материалов в термической плазме и разработки экспериментального оборудования. E-mail: afadeev@imet.ac.ru.

Алексеев Николай Васильевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), ведущий научный сотрудник, специалист в области исследования и разработки процессов в термической плазме электрических разрядов. E-mail: nvalexeev@yandex.ru.

Дорофеев Алексей Андреевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области исследования процессов гранулирования и сфероидизации порошковых материалов. E-mail: adorofeev@imet.ac.ru.

Калашиников Юлиан Павлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), инженер-исследователь, специалист по разработке и исследованию новых высокоэнергетических материалов различного назначения. E-mail: ulian1996@inbox.ru.

Синайский Михаил Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области исследования дисперсного и химического составов нано- и микропорошков, получаемых в плазмохимических процессах, плазмохимического синтеза, плазменной сфероидизации, грануляции и классификации порошков. E-mail: msinaisky@imet.ac.ru.

Завертяев Илья Дмитриевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области исследования характеристик электродугового плазматрона, смешения прекурсоров с потоком термической плазмы в процессах синтеза и обработки порошковых материалов. E-mail: izavertyaev@imet.ac.ru.

Processing of tungsten nanopowder into micropowder consisting of spherical particles

**A. V. Samokhin, A. A. Fadeev, N. V. Alekseev, A. A. Dorofeev,
Yu. P. Kalashnikov, M. A. Sinaisky, I. D. Zavertyaev**

A method for producing tungsten powder consisting of spherical microparticles with dimensions of 20 – 50 μm is considered when processing a granular tungsten nanopowder in a flow of argon electric arc thermal plasma. Experimental studies of plasma chemical synthesis of tungsten nanopowder in a plasma reactor with a limited jet flow during the interaction of tungsten trioxide with a flow of hydrogen-containing plasma generated in an electric arc plasma torch have been carried out. The conditions of spray drying and the properties of a suspension consisting of tungsten nanoparticles have been experimentally determined, ensuring the production of mechanically strong nanopowder microgranules of rounded shape with a homogeneous internal nanostructure that does not contain cavities, with the yield of microgranules with a size of less than 60 μm at the level of 65 %. The influence of the parameters of the plasma processing of nanopowder microgranules in the thermal plasma flow on the degree of spheroidization and the microstructure of the resulting particles has been established.

Keywords: tungsten, nanopowder, plasma chemical synthesis, granules, granulation, spray drying, plasma spheroidization, spherical powder.

Samokhin Andrey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), PhD (Eng), leading research worker; head of laboratory, specialist in research and development of processes and apparatus for plasma-chemical synthesis and processing of powder materials. E-mail: asamokhin@imet.ac.ru.

Fadeev Andrey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), researcher; specialist in research of the processes of spheroidization of powder materials, synthesis of nanopowder materials in thermal plasma and development of experimental equipment. E-mail: afadeev@imet.ac.ru.

Alekseev Nikolay — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), leading researcher; specialist in research and development of processes in thermal plasma of electric discharges. E-mail: nvalxeev@yandex.ru.

Dorofeev Alexey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), junior researcher; specialist in research of granulation and spheroidization of powder materials. E-mail: adorofeev@imet.ac.ru.

Kalashnikov Julian — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), specialist in research engineer; development and research of new high-energy materials for various purposes. E-mail: ulian1996@inbox.ru.

Sinaisky Mikhail — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), researcher; research of dispersed and chemical compositions of nano- and micropowders obtained in plasma chemical processes, plasma chemical synthesis, plasma spheroidization, granulation and classification of powders. E-mail: msinaisky@imet.ac.ru.

Zavertyaev Ilya — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS (119334, Moscow, Leninsky Prospekt, 49), junior researcher; studies of the characteristics of an electric arc plasma torch, mixing of precursors with thermal plasma flow in the synthesis and processing of powder materials. E-mail: izavertyaev@imet.ac.ru.