

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

На правах рукописи



Фадеев Андрей Андреевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
ВОЛЬФРАМА В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО
РАЗРЯДА**

1.3.9 (01.04.08) – Физика плазмы

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Самохин А. В.

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Свойства и применение псевдосплавов на основе вольфрама.....	14
1.2 Плазмохимический метод получения нанопорошков.....	26
1.3 Плазменная сфероидизация порошковых материалов.....	42
1.4 Формулировка цели, предмета и задач исследования	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1 Описание основных узлов плазменной установки.....	56
2.1.1 Плазмотрон	56
2.1.2 Плазменный реактор.....	58
2.1.3. Аппарат фильтрации.....	60
2.1.4. Порошковый питатель (дозатор).....	60
2.1.5. Источник питания	61
2.1.6. Стенд контрольно-измерительных приборов (стенд КИП).....	62
2.2 Описание технологического процесса.....	63
2.2.1 Плазмохимический синтез нанопорошков.....	63
2.2.2. Плазменная сфероидизация	68
2.3 Расчет основных технологических характеристик процесса	74
2.4 Оценка погрешностей измеренных величин и расчетных показателей процесса	76
2.5 Методики определения физико-химических свойств порошков.....	79
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	83
3.1. Условия проведения расчетов процесса получения композитных наночастиц W-Ni-Fe в термической плазме.....	84
3.2. Расчет энерготехнологических показателей процесса.....	85
3.2.1. Нагрев водородно-азотной смеси в электродуговом плазмотроне .	85
3.2.2. Испарение оксидов металлов в инертной среде	87
3.2.3. Синтез системы W-Ni-Fe в процессе водородного восстановления оксидов металлов	88
3.2.4. Энергетические характеристики процесса водородного восстановления оксидов металлов	91
3.3. Выводы.....	94

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE	95
4.1. Конструктивно-технологические характеристики работы электродугового плазмотрона в процессе переработки исходного оксидного дисперсного сырья	95
4.2. Плазмохимический синтез нанопорошков индивидуальных металлов – компонентов псевдосплава системы W–Ni–Fe	100
4.2.1. Плазмохимический синтез нанопорошка вольфрама	100
4.2.2. Плазмохимический синтез нанопорошка никеля	110
4.3. Плазмохимический синтез нанопорошков системы W–Ni–Fe	113
4.3.1. Влияние типа и дисперсности исходного сырья на дисперсный состав нанопорошков системы W–Ni–Fe	120
4.3.2. Влияние режима течения плазменной струи электродугового плазмотрона на дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe	121
4.3.3. Влияние типа плазмохимического реактора на дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe	124
4.3.4. Дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe, собранного в аппарате фильтрации	131
4.4. Физико-химический анализ нанопорошков системы W-Ni-Fe	133
4.4.1. Морфология частиц с элементным энергодисперсионным микроанализом	134
4.4.2. Кристаллографические фазы	137
4.4.3. Анализ состава приповерхностных слоев индивидуальных частиц композитного нанопорошка системы W-Ni-Fe с помощью Оже-спектроскопии	137
4.4.4. Химический состав и формы нахождения элементов на поверхности частиц	138
4.5. Механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в термической плазме	139
4.6. Особенности химического и дисперсного состава нанопорошков системы W-Ni-Fe после дополнительной термохимической обработки ...	145
4.7. Выводы	149
ГЛАВА 5. ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE	152
5.1. Анализ влияния основных параметров процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe	153
5.2. Плазменная сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №1)	156

5.3. Плазменная сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №2)	160
5.3. Плазменная сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №3)	163
5.4. Выводы.....	166
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	170
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ	185
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	188

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Разработки в области плазменных процессов и аппаратов, направленные на создание новых порошковых материалов, занимают одно из важнейших мест в исследованиях, проводимых в ведущих лабораториях и исследовательских центрах [1]. Одним из них является процесс получения нанопорошковых материалов, используемых в качестве прекурсоров для создания изделий с нано или субмикронной структурой, обеспечивающей существенное увеличение их эксплуатационных характеристик [2-4].

Одним из наиболее универсальных способов получения нанопорошков металлов, неорганических соединений и их композиций, обеспечивающим возможность управления их свойствами – размером частиц, химическим и фазовым составом, является их синтез в термической плазме электродугового разряда [1, 5].

Значительный интерес в области создания изделий с высокими физико-механическими характеристиками представляют псевдосплавы на основе вольфрама состава вольфрам-никель-железо (W-Ni-Fe) с мелкозернистой внутренней структурой [4]. Одним из перспективных подходов для достижения субмикронной структуры в тяжелых вольфрамовых псевдосплавах является использование нанопорошков системы W-Ni-Fe в сочетании с высокоинтенсивными методами спекания.

Учитывая возможности и преимущества плазменных процессов, а также уровень развития плазменной техники, обеспечивающий её использование в промышленном производстве, разработка представленных в работе новых подходов к получению порошков псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда позволит заложить научно-технологическую основу для создания нового поколения материалов.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы являлось экспериментальное изучение процесса формирования порошков псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда, включающее исследование процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe и процесса плазменной сфероидизации микрогранул на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести термодинамические расчеты равновесных энерготехнологических характеристик процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме.

2. Провести экспериментальные исследования процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в потоке термической плазмы электродугового разряда в реакторе с ограниченным струйным течением. Определить возможные конструктивные и технологические способы управления дисперсным составом получаемых нанопорошков.

3. Разработать и обосновать механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe при их получении в термической плазме электродугового разряда.

4. Провести испытание полученных нанопорошков системы W-Ni-Fe в процессе плазменной сфероидизации нанопорошковых гранул, изготовленных на их основе.

5. Исследовать физико-химических свойства и структуру полученных нанопорошков и сфероидизированных микропорошков.

Научная новизна

1. Впервые предложен и экспериментально исследован процесс плазмохимического синтеза нанопорошков вольфрамовых псевдосплавов системы W-Ni-Fe со средним размером частиц 70 нм в термической плазме электродугового разряда. Определены возможные конструктивные и

технологические способы управления дисперсным составом получаемых нанопорошков в диапазоне изменения значений их удельной поверхности от 3,6 до 10,3 м²/г.

2. Впервые предложен и экспериментально исследован процесс получения микропорошков вольфрамовых псевдосплавов системы W-Ni-Fe с размером частиц от 20 до 50 мкм, имеющих сферическую форму частиц с субмикронной внутренней структурой, при обработке нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда.

3. Экспериментально подтверждено, что в плазмохимическом реакторе с ограниченным струйным течением формируются композитные наночастицы системы W-Ni-Fe, обладающие структурой «ядро-оболочка», где ядро - вольфрам, а оболочка (толщиной от 2 до 5 нм) - трёхкомпонентный сплав W-Ni-Fe.

4. Сформулированы и экспериментально подтверждены основные положения механизма формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда.

5. Подтверждением научной новизны являются два патента РФ: (Патент РФ № 2707455 от 26.11.2019); (Патент РФ № 2756327 от 29.09.2021).

Практическая значимость работы

1. Полученные в работе научные результаты легли в основу разработок и испытаний новых схем изготовления наноструктурных псевдосплавов на основе вольфрама и изделий из них с повышенными функциональными характеристиками, включающие стадии плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe и их высокоскоростного спекания методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). По результатам испытаний полученных опытных образцов установлено достижение в них

равномерной субмикронной структуры, что позволило повысить их механические характеристики до 20% по сравнению с образцами, изготовленными по традиционной технологии из промышленного сырья.

2. Результаты экспериментальных исследований процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в потоке термической плазмы использованы при выполнении исследовательской работы по Гранту РФФИ 11-08-12044-офи-м-2011 на тему «Разработка физико-химических основ процесса получения в термической плазме нанопорошков компонентов псевдосплавов на основе вольфрама для создания объемных наноструктурных материалов, обеспечивающих значительное повышение эксплуатационных характеристик».

3. Получен патент РФ на изобретение «Сферический порошок псевдосплава на основе вольфрама и способ его получения» (Патент РФ № 2707455 от 26.11.2019).

4. Получен патент РФ на изобретение «Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы» (Патент РФ № 2756327 от 29.09.2021).

5. Полученные в работе научные результаты использованы в ходе выполнения проекта по теме «Разработка технологии и оборудования для прецизионного производства ответственных сложнопрофильных изделий специального назначения с целью перехода промышленности Российской Федерации к новому типу производства продукции в рамках шестого технологического уклада», выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». В результате выполнения проекта спроектирована, изготовлена и введена в эксплуатацию в АО «Гиредмет» экспериментальная установка плазменной сфероидизации металлических порошков.

6. Полученные в работе научные результаты использованы в ходе выполнения проекта, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и

разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», по разработке узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминидов никеля. В результате выполнения проекта получен патент РФ на изобретение «Способ получения узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминидов никеля» (Патент РФ №2681022 от 26.06.2018).

7. Полученные в работе научные результаты использованы в ходе выполнения НИОКР по теме: «Разработка и изготовление экспериментального образца лабораторной установки плазменной сфероидизации порошка титана» по Договору поставки научно-технической продукции, заключенному между ИМЕТ РАН и Институтом высоких технологий, Харбин, КНР.

8. Полученные в работе научные результаты использованы в ходе выполнения работ по Договору на поставку и монтаж установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050. В результате выполнения проекта спроектирована, изготовлена и испытана установка плазменной сфероидизации металлического порошка в ФГУП «ВИАМ».

9. Полученные в работе научные результаты использованы при разработке в ООО «НПО «Металл» электродного материала марки СТИМ-3БВн, модифицированного тугоплавкими нанодисперсными компонентами. Детали из титанового сплава ВТ 20 типа «Фланец», «Стакан», «Обтюратор», упрочненные электродными материалами марки СТИМ-3БВн прошли стендовые ресурсные испытания в полном объеме и рекомендованы для внедрения в технологический процесс изготовления авиационного двигателя 117С, разработанного научно-техническим центром им. А. Люльки ОАО «НПО «Сатурн» (г. Москва). В настоящее время данные электродные материалы марки СТИМ-3БВн поставляются на предприятия: Публичное акционерное общество «ОДК-Уфимское моторостроительное

производственное объединение» (ПАО «ОДК-УМПО»; г. Уфа); Лыткаринский машиностроительный завод – филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Лыткарино, Московская область); Акционерное общество «Научно-производственный центр газотурбостроения «Салют» (г. Москва).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Основные энерготехнологические характеристики плазмохимического процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe на основании расчетов равновесных составов и термодинамических свойств.

2. Экспериментально определенные параметры процесса плазмохимического синтеза, обеспечивающие получение нанопорошков системы W-Ni-Fe со структурой наночастиц «ядро-оболочка» в реакторе с ограниченным струйным течением и управляющие их дисперсным составом.

3. Экспериментально определенные параметры процесса плазменной сфероидизации, обеспечивающие получение микропорошков системы W-Ni-Fe со сферической формой частиц с субмикронной внутренней структурой при обработке гранулированных нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда.

4. Физико-химические свойства нанопорошков системы W-Ni-Fe и сфероидизированных микропорошков системы W-Ni-Fe, полученных в термической плазме электродугового разряда.

Личный вклад автора

Весь объем экспериментальных исследований процессов формирования порошков компонентов псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда, включающий обсуждение постановки задачи, подготовку экспериментального оборудования, проведение

экспериментов, обработку результатов экспериментов, а также их обсуждение, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит также в подготовке научных статей совместно с научным руководителем Самохиным А.В. Кроме того, автор участвовал в проектировании и введении в эксплуатацию установок плазменной сфероидизации металлических порошков.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных приборов и методов, сопоставлением полученных результатов с данными других исследований и современными представлениями о процессах, происходящих при взаимодействии термической плазмы с веществом.

Достоверность сделанных выводов подтверждается большим объемом проведенных исследований и воспроизводимостью результатов.

Основные положения и результаты работы представлены и обсуждены на: 9-ой, 10-ой, 11-ой, 14-ой, 15-ой, 16-ой, 17-ой научных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва (2012–2020 гг.); международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» г. Санкт-Петербург (2012 г.); международной конференции «The 39th IEEE International Conference on Plasma Science», Шотландия, Эдинбург (2012 г.); 3-ей Всероссийской молодёжной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Москва (2012 г.); V Всероссийской конференции по наноматериалам, г.Звенигород (2013 г.); международной конференции «E-MRS 2016», Польша, Варшава (2016 г.); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г.Екатеринбург, (2016 г.); XIV Китайско-Российском симпозиуме «Новые материалы и технологии», Санья, Китай (2017 г.); 16-ой

научно-технической конференции «Новые перспективные материалы, оборудование и технологии для их получения», в рамках МеталлЭкспо-2017, 16 ноября., ВДНХ, Москва (2017 г); международной конференции «8th International Conference on the Frontiers of Plasma Physics and Technology (FPPT-8)», Viña del Mar, Valparaíso, Chile (2017); 7-ой международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль (2018); международной конференции «The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2018)», Италия, г. Рим (2018 г.); III и IV международной конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», ВИАМ, Москва, (2017 и 2018 г.г.); международном симпозиуме «The 11-th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy (ISNTP-11)», Падова, Италия (2018); международной конференции «Third International Conference on Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Applications (ICN 2018)», Kottayam, Kerala, India (2018); VII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2020», Москва, (2020).

Публикации

Основное содержание выполненной работы в полной мере изложено в 22 печатной работе: 20 статей опубликовано в рецензируемых журналах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus; 14 статей в сборниках материалов конференций, входящих в базы данных РИНЦ; 2 патента РФ на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и 5-ти приложений. Диссертация изложена на 194 страницах,

содержит 23 таблицы, 86 рисунка, список использованной литературы, включающий 204 наименований, а также список основных публикаций.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Свойства и применение псевдосплавов на основе вольфрама

Вольфрам (W) (нем. Wolf Rahm) является редким металлом, его содержание в природе примерно такое же, как олова (Sn). Самые большие известные запасы вольфрама находятся в Казахстане, Китае и в Северной Америке. Обладая самой высокой температурой плавления (3422 °C) и одной из самых высоких плотностей (19,3 г/см³), произвел революцию в современном технологическом мире.

В природе находится лишь ограниченный выбор металлов, обладающих плотностью более 17 г/см³: (W, Re, Os, Ir, Pt, Au, U). Из этих металлов вольфрам является единственным элементом, который широко используется в различных технических приложениях, в частности, требующих значений плотности урана (U). Данный элемент использовался десятилетиями при изготовлении противовесов, материалов для защиты от ионизирующего излучения, но его использование быстро сократилось из-за его радиоактивности и высокой химической активности, приводящей к быстрой коррозии изделий. Золото (Au) и металлы Pt-группы используются только в специальных приложениях и исключены из массового использования из-за их высокой стоимости.

Несмотря на относительно высокую стоимость, использование вольфрама и материалов на его основе привело к таким инновациям, как изготовление ламп накаливания, генерации рентгеновских лучей, защите от ионизирующего излучения, инструментам для обработки металлов [6, 7].

Чрезвычайно высокая температура плавления чистого вольфрама делает общий подход к его производству через расплавление и литьё непрактичным. Методы специализированной высокотемпературной порошковой металлургии позволяют перерабатывать чистый вольфрам в пруток, лист и проволоку для самых разных применений. Однако эти операции дорогостоящие, требуют использование высоких температур и ограничены

по размеру и форме готового изделия. Все эти факторы ограничивают использование чистого вольфрама и приводят к необходимости использовать сплавы на основе вольфрама.

Тяжелые сплавы на основе вольфрама (вольфрамовые псевдосплавы) не являются сплавами в истинном смысле слова, более правильно классифицировать их как металлические материалы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, образующие структуру металлматричного композита. Практически все производимые вольфрамовые псевдосплавы представляют собой двухфазные материалы с основной фазой вольфрама в сочетании со связующей фазой, содержащей переходные металлы и растворенный вольфрам [4, 7-11]. Как следствие, они характеризуются совокупностью уникальных свойств, производных обеих фаз:

- за счет более низкой температуры спекания стоимость их изготовления снижена;
- значения их прочности сопоставимы со многими среднеуглеродистыми сталями;
- обладают высоким температурным коэффициентом модуля упругости;
- обладают низким коэффициентом теплового расширения и высокой теплопроводностью;
- обладают низкой токсичностью;
- из них может быть изготовлен более широкий диапазон размеров и форм за счет достижения значений максимальной плотности через жидкую фазу;
- обладают улучшенной обрабатываемостью с помощью обычных инструментов и техники;
- легко перерабатываются для экономии и защиты окружающей среды;
- являются идеальным материалом в качестве замены Pb или U в существующих приложениях.

Однако необходимо отметить, что данные материалы не являются высокотемпературными. Данное свойство зависит от фазы связующего компонента с более низкой температурой плавления.

Текущее использование вольфрамовых псевдосплавов весьма разнообразно и охватывает широкий диапазон потребительских, промышленных, медицинских, аэрокосмических и военных приложений, которые включают [12-16]:

- инерционные демпфирующие грузы для дисководов персональных компьютеров и рулей самолетов;
- балансировочные грузы для турбин, коленчатых валов и винтов вертолетов;
- регулировочные грузы центра тяжести в самолетах, ракетах, лодках и гоночных автомобилей;
- радиационную защиту, контейнеры для радиоизотопов и коллимационные апертуры для рентгеновских систем;
- сердечники для поражения тяжелой брони и для осколочных снарядов;
- дробь для охоты и пули для стрельбы;
- компактные роторы гироскопов и маховичные накопители энергии;
- кожухи приборов высокой плотности для нефтяных и газовых скважин;
- роторы для часов;
- расточные оправки с низким уровнем вибрации, высокой жесткостью и оправки для металлообработки.

В таблице 1 представлено сравнение физических свойств некоторых металлов со свойствами вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe.

Таблица 1

Сравнение физических свойств металлов со свойствами вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe

Материал	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	E, гПа	К. теплового расширения, $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	К. теплопроводности, Вт/(м·К)
Mg	1,7	629	44	26	159

Al	2,7	660	69	24	210
Ti	4,5	1670	116	9	17
Fe	7,9	1536	207	12	76
Pb	11,4	328	14	29	33
Ta	16,6	2996	186	7	54
W-Ni-Fe	от 17,1 до 18,5	~1450	310- 380	~5	от 70 до 100
U	19,1	1132	160	19	27
W	19,3	3420	410	4	163
Au	19,3	1064	80	14	301
Pt	21,4	1769	171	9	69
Ir	22,5	2443	524	7	147

В настоящее время широко используются вольфрамовые псевдосплавы, как правило, тройных или четверных композиций, содержащие от 90 до 98 масс.% вольфрама в сочетании с некоторыми примесями Ni, Fe, Cu, Co, Mo, с плотностями, приближающимися к 19 г/см^3 [12-16]. Первая, разработанная в 1938 году с таким составом, была тройная система W-Ni-Cu, которая используется в промышленности и в настоящее время. Псевдосплавы данной системы обладают самой низкой температурой жидкофазного спекания, самой низкой магнитной проницаемостью и самой высокой теплопроводностью, но при этом обладают низкими механическими свойствами.

На сегодняшний день отраслевым стандартом для использования в различных технических приложениях является тройная система W-Ni-Fe [12]. Диапазон содержания вольфрама находится в пределах от 90 до 98 масс.%. Содержание вольфрама менее 90 масс.% используется редко из-за значительного количества жидкой фазы, которая образуется во время жидкофазного спекания. Это приводит к потере контроля формы во время спекания и значительной неоднородности по плотности в результате гравитационного осаждения более плотной твердой фазы в расплавленной связующей фазе.

Состав, соотношение связующей (или матричной) фазы главным образом влияет на механические свойства псевдосплавов и подбирается таким образом, чтобы избежать образования хрупких интерметаллидных фаз.

В результате многочисленных исследований было определено, что оптимальным соотношением Ni и Fe для системы W-Ni-Fe является $2 \leq \text{Ni/Fe} \leq 4$, обеспечивающее наилучшие общие свойства в спеченном и отожженном состояниях с отсутствием интерметаллидов в широком диапазоне скоростей охлаждения.

При $\text{Ni/Fe} < 1$ вероятность образования хрупкой фазы Fe_7W_6 на границах раздела с вольфрамовой матрицей возрастает по мере уменьшения отношения Ni/Fe. Данный эффект может быть использован в псевдосплаве, когда необходимо обеспечить и контролировать его преднамеренное разрушение, вызванное напряжением.

При соотношении $1,5 \leq \text{Ni/Fe} \leq 2$ спекание происходит более медленно из-за более низкой растворимости вольфрама в расплавленном связующем. Эти псевдосплавы обладают эквивалентными механическими свойствами в спеченном состоянии, как и псевдосплавы с более высоким содержанием Ni, но несколько более низкими свойствами после спекания, чем последние.

Соотношение $6 \leq \text{Ni/Fe} \leq 7$ характерно для псевдосплавов с низкой магнитной проницаемостью. Увеличение содержания никеля приводит к существенному падению магнитной проницаемости связующей фазы. Этот вариант легирования, при достаточно высоких скоростях охлаждения при спекании, обеспечивает альтернативу псевдосплавам системы W-Ni-Cu в тех случаях, когда требуется парамагнитные свойства материала.

Для $\text{Ni/Fe} > 7$ существует большая вероятность образования Ni_4W , однако при использовании закалки возможно получить механические свойства псевдосплава, превышающие свойства сплавов с более низким соотношением Ni/Fe [14].

Для специальных применений, требующих большей твердости, чем твердость псевдосплавов системы W-Ni-Fe (например, для использования в качестве штампов или деталей, подверженных износу) в качестве легирующей добавки может быть использован молибден (Mo) [17]. В ходе жидкофазного спекания добавки молибдена значительно уменьшают размер

зерна вольфрама. Псевдосплав, содержащий 83 % W и 12 % Mo в сочетании с относительно высоким соотношением Ni/Fe, может обеспечить твёрдость на уровне 36 HRC, что на 20 % выше, чем значения твёрдости псевдосплавов системы W-Ni-Fe (от 24 до 29 HRC).

Добавление кобальта (Co) в диапазоне от 5 до 15 % в псевдосплавы системы W-Ni-Fe повышает как их прочность, так и пластичность [18, 19]. Наличие кобальта в связующей фазе обеспечивает упрочнение твёрдого раствора и повышение прочности на границах раздела с вольфрамовой матрицей, что в свою очередь приводит к повышению квазистатических свойств при деформационном разрушении. При увеличении скорости охлаждения в процессе спекания происходит увеличение содержания растворенного вольфрама в метастабильном твёрдом растворе связующего. В общем случае, чем больше концентрация растворенного вольфрама в нём, тем будут выше достижимые пластические свойства псевдосплава на растяжение. При добавке (замещении) к связующему Ni-Fe более 20 % кобальта для контроля фазы $(Fe, Co)_7W_6$ в процессах спекания необходимо использовать закалку (в зависимости также от соотношения Ni/Fe). Прирост прочности, пластичности и ударной вязкости обеспечивается за счёт полного замещения железа на кобальт. При этом соотношение Ni/Co находится в диапазоне от 2:1 до 9:1. Важно отметить, что после процесса спекания данных псевдосплавов необходимо проводить термическую обработку для контроля образования интерметаллидной фазы Co_3W , а также обеспечить требуемую скорость охлаждения по толщине для контроля возможного образования трещин. Это, в свою очередь, накладывает ограничения на размеры получаемых деталей из данного типа псевдосплавов.

Практически все производители псевдосплавов на основе вольфрама во всем мире при их производстве используют традиционные методы порошковой металлургии [20, 21]. Эти методы предпочтительны по двум основным причинам. Во-первых, ранее упомянутая очень высокая температура плавления вольфрама (3420 °C) исключает использование

расплавления и литья. Во-вторых, методы порошковой металлургии позволяют за счет способности формировать детали чистой формы или заготовки близкой к чистой форме снизить себестоимость изделий. Основными стадиями изготовления вольфрамовых псевдосплавов являются:

- Выбор исходного сырья. В качестве исходного сырья используют особо чистые порошки вольфрама, полученные после восстановления оксида вольфрама в среде водорода, а также карбонильные порошки связующего компонента. Размер частиц компонентов исходного сырья находится в диапазоне от 1,5 до 8 мкм.
- Порошковое механическое смешивание с образованием однородной смеси заданного состава.
- Прессование смеси порошка под высоким давлением в фасонной оснастке.
- Жидкофазное спекание в водородсодержащей среде при температуре более 1460 °С.
- Дополнительная обработка для повышения механических свойств (ротационная ковка, гидроэкструзия и пр.).

При повышении температуры спекания псевдосплав системы W-Ni-Fe до 1450 °С происходит образование жидкометаллической фазы (рис. 1) [22].

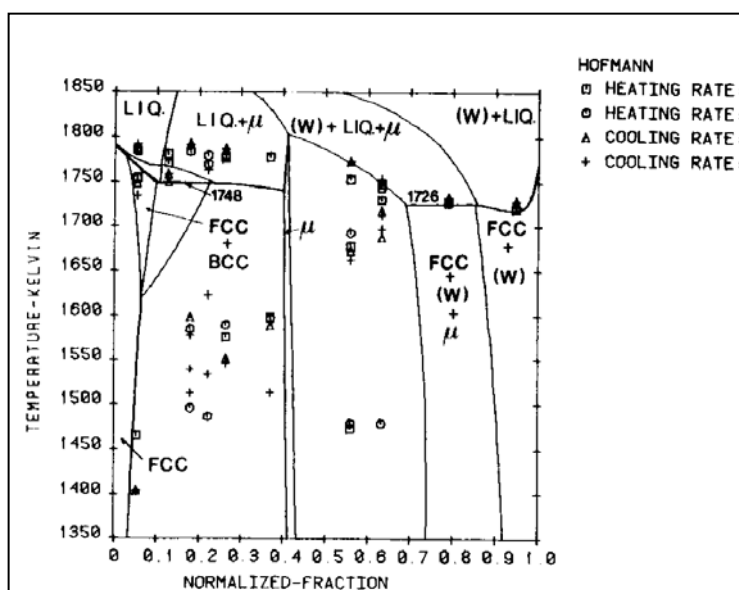


Рис. 1 Диаграмма состояния вольфрамового псевдосплавa: W(90 масс.%) - Ni(5 масс.%) - Fe [22]

Температура солидуса при этом будет зависеть от комбинации элементов с более низкой температурой плавления. В основном, жидкофазное спекание выполняется при температурах на 30 °С и более выше температуры солидуса псевдосплава. Эта дополнительная температура за счет увеличения растворимости вольфрама способствует образованию большей объемной доли расплавленной связующей, тем самым способствуя сфероидизации вольфрама. Растворение вольфрама продолжается по мере достижения равновесной концентрации и сопровождается объемным ростом частиц от первоначальных ограненных кристаллитов до крупных частиц сферической формы (созревание Оствальда). Наиболее характерная структура спеченного материала при этом представляет собой вольфрамовую матрицу в сочетании со связующим, содержащим от 20 до 25 масс.% вольфрама в метастабильном твердом растворе. Характерный размер частиц вольфрамовой матрицы при этом находится в диапазоне от 30 до 60 мкм (рис. 2).

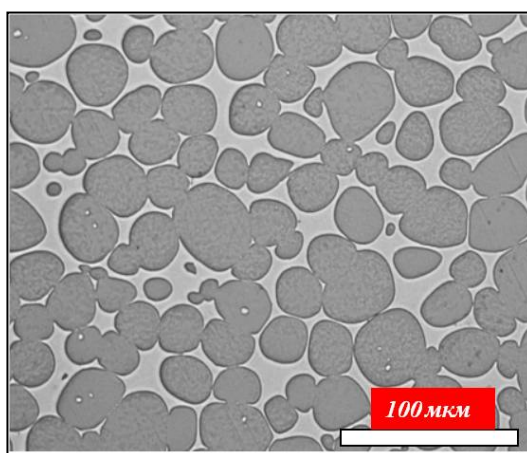


Рис. 2 Изображение характерной микроструктуры вольфрамового псевдосплава (система W-Ni-Fe) [21]

К современным материалам, изготовленным из вольфрамовых псевдосплавов, предъявляют всё более высокие требования, в частности к их механическим характеристикам. К примеру, величина предела прочности вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe, изготовленного по традиционной технологии, с содержанием вольфрама не менее 90 масс.% не превышает 1000 МПа [8-12]. Традиционные пути повышения их

механических свойств, включающие термомеханическую или деформационную обработку, позволяют обеспечить повышение предела прочности до 1560 МПа при сохранении достаточно высокого уровня пластичности [23-26], однако для специальных приложений прочность этих материалов недостаточна.

Одним из методов повышения прочности, трещиностойкости сплавов является формирование в них наноразмерной или ультрамелкозернистой внутренней структуры [27, 28]. Нанотехнологии являются обширной сферой исследовательской и производственной деятельности, связанной с созданием и использованием материалов, которые имеют характерный размер первичных структур не более 100 нм. Их использование приводит к получению принципиально новых свойств создаваемых материалов, объектов и изделий на их основе [29-35]. Для этого необходима разработка новых технологических процессов, позволяющих формировать в спекаемых из порошков материалах однородную высокоплотную наноразмерную или ультрамелкозернистую структуру, что может быть достигнуто только при использовании исходных наноразмерных порошков. В связи с этим в последние два десятилетия большинство работ в области совершенствования характеристик материалов на основе вольфрамовых псевдосплавов проводились в следующих направлениях [36, 37]:

- создание в вольфрамовых псевдосплавах ультрамелкозернистой или нанокристаллической структуры путем использования ультрамелкозернистых или нанокристаллических порошков вольфрама, либо путем интенсивной пластической деформации заготовок [38];
- замена традиционных составов матриц на составы, способные к деформации и разрушению путем адиабатического сдвига; среди этих составов особое внимание уделяется аморфным сплавам [39];
- разработка новых технологических процессов консолидации, отличающихся кратковременностью теплового и силового воздействия (динамическое магнитное, электроимпульсное, взрывное

компактирование и др.) что позволяет сохранить в вольфрамовых псевдосплавах особенности исходных материалов: малый размер зерна вольфрама и аморфную структуру матрицы [34].

Из вышесказанного видно, что порошки играют основную роль в формировании требуемого комплекса свойств в вольфрамовых псевдосплавах.

Как было показано ранее, в рамках традиционной технологии получения вольфрамовых псевдосплавов системы W-Ni-Fe размер частиц вольфрама будет во многом определять размер зерна в спеченном материале, степень разнотерности и долю границ в системе «W-W». Именно это будет определять механические свойства изделий, изготовленных из вольфрамовых псевдосплавов. Если ранее для уменьшения размера зерна в вольфрамовых псевдосплавах мог использоваться метод введения дисперсных оксидов [40], то в настоящее время для уменьшения размера зерна в данных материалах наибольшее внимание уделяется использованию наноразмерных металлических композиций.

Для получения мелкозернистых и наноразмерных порошков компонентов вольфрамовых псевдосплавов используется: механическое легирование; высокоэнергетический криогенный размол; соосаждение порошков W, Ni, Fe, Co; получение порошков с покрытиями и другие методы. В целом можно выделить два основных подхода.

В первом из них используется механический высокоэнергетический размол, реализуемый преимущественно в планетарных мельницах [41-47]. В этих условиях возможно получать металлический порошки с размером 100 нм и менее при длительных временах размолы, достигающих нескольких десятков часов. Помимо обеспечения получения наноразмерных частиц при размолу происходит механоактивация частиц, позволяющая проводить компактирование в режиме твердофазного спекания, не вызывающего роста зерна в получаемом псевдосплаве.

Другая группа процессов включает предварительное получение

наноразмерных порошков смеси оксидов металлов, подвергаемых затем водородному восстановлению с образованием наноразмерной металлической композиции [48-50]. Наноразмерные оксиды металлов получают размолот традиционных порошков, а также осаждением наноструктурных гидроксидов металлов из водных растворов солей с последующей сушкой и термическим разложением с образованием оксидов.

Механическое легирование вольфрамовых псевдосплавов было опробовано рядом исследователей, причем в ранних работах без большого успеха. Так порошки вольфрама с размером частиц от 1 до 2 мкм смешивались в высокоэнергетических мельницах (атриторах) с порошками Ni, Fe крупностью менее 10 мкм в течение от 400 до 600 часов. В дальнейшем они отжигались в вакууме при 700 °С. В структуре спеченного из такой смеси материала вместо никеля и железа был обнаружен интерметаллид. Сплавы обладали низкими механическими свойствами, а жидкофазное спекание (ЖФС) привело к резкому росту зерна, что не позволило достичь ожидаемых результатов [51]. Подготовка порошков компонентов вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe с использованием криогенного размола в атриторе и с последующим твердофазным или кратковременным ЖФС позволила получить плотный материал с субмикронным размером зерна, хорошими механическими свойствами при изгибе и удовлетворительной микротвердостью [52]. Использование механического легирования позволяет осуществлять реакции в твердом состоянии и получать порошки новых сплавов, включая неравновесные системы и аморфные сплавы. Частицы, получаемые методом механического легирования, имеют форму чешуек, что может привести к характеру течения разрушения по механизму адиабатического сдвига АС [53]. Использование механического легирования – высокоэнергетического размола для получения вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe из соответствующих нанопорошков малоэффективно. Получение гомогенно распределенных смесей при исходном размере частиц в десятые и сотые доли

микрометра должно занять слишком много времени. При проведении технологических операций размолла нанопорошки ввиду своей активности неизбежно приобретают значительное количество кислорода, который связывается в виде соответствующих оксидов. Его количество столь велико, что требуется проведение дополнительной операции – восстановления порошка системы W-Ni-Fe в водороде.

Мелкодисперсные порошки вольфрама с покрытиями из различных материалов обеспечивают возможность улучшить гомогенность вольфрамового псевдосплава и создать из вольфрамовых частиц микроструктуру с малой площадью соприкосновения, что обеспечивает способность к адиабатической сдвиговой деформации на субмикронном уровне [54]. В работах [55-59] описан метод получения нанопорошков системы W-Ni-Fe-Co, которые получали при обработке вольфрамовой кислоты водными растворами солей Ni, Fe и Co различной концентрации с последующей сушкой и восстановлением водородом. Смесь полученных металлических порошков со средним размером частиц около 0,3 мкм представляла собой конгломераты наночастиц с размером менее 100 нм.

Рассмотренные выше способы получения дисперсных и наноразмерных порошков вольфрамовых псевдосплавов, а также их компонентов являются малопроизводительными и энергозатратными.

Среди представленных в литературных источниках методов получения наноразмерных порошков присутствуют и процессы, основанные на использовании термической плазмы.

1.2 Плазмохимический метод получения нанопорошков

Одними из первоначальных подходов в получении наноразмерных порошков можно считать проводимые в СССР исследования процессов восстановительного синтеза соединений вольфрама и других тугоплавких металлов в плазме [60-65]. В работе [63] отмечается, что использование метода плазмохимического синтеза вольфрамсодержащих нанопорошков имеет преимущества по сравнению с традиционными процессами, обусловленные возможностью перевода исходных реагентов в парообразное состояние с последующим быстрым охлаждением, что обеспечивает необходимые условия формирования наноразмерных частиц целевого продукта. При этом изменение параметров проведения процесса дает возможность управлять дисперсным, фазовым и химическим составами получаемых нанопорошков.

Под «плазмой» в классическом понимании обычно подразумевают четвертое газообразное состояние вещества, содержащее электрически заряженные частицы. Заряженными частицами могут быть электроны, ионы или молекулы, а в случае процессов синтеза - заряженные наночастицы. Поскольку носители заряда подвижны, плазма обладает электрической проводимостью. В рамках классификации плазменных процессов различают равновесную и неравновесную плазму. В равновесной плазме энергия всех заряженных частиц равна; в то время как в неравновесной плазме электроны имеют наибольшую, более тяжелые ионы меньшую, а электрически нейтральные частицы наименьшую энергию.

В промышленных процессах равновесную плазму разделяют на «термическую (низкотемпературную)» и «горячую (высокотемпературную)». В аспекте исследований процессов получения нанопорошковых материалов используют именно потоки термической плазмы.

В основном, термическая плазма генерируется в плазмотронах дугового (ЭД) или индуктивного высокочастотного (ВЧ) разряда и может быть

описана как высокоэнтальпийный поток с низкой степенью ионизации, с широким диапазоном скоростей от нескольких м/с [66-70] до сверхзвуковых значений [71, 72] и температурой в диапазоне от 2000 до 20000 К. При таких условиях в потоке термической плазмы обеспечиваются условия, при которых увеличивается скорость химических реакций и снижается время теплопередачи в процессах получения наноразмерных материалов [73-76]. Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствуют о конкурентоспособности плазменного метода и широких возможностях его применения. Как показывают оценки, себестоимость нанопорошков, производимых по плазменным технологиям в производственных условиях, должна незначительно отличаться от себестоимости «традиционных» порошков.

В настоящее время в процессах получения нанопорошков широкое распространение получили плазменные реакторы на базе ВЧ плазмотронов, разработанные и выпускаемые компанией Текна (Канада) [77]. Использование безэлектродных ВЧ плазмотронов исключает внесение примесей продуктов эрозии электродов в получаемые продукты, что может иметь место при использовании электродуговых плазменных генераторов. В СССР достаточно активно велись исследования и разработки процессов в потоках ВЧ плазмы и производились соответствующие источники питания ВЧ плазмотронов, однако в настоящее время подобное оборудование не выпускается. Имеющийся опыт разработок ВЧ плазменных процессов основан, как правило, на использовании ВЧ установок, изготовленных в 1970-90-х годах. В этой связи, создание новых технологий с использованием современных ВЧ плазменных генераторов с большой вероятностью будет приводить к необходимости закупки зарубежного оборудования. Также необходимо учитывать, что приведенная стоимость 1 кВт мощности, генерируемой ВЧ плазмотронами, до 3 раз превышает стоимость генерации плазмы в электродуговых плазмотронах [78].

Генерации термической плазмы в электродуговых плазмотронах

осуществляется при образовании электрической дуги между электродами (катодом и анодом плазмотрона). Специфическая форма и состав этих электродов разнообразны. Часто катоды электродуговых плазмотронов выполнены в форме стержней, трубок или колец. Стержневые катоды обычно изготавливаются из торированного вольфрама (с содержанием ThO_2 в диапазоне от 2 до 3 масс.%) или графита. Преимущественно анод (рабочее сопло электродугового плазмотрона) изготавливают из меди. Мощность современных ЭД плазмотронов достигает 5 МВт при ресурсе работы до 10^3 ч, в то время как мощность ВЧ плазмотронов не превышает 1 МВт [79]. Разработанные ЭД плазмотроны мощностью в диапазоне от 300 до 2400 кВт имеют тепловой КПД в диапазоне от 70 до 85 % и обеспечивают в настоящее время работу промышленных установок по переработки различных видов отходов, а также металлургических печей [80, 81]. Использование V-образных конструкций ЭД плазмотронов производства ИТПМ СО РАН [82] (рис. 3), в которых вольфрамовые электроды работают в среде инертного газа аргона, позволяет свести к минимуму присутствие примесей материала электродов в потоке термической плазмы и обеспечить получение высокочистых целевых продуктов. Такие плазмотроны обладают высокой энергоэффективностью и могут использоваться при реализации высокопроизводительных высокотемпературных процессов в промышленном масштабе [82].

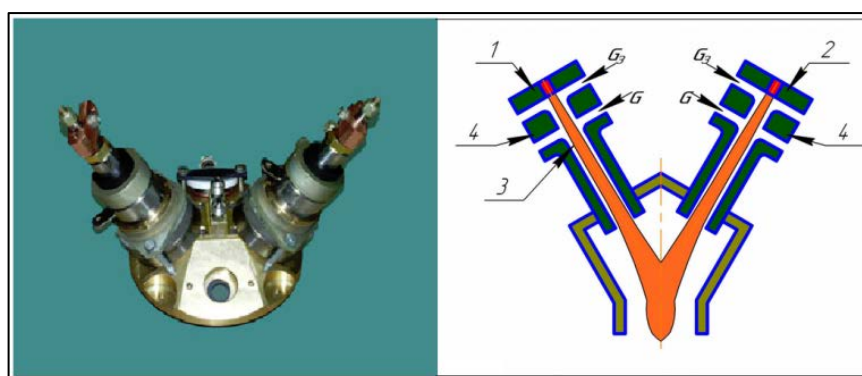


Рис. 3 V-образный электродуговой плазмотрон [82]

Мощность V-образных ЭД плазмотронов может достигать единиц МВт,

а скорость истечения потока плазмы может находиться в диапазоне значений, характерных для ВЧ генераторов термической плазмы.

Значительный интерес в области использования термической плазмы электродугового разряда представляет процесс плазменного, плазмохимического синтеза нанопорошковых материалов. Плазменная струя, генерируемая в электродуговом плазмотроне, характеризуется высокой температурой газа (до 20000 К) с высокой скоростью потока газа (от 100 до 1000 м/с). Напряжение электрической дуги может достигать от десяти до нескольких сотен вольт. Такая высокая температура газа и высокие скорости потока плазмы могут обеспечить эффективный и универсальный способ получения металлических нанопорошков, различных неорганических соединений, а также композитов в контролируемой газовой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной. При этом обеспечивается возможность управления свойствами получаемых нанопорошков, а именно: размером частиц, химическим и фазовым составом [63-65]. Направленное и контролируемое изменение физико-химических свойств, получаемых нанопорошков, прежде всего размера частиц и их состава, необходимо для создания на их основе материалов, обладающих максимально высокими эксплуатационными характеристиками. Под понятием нанопорошки подразумевается, что размер их частиц в пространственном масштабе находится в диапазоне от 1 нм (10^{-9} м) до сотен нм. Нанопорошки обладают рядом уникальных свойств, которые выделяют их на фоне традиционного порошкового сырья микронного диапазона размеров. Например, для металлических частиц золота диаметром 2 нм отмечено снижение температуры их плавления с 1337 до 600 К, при этом также изменяются их оптические свойства [83]. В большинстве металлических порошков с размерами частиц менее 50 нм подобные изменения их свойств могут происходить из-за влияния размерного фактора [84]. Однако, из-за значительной сложности и большой стоимости процессов получения нанопорошков с размером частиц менее 50 нм, их массовое производство

ограничено. Порошки с размером частиц от 50 до 500 нм все более востребованы в различных отраслях промышленности в качестве прямой замены традиционным порошкам микронного диапазона размеров. Например, перспективно использование порошков Ni с размерами частиц от 50 до 200 нм в качестве электродных материалов при изготовлении керамических конденсаторов (MLCC) [85].

На рисунке 4 представлена принципиальная схема получения нанопорошков в термической плазме [86].

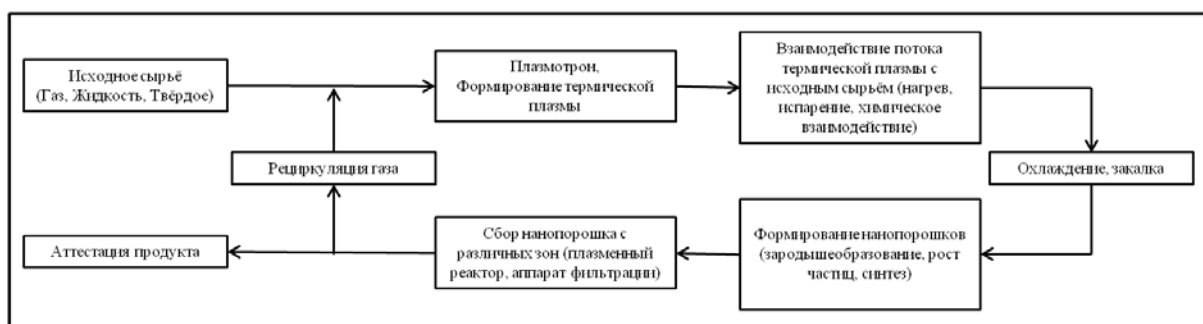


Рис. 4 Схема получения нанопорошков в термической плазме [86]

Результаты многочисленных экспериментальных исследований, описанные в литературе по плазменному синтезу нанопорошков, позволяют выделить основные преимущества данного метода [87]:

- При использовании термической плазмы возможно получить различные типы нанопорошков, не только индивидуальных элементов, но и соединений, композитов.
- В качестве исходного сырья преимущественно используется традиционное, промышленное сырьё.
- Существует возможность управления физико-химическими свойствами получаемого нанопорошкового продукта на всех этапах процесса плазменного синтеза.
- Плазменные процессы обладают высокими скоростями, малыми размерами реакционной аппаратуры, что приводит к высокой удельной производительности процессов получения нанопорошковых материалов.

- Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствует о конкурентоспособности плазменного метода и широких возможностях его применения.
- Плазменные процессы возможно масштабировать с созданием промышленных установок с высоким уровнем механизации и автоматизации технологических процессов и высокой единичной производительностью.

С конца 1990-х годов в различных исследовательских центрах активно ведутся работы по синтезу металлических нанопорошков (в диапазоне размеров от 50 до 500 нм) индивидуальных металлов (W, Ni, Fe, Al, Au, Cu, Ag и пр.) в потоке бескислородной термической плазмы при использовании мелкодисперсных сырьевых материалов без необходимости их дорогостоящей агломерации [88-91]. При этом более 80 % всех публикаций в литературе посвящено исследованиям процессов формирования металлических наночастиц в плазме ВЧ разряда.

К примеру, в исследовательском центре Министерства обороны США – ARDEC (Armament, Research, Development, & Engineering Center) проводились обширные исследования и разработки применения нанотехнологий двойного назначения. Для обеспечения этих разработок в ARDEC созданы плазменные установки единичной производительностью 1 кг/ч по целевому продукту на базе высокочастотных генераторов термической плазмы (рис. 5.) [92, 93]. Установки используются для получения различных металлических и керамических нанопорошков, в том числе вольфрама, предназначенного для получения наноструктурных вольфрамовых псевдосплавов.



Рис. 5 Общий вид плазмохимической установки получения нанопорошков в ARDEC DoD [92, 93]

В работах [94-99] выделены основные преимущества использования ВЧ генераторов термической плазмы при формировании наночастиц Al, Ni и W. В результате исследования авторами показана возможность получения частиц со средним диаметром около 50 нм при уровне мощности плазмотрона 70 кВт и расходе исходного сырья около 20 г/мин [94]. В качестве плазмообразующих газов главным образом используется смесь аргона с азотом и водородом в широком диапазоне концентраций.

Из-за ограниченного времени пребывания частиц в плазменной струе необходимо увеличивать значения энтальпии и теплопроводности плазмы [100-104]. Увеличение энтальпии плазменной струи приводит к увеличению её среднemasсовой температуры, а её теплопроводность влияет на передачу тепловой энергии от плазменной струи к обрабатываемому материалу. На рисунке 6а показаны значения равновесной энтальпии аргоновой, азотной, водородной, кислородной плазмы, а изменение теплопроводности в струе аргоно-водородной плазмы различного состава представлено на рисунке 6б. Из рисунка 6 видно, что водородная плазма имеет самое высокое значение энтальпии, тогда как аргоновая плазма имеет самую низкую.

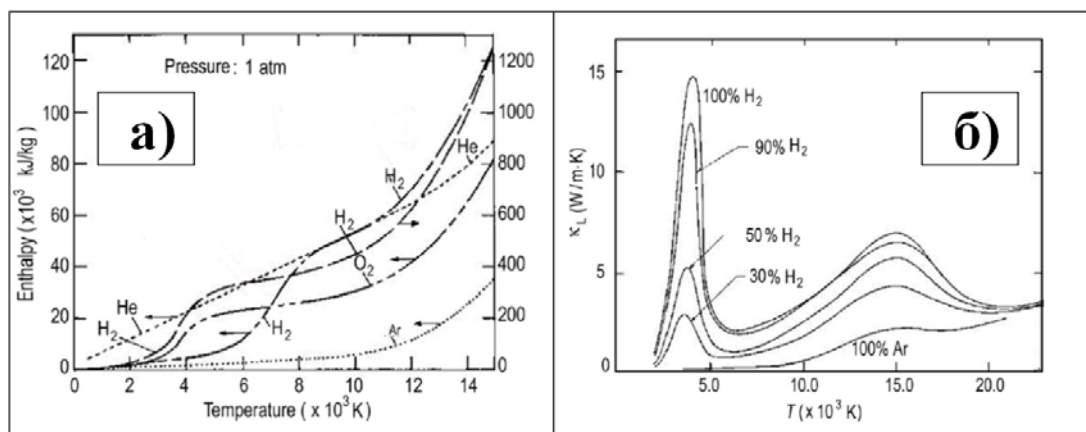


Рис. 6 Значение энтальпии плазменной струи при использовании различных плазмообразующих газов (а). Теплопроводность аргоно-водородной плазмы различного состава (б) [100-104]

В рамках изучения процесса испарения металлических порошков и формирования наночастиц экспериментально отмечено, что скорость образования наноразмерных металлических частиц сильно зависит от физических свойств металлов. Например, авторами работы [105] определена скорость формирования наноразмерных частиц в плазменных процессах испарение-конденсация для 16 металлов, которая выражается следующим образом: Mn (64,2) > Ag (10,1) > Al (8.7) > Sc (6.3) > Cr (5.9) > Si (1.3) > Pd (1.1) > Fe(1.0) > Cu (0.8) > Co (0.7) > Ti (0.5) > Ni (0.3) > V (0.1) > Mo (0.01) > Ta (0.006) > W (0.004). В этом ряду в скобках представлено значение соотношения к скорости образования металлического железа, которая считается равной 1,0. Соответствующие данные были получены при одном и том же значении входной мощности плазмотрона и использовании смеси плазмообразующих газов в соотношении 50 % H₂ - 50 % Ar [105]. Из приведенных выше экспериментальных данных и соответствующих термодинамических расчетов по скоростям испарения каждого металла авторы пришли к выводу, что движущая сила для образования частиц из металлов во многом связана с физическими свойствами металла, такими как теплота испарения и температура кипения металлов [105].

Одним из наиболее важных параметров плазменного процесса получения нанопорошков является условие смешения частиц исходного сырья с плазменной струей. В ходе исследований [94-99] произведена оценка

условий смешения исходного сырья с плазменной струёй в результате которой установлено, что аксиальный ввод исходного сырья приводит к снижению осевой инжекции частиц исходного сырья вдоль центральной части плазменной струи, формируемой в ВЧ плазмотроне. Данный результат приводит к относительному увеличению длительности пребывания аксиально инжектированных частиц исходного сырья в наиболее высокотемпературной части плазменной струи, что в свою очередь приводит к увеличению степени переработки исходного материала в нано-фазу. В результате численного моделирования процесса испарения металлических частиц (Fe, Ni, Cu, W) и частиц Al_2O_3 с размером в диапазоне от 20 до 60 мкм в потоке плазмы ВЧ разряда установлено, что их полное испарение происходит за интервал времени от 4,5 до 8,5 мс. Если частицы исходного сырья вводятся в плазменную струю со скоростью 20 м/с, то длина плазменной струи должна соответствовать диапазону от 100 до 170 мм [95-98]. При этом протяженность области высоких температур, характерных для температур кипения частиц исходного сырья не так велика, что может выражаться в снижении степени переработки исходного материала. Например, было рассчитано, что при полезной мощности ВЧ плазмотрона 5 кВт и расходе исходного порошка Ni со средним размером частиц 60 мкм более 30 г/мин его частицы в основном не испаряются, а при меньших расходах исходного сырья обеспечивается их полное испарение [97].

Использование конструкций электродугового плазмотрона линейной схемы с межэлектродными вставками (рис. 7) [106] (пример конструкции, разработанной в ИТПМ СО РАН) позволяет практически полностью нивелировать различия в свойствах и характеристиках плазменного потока, формируемого в ВЧ и ЭД плазмотронах.

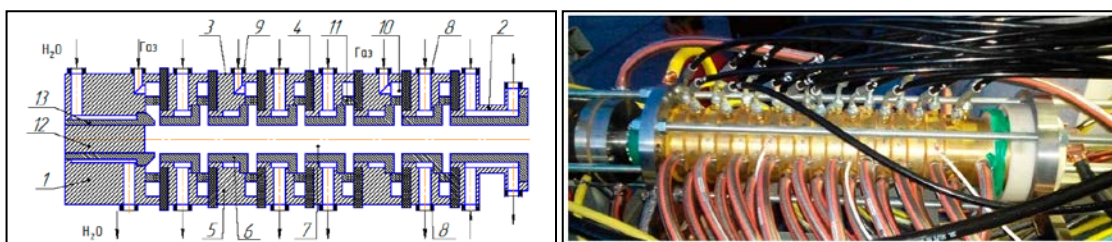


Рис. 7. Плазмотрон с МЭВ мощностью от 50 кВт до 5 МВт [106]

В работах [107, 108] представлена конструктивно-технологическая схема формирования наночастиц при конденсации паров испаренного материала исходного сырья, вводимого в плазменную струю. Формирование плазменного потока в процессе плазменного синтеза может быть осуществлено в широком диапазоне скоростей потока газа, что позволяет вводить мелкие частицы в текущий поток. В качестве исходного сырья преимущественно используются порошки микронного диапазона размеров. Для эффективного смешения исходного сырья с плазменной струей инжекционные отверстия для ввода исходного сырья могут быть расположены на внутренней поверхности цилиндрического анодного сопла [109]. При использовании данной схемы смешения возможно обеспечить полное испарение исходного сырья в плазменном потоке. Однако, при широком распределении частиц по размерам исходного сырья существуют различия в траекториях движения частиц, вводимых в плазменный поток. Более мелкие частицы попадают в наиболее высокотемпературные участки плазменной струи и относительно легко испаряются, при этом более крупные частицы имеют другие траектории, которые не позволяют обеспечить оптимального смешения частиц исходного сырья с плазменной струей [110, 111].

В настоящее время в РФ основным разработчиком плазмохимических установок на базе ЭД плазмотронов мощностью до 40 кВт и реакторов с ограниченным струйным течением, используемых для синтеза нанопорошков, является ИМЕТ РАН [112]. Производительность таких установок достигает 1,0 кг/ч. Установки предназначены для использования при проведении НИР и изготовления опытных партий нанопорошков (рис. 8).



Рис. 8 Плазмохимическая установка ИМЕТ РАН на базе электродугового плазмотрона мощностью 25 кВт [112-114]

Эти установки могут служить прототипом для разработки и создания плазменного реактора мощностью на уровне 100 кВт с увеличенной до 5 кг/ч производительностью по получаемому нанопорошку. В результате выполненных исследований в ИМЕТ РАН разработаны физико-химические основы получения в термической плазме нанопорошков индивидуальных металлов (W, Re, Mo, Ni, Co, Cu). На основании выполненных экспериментальных исследований разработаны методы управления дисперсным, фазовым и химическим составом нанопорошков металлов при получении в потоках термической плазмы электродугового разряда, разработаны технологические основы направленного синтеза нанопорошков с заданными свойствами [113, 114].

Использование процесса переконденсации порошков чистых металлов в плазме часто невыгодно из-за значительной стоимости исходного сырья и высоких температур его испарения. Альтернативой таким процессам могут служить процессы водородного восстановления оксидов металлов с низкой температурой кипения в термической водородсодержащей плазме. Газообразный водород подается в молекулярной форме в качестве добавки к основному плазмообразующему газу, в результате чего плазменная струя на выходе из плазмотрона характеризуется наличием активной атомарной формы водорода. В результате формируется активная восстановительная среда, интенсифицируется теплопередача от плазмы к дисперсным частицам,

а низкая вязкость в сочетании с низкой плотностью газового потока приводит к увеличению времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне [115].

В работах [116, 117] выполнено исследование процессов водородного восстановления оксидов WO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 в струе гелиевой плазмы с добавкой 34 л/мин водорода. В результате был обеспечен: 100 % выход Fe для Fe_2O_3 ; 95 % выход W для WO_3 ; 25,6 % выход Ta для Ta_2O_5 . Расходы исходного сырья соответствовали 0,3; 1,96 и 1,9 г/мин при соответствующем уровне мощности 15,5; 15,2 и 15,75 кВт. Эти оксиды обладают более высокой свободной энергией Гиббса и легко восстанавливаются водородом, при этом оксиды с более низкой свободной энергией (Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2) в водородсодержащей плазме не восстанавливаются [116, 118].

Сравнение использования различного исходного сырья, содержащего вольфрам, в процессе получения нанопорошков вольфрама представлено в работе [119]. В качестве генератора термической плазмы использовался ВЧ плазмотрон производства компании Текна мощностью 30 кВт, работающий на смеси аргона с водородом. Исходным сырьём в экспериментах являлись микропорошки вольфрама (W), оксида вольфрама (WO_3) и паравольфрамата аммония $((NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}(H_2O)_4)$. Расход исходного сырья составлял 5 г/мин. В результате проведения экспериментальных исследований получены нанопорошки вольфрама со средним размером частиц порядка 30 нм. Отмечено, что при использовании в качестве исходного сырья паравольфрамата аммония получены наиболее однородные наночастицы с наибольшей долей стабильной α - фазы вольфрама.

В СССР на Узбекском комбинате тугоплавких и жаропрочных металлов (УзКТЖМ) было создано опытно-промышленное производство ультрадисперсного порошка вольфрама в потоке водородной плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне номинальной мощностью 300 кВт [63, 64], а также вольфрамового порошка высокой чистоты с

содержание кислорода до 0,02 масс.%. Продуктом опытно-промышленного производства являлся порошок вольфрама со сферической формой частиц с удельной поверхностью в диапазоне от 10 до 12 м²/г, что характерно для среднего размера частиц порядка 30 нм. Оценка энергозатрат производства нанопорошка вольфрама из WO₃ в термической плазме данным методом дана в работе [120].

Плазменный синтез является эффективным и универсальным способом получения не только нанопорошков элементов и их различных неорганических соединений, но и композитов. Анализ известных отечественных и зарубежных результатов исследований по разработке процессов получения композитных нанопорошков в термической плазме ограничивался изучением процессов получения нанопорошков компонентов вольфрамовых псевдосплавов, в частности системы W-Ni-Fe. Как было показано ранее, в научных центрах ведутся работы по плазменному синтезу металлических нанопорошков, которые могут являться компонентами вольфрамовых псевдосплавов при проведении дальнейших дополнительных технологических операций по их консолидации.

Пионерской работой в области управляемого плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe со структурой частиц «ядро-оболочка» явилась работа, выполненная в ИМЕТ РАН [121, 122]. Полученные нанопорошки являются материалом для изготовления вольфрамового псевдосплава системы W-Ni-Fe и представляют собой композитные частицы сферической формы со структурой ядро-вольфрам, а оболочка-сплав никеля и железа. Формирование данных нанопорошков осуществлено в азото-водородной термической плазме электродугового разряда. В качестве исходного сырья использовалась механическая смесь оксидов металлов (WO₃+NiO+Fe₂O₃), в пересчете на металл имеющая состав: (95 масс.% W-3,5 масс.% Ni-1,5 масс.% Fe). Исходное сырьё газодисперсным потоком вводится в наиболее высокотемпературную часть плазменной струи с расходом в диапазоне от 2 до 6 г/мин, испаряется. В ходе процесса

происходит восстановление оксидных компонентов в газовой фазе до соответствующих металлов (W, Ni, Fe). Из-за значительного различия в температурах кипения металлов (W=5828 К; Ni=3005 К; Fe=3134 К), конденсация паров никеля и железа при охлаждении газового потока будет происходить на поверхности уже конденсированных частиц вольфрама. Удельная поверхность полученных нанопорошков находится в диапазоне от 4 до 6 м²/г, что характеризует средний размер частиц на уровне 50 нм.

Подобный механизм формирования наночастиц со структурой ядро-оболочка предложен группой авторов в работе [123]. В качестве объекта исследования выступали бинарные системы состава 80Ni-20W, 40Ni-60W и 20Ni-80W, нашедшие применение в качестве материалов для изготовления электродов, обладающие высокой механической прочностью, износостойкостью, окислительной стойкостью, а также каталитической активности [124-127]. В качестве генератора термической плазмы являлся ВЧ плазмотрон производства компании Текна мощностью 28 кВт, работающий на смеси аргона с водородом. Исходным сырьём в экспериментах являлась механическая смесь порошков гидроксида никеля (Ni(OH)₂) и оксида вольфрама (WO₃) в весовом соотношении Ni(OH)₂/WO₃ для получения следующих композиций: Ni-20W, Ni-60W и Ni-80W. Расход исходной порошковой смеси составлял 5 г/мин. В результате проведения экспериментальных исследований получены бинарные нанопорошковые системы Ni-20W, Ni-60W и Ni-80W со средним размером частиц 35,7; 36,8 и 51,5 нм соответственно. При этом структура наночастиц представляет систему вольфрамового ядра с никелевой оболочкой.

Формирование нанопорошков композитных бинарных систем W-Cu со структурой ядро-оболочка установлено в исследованиях [128-131]. Изделия, изготовленные из порошковых материалов системы W-Cu, обладают высокой прочностью, термостойкостью, теплопроводностью и применяются в различных технических приложениях [132-134]. В качестве объектов исследования выступали бинарные системы состава W-xCu (x = 5, 10, и 20

масс.%). В качестве генератора термической плазмы в работе [127] использовали ВЧ плазмотрон производства компании Текна мощностью 28 кВт, работающий на смеси аргона с водородом. Альтернативой ВЧ генератору термической плазмы в работах [130, 131] выступал электродуговой плазмотрон постоянного тока. Исходным сырьём во всех экспериментах являлась механическая смесь микропорошков оксида вольфрама (WO_3) и оксида меди (CuO), в пересчете на металл содержащая 5, 10 и 20 масс.% меди. Расход исходной порошковой смеси составлял 5 г/мин. В результате проведения экспериментальных исследований получены нанопорошковые системы W-Cu со средним размером частиц 50 нм. При этом структура композитных наночастиц представляет систему вольфрамового ядра с медной оболочкой. При концентрациях меди более 10 масс.% отмечен возможный процесс гомогенной конденсации индивидуальных наночастиц меди на поверхности наночастиц вольфрама. В результате данного эффекта формируются участки на поверхности частиц вольфрама, обогащенные медью. При контакте с воздухом происходит изменение структуры полученных наночастиц с «ядро вольфрама - медная оболочка» на «ядро вольфрама - медная оболочка - оксидная плёнка (оболочка)».

Особое внимание в исследованиях уделено процессам получения наноструктурных сплавов на основе монокарбида вольфрама (МКВ). Вариантом газофазного синтеза нанопорошков МКВ является проведение процесса в потоке термической плазмы, что позволяет переводить в паровую фазу не только легколетучие соединения вольфрама, но и его оксидные соединения (триоксид вольфрама, вольфраматы аммония) [135-139]. Также, как и в традиционных процессах синтеза из газовой фазы, получаемые в плазменных процессах нанопорошки не являются однофазными, а состоят из карбидных фаз (WC_{1-x}), (W_2C) с возможным присутствием металла и свободного углерода. Дополнительная термообработка в среде водорода позволяет обеспечить получение чистого нанопорошка МКВ с размерами

частиц на уровне 100 нм [93]. В работе [140] предпринята попытка получения нанопорошка МКВ переконденсацией исходного микронного порошка МКВ в потоке ВЧ плазмы аргоно-водородной смеси с добавкой метана (CH_4). В результате были получены нанопорошки со средним размером 20 нм, содержащие лишь 90 % фазы МКВ. Получение чистого целевого продукта в данном процессе представляется проблематичным вследствие диссоциации МКВ при высоких температурах.

Совокупность выполненных в мире исследований и разработок убедительно свидетельствует о том, что плазменные технологии являются реальным методом получения нанопорошков элементов, их неорганических соединений и композиций, который может быть успешно реализован в промышленном масштабе.

1.3 Плазменная сфероидизация порошковых материалов

Конструктивно-технологическое оформление современных производственных процессов порошковой металлургии не позволяет в полной мере использовать в качестве исходного сырья порошки, находящиеся в нанометровом диапазоне размеров [141]. Обладая развитой поверхностью наноразмерные металлические порошки склонны к процессам окисления при контакте с воздушной средой. Низкая насыпная плотность, отсутствие текучести, физико-химические свойства, отличные от стандартных материалов в микронном диапазоне размеров, приводят к необходимости использования технически сложных методов консолидации металлических нанопорошковых материалов для создания изделий с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Примером одного из таких методов является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) порошковых материалов. Основная идея данного метода состоит в высокоскоростном нагреве со скоростями до 2500 °С/мин порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку импульсного тока большой величины с одновременным приложением давления [142-145]. Высокие скорости нагрева, а также возможность снижения оптимальной температуры спекания приобретают особую важность при спекании металлических нанопорошков, создавая необходимые условия для обеспечения условий ограничения роста зёрен и формирования однородной нано или ультрамелкозернистой структуры в материале [146-148].

Альтернативой таким методам, как ЭИПС, могут являться активно развивающиеся в последнее время технологии аддитивного производства, основанные на процессах послойного синтеза и использующие в качестве исходного сырья микропорошки со сферической формой частиц. По оценке экспертов, объем рынка аддитивных технологий к 2025 году будет составлять более \$30 млрд., при ежегодных темпах роста порядка 30 %. При

этом из-за недостаточного развития российского производства металлических порошков, которые могут использоваться в технологиях аддитивного производства, большую их часть приходится закупать за рубежом. В целях развития импортозамещающих перспективных технологий в России необходимо налаживать собственное производство таких порошковых материалов [149].

Малое время жидкофазного состояния материала в процессах аддитивного производства, в частности в процессе лазерного сплавления на 3-D принтерах, может обеспечить сохранение мелкозернистой структуры получаемого материала, в случае, если исходные порошки будут характеризоваться наличием такой структуры. Актуальной задачей при этом является создание такого порошкового композитного материала с нано или субмикронной внутренней структурой, исходными компонентами которого являются металлические наноразмерные частицы. В настоящее время в исследовательских центрах активно ведутся научно-исследовательские работы в области получения именно таких металлических микропорошков, имеющих сферическую форму частиц.

В качестве эффективного подхода к получению микропорошков со сферической формой частиц может рассматриваться процесс сфероидизации в термической плазме порошков с неправильной формой частиц, в том числе нанопорошковых гранул [150, 151]. При этом необходимо отметить, что для превращения порошков тугоплавких материалов, имеющих неправильную форму частиц, в сферические порошки единственным эффективным методом является процесс их оплавления в высокотемпературном потоке термической плазмы [151]. Процессы плазменной сфероидизации являются наиболее эффективным методом дополнения технологических схем существующих производств порошков металлов, сплавов и соединений (особенно тугоплавких), позволяющим обеспечить получение порошков со сферической формой частиц.

Как было показано ранее, для генерации термической плазмы в

основном используются высокочастотные и электродуговые плазмотроны [66-77]. Процесс сфероидизации частиц оплавлением проводится в контролируемых газовых средах, предотвращающих изменение химического состава и внесение примесей в обрабатываемый материал. Сфероидизация порошков металлов и сплавов преимущественно проводится в атмосфере инертных газов (аргон, гелий), однако при обработке металлов и сплавов, на основе группы железа, а также вольфрама и молибдена могут использоваться водородсодержащие среды. Обработка порошков в присутствии водорода позволяет обеспечить рафинирование металлов по кислороду за счет восстановления водородом присутствующих в них оксидов. Частицы расплавленного в потоке термической плазмы материала приобретают сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения и сохраняют ее при последующей кристаллизации при охлаждении газодисперсного потока.

Сфероидизация частиц в термической плазме позволяет улучшить следующие характеристики получаемых порошков для их последующего использования в аддитивных технологиях: улучшить текучесть порошков; повысить насыпную плотность порошков; уменьшить содержание примесей; удалить внутренние поры, присутствующие в исходных частицах.

Исследования по сфероидизации порошков явились одним из первых направлений использования генераторов термической плазмы в практических приложениях. Начиная с 60-х годов прошлого века, проводились экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия частиц различных материалов с потоком термической плазмы с целью их сфероидизации [151-156]. Объектами исследований преимущественно являлись частицы тугоплавких соединений элементов (карбиды, нитриды, оксиды), используемые для напыления покрытий различного назначения на поверхности изделий из металлов и сплавов. В выполненных теоретических исследованиях рассматривались вопросы движения и нагрева частиц в потоках термической плазмы, в

экспериментальных исследованиях было изучено влияние параметров плазменных процессов сфероидизации (энтальпии и скорости плазменного потока, состава плазмообразующего газа, размера и условий ввода частиц порошка и др.) на изменение свойств порошка после плазменной обработки.

Исследования и разработки плазменной сфероидизации частиц активно ведутся и в настоящее время, при этом основными объектами НИОКР являются порошки металлов и сплавов, востребованные в интенсивно развивающихся аддитивных технологиях. Процессы плазменной сфероидизации осуществляются в основном в потоках термической плазмы, генерируемой в ВЧ плазматронах [157-171]. Как было показано ранее, мировым лидером в области разработки и производства ВЧ плазменных установок сфероидизации порошков является компания Tekna Plasma Systems Inc [170, 171]. Компания предлагает полнокомплектные установки на базе ВЧ плазматронов мощностью от 15 до 400 кВт, работающих на частоте в диапазоне от 2 до 4 МГц [170, 171] (рис. 9).



Рис. 9 ВЧ плазменные установки сфероидизации порошковых материалов Текна мощностью 400 кВт (А) и 15 кВт (Б) [170, 171]

ВЧ плазменные установки Текна общую принципиальную схему, представленную на рисунке 10 [170, 171].

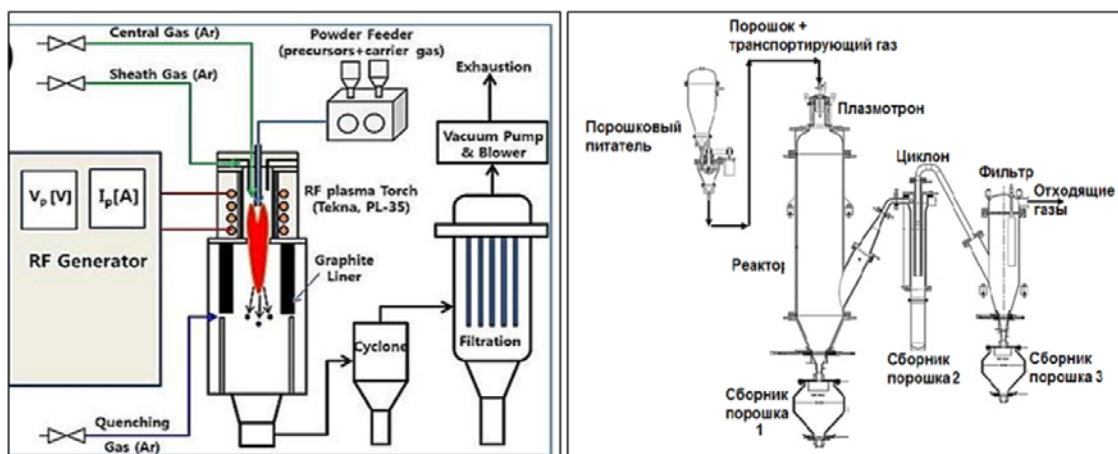


Рис. 10 Принципиальная схема плазменных установок сфероидизации порошков Текна [170, 171]

Подвергаемые сфероидизации частицы подаются из питателя транспортирующим газом в ВЧ плазмотрон через водоохлаждаемый зонд, расположенный по оси плазмотрона. Вертикальное расположение зонда в плазмотроне определяется размером частиц и свойствами материала порошка. Вводимые частицы расплавляются в потоке плазмы, а затем при движении в объеме реактора охлаждаются и затвердевают, сохраняя сферическую форму. В нижней части реактора сфероидизированные частицы осаждаются на его днище и поступают в сборник продукта. Мелкие частицы с размером от 1 до 5 мкм, а также субмикронные частицы, выносятся газовым потоком из реактора и поступают в водоохлаждаемый циклон, где происходит выделение микронных частиц, а вынесенные из циклона субмикронные частицы улавливаются на фильтре.

На рисунке 11 в качестве примера приведены микрофотографии сфероидизированных в ВЧ плазменной установке Текна мощностью 100 кВт порошков молибдена при различных расходах подаваемого в плазму материала [170].

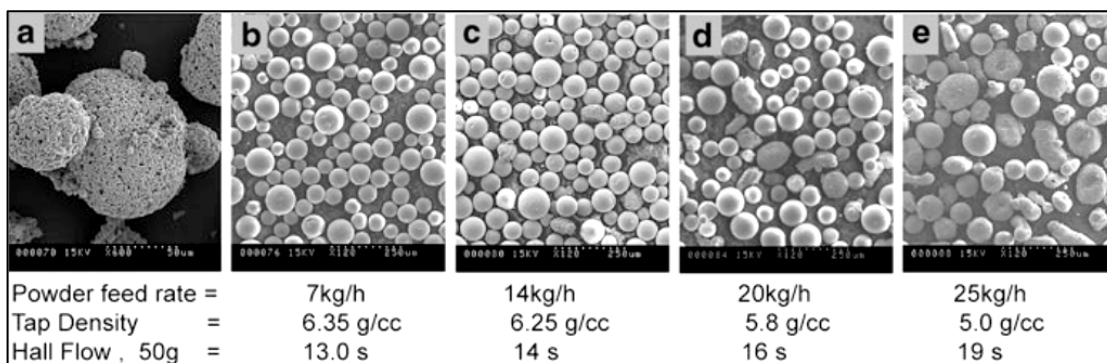


Рис. 11 Микрофотографии сфероидизированных порошков молибдена, полученные при различных расходах обрабатываемого материала [170]

Характеристики обработанного в плазме порошка, такие как степень сфероидизации, насыпная плотность, показатель текучести, в значительной степени определяются такими параметрами процесса, как энтальпия плазмы и удельные энергозатраты на единицу массы обрабатываемого порошка. При постоянной энтальпии потока плазмы увеличение расхода порошка снижает удельные энергозатраты на обрабатываемый материал, что приводит к ухудшению свойств получаемого порошка – снижаются насыпная плотность, текучесть и степень сфероидизации. Эти эффекты вызваны снижением температуры газа в газодисперсном потоке при увеличении расхода обрабатываемого порошка и, соответственно, уменьшением интенсивности теплопереноса к частицам.

При обработке частиц в потоке термической плазмы может происходить их частичное испарение, приводящее к образованию наноразмерных частиц в результате конденсации паров при охлаждении потока [172, 173]. Этот эффект является крайне нежелательным, т.к. присутствие наночастиц резко снижает текучесть получаемого порошка, а также может быть причиной внесения примесей кислорода вследствие их высокой химической активности. Степень испарения частиц зависит от многих факторов, включающих как теплофизические свойства материала, так и размер частиц, характеристики плазменного потока и ввода частиц [170]. Для обеспечения необходимой степени сфероидизации частиц при минимальном присутствии наночастиц при реализации процесса сфероидизации следует проводить

классификацию обрабатываемого порошка.

С использованием ВЧ генераторов термической плазмы выполнены многочисленные исследования сфероидизации металлов, сплавов, металлматричных композитов [157-173]. Результаты проведенных НИР послужили основой для реализации компанией LPW Technology Ltd. процесса плазменной сфероидизации металлических порошков в промышленном масштабе [174]. В настоящее время для использования в аддитивных технологиях производятся сферические порошки вольфрама, тантала и титановых сплавов (рис. 12). В стадии разработки находятся процессы плазменной сфероидизации порошков молибдена, ниобия и суперсплавов на основе никеля.

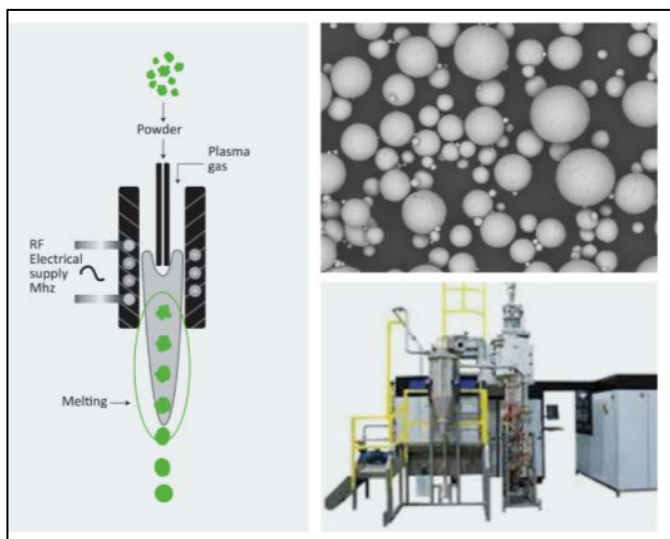


Рис. 12 Оборудование для плазменной сфероидизации металлических порошков компании LPW и образец получаемого порошка [174]

Компания AMETEK Specialty Metal Products–Reading Alloy реализовала производство сферических порошков титана и сплавов на его основе с использованием плазменной сфероидизации порошков, получаемых в процессах гидрирования-дегидрирования [175]. Производимые сферические порошки имеют размер частиц в диапазонах от 45 до 500 мкм, при этом в порошках отсутствуют частицы-сателлиты, агрегаты частиц, примеси аргона.

Упомянутая выше компания Tekna Plasma Systems помимо изготовления плазменных установок сфероидизации порошков предлагает сферические

порошки титановых сплавов, молибдена, вольфрама, тантала, карбида вольфрама [176] (рис. 13).

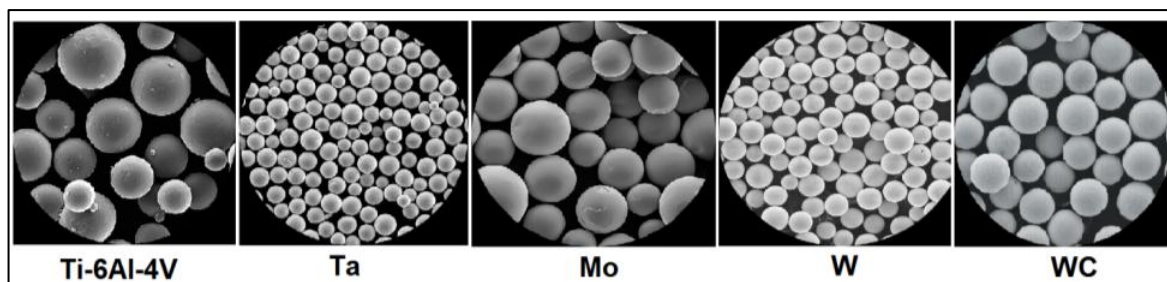


Рис. 13 Сферические порошки, производимые компанией Текна [176]

Сфероидизация порошков также может быть осуществлена и в потоках термической плазмы, генерируемой в ЭД плазмотронах, где были получены сферические порошки металлов, сплавов, керамических материалов [177-185]. Принципиальная схема процесса сфероидизации с использованием ЭД плазмотронов аналогична приведенной для ВЧ установок (рис. 10). При сфероидизации преобладающего большинства порошков металлов и сплавов в качестве плазмообразующих сред могут быть использованы только инертные газы, химически не взаимодействующие с обрабатываемым материалом. При работе ЭД плазмотронов на инертных газах (аргон, гелий) эрозия электродов остается на очень низком уровне, что обеспечивает ресурс работы порядка 10^3 ч [186] и практически исключает внесение примесей материалов электродов в обрабатываемые в потоке плазмы материалы.

Для увеличения времени пребывания обрабатываемых в плазме ЭД плазмотрона частиц предложены конструкции ЭД генераторов плазмы, обеспечивающие квазиламинарный режим течения плазменной струи [187, 188], при котором значительно снижается интенсивность рассеяния струи и увеличивается время пребывания частиц в зоне расплавления.

Компанией PyroGenesis разработана технология получения сферических порошков металлов, в которой происходит распыление металлической проволоки в зоне столкновения сверхзвуковых струй термической плазмы, генерируемых в трех ЭД плазмотронах [189-191].

Несмотря на большой объем исследований процессов плазменной

сфероидизации металлических порошков, опубликованных в литературе, получение порошкового материала вольфрамовых псевдосплавов со сферической формой частиц является малоизученной областью. При этом работы, включающие получение микропорошков вольфрамовых псевдосплавов со сферической формой частиц при их обработке в термической плазме электродугового разряда, к настоящему времени не опубликованы.

В результате анализа известных отечественных и зарубежных результатов исследований по разработке и исследованию процессов получения микропорошков вольфрамовых псевдосплавов системы W-Ni-Fe со сферической формой частиц в термической плазме установлено, что главной целью проводимых работ является получение минимального размера зерна вольфрама в соответствующих индивидуальных микрочастицах. Данный результат может быть достигнут в ходе плазменной обработки гранулированного порошкового материала [192, 193]. В качестве такого материала могут выступать плотные гранулы микронного диапазона размеров, состоящие из смеси индивидуальных порошков металлов - компонентов псевдосплавов. В работе [192], а также заявке на патент [193], представленной компанией «Н.С. STARCK INC.», описан способ сфероидизации гранулированных порошков системы W-Ni-Fe в термической плазме ВЧ разряда. В качестве прекурсора предложено использовать микрогранулы, полученные методом распылительной сушки, с размером в диапазоне от 20 до 100 мкм. Микрогранулы состоят из смеси порошков вольфрама, никеля, железа со связующим компонентом. Размер частиц металлических порошков находится в диапазоне от 1 до 5 мкм. В результате процесса плазменной сфероидизации могут быть получены беспористые частицы сферической формы в диапазоне размеров от 10 до 80 мкм. Во внутренней структуре сфероидизированного продукта размер зёрен вольфрама (основной матричной фазы) имеет размер порядка единиц микрон.

Существующее реальное отставание РФ в области исследований технологий аддитивного производства могут быть преодолены лишь при развитии принципиально новых подходов и разработок. Одними из них можно считать работы по разработке и производству установок плазменной сфероидизации порошковых материалов, осуществляемые на базе ИМЕТ РАН (рис. 14). В результате выполненных в ИМЕТ РАН многочисленных исследований установлена возможность получения сферических порошков как чистых металлов и сплавов, так и порошков композиционного состава из стандартного или гранулированного сырья с размером частиц до 100 мкм при их обработке в термической плазме, генерируемой ЭД плазмотронами мощностью до 50 кВт [183, 184, 194-196].

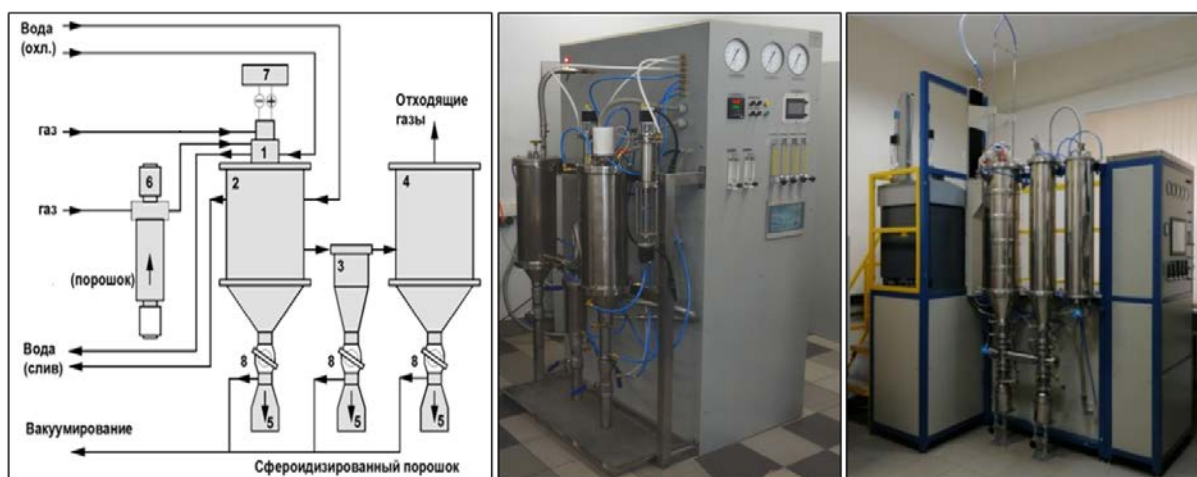


Рис. 14 Принципиальная схема установки плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН и фото некоторых установок [183, 184, 194-196]

1.4 Формулировка цели, предмета и задач исследования

Результаты анализа литературных источников свидетельствуют о том, что в настоящее время в мире ведутся активные исследования и разработки по созданию наноструктурных вольфрамовых псевдосплавов. На сегодняшний день отраслевым стандартом вольфрамового псевдосплава для использования в различных технических приложениях является тройная система W-Ni-Fe с содержанием вольфрама в пределах от 90 до 98 масс.%. Основные способы получения таких материалов основаны на методах порошковой металлургии. Формирование наноструктуры в материалах возможно при использовании в качестве исходного сырья порошков нанометрового диапазона размеров в сочетании с методами их консолидации. Одним из эффективных методов получения нанопорошковых материалов является плазменный синтез (плазмохимический) в термической плазме. Широкие возможности управления процессом плазмохимического синтеза позволяют получать нанопорошковый продукт с заданными характеристиками. Высокоэнергетические потоки термической плазмы являются универсальным средством получения не только нанопорошковых материалов, но и микропорошков со сферической формой частиц.

На основе выполненного анализа литературных данных была сформулирована основная цель диссертационной работы: экспериментальное изучение процесса формирования порошков псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда, включающее исследование процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe и процесса плазменной сфероидизации микрогранул на их основе.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Провести термодинамические расчеты равновесных энерготехнологических характеристик процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме.

2. Провести экспериментальные исследования процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в потоке термической плазмы электродугового разряда в реакторе с ограниченным струйным течением. Определить возможные конструктивные и технологические способы управления дисперсным составом получаемых нанопорошков.
3. Разработать и обосновать механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe при их получении в термической плазме электродугового разряда.
4. Провести испытание полученных нанопорошков системы W-Ni-Fe в процессе плазменной сфероидизации нанопорошковых гранул, изготовленных на их основе.
5. Исследовать физико-химических свойства и структуру полученных нанопорошков и сфероидизированных микропорошков.

Подходы к исследованию процессов получения порошков псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда, которые будут использованы работе, не имеют аналогов в мире и позволят в будущем заложить научно-технологическую основу для создания нового поколения материалов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяется:

- тщательностью отработки методик экспериментальных исследований и оценкой погрешностей измеренных и расчетных величин;
- выбором и использованием современных методов исследования плазменных процессов, включающих проведение комплекса физико-химических исследований порошковых материалов, соответствующим международным стандартам.

Экспериментальные исследования процесса формирования порошков псевдосплавов на основе вольфрама в термической плазме электродугового разряда, включающие исследование процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe и процесса плазменной сфероидизации их микрогранул, осуществлены на основе разработанной в ИМЕТ РАН конструкции плазменного реактора синтеза нанопорошков, защищенной патентом РФ №2311225 (2007). Разработка плазменной установки осуществлялась на основании многолетнего опыта коллектива разработчиков в области плазменных процессов и аппаратов для синтеза нанопорошков, а также анализа современного развития плазменной техники и существующих технологических схем плазмохимических установок. Конструкция установки обеспечивает необходимые условия проведения плазменных процессов и была успешно использована в проводимых в ИМЕТ РАН исследованиях и разработках процессов получения нанопорошков элементов и их неорганических соединений.

Установка оборудована электродуговым плазмотроном (ЭДП) постоянного тока, рабочей камерой (реактором), узлом фильтрации отходящего газодисперсного потока, системой подачи порошка, контрольной и пускорегулирующей аппаратурой. Все рабочие элементы установки,

подвергающиеся нагреву от действия дугового разряда и плазменной струи, охлаждаются проточной водой от системы. Принципиальная схема и фотография плазменной установки представлена на рисунке 15. Перечень узлов плазменной установки приведен в таблице 2.

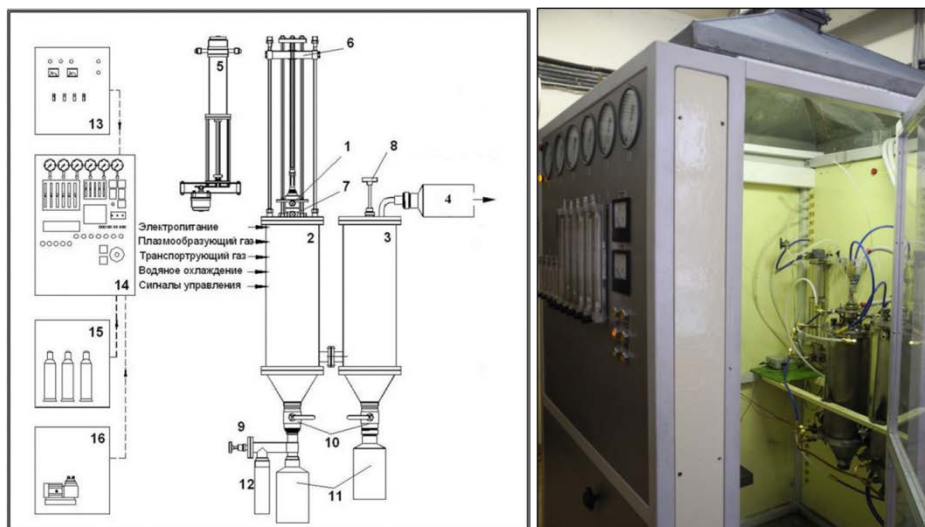


Рис. 15 Принципиальная схема и фотография плазменной установки ИМЕТ РАН

Таблица 2

Узлы плазменной установки ИМЕТ РАН

№	Описание
1	Электродуговой плазмотрон
2	Плазменный реактор
3	Аппарат фильтрации
4	Аппарат дополнительной очистки отходящих газов
5	Порошковый питатель (дозатор)
6	Автоматизированная система удаления осажденного порошкового продукта со стенок реактора
7	Система очистки присопловой зоны от спеков .
8	Система очистки аппарата фильтрации.
9	Система герметичной выгрузки порошкового продукта.
10	Кран выгрузки
11	Сборники порошкового продукта.
12	Сборник спеков присопловой зоны.
13	Источник питания
14	Стенд контрольно-измерительных приборов (стенд КИП).
15	Система газообеспечения.
16	Система водообеспечения.

2.1 Описание основных узлов плазменной установки

2.1.1 Плазмотрон

В качестве источника энергии в процессах плазмохимического синтеза нанопорошковых материалов и плазменной сфероидизации микропорошков использовалась струя термической плазмы, генерированная в электродуговом плазмотроне. В качестве плазмообразующих газов использовался азот, аргон и их смеси с водородом. Среднемассовая температура на выходе из сопла плазмотрона находится в диапазоне от 5000 до 10000 К. Электродуговой плазмотрон обладал номинальной электрической мощностью 30 кВт, состоял из катодного, анодного узла, узла вихревой стабилизации дуги и узла смешения дисперсного сырья с плазменным потоком.

Типы используемых плазмотронов:

- Тип №1: с самоустанавливающейся длиной дуги (СДД) (рис. 16а);
- Тип №2: с межэлектродными вставками (МЭВ) с фиксированной длиной дуги (рис. 16б)

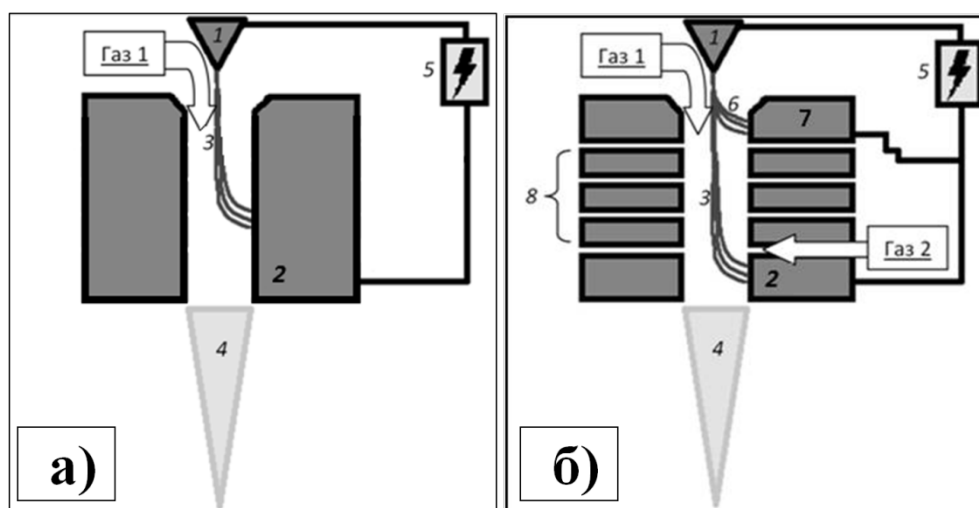


Рис. 16 Схема электродугового плазмотрона ИМЕТ РАН: а)- СДД; б)- МЭВ (1-вольфрамовый катод; 2-анод; 3-дуговой разряд; 4-плазменная струя; 5- источник питания плазмотрона; 6-вспомогательная дуга; 7- пусковой электрод; 8-нейтрод)

Основными частями плазмотрона с СДД являются (рис. 16а):

- катод плазмотрона, работающий по термоэмиссионному принципу и выполненный из прутка диаметром 3 мм, торированного (WT-20) вольфрама, запрессованного в водоохлаждаемом медном корпусе;
- сопло анода плазмотрона, имеющее внутренний диаметр от 6 до 14 мм и длину до 63 мм, изготовленное из меди.

Основными частями плазмотрона с МЭВ являются (рис. 16б):

- вольфрамовый катод (аналогичный катоду в конструкции плазмотрона с СДД);
- пусковой электрод: сопло для возбуждения промежуточного (дежурного) дугового разряда (внутренний диаметр 5 мм);
- нейтрод: несколько электрически изолированных секций с внутренним диаметром 10 мм, последняя из которых является анодом и выходной сопловой частью плазмотрона.

Все части плазмотрона, испытывающие высокотемпературное воздействие, охлаждаются проточной водой.

Выбор конструктивной схемы узла смешения дисперсного сырья с плазменным потоком был основан на необходимости интенсивного перемешивания реагентов в высокотемпературной зоне, а также обеспечения высокого ресурса непрерывной работы. В проведенных экспериментах порошковое сырье транспортирующим газом подавалось в плазменную струю под углом 45° через один или два канала (рис. 17).

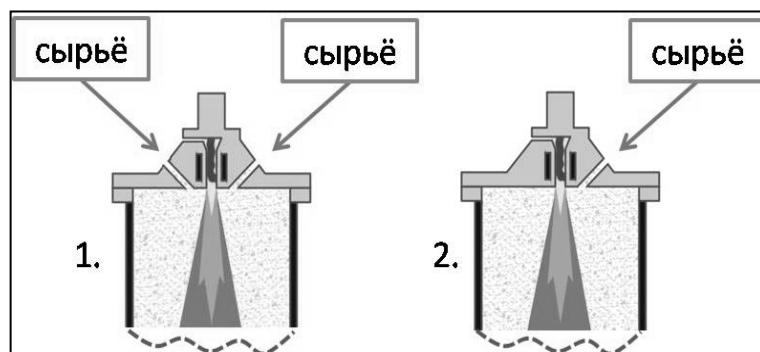


Рис. 17 Схема организации ввода дисперсного сырья в плазменный поток (1 – радиальный ввод сырья через 2 канала; 2 – радиальный ввод сырья через 1 канал)

2.1.2 Плазменный реактор

Одним из наиболее важных узлов плазмохимической установки, конструкция которого определяет гидродинамическую и тепловую обстановку процесса, является плазменный реактор, в котором происходят процессы нагрева, плавления, испарения дисперсного сырья, газофазные химические реакции и процессы формирования частиц целевого продукта.

В состав реактора входит корпус реактора, система удаления порошка со стенок реактора, система очистки присопловой области реактора от образующихся спеков обрабатываемого материала, система выгрузки порошкового продукта без контакта с воздухом, система предварительного вакуумирования рабочего объема реактора. Все элементы реактора имеют рубашки водяного охлаждения.

Реактор, используемый при проведении исследований, имел схему ограниченного струйного течения, был выполнен в виде водоохлаждаемого канала, в нижней части которого находится отводной патрубок для выхода отходящих газов в аппарат фильтрации. Нижняя, коническая часть реактора может быть состыкована с герметичным сборником порошка или заглушена. Процесс формирования продукта осуществляется в объеме реактора. Синтезированный нанопорошок осаждался на стенки реактора в виде рыхлого, легко удаляемого слоя. Часть порошка выносилась в аппарат фильтрации отходящими газами. Геометрические размеры реактора: диаметр — 200 мм, длина — 600 мм.

Важной характеристикой плазмохимического реактора является температура стенки, значение которой определяет условия охлаждения плазменного потока и, в конечном счете, величину зоны химического взаимодействия. Для увеличения времени пребывания реагирующей смеси в области высоких температур применялась форкамера (тип реактора с «горячими» стенками) (рис. 18). При использовании форкамеры, температура стенок изменялась в диапазоне от 100 до 1100 °С. Вид материала форкамеры

и её геометрические характеристики представлены в таблице 3, их выбор основан на многолетнем исследовательском опыте ИМЕТ РАН в области работ по изучению процессов воздействия термической плазмы с обрабатываемым веществом.

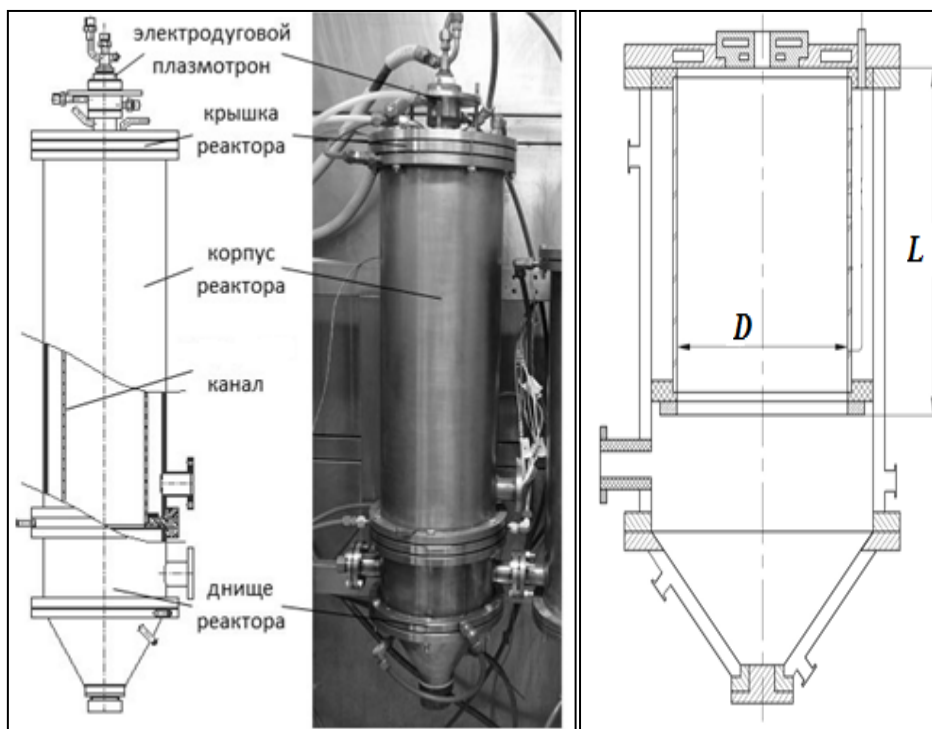


Рис. 18 Плазмохимический реактор «горячего» типа с установленной форкамерой

Таблица 3

Вид и характеристики форкамеры, используемых в исследовании

Материал форкамеры	D, мм	L, мм
Кварц, толщина стенки 3 мм	50	150
	50	200
	70	200
	70	300
Нержавеющая сталь (12Х18Н10Т), толщина стенки 4 мм	70	150
	70	300
	110	400

Для удаления осажденного целевого продукта со стенок реактора, а также с рукавного фильтра аппарата фильтрации плазменной установки использовалась система, позволяющая с заданной периодичностью производить сброс порошкового продукта без контакта с воздушной средой в специальные сборники с инертной атмосферой.

Для предотвращения образования гарнисажных отложений (спёков) в присопловой зоне, ухудшающих условия смешения сырья с плазменным потоком, используется её периодическая очистка вольфрамовым ножом длиной 100 мм с последующим сбором спёков в специальный сборник.

2.1.3. Аппарат фильтрации

Для отделения оставшейся части порошкового продукта от газового потока использовался рукавный фильтр диаметром 150 мм и длиной 500 мм, изготовленный из стеклоткани с фторопластовой пропиткой и помещенный в водоохлаждаемый корпус. Удаление порошка с поверхности фильтра производится вручную, встряхиванием при помощи штока, выведенного через верхнюю крышку фильтра, или при помощи автоматизированной системы периодической очистки.

2.1.4. Порошковый питатель (дозатор)

Дозатор предназначен для стабильной и равномерной подачи порошкового материала с заданным расходом в плазменный поток. В качестве газа носителя могут использоваться различные газы. Для подачи дисперсного сырья в плазменных процессах могут использоваться дозаторы различного типа (поршневой, тарельчатый, шнековый) с электроприводом от сети переменного тока. Изменение расхода порошкового сырья обеспечивает возможность управления физико-химическими свойствами и качеством получаемого продукта, а также производительностью процесса. В этой связи, качество и ресурс непрерывной работы дозатора во многом определяет качество получаемого продукта. Свойства порошкового сырья и его производительность определяют тип используемых дозаторов. При больших расходах порошкового сырья, имеющего хорошую текучесть, обоснованным

является использование шнекового дозатора. Для непрерывной и равномерной подачи мелких порошков с небольшим расходом удобным может быть использование поршневых и тарельчатых многоканальных дозаторов (рис. 19). В данной работе преимущественно использовался дозатор поршневого типа (рис. 19а). Дозатор обеспечивает подачу исходного порошкового сырья (в диапазоне расходов от 0,1 до 3,0 кг/ч) при использовании транспортирующего газа с расходом не менее 0,2 м³/ч. Ёмкость бункера питателя 0,5 л.

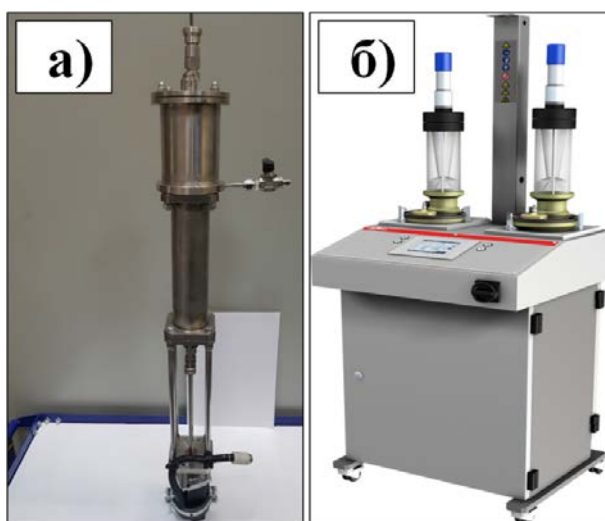


Рис. 19 Типы дозаторов дисперсного сырья, используемые в работе (а – поршневого типа; б – тарельчатого типа)

2.1.5. Источник питания

Электрическое питание плазмотрона осуществлялось от источника питания постоянного тока СПТП-300, подключаемого к трехфазной сети 380 В переменного тока, номинальной мощностью 30 кВт, с регулировкой тока разряда в диапазоне от 100 до 300 А.

Возбуждение дугового разряда на электродах плазмотрона производилось подачей высоковольтного (3 кВ) и высокочастотного (40 кГц) импульса от осциллятора, установленного последовательно на катодном участке между источником питания и плазмотроном.

2.1.6. Стенд контрольно-измерительных приборов (стенд КИП)

Контроль и управление процессом осуществлялся со стенда КИП с комплектом вспомогательного оборудования.

Расходы плазмообразующих газов контролировались массовыми электронными измерителями расхода газа MASSVIEW 394 (для азота и аргона) и MASSVIEW 394-H2 (для водорода) с точностью до 0,001 м³/ч.

Калориметрирование теплонагруженных узлов плазмохимического реактора (плазмотрон, реактор, аппарат фильтрации) осуществляли расчетным методом на основании расхода и температуры охлаждающей воды на входе и на выходе каждого узла. Расход воды измеряли поплавковыми ротаметрами LZT 1040M-V. Температуру воды фиксировали термометрами сопротивления типа ДТС174-50М.В3.120/2 с выводом на восьмиканальное аналого-цифровое устройство контроля температуры с аварийной сигнализацией ОВЕН УКТ38-Щ4.

Давление в газовых и водяных линиях контролировалось манометрами (тип МО-1120).

Ток и напряжение электрической дуги измерялись цифровым амперметром и вольтметром, встроенными в источник питания постоянного тока плазмотрона, а также при помощи шунта на 300 А и 75 мВ универсальным вольтамперметром типа М-253.

Для автоматизированного управления работой плазмохимической установки в состав стенда КИП входит система на базе программного комплекса LabView совместно с контроллерами расхода технологических газов, расходомерами воды, датчиками температуры и давления.

2.2 Описание технологического процесса

2.2.1 Плазмохимический синтез нанопорошков

2.2.1.1. Исходное сырьё

Исходным сырьем в процессах плазмохимического синтеза нанопорошков являлся порошок оксида вольфрама (WO_3 , ТУ 6-09-17-250-88), оксида никеля (NiO , ТУ 6-09-4125-80), оксида железа (Fe_2O_3 , ТУ 14-106-340-89) и их механическая смесь в соотношениях, в пересчете на металл: W–Ni (7 масс.%)–Fe (3 масс.%).

Альтернативой оксидам никеля и железа в смеси с порошком оксида вольфрама (WO_3) использовались карбонильный никель (Ni, марка ПНК, ГОСТ 9722-97) и карбонильное железо (Fe, марка ОСЧ, ТУ 6-09-3000-78).

Для обеспечения заданного фракционного состава исходного дисперсного сырья проводилась его ситовая классификация на просеивающей машине фирмы RETSCH. В таблице 4 представлены характеристики используемых сит. На рисунке 20 представлены результаты гранулометрического анализа исходного сырья после ситовой классификации. Критерием выбора дисперсности исходного сырья являлось использование минимального размера индивидуальных частиц, при котором сохраняется уровень текучести порошка, достаточный для их бесперебойного дозирования и подачи из дозатора по тракту в камеру смешения ЭДП.

В качестве плазмообразующих газов использовались: аргон (99,99 об.%) ГОСТ 10157-79; азот (подавался из установки разделения воздуха, содержание кислорода в азоте составляло не более 0,1 об.%); водород (ГОСТ 3022-80), а также их смеси.

В качестве транспортирующего газа использовался азот, водород, а также их смеси.

Размер ячеек сит (RETSCH), используемых при классификации исходного сырья

Тип исходного сырья	Размер ячеек сит, мкм
WO ₃	50
	40
NiO	25
Fe ₂ O ₃	
Ni	
Fe	

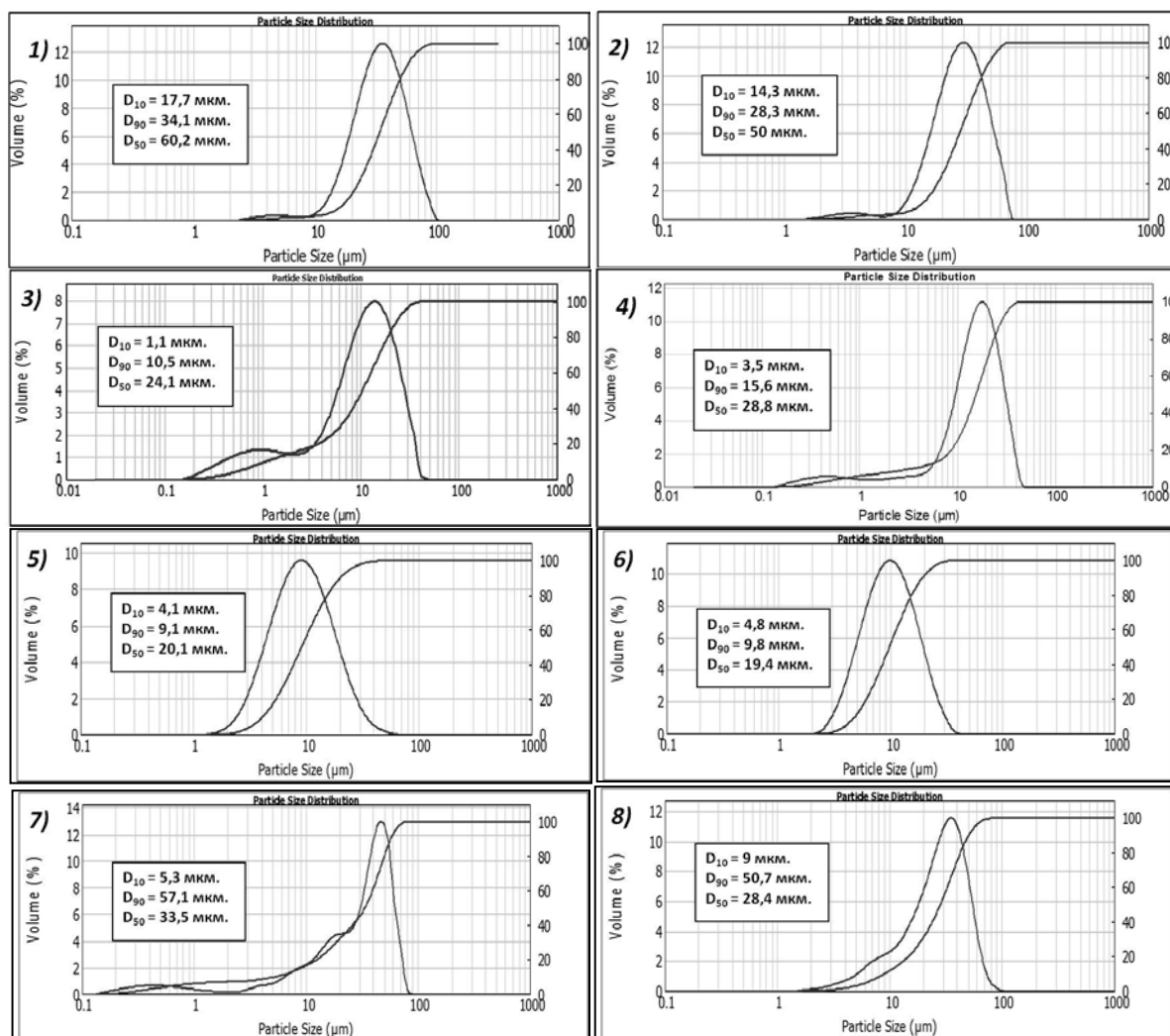


Рис. 20 Результаты измерения дисперсного состава образцов исходного сырья на лазерном анализаторе дисперсного состава Mastersizer 2000 (Malvern) после ситовой классификации: 1)-WO₃(<50 мкм); 2)-WO₃(<40 мкм); 3)-NiO (<25 мкм); 4)-Fe₂O₃ (<25 мкм); 5)-Ni (<25 мкм); 6)-Fe (<25 мкм); 7)-WO₃(<50 мкм)+ Fe₂O₃ (<25 мкм)+ NiO (<25 мкм); 8)-WO₃(<40 мкм)+ Fe (<25 мкм)+ Ni (<25 мкм)

2.2.1.2. Технологическая схема процесса получения нанопорошков

Процесс получения нанопорошков вольфрама (W), никеля (Ni), а также нанопорошка системы W-Ni-Fe реализуется в плазмохимическом реакторе струйного типа. Технологическая схема установки плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН представлена на рисунке 21.

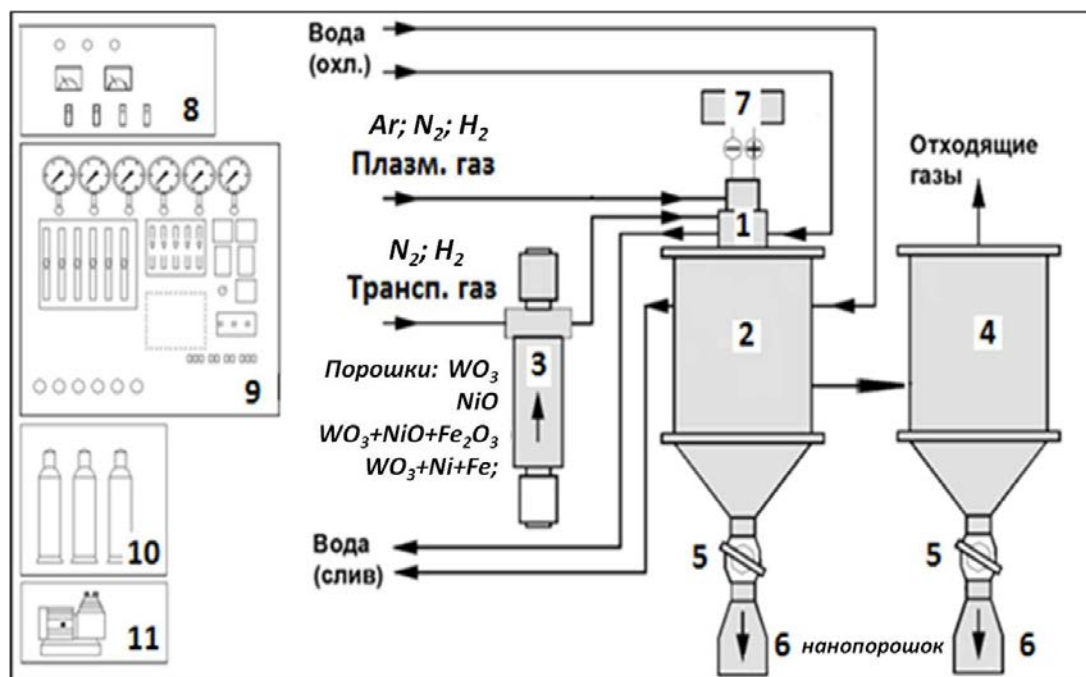


Рис. 21 Технологическая схема установки плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН. (1 - электродуговой плазмотрон; 2 - плазмохимический реактор; 3 - поршневой дозатор исходного сырья; 4 - аппарат фильтрации газодисперсного потока; 5 - герметичные затворы; 6 - сборники нанопорошкового продукта; 7 - осциллятор; 8 - источник питания плазмотрона; 9 - стенд КИП; 10, 11 - системы газо- и водообеспечения)

Плазменная струя в ЭДП с СДД (1) генерируется в результате прохождения плазмообразующего газа (10) через электрический дуговой разряд, инициируемый между вольфрамовым катодом и анодом (медным соплом плазмотрона, рис. 16а) за счет высоковольтного разряда, создаваемого осциллятором (7), включенным в катодную цепь плазмотрона. Плазмообразующий газ, подаваемый в разрядную камеру тангенциально, обеспечивает стабилизацию электрической дуги по оси разрядного канала. Длина дуги определяется расходом и типом газа, а также диаметром разрядного канала. Плазмообразующий газ, проходя через область горения

электрической дуги, разогревается до температур от 5000 до 10000 °С и диссоциирует до атомарного и ионного уровня, что обеспечивает его высокую химическую активность в целевых химических реакциях. Параметры газа с высоким теплосодержанием на выходе сопла ЭДП (среднемассовая температура, энтальпия), как и коэффициент полезного действия (КПД) ЭДП, определяются конструктивными параметрами плазмотрона и свойствами плазмообразующего газа, а именно, конфигурацией сопла плазмотрона, током дуги, составом и расходом плазмообразующего газа.

При использовании ЭДП с МЭВ (рис. 16б) образование основной дуги между катодом и анодом происходит с помощью временного вспомогательного разряда, инициируемого между катодом и пусковым электродом. Этот разряд позволяет ионизировать газ в канале, образуемом нейтральными секциями, обеспечивая электрическую проводимость среды, достаточную для возникновения постоянной дуги между катодом и анодом. После инициирования основной дуги вспомогательная дуга автоматически отключается. Стабилизация основной дуги обеспечивается малым диаметром канала пускового электрода, обдувом стенок межэлектродных вставок и тангенциальным вводом дополнительного газа для перемещения пятна анодной привязки дуги (крутки).

Управление режимом работы ЭДП осуществляется источником питания плазмотрона (8) и оборудованием стенда КИП (9).

После установления в реакторе стационарного температурного режима производилась подача исходного сырья.

Порошок исходного дисперсного сырья из дозатора (3) транспортирующим газом с заданным расходом подавался в камеру смешения ЭДП (1) по одной из схем, приведенным на рисунке 17. Далее в реакторе (2) происходило смешение газодисперсной струи сырья с плазменным потоком.

При попадании частиц исходного сырья в высокотемпературный поток

происходит их нагрев, плавление и испарение, сопровождаемое физико-химическими превращениями при взаимодействии водорода с парами окислов металлов исходного сырья.

Распространение плазменной струи в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками приводит к быстрому охлаждению высокотемпературного потока. При снижении температуры ниже температур конденсации металлических паров происходит образование наноразмерных частиц и их последующий рост по конденсационному и коагуляционному механизмам. Получаемый при этом нанопорошок частично осаждается на внутренних стенках и в коническом днище реактора (2) в виде рыхлого легко удаляемого слоя. Из реактора газодисперсный поток поступает в аппарат фильтрации (4), где происходит окончательная очистка газа от наноразмерных частиц на рукавном фильтре. Далее наноразмерные частицы периодически удаляются и ссыпаются в сборник продукта (6). В процессе работы установки происходит замена заполненных сборников на пустые. Все сборники оборудованы герметичными затворами для исключения контакта продукта с воздухом (5).

По окончании процесса одновременно с прекращением подачи порошка отключалось электропитание плазмотрона, прекращалась подача всех газов, кроме азота или аргона, которыми система продувалась вплоть до окончания отбора проб на анализ. Отбор проб проводился со стенок реактора, поверхности фильтра, а также из герметичных сборников целевого продукта в контролируемой инертной атмосфере аргона в перчаточном боксе.

Параметры работы плазмохимической установки при синтезе нанопорошковых материалов и диапазоны их изменения представлены в таблице 5.

Таблица 5

Параметры работы ПХУ при синтезе нанопорошковых материалов.

Параметры ПХУ	Диапазон значений
Электрическая мощность разряда	10 ÷ 30 кВт
Среднемассовая температура струи	3500 ÷ 8000 К
Энтальпия плазменной струи	1 ÷ 10 кВтч/м ³
Расход плазмообразующего газа	1,0 ÷ 5 м ³ /ч
Скорость плазменной струй	100 ÷ 200 м/с
Расход транспорт. газа	0,15 ÷ 1,0 м ³ /ч
Расход исходного сырья	0,5 ÷ 25 г/мин
Производительность	до 2 кг/ч

2.2.2. Плазменная сфероидизация

2.2.2.1. Исходное сырьё

В качестве плазмообразующего газа в процессах плазменной сфероидизации использовались аргон (99,99 об.%) ГОСТ 10157-79, водород (ГОСТ 3022-80) и их смеси.

В качестве транспортирующего газа использовался аргон (99,99 об.%) ГОСТ 10157-79.

В качестве прекурсора при проведении процесса плазменной сфероидизации использовался нанопорошок системы W-(7 масс.%)Ni-(3 масс.%)Fe, полученный в ходе плазмохимического синтеза и подвергнутый дополнительной грануляции с целью получения гранул микронного диапазона размеров. Гранулирование нанопорошка осуществлялось за счет его частичного спекания в слое при термохимической обработке в среде водорода, а также при экструзии пасты, приготовленной на основе нанопорошка и органической связки.

- Термохимическая обработка.

Частичное спекание в слое нанопорошка системы W-Ni-Fe, полученного на стадии плазмохимического синтеза, проводилась в кварцевой лодочке (рис. 22) в среде водорода при температурах 900 и 1000 °С в течение 1 часа

на установке, состоящей из печи сопротивления фирмы Naberterm, системы подачи газа с регулированием расхода газа от 0,6 до 90 л/час и кварцевой реторты.

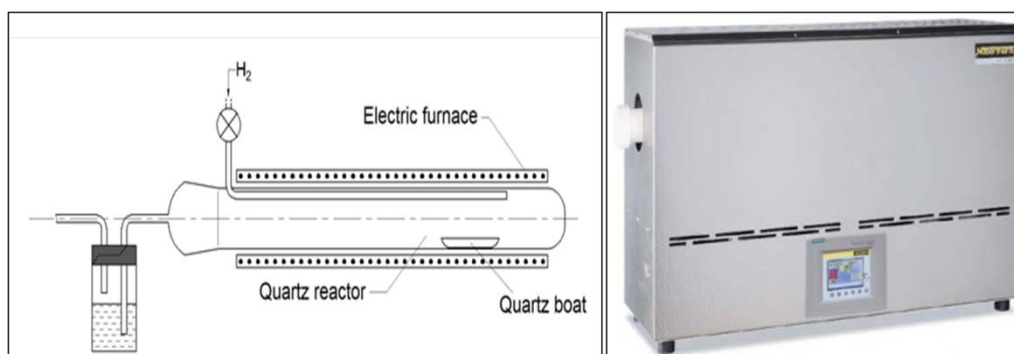


Рис. 22 Принципиальная схема установки для консолидации нанопорошков системы W-Ni-Fe. Внешний вид печи Naberterm Mod.100\750\13.

После обработки полученный материал подвергался классификации на ситовой просеивающей машине фирмы RETSCH с размером ячеек сит 25 и 50 мкм с выделением фракции «+25-50 мкм». На рисунке 23 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) полученных образцов фракций «+25-50 мкм», обработанных при 900 и 1000 °С, а также нанопорошка-прекурсора.

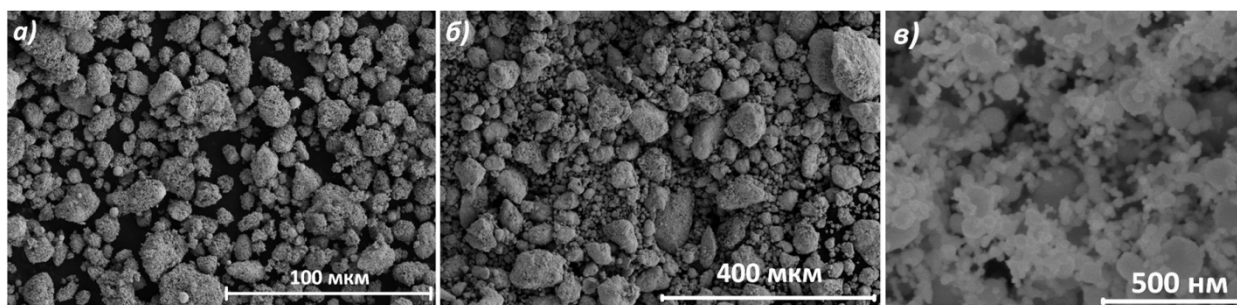


Рис. 23 SEM изображение порошков системы W-Ni-Fe фракций «+25-50» мкм, консолидированных при 900 (а) и 1000 °С (б), а также нанопорошка прекурсора (в).

- Грануляция при использовании органической связки.

Нанопорошок системы W-Ni-Fe, полученный на стадии плазмохимического синтеза, гранулировали на металлическом сите с размером ячеек 100 мкм с добавлением 3 % поливинилбутираля (ПВБ) марки MOWITAL 45НН с последующей обкаткой с тефлоновыми шарами в течение 20 часов по технологической схеме, представленной на рисунке 24.

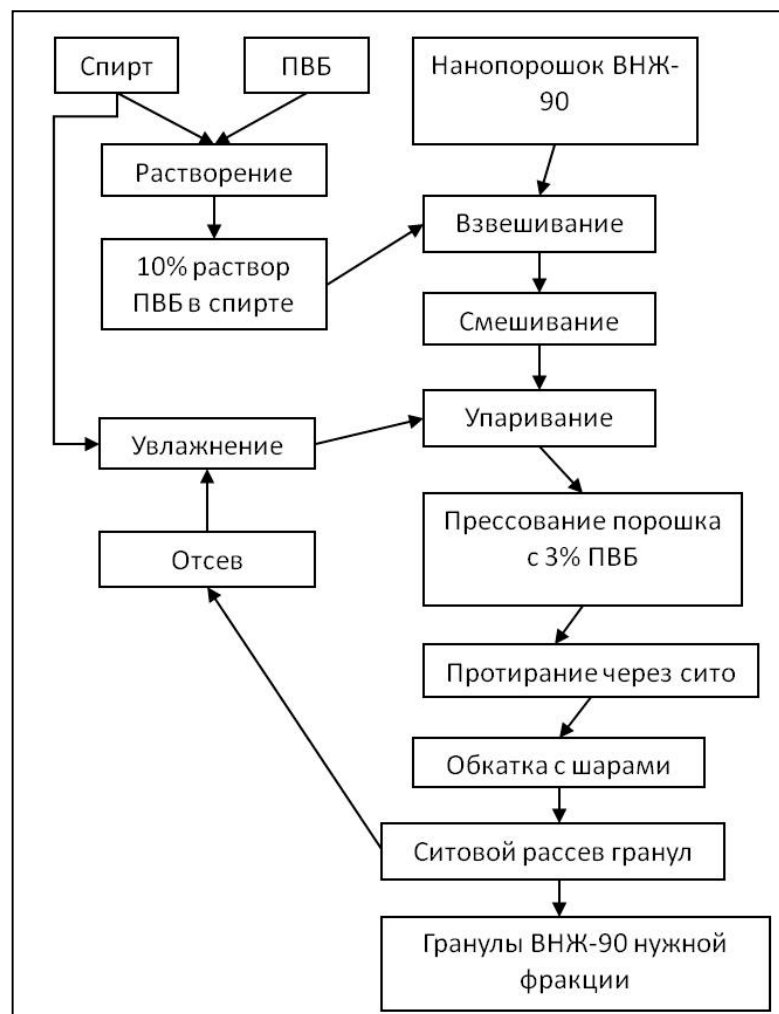


Рис. 24 Технологическая схема процесса грануляции нанопорошка системы W-Ni-Fe при использовании органической связки

Навеску поливинилбутирала по частям высыпали в стеклянную колбу с притертой крышкой с навеской этилового спирта. Раствор подогревался до температуры 50 °С и постоянно перемешивался на магнитной мешалке. Время полного растворения навески для получения 10 % раствора ПВБ составило 12 ч.

Навеску нанопорошка системы W-Ni-Fe помещали в фарфоровую чашку и на весах вливали навеску 10 % раствора ПВБ в количестве 30 % от навески порошка. Смесь тщательно перемешивали и растирали фарфоровой ложкой до получения однородной массы.

После смешивания компонентов смесь медленно упаривали в конвекционном сушильном шкафу СНОЛ-350 при температуре 50 °С, каждые 15 минут периодически доставая и перемешивая ее.

При достижении смесью влажности около 8 %, когда смесь становится рассыпчатой, ее подвергали прессованию при 50 МПа для получения плотных брикетов порошка. Данная стадия необходима для получения гранул повышенной плотности.

Полученные брикеты выкладывали на сито с размером ячеек 100 мкм и протирали через металлическую сетку на лист кальки. Промежуточные гранулы неправильной формы с кальки ссыпали в герметичную емкость.

Промежуточные гранулы помещали в герметичную ёмкость из полиэтилена высокого давления емкостью 1 л с 20 мм шарами из фторопласта (около 80 % объема ёмкости). Емкость с шарами и промежуточными гранулами ставили на крутящиеся валки для обработки со скоростью 80 об/мин в течение 20 часов для формирования гранул округлой формы нужного дисперсного состава.

После обкатки гранулированный порошок просеивали через сито с размером ячеек 25 мкм – для отделения мелких частиц, и через сито с размером ячеек 80 и 50 мкм – для отделения крупных гранул. Отсев после увлажнения спиртом до 10 % влажности повторно гранулировалась. Внешний вид полученного порошка представлен на рисунке 25.

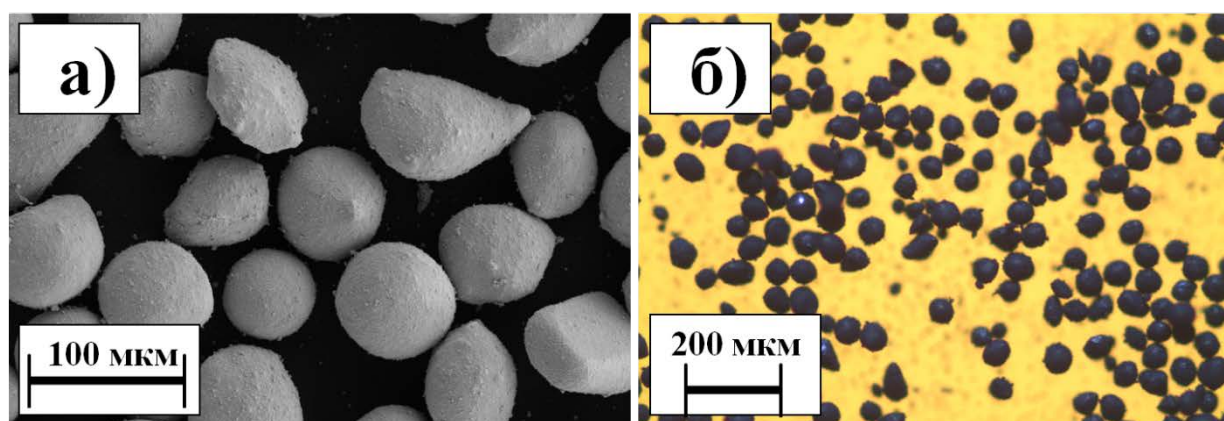


Рис. 25 Изображение (а) - SEM и (б) - оптической микроскопии образца нанопорошка системы W-Ni-Fe после грануляции с использованием органической связки, фракция «+25-50» мкм

Для частичного удаления органической связки проведена термовакуумная обработка гранулированного порошка при температуре 200 °С в течении 4 часов.

Проведение исследования гранулометрического состава гранулированного материала методом лазерной дифракции невозможно из-за склонности к разрушению гранул в измерительной ячейке прибора.

2.2.2.2. Технологическая схема процесса плазменной сфероидизации гранулированного порошка

Основной целью плазменной обработки являлось изменение морфологии частиц исходного материала, направленное на получение плотных частиц сферической формы в диапазоне размеров от 25 до 50 мкм.

Для получения микропорошков со сферической формой частиц системы W-Ni-Fe использовалась плазменная установка, разработанная в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Установка предназначена для получения порошков сферической формы как чистых металлов и сплавов, так и порошков композиционного состава из стандартного или гранулированного сырья с размером частиц до 120 мкм. Конструкция оборудования для плазменной сфероидизации порошка включает в себя основные узлы установки плазмохимического синтеза нанопорошков: электродуговой плазмотрон постоянного тока с вихревой стабилизацией дугового разряда самоустанавливающейся длины, рабочую камеру (реактор) с водоохлаждаемыми стенками, систему фильтрации отходящего газодисперсного потока, систему подачи порошка, контрольную и пускорегулирующую аппаратуру. Все рабочие элементы установки, подвергающиеся нагреву от действия дугового разряда и плазменной струи, охлаждаются проточной водой от системы.

На рисунке 26 представлена технологическая схема процесса плазменной сфероидизации гранулированного порошка системы W-Ni-Fe.

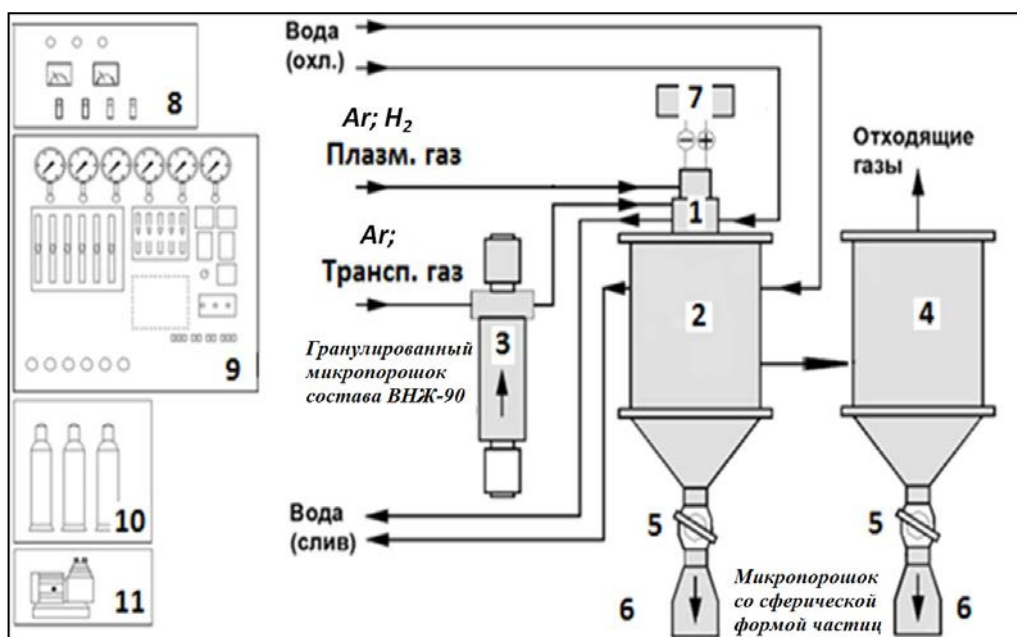


Рис. 26 Технологическая схема процесса плазменной сфероидизации гранулированных микропорошков системы W-Ni-Fe (1 - электродуговой плазмотрон; 2 - рабочая камера (реактор); 3 - поршневой дозатор прекурсора; 4 - аппарат фильтрации газодисперсного потока; 5 - герметичные затворы; 6 - сборники сфероидизированного продукта; 7 - осциллятор; 8 - источник питания плазмотрона; 9 - стенд КИП; 10,11 - системы газо- и водообеспечения)

Процесс сфероидизации гранулированных порошков системы W-Ni-Fe основан на их интенсивном нагреве в плазменной струе, генерируемой в ЭДП с самоустанавливающейся длиной дуги (1). Управление режимом работы ЭДП осуществляется источником питания плазмотрона (8) и со стенда контрольно измерительных приборов (9).

Гранулированный порошок (прекурсор) с транспортирующим газом аргоном из поршневого дозатора (3) вводится в плазменную струю на входе в реактор через узел смешения ЭДП по схеме, указанной на рисунке 17 №1. Происходит нагрев и плавление частиц с образованием металлических микрокапель сферической формы за счет сил поверхностного натяжения. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора (2) происходит кристаллизация металлических микрокапель с образованием частиц сферической формы. При увеличении времени присутствия частиц в высокотемпературной области возможен перегрев поверхности частиц, и их частичное испарение. При конденсации

полученных паров образуются наночастицы, содержание которых в сфероидизированном порошке может находиться в диапазоне от 0 до 10 масс.%. Сфероидизированный порошковый продукт осаждается на внутренних стенках и в коническом днище реактора, частично выносится на рукавный фильтр (4) и собирается в сборниках целевого продукта (6).

По окончании процесса одновременно с прекращением подачи порошка отключалось электропитание плазмотрона и прекращалась подача всех газов, кроме аргона, которым система продувалась вплоть до окончания отбора проб на анализ. Отбор проб проводился со стенок реактора, его конической части, а также из сборников целевого продукта.

Параметры работы установки плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe и диапазоны их изменения представлены в таблице 6.

Таблица 6

Параметры работы установки плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe

Параметры работы установки плазменной сфероидизации	Диапазон значений
Электрическая мощность разряда	5 ÷ 30 кВт
Среднемассовая температура плазменной струи	3500 ÷ 10000 К
Энтальпия плазменной струи	1 ÷ 4 кВтч/м ³
Расход плазмообразующего газа	1 ÷ 2 м ³ /ч
Скорость плазменной струй	100 ÷ 200 м/с
Расход транспорт. газа	0,43 м ³ /ч
Расход прекурсора	5 г/мин

2.3 Расчет основных технологических характеристик процесса

При проведении экспериментальных исследований измерялись следующие основные параметры:

- U (В) – падение напряжения на электрической дуге;
- I (А) – ток в цепи плазмотрона:

- $G_{i,в}$ (кг/ч) – расход воды через водоохлаждаемый узел, определяемый по ротаметру;
- T_{1i}, T_{2i} (°C) – температура воды соответственно на входе и выходе в водоохлаждаемый узел;
- P_i (МПа) – избыточное давление газа на входе в ротаметр;
- $G_{i,г}$ (м³/ч) – объемный расход газа через ротаметр;
- $G_{пор}$ (кг/ч) – расход исходного сырья;
- τ (мин) – продолжительность эксперимента.

На основании проведенных измерений рассчитывались следующие характеристики процесса:

1. Электрическая мощность, которую потреблял плазмотрон:

$$N = \frac{U \times I}{1000} \text{ кВт} \quad (2.3.1).$$

2. Потери тепла в водоохлаждаемых узлах установки вычислялись на основании калориметрических измерений:

$$Q_i = \frac{G_{i,в} \times (T_{2i} - T_{1i}) \times C_v}{3600} \text{ кВт} \quad (2.3.2),$$

где C_v – удельная теплоёмкость воды при $T=20$ °C, (4,19 кДж/кг*град).

3. Полезная мощность плазменной струи на выходе из плазмотрона:

$$N_{пол} = N - Q_1 \text{ кВт} \quad (2.3.3),$$

где Q_1 – потери тепла на плазмотроне.

4. Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи на выходе из плазмотрона:

$$I_{нл} = \frac{N_{пол}}{\sum G_{i,г,нл}} \text{ кВтч/м}^3 \quad (2.3.3);$$

$$I_{нл} = \frac{3600 \times N_{пол}}{\sum G_{i,г,нл} \times \rho_{i,нл}} \text{ кДж/кг} \quad (2.3.4),$$

где $G_{i,г,нл}$ (м³/ч) – объемный расход газа, поступающий через ротаметр в плазмотрон; $\rho_{i,нл}$ (кг/м³) – плотность плазмообразующего газа при н.у.

5. КПД плазмотрона:

$$\eta = \frac{N_{пол}}{N} \quad (2.3.5).$$

6. Среднемассовая скорость истечения плазменной струи в реактор:

$$V_{пл} = \frac{\sum(G_{i,пл} \times \rho_{i,пл}) \times V_{i,пл}}{S} \text{ м/с} \quad (2.3.6),$$

где $V_{г,пл}$ ($\text{м}^3/\text{кг}$) – удельный объем плазмообразующего газа; S – площадь поперечного сечения сопла плазмотрона (м^2).

Среднемассовая температура плазменной струи на выходе из сопла плазмотрона, удельный объем плазмообразующего газа определялись по результатам термодинамических расчетов при использовании программного комплекса ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах с соответствующей базой данных о термодинамических свойствах компонентов [197].

7. Коэффициент избытка восстановительного газа определялся по отношению к стехиометрически необходимому:

$$K_6 = \frac{\text{Mol}_{\text{H}_2}}{\text{Mol}_6} \quad (2.3.7),$$

где Mol_{H_2} – число молей восстановительных компонентов (H_2), приходящихся на моль кислородсодержащих компонентов в эксперименте; Mol_6 – число молей восстановителя (H_2), приходящихся на моль кислородсодержащих компонентов по реакции восстановления:
 $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$.

2.4 Оценка погрешностей измеренных величин и расчетных показателей процесса

Определение абсолютных и относительных погрешностей измеренных величин и расчетных показателей процесса проводилось по методике, описанной в работе [198]. Оценка погрешности измеряемых величин проводилась по следующим формулам:

- абсолютная погрешность:

$$\Delta U = \sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2} \quad (2.4.1),$$

где Δx_1 – погрешность, вызванная неточностью снятия показаний с

прибора, равная 0,5 цены деления шкалы; Δx_2 – погрешность, обусловленная классом точности прибора;

- относительная погрешность:

$$E_u = \frac{\Delta U}{X} \times 100 \% \quad (2.4.2),$$

где X – минимальное значение измеряемой величины.

Абсолютная погрешность измерения падения напряжения прибором, имеющим класс точности 0,5 и диапазон измерения 150 В при минимальном измеренном падении напряжения 100 В, составляет:

$$\Delta U = \sqrt{\left(\frac{0,5 \times 150}{100}\right)^2 + 0,5^2} = 0,9 \text{ В};$$

относительная погрешность:

$$E_u = \frac{\Delta U}{U} \times 100\% = \frac{1,0}{100} \times 100\% = 0,9 \%$$

Аналогичным образом рассчитывается абсолютные и относительные погрешности измерения остальных величин. Результаты расчета представлены в таблице 7.

Абсолютная погрешность расчетных величин оценивается следующей формулой:

$$\Delta P = \sqrt{\sum_i \left(\frac{dF}{dx_i} \times \Delta x_i\right)^2} \quad (2.4.3),$$

где $\frac{dF}{dx_i}$ – производная по i -ой переменной; Δx_i – абсолютная погрешность при определении i -ой переменной.

Относительная погрешность:

$$E_p = \frac{\Delta p}{F} \times 100\% \quad (2.4.4),$$

где F – значение расчетной величины.

Таблица 7

Погрешности измерений

Измеряемая величина	I	U	P _i	T _{1i} ,	T _{2i}	τ	M
Единица измерения	A	B	МПа	°C	°C	ч	кг/ч
Класс точности	0,5	0,5	0,4	-	-	2	-
Максимальная погрешность	-	-	-	0,1	0,1	6,2x10 ⁻⁵	0,006
Диапазон измерений	от 100 до 300	от 80 до 160	от 0,1 до 0,4	от 0 до 70	от 0 до 70	-	от 0,05 до 1,5
Абсолютная погрешность	0,9	0,9	0,004	0,1	0,1	0,003	0,006
Минимальная величина	100	100	0,1	3	3	0,05	0,05
Относительная погрешность	0,9	0,9	0,4	0,5	0,5	1,7	4,0

Погрешность при вычислении электрической мощности, вкладываемой в электрическую дугу при U=100 В; I=100 А; ΔU=0,1; ΔI = 1.0.

Абсолютная погрешность:

$$\Delta_N = \sqrt{(I \times \Delta_U)^2 + (U \times \Delta_I)^2} = \sqrt{(100 \times 0,9)^2 + (100 \times 0,9)^2} = 127 \text{ Вт}$$

Точность измерения массового расхода газа во время эксперимента составляла 1,5 % от полной шкалы газовых расходомеров MASSVIEW и по паспортным данным практически не зависила от давления и температуры газа.

Погрешности измерения расхода охлаждаемой воды, определяемого по формуле 2.4.5, оценивались при тарировке ротаметров LZT 1040M-V путем взвешивания собранной воды M_{i,H_2O} (кг) за промежуток времени t (с).

$$G_{ig} = \frac{3600 \times M_{i,H_2O}}{t} \text{ кг/ч (2.4.5).}$$

Относительная погрешность измерения расхода воды при тарировке:

$$\delta_{map} = \sqrt{\delta_{M_{H_2O}}^2 + \delta_t^2 + \delta_N^2} = \sqrt{(1)^2 + (0,5)^2 + (0,75)^2} = 1,35 \%$$

Относительная погрешность измерения расхода воды при эксперименте:

$$\delta_{экспер} = \sqrt{\delta_{map}^2 + \delta_N^2} = 1,55 \%$$

Оценка относительной погрешности некоторых расчетных величин представлена в таблице 8.

Таблица 8

Погрешности некоторых расчетных величин

Показатель	Единица измерения	δ , %
N	кВт	1,3
$N_{\text{пол}}$	кВт	3,3
Q_i	кВт	2,4
$I_{\text{пл}}$	кВтч/м ³ ; МДж/м ³	4,3
G_i	кг/ч	1,55
K_v	-	3,8
η	-	4,2
V	м/с	13,5
t	с	9.1

2.5 Методики определения физико-химических свойств порошков

Комплекс физико-химических исследований порошковых материалов проводился на измерительных приборах, сертифицированных по ГОСТ Р 8.568-2017 и поверенных по ПР 50.2.006-94.

Для определения наличия и содержания кристаллографических фаз в порошках проводился рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Ultima-4 (RIGAKU) в отфильтрованном излучении Cu - K α , с высокоскоростным детектором D/teX, программным пакетом PDXL и банком данных эталонных спектров различных кристаллических модификаций (PDF-2) для идентификации полученного на приборе спектра рентгеновской дифрактограммы.

Измерение удельной поверхности порошков проводилось методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по изотермам адсорбции газа на поверхности образца типа II и IV в соответствии с международным стандартом ISO 9277:1995 и ГОСТ 23401-90 на автоматическом анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 (Micromeritics), использующий в измерениях метод физической сорбции газов.

По измеренной величине удельной поверхности порошка, имеющего сферическую форму частиц, определялся средний размер частиц (r) по

формуле:

$$r = \frac{6}{S_{уд} \times \rho} \text{ мкм (2.5.1)},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность образца ($\text{м}^2/\text{г}$), ρ – плотность материала порошка ($\text{г}/\text{см}^3$).

Информация о морфологии и определении характерного размера частиц порошков получена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, SEM) на приборе Scios FEI Company (электроннолучевое разрешение: 0,8 нм при 30 кВ (режим высокого вакуума), 1.5 нм при 30 кВ (режим низкого вакуума, от 60 до 200 бар); ускоряющее напряжение: от 50 В до 30 кВ; ток: до 65 нА; ионнолучевое разрешение: 5 нм при 30 кВ и 1 пА), а также оптической микроскопии (ОМ) на оптическом микроскопе Olympus CX31 в режиме светлого поля с фотокамерой Infinity 1-5 для захвата изображения и программным комплексом ImageScope M для его обработки. Анализ визуализированного изображения микроструктуры образца с последующим определением размера выполнен путем сравнения масштабов съемки и размеров визуализированных частиц среднего размера.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микрозондовый анализ были выполнены на приборе Quanta 3D FEG field с полевой эмиссией и энергодисперсионным рентгеновским детектором при ускоряющем напряжении 30 кэВ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была выполнена на приборе Tecnai G2 F20 (FEI Co., USA) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Прибор был оснащён энергодисперсионным рентгеновским детектором и кольцевым темнопольным детектором (HAADF - high-angle annular dark-field detector).

Оже-электронный микрозондовый анализ был проведен на спектрометре PHI 700 (ULVAC-PHI, Inc., США) с полевой эмиссией и цилиндрическим коаксиальным зеркальным анализатором.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной эмиссии (РФЭС) были сняты на приборе Quantera SXM (PHI, США) с использованием

монохроматизированного Al K α излучения (1486,6 эВ).

Измерение общего содержания кислорода и азота в порошках проводилось методом горячей экстракции на анализаторе TC-600 Leco при интенсивном нагревании образцов в графитовом тигле в токе гелия и детектировании образующихся газов с помощью датчиков ИК-излучения в соответствии с ИСО 4491—4.

Количественный элементный анализ порошков проводился методом атомно-адсорбционной спектроскопии на плазменном спектрометре iCE 3500 Therm Fisher Scientific, использующий в качестве образцов растворы, приготовленные при полном растворении исходной порошковой пробы в соответствии с ГОСТ 7530-2017 и ГОСТ 6689-92.

Измерение количества общего водорода производилось на анализаторе RHEN-602 Leco, предназначенного для измерения концентрации водорода в сплавах на основе железа, никеля, кобальта, и др., при восстановительном плавлении в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе аргона и детектировании водорода по теплопроводности в соответствии с ГОСТ 17745-90.

Исследование гранулометрического состава порошков и измерение среднего счетного размера частиц проводилось методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000M с помощью автоматического модуля диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S (Malvern) в соответствии с ИСО 13320-1 и ИСО 21501-2 или ГОСТ Р 8.777-2011, совместно с методом седиментационного разделения образца на фракции в жидкости под действием ультразвука, основанном на различии в скоростях осаждения частиц различного размера сферической формы в вязкой среде [199].

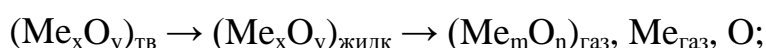
Определение содержания фракции с размером частиц более 1 мкм (микронной фракции) проводилось методом седиментационного разделения образца на фракции в жидкости. Для удаления фракции с размером частиц более 1 мкм производилось разделение образца на фракции при

седиментации водной суспензии частиц в поле гравитационных сил. Диспергация суспензии осуществлялась с помощью обработки 20 кГц ультразвуковым зондом мощностью 75 Вт в течение 2 мин в стакане, объём суспензии от 100 до 150 мл с концентрацией твердой фазы от 2 до 3 масс.%. После окончания ультразвуковой обработки суспензия отстаивалась в течение двух минут. За это время все частицы с размером более 1 мкм («микронная фракция») осаждались на дно стакана. Суспензия сливалась, осадок сушился и взвешивался. В некоторых случаях в осадке содержалось большое количество наночастиц. Для их удаления требовалась промывка полученного осадка в свежей порции дистиллированной воды с наложением ультразвука и отстаиванием.

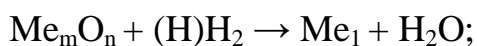
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Процесс формирования металлических нанопорошков при водородном восстановлении оксидов в плазменной струе - сложный, многостадийный процесс, включающий основные стадии:

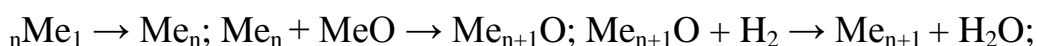
- 1) нагрев, плавление, испарение частиц оксидов по схеме:



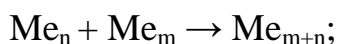
- 2) химические реакции паров оксидов с газофазным восстановителем с образованием пересыщенных паров металла по реакции:



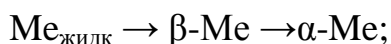
- 3) конденсацию пересыщенных паров металла (с возможным участием химических реакций на стадии роста частиц) по схемам:



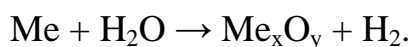
- 4) коалесценцию расплавленных частиц по схеме:



- 5) кристаллизацию расплавленных частиц, полиморфные превращения по схеме:



- 6) химическое взаимодействие наночастиц с газовой фазой по реакции:



В реальном плазмохимическом реакторе отдельные стадии перекрываются во времени и пространстве и для описания процесса в целом необходимо рассматривать физико-химические явления с учетом гидродинамической и тепловой обстановки в реакторе. В общем виде стадии процесса могут быть описаны только методами математического моделирования при решении уравнений, описывающих явления тепломассопереноса и химической кинетики, в сложных условиях высокотемпературного турбулентного сильно неизотермического струйного

течения.

В данном разделе на основе моделирования фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах в программном комплексе ТЕРРА [197] представлены результаты расчета энерготехнологических показателей плазменного процесса получения композитных наночастиц системы W-Ni-Fe. Результаты такого расчета позволяют определить: состав и выход конечных продуктов, затрат энергии на их получение, а также необходимого уровня энтальпии потока плазмы для осуществления плазмохимического синтеза.

3.1. Условия проведения расчетов процесса получения композитных наночастиц W-Ni-Fe в термической плазме

Условием для проведения расчетов являлся процесс плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe, реализуемый при взаимодействии порошков смеси оксидов металлов с водородно-азотной плазмой по реакции:



Содержание исходных оксидов соответствует массовому соотношению металлов W:Ni:Fe (90:7:3). Мольное соотношение H_2/N_2 задавалось постоянным и равным 1/5, что соответствовало области допустимых значений содержания водорода в составе плазмообразующего газа, реализуемой в экспериментах. Расчеты проводились для изобарно-изотермических условий в диапазоне температуры от 400 до 5000 К при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1 МПа. В расчетах принималось, что железо и никель присутствуют в системе в виде идеального раствора. В таблице 9 представлены значения избытка восстановителя в расчетах (значение параметра «x» в реакции 3.1.1).

Таблица 9

Значения избытка восстановителя в термодинамических расчетах процесса получения композитных наночастиц системы W-Ni-Fe (значение параметра «x» в реакции 3.1.1)

№	1	2	3	4	5	6
x	2.62	5.24	10.5	15.75	21.0	26.2
Избыток восстановителя (H ₂)	1	2	4	6	8	10

Условием получения целевых продуктов в виде наноразмерных порошков будет являться обеспечение полного испарения исходного дисперсного сырья в потоке термической плазмы, включающее следующие основные стадии:

- нагрев водородно-азотной смеси в электродуговом плазмотроне;
- испарение исходных оксидов в газовой среде без участия химического взаимодействия с ней;
- результирующего взаимодействия всех реагентов по реакции 3.1.1.

3.2. Расчет энерготехнологических показателей процесса

3.2.1. Нагрев водородно-азотной смеси в электродуговом плазмотроне

Для стадии нагрева водородно-азотной смеси рассчитывалась степень диссоциации исходных двухатомных молекул на атомы (DD_{H_2} , DD_{N_2}):

$$DD_{H_2} = m_H / (2 * m_{H_2}^0), \quad (3.2.1.1);$$

$$DD_{N_2} = m_N / (2 * m_{N_2}^0), \quad (3.2.1.2),$$

где m_H , m_N – рассчитанное содержание атомов водорода и азота (моль/кг); $m_{H_2}^0$, $m_{N_2}^0$ – исходное содержание молекул водорода и азота в газовой смеси (моль/кг).

Из результатов расчетов следует, что в рассмотренном диапазоне изменения концентрации водорода в водородно-азотной смеси (по реакции 3.1.1) диссоциация молекул водорода становится заметной при температуре выше 2500 К, а практически полная диссоциация достигается при

температуре, превышающей 4500 К (рис. 27). Присутствие в газе диссоциирующих молекул водорода приводит к увеличению равновесного коэффициента теплопроводности газовой смеси в диапазоне температуры от 2500 до 4200 К (рис. 28), обеспечивая тем самым повышение в этих условиях теплового потока к обрабатываемому в потоке термической плазмы материалу. Максимальное значение коэффициента теплопроводности находится в окрестности температуры 3500 К.

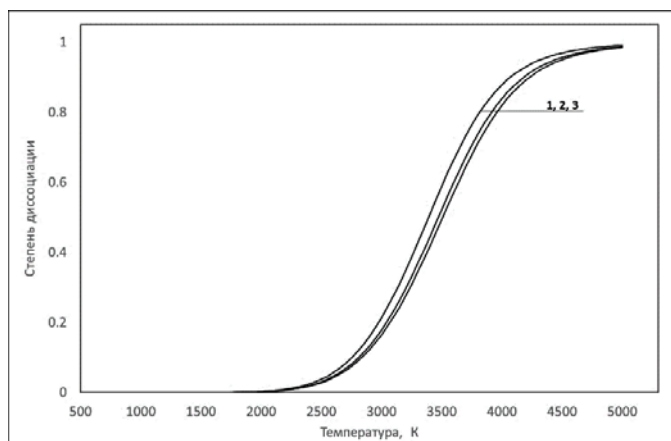


Рис. 27 Равновесная степень диссоциации молекул H_2 в H_2-N_2 смеси при различном содержании H_2 (1 – 11 об. %; 2 – 16,7 об. %; 3 – 20 об. %)

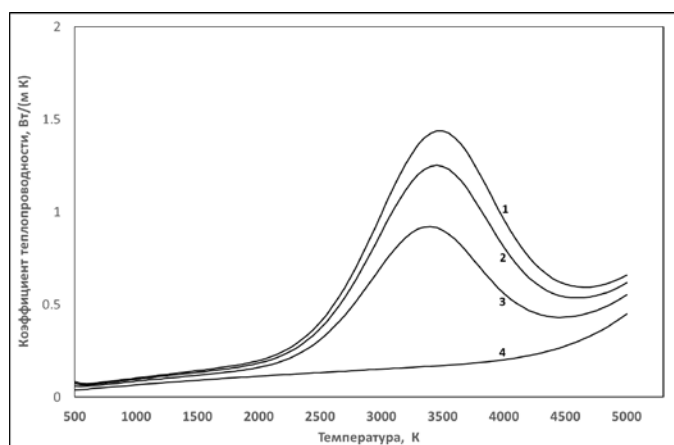


Рис. 28 Равновесный коэффициент теплопроводности H_2-N_2 смеси при различном содержании H_2 (1 – 20 об. %; 2 – 16,7 об. %; 3 – 11 об. %; 4 – 0 об. %)

Полученная в расчетах зависимость, связывающая равновесные затраты энергии на получение равновесного состава и температуру (рис. 29), позволяет оценить среднемассовую температуру потока плазмы на выходе из плазмотрона по результатам экспериментальных калориметрических

измерений.

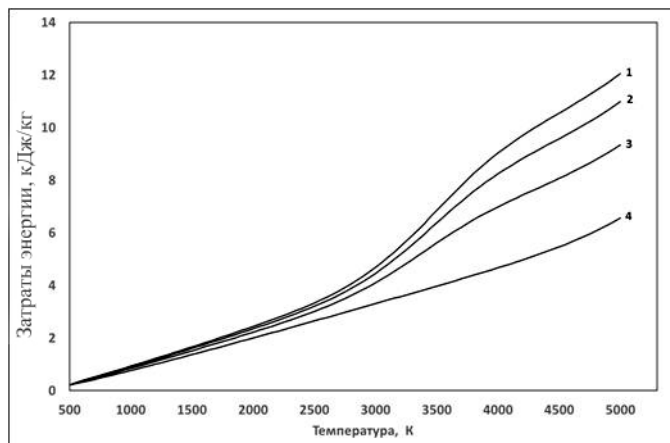


Рис. 29 Н – Т диаграмма H_2-N_2 смеси при различном содержании H_2 (1 – 20 об. %; 2 – 16,7 об. %; 3 – 11 об. %; 4 – 0 об. %)

3.2.2. Испарение оксидов металлов в инертной среде

Испарение смеси исходных оксидов металлов рассматривалось применительно к реакции (3.1.1) для исходных мольных соотношений Ar/Me_xO_y , соответствующим мольным соотношениям $(H_2+N_2)/Me_xO_y$, при « x » = 4 и 10 (табл. 9). Выбранные значения параметра « x » соответствуют реальным условиям в экспериментальных исследованиях, при которых проводилось получение нанопорошков системы W-Ni-Fe.

В расчетах испарения исходных оксидов определялись их степени испарения ($DE^T_{Me_xO_y}$) по формуле:

$$DE^T_{Me_xO_y} = \sum(p^*m^T_{Me_pO_q \text{ gas}}) / (x^*m^0_{Me_xO_y}), \quad (3.1.2.2.1),$$

где $m^T_{Me_pO_q \text{ gas}}$ – рассчитанная (ТЕРРА) концентрация газообразного металлсодержащего компонента Me_pO_q (моль/кг), $m^0_{Me_xO_y}$ – концентрация оксида Me_xO_y в исходной смеси (моль/кг).

Из результатов расчетов следует, что температура полного испарения оксидов металлов увеличивается для ряда $WO_3 \rightarrow NiO \rightarrow Fe_2O_3$. Температура полного испарения при « x » = 4 для WO_3 составляет 1750 К, для NiO (2300 К), для Fe_2O_3 (2450 К) (рис. 30). При увеличении значения параметра « x » до 10 температура полного испарения рассматриваемых оксидов незначительно

снижается – приблизительно на 100 К для Fe_2O_3 , а для других оксидов на меньшую величину.

Полученная из расчетов величина температуры полного испарения оксида железа Fe_2O_3 (2450 К) может рассматриваться как минимально необходимая температура для получения системы W-Ni-Fe в виде нанопорошка в результате конденсации из газовой фазы. Однако и эта температура может оказаться недостаточной исходя из кинетики испарения частиц оксидов в плазменном потоке. Т.к. испарение частиц в термической плазме лимитировано переносом энергии в газовой фазе, то процесс восстановления оксидов может оказаться необходимым проводить при температурах, соответствующих максимальному значению коэффициента теплопроводности газовой фазы, для водородно-азотной смеси эта температура составляет около 3500 К (рис. 28).

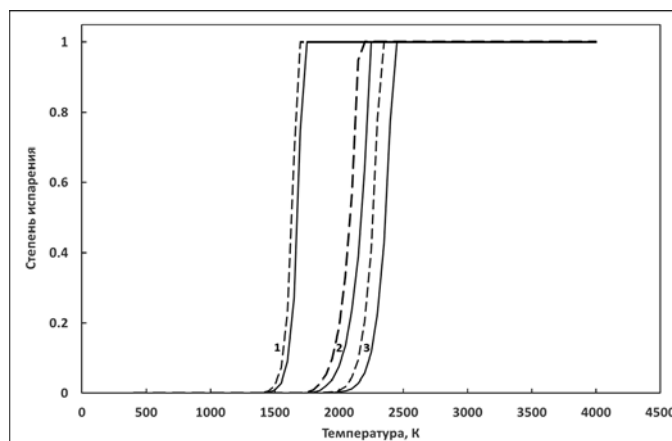


Рис. 30 Зависимость степени испарения исходных оксидов от температуры в инертной среде (1 – WO_3 ; 2 – NiO ; 3 – Fe_2O_3 ; « x »=4, 10)

3.2.3. Синтез системы W-Ni-Fe в процессе водородного восстановления оксидов металлов

Восстановление оксидов металлов по реакции (3.1.1) рассматривалось для избытков водорода в диапазоне от 1 до 10 по отношению к стехиометрически необходимому (табл. 9), при этом соотношение H_2/N_2 в исходной водородно-азотной смеси было постоянным и равным 1/5. На основании результатов расчетов равновесных составов и их

термодинамических свойств процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe определялся выход восстановленных металлов W, Ni, Fe (Y_{Me}^T):

$$Y_{Me}^T = m_{Me\ cond}^T / (x * m_{Me_xO_y}^0), \quad (3.2.3.1),$$

где $m_{Me\ cond}^T$ – рассчитанная (ТЕРРА) концентрация конденсированного металла (моль/кг); $m_{Me_xO_y}^0$ – концентрация оксида Me_xO_y в исходной смеси (моль/кг).

Наибольшее влияние избыток водорода и температура проявляется при восстановлении оксидов вольфрама и железа (рис. 31).

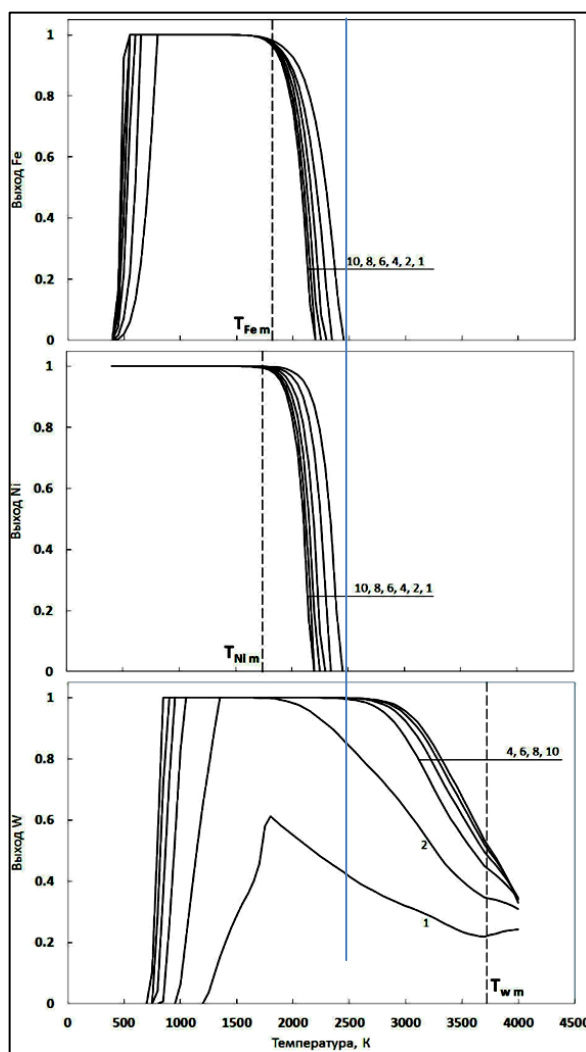


Рис. 31 Зависимость выхода конденсированных металлов от температуры при различных избытках водорода

При стехиометрическом количестве водорода в условиях равновесия полностью могут быть восстановлены до металла лишь оксиды NiO и Fe_2O_3 , полного восстановления оксида вольфрама WO_3 не достигается. Для полного восстановления WO_3 необходим двукратный и выше избыток водорода, при

этом с увеличением избытка водорода расширяется температурный диапазон, в котором обеспечивается полное восстановление оксида вольфрама, однако при высоких избытках водорода его влияние на температурную зависимость выхода всех рассматриваемых металлов уменьшается. Снижение равновесной степени восстановления в области высоких температур характерно для всех рассматриваемых металлов, но если для никеля это связано с переходом конденсированного металла в парообразное состояние, то железо при испарении частично превращается в газообразный гидроксид FeOH , а конденсированный вольфрам переходит в газообразные оксиды W_xO_y . Содержание газообразных оксидов возрастает с уменьшением температуры и увеличением общего количества вольфрама в системе.

Исходя из данных о величинах парциального давления вольфрама в гомогенном квазиравновесии можно охарактеризовать значения пересыщения, достигаемые в этих условиях. С уменьшением температуры ниже температуры конденсации вольфрама пересыщение в системе возрастает, причем рост пересыщения при больших избытках водорода обусловлен преимущественно уменьшением давления насыщенных паров. При избытке водорода на уровне от 10 до 20-ти кратного, квазиравновесное давление паров вольфрама сохраняется одинаковым при снижении температуры ниже температуры конденсации на 500—1000 К.

Из результатов расчетов можно сделать вывод, что образование фазы вольфрама, при снижении температуры в системе ниже температуры конденсации, будет происходить на первом этапе по механизму физической конденсации пересыщенного пара без участия химических реакций. При дальнейшем снижении температуры и достижении условий полного равновесного превращения вольфрама в металл, конденсация будет происходить с участием реакций с водородом как в объеме газовой фазы, так и на поверхности частиц, образовавшихся на первой стадии.

В реальном плазмохимическом реакторе процесс формирования конденсированной фазы вольфрама происходит в неизотермических

условиях с значительными скоростями охлаждения. Если время охлаждения системы от температуры конденсации вольфрама до температуры конденсации низших оксидов меньше или соизмеримо с характерным временем газофазных реакций восстановления оксидов до паров металла, то в системе будет возможно образование низших оксидов вольфрама в конденсированном состоянии. Присутствие металлических наночастиц обеспечит возможность гетерогенной конденсации оксидов уже при малых величинах пересыщений. Внесение примесей низших оксидов в состав конечного продукта должно возрастать с увеличением производительности процесса по перерабатываемому сырью, а также при снижении энтальпии плазменной струи.

Если процесс получения нанопорошка системы W-Ni-Fe для достижения испарения частиц исходных оксидов реализуется при начальных температурах выше 3000 К, то может оказаться необходимым обеспечение реагирующей высокотемпературной системе выдержку во времени в диапазоне температур, соответствующих максимальному выходу всех металлов, для исключения «захвата» в целевой продукт оксидов, равновесно присутствующих в газовой фазе при высоких температурах.

3.2.4. Энергетические характеристики процесса водородного восстановления оксидов металлов

Если процесс восстановления оксидов металлов реализуется в предположении, что все исходные реагенты имеют температуру 298 К, а нагреву в плазмотроне подвергается водородно-азотная смесь, в которую вводятся оксиды металлов и образуются равновесные продукты реакции, то может быть определена энтальпия нагретой водородно-азотной смеси, обеспечивающая получение равновесного состава для заданной температуры:

$$H_{H_2-N_2}^T = (I_{mix}^T - I_{Sum}^0)/1000/m_{H_2-N_2}^0 \text{ (МДж/кг)}, \quad (3.2.4.1),$$

где Γ_{mix}^T – рассчитанная полная энтальпия смеси равновесных компонентов при заданной температуре (кДж/кг); Γ_{Sum}^0 – полная энтальпия смеси исходных реагентов при начальной температуре (кДж/кг); $m_{\text{H}_2\text{-N}_2}^0$ – массовая доля H_2+N_2 в смеси исходных реагентов, (кг/кг).

Рассчитанные значения энтальпии водородно-азотной смеси для получения равновесного при задаваемой температуре состава при различных избытках водорода представлены на рисунке 32. Сплошные линии на рисунке относятся к диапазонам температуры, в которых при заданных параметрах обеспечивается равновесный выход металлов не менее 99 %. Выход никеля и железа при этом рассматривается суммарно в конденсированном и парообразном состоянии.

Из результатов расчетов следует, что значение избытка восстановителя (водорода) для этих условий слабо влияет на величину энтальпии водородно-азотной смеси, нагреваемой в плазмотроне, и величина энтальпии определяется задаваемой температурой процесса.

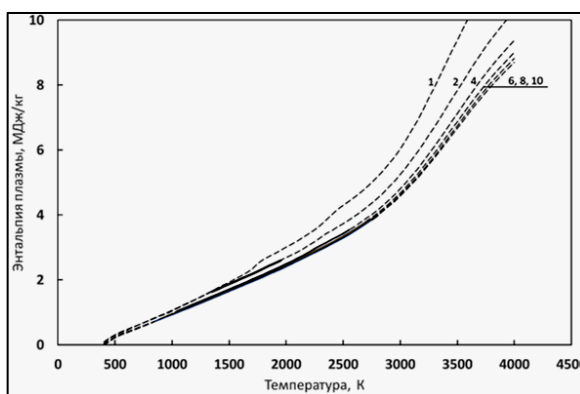


Рис. 32 Значения энтальпии водородно-азотной смеси, необходимые для достижения равновесного состава компонентов взаимодействия при задаваемой температуре для различных избытков водорода

Результаты расчета значений затрат энергии, необходимой для получения 1 кг нанопорошка системы W-Ni-Fe при заданных параметрах из исходных реагентов, находящихся при температуре 298 К, представлены на рисунке 33 и выражаются следующим образом:

$$dE_{\text{ВНЖ}}^T = (\Gamma_{\text{mix}}^T - \Gamma_{\text{Sum}}^0) / (m_{\text{Me}}^T * M_{\text{Me}} / 1000) / 1000 \text{ (МДж/кг)}, \quad (3.2.4.1),$$

где I_{mix}^T – рассчитанная (ТЕРРА) полная энтальпия смеси равновесных компонентов при заданной температуре (кДж/кг); I_{sum}^0 – полная энтальпия смеси исходных реагентов при начальной температуре (кДж/кг), (в расчетах полагалось, что исходные реагенты имеют температуру 298 К); m_{Me}^T – рассчитанная (ТЕРРА) концентрация конденсированного металла (моль/кг); M_{Me} – молекулярная масса металла.

Сплошные линии на рисунке 33 относятся к диапазонам температуры, в которых при заданных параметрах обеспечивается равновесный выход металлов не менее 99 %.

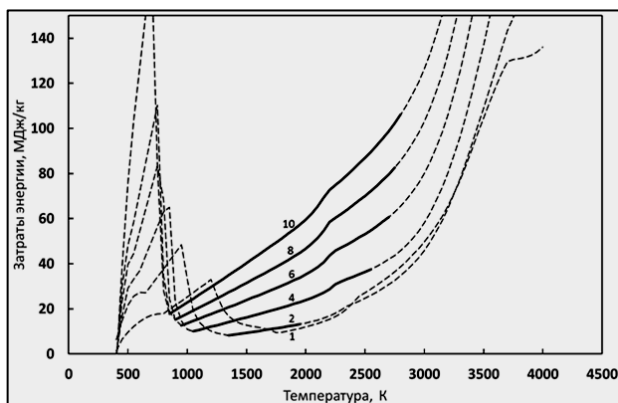


Рис. 33 Зависимость затрат энергии на получение 1 кг нанопорошка системы W-Ni-Fe от температуры при различных избытках водорода. (Значения избытка водорода указаны на линиях рисунка)

Величины затрат энергии возрастают с увеличением избытка водорода, их минимальные значения соответствуют 2-х кратному избытку, при этом абсолютный минимум находится при температуре ниже 1500 К (рис. 33). Реализация процесса получения целевого продукта через газовую фазу в таких условиях невозможна, т.к. не может быть осуществлено испарение исходных оксидов.

Как было указано ранее, максимальное значение коэффициента теплопроводности водородно-азотной смеси соответствует температуре 3500 К и можно положить, что это температура обеспечивает испарение исходных оксидов и является определяющей.

Соответствующие значения затрат энергии, необходимых для получения

1 кг нанопорошка системы W-Ni-Fe при этой температуре и различных избытках водорода, представлены в таблице 10. Эти значения значительно превышают минимально необходимые, которые соответствуют температуре в диапазоне от 1000 до 1300 К.

Таблица 10

Затраты энергии необходимые для получения 1 кг нанопорошка системы W-Ni-Fe при температуре 3500 К.

x		2	4	6	8	10
Затраты энергии / кг	МДж/кг	109	137	177	218	260
	кВтч/кг	30	38	49	61	72

3.3. Выводы

1. В рамках равновесной термодинамической модели определены энерготехнологические характеристики процесса получения наноразмерных порошков системы W-Ni-Fe при восстановлении оксидсодержащих компонентов исходного сырья в потоке водородно-азотной термической плазмы.

2. В результате расчетов определено, что присутствие в газе диссоциирующих молекул водорода будет приводить к увеличению равновесного коэффициента теплопроводности газовой смеси, обеспечивая повышение теплового потока к обрабатываемому в потоке термической плазмы материалу. При этом максимальное значение коэффициента теплопроводности водородно-азотной смеси будет достигаться при температуре 3500 К.

3. Полученная из расчетов величина температуры полного испарения оксида железа Fe_2O_3 (2450 К) может рассматриваться как минимально необходимая температура для получения системы W-Ni-Fe в виде нанопорошка. Установлена возможность полного восстановления до металла оксидов NiO, Fe_2O_3 , WO_3 при четырехкратном и выше избытке водорода относительно его необходимого стехиометрического количества.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE

Сложная совокупность физико-химических процессов, протекающих в струе низкотемпературной плазмы, при формировании частиц нанопорошков системы W–Ni–Fe предопределяет экспериментальный подход как основной метод исследования.

В задачи экспериментальных исследований входило:

1. Определение конструктивно-технологических характеристик работы электродугового плазмотрона и системы смешения сырья с плазменным потоком в процессе плазменного водородного восстановления оксидного дисперсного сырья, при которых будет обеспечиваться его наибольшая полнота переработки.

2. Анализ влияния условий и параметров плазмохимического синтеза на свойства получаемых нанопорошков индивидуальных металлов (W, Ni) – компонентов псевдосплава системы W–Ni–Fe, а также выбор наиболее эффективных конструктивно-технологических схем процессов их получения.

3. Определение параметров процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W–Ni–Fe, управляющих формированием их физико-химических свойств.

4. Проведение комплексного физико-химического анализа полученных нанопорошковых материалов.

4.1. Конструктивно-технологические характеристики работы электродугового плазмотрона в процессе переработки исходного оксидного дисперсного сырья

Энергетический уровень процесса получения нанопорошков,

определяемый значениями среднemasсовой энтальпии плазменной струи, является важнейшим фактором, определяющим как полноту переработки исходного сырья, так и свойства получаемых нанопорошков. Определение наиболее эффективных режимов работы электродугового плазмотрона, при которых будет обеспечиваться наибольшая полнота переработки исходного дисперсного сырья, необходимо для оценки условий проведения процесса плазмохимического синтеза нанопорошков.

Как было отмечено ранее, в экспериментальных исследованиях использовался электродуговой плазмотрон постоянного тока с тангенциальным вводом плазмообразующего газа с вихревой стабилизацией разряда и самоустанавливающийся длиной дуги, работающий на смеси азота и водорода. Диаметр сопла плазмотрона составлял 8 мм.

Конструкция плазмотрона позволяет использовать газ восстановитель (H_2) в качестве плазмообразующего газа вместе с азотом (N_2), либо осуществлять ввод водорода в зону смешения дисперсного сырья с плазменной струей в составе транспортирующего газа. При совместном вводе плазмообразующих газов азота и водорода в плазмотрон, процессы смешения не ограничивают глубину протекания химических процессов, и на выходе из сопла плазмотрона газовый поток имеет состав, приближающийся к равновесному. Для заданного уровня среднemasсовой температуры он будет характеризоваться присутствием H_2 , H , N_2 , N . При температурах выше 3000 К происходит реакция диссоциации молекулярного водорода:



На основании представленного ранее термодинамического расчета при температурах выше 4000 К степень диссоциации водорода в азото-водородных смесях различного состава превышает 80 %, достигая при температуре 6000 К 100 % (рис. 27). Наличие атомарного водорода интенсифицирует процесс восстановления исходного оксидного сырья и рассматривается как наиболее предпочтительная схема проведения процесса.

При вводе водорода в азотную плазменную струю в качестве

компонента газа-носителя дисперсного сырья следует учитывать, что зона смешения исходного сырья с плазменной струей находится в области значительно более низких температур, при которых часть энергии плазменной струи тратится на нагрев «холодного» водорода и реакцию его диссоциации. Степень превращения водорода в атомарное состояние при этом не превышает 50 %. Такую схему ввода водорода возможно использовать в исследованиях, т.к. в этом случае частицы дисперсного сырья поступают в высокотемпературную зону в смеси с водородом, что ускоряет нагрев частиц сырья (за счет высокой теплопроводности водорода) и не требует затрат времени на обеспечение доставки водорода к испаряемым частица оксидного сырья.

На рисунке 34 и в таблице 11 представлено изменение значений КПД электродугового плазмотрона, работающего на азотной плазме при токе дуги 140 А с добавкой различного количества водорода (G_{H_2}) при их суммарном расходе от 1,0 до 1,5 $нм^3/ч$.

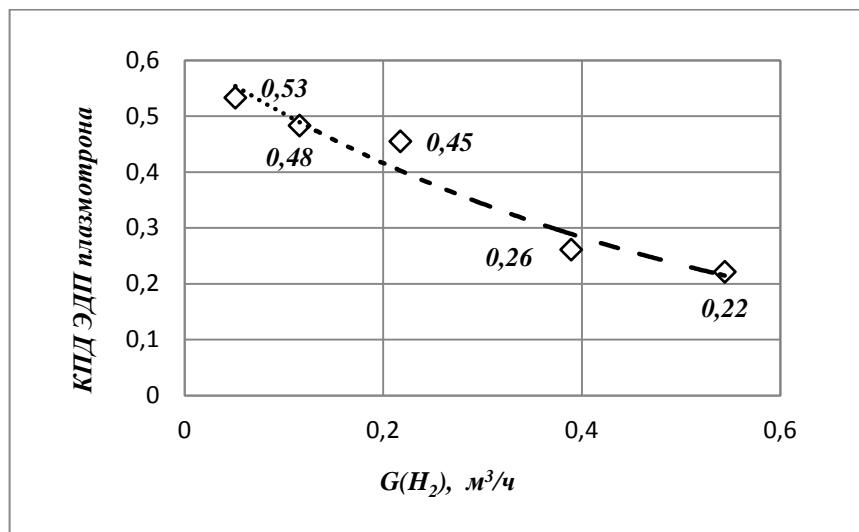


Рис. 34 Зависимость изменения значений КПД электродугового плазмотрона от расхода водорода

КПД электродугового плазмотрона в общем случае определяется условиями тепломассопереноса в разрядном канале плазмотрона в системе «электрическая дуга - плазмообразующий газ – водоохлаждаемая стенка канала», а также условиями привязки анодного пятна электрической дуги к водоохлаждаемой стенке канала. Одна часть подведенной к плазмотрону

мощности идет на нагрев плазмообразующего газа, а другая часть теряется через катодное и анодное пятна дуги, а также поглощается на стенках разрядного канала за счет излучение дуги и конвективного теплопереноса тепла разогретым газом.

При различных режимах работы плазмотрона его КПД может изменяться в диапазоне от 10 до 60 %. Увеличение расхода плазмообразующего газа (азота) (G_{N_2}) приводит к увеличению длины дуги и, как следствие, увеличению напряжения дуги, для обеспечения ее устойчивого горения. В этом случае длина зоны передачи тепла плазмообразующему газу увеличивается, а зона между анодным пятном и краем сопла плазмотрона, характеризующаяся только потерями тепла, уменьшается, что характеризуется снижением тепловых потерь в плазмотроне и повышению его КПД (рис. 35). Снижение тока при неизменном расходе плазмообразующего газа приводит к повышению напряжения на электрической дуге плазмотрона и, соответственно, к повышению его КПД.

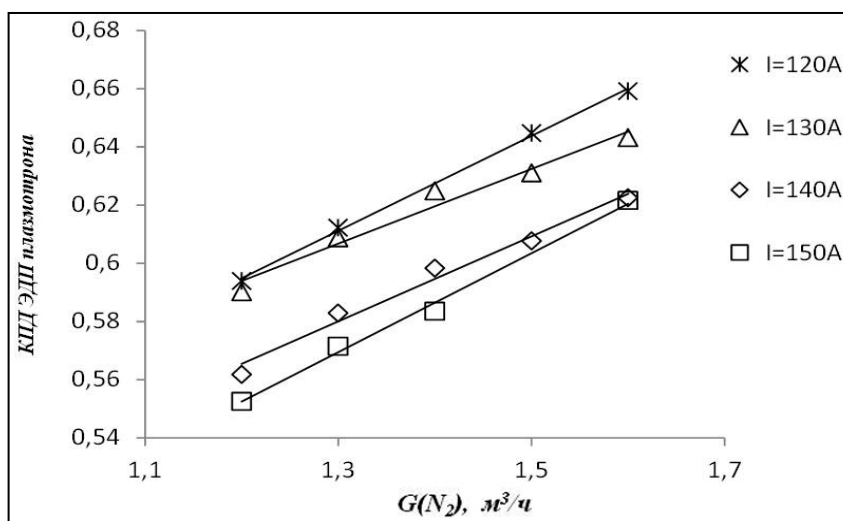


Рис. 35 Зависимость изменения КПД электродугового плазмотрона от расхода плазмообразующего газа (азота)

В результате добавки в плазмообразующий газ (азот) водорода экспериментально установлено, что КПД электродугового плазмотрона снижается при увеличении расхода водорода (рис. 34), не смотря на увеличение длины дуги. Основной причиной является высокая

теплопроводность водорода, превышающая теплопроводность азота в 7 раз, и как следствие интенсификация процессов конвективной передачи тепла от нагретого газа на стенку разрядного канала плазмотрона (рис. 36).

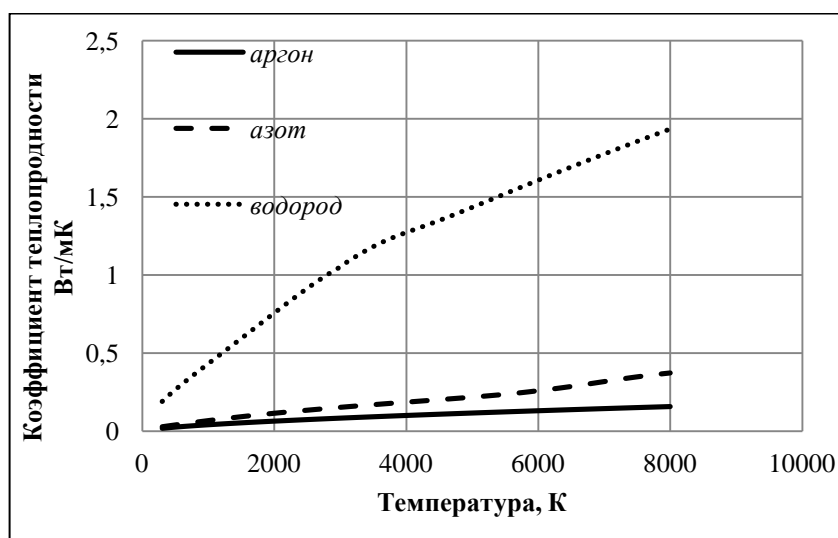


Рис. 36 Значения коэффициента теплопроводности различных газов

Отмечено уменьшение энтальпии потока плазмы и, соответственно, равновесной среднемассовой температуры (табл. 11). Из полученных результатов следует, что увеличение расхода водорода для достижения необходимого избытка восстановителя при переработке оксидного сырья будет ухудшать энергетические характеристики плазмотрона. Предотвращение этого отрицательного эффекта может обеспечиваться за счет полной или частичной подачи водорода в транспортирующий газ, используемый для подачи исходного дисперсного сырья.

Таблица 11

Характеристики работы электродугового плазмотрона с СДД на N_2 - H_2 газовой смеси

Тип и расход плазмообразующих газов $G_{пл}$, $м^3/ч$		Энтальпия струи плазмы $I_{пл}$,		Равновесная среднемассовая температура, К
N_2	H_2	МДж/нм ³	кВтч/нм ³	
1,29	0,05	22,4	7,7	6800
1,22	0,12	21,2	7,1	6610
1,11	0,22	21,8	6,7	6450
0,72	0,39	16,3	4,3	4540
0,66	0,54	14,4	3,35	3750

Одной из основных задач при отработке конструктивно-технологических решений плазменных процессов переработки дисперсных материалов является обеспечение оптимальных условий ввода исходного сырья в плазменную струю. При этом должны выполняться следующие основные требования:

- Условия ввода сырья должны обеспечивать интенсивное смешение частиц сырья с плазменной струей в зоне температур, обеспечивающих их полное испарение.
- Конструкция системы смешения сырья с плазменной струей должна обеспечивать длительный ресурс работы без образования отложений и спеков материала в зоне смешения, препятствующих вводу сырья в плазменную струю.

Для обеспечения указанных требований было испытано несколько схем организации ввода исходного сырья в плазменную струю (рис. 17). Эффективность ввода сырья в плазменную струю определялась по выходу целевого продукта плазмохимического синтеза в нанодисперсную фракцию (нано-фазу). При этом присутствие в получаемом порошке частиц микронного диапазона размеров связывается в первую очередь с неполным испарением частиц дисперсного сырья.

4.2. Плазмохимический синтез нанопорошков индивидуальных металлов – компонентов псевдосплава системы W–Ni–Fe

В качестве основных систем для исследования процессов управляемого плазмохимического синтеза нанопорошков компонентов псевдосплава системы W–Ni–Fe были выбраны порошки вольфрама и никеля.

4.2.1. Плазмохимический синтез нанопорошка вольфрама

Исследования процесса получения нанопорошка вольфрама выполнены

на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в термической плазме электродугового разряда при восстановлении в водородсодержащей среде оксида вольфрама WO_3 . Принципиальная схема процесса получения нанопорошка вольфрама (W) в термической плазме представлена на рисунке 37.

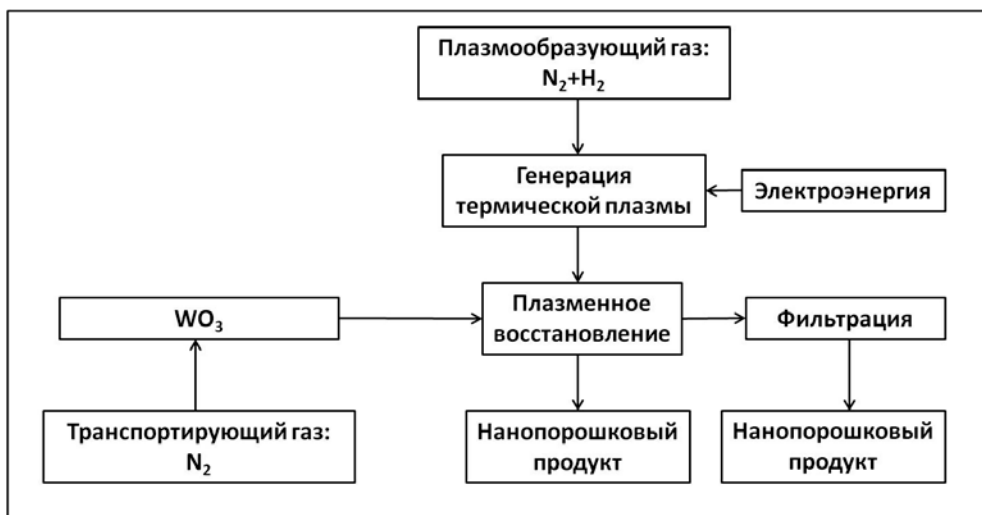


Рис. 37 Схема процесса получения нанопорошка W в термической плазме

В таблице 12 представлены диапазоны изменения параметров процесса плазмохимического синтеза нанопорошка W при восстановлении порошка оксида вольфрама WO_3 (<50 мкм) в потоке азотно-водородной плазмы, а также характеристики полученных нанопорошков. Результаты анализа дисперсного состава исходного сырья порошка оксида вольфрама представлены на рисунке 20.

Таблица 12

Параметры плазмохимического синтеза нанопорошков W и их свойства

Тип плазмохимического реактора	Реактор с ограниченным струйным течением с холодными стенками.
Тип электродугового плазмотрона	Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и СДД
Мощность плазмотрона, N	от 7 до 13 кВт
Плазмообразующий газ	$N_2 + (от 50 до 400 л/ч)H_2$
$G_{пл}, м^3/ч$	от 1,0 до 1,5
Транспортирующий газ	$N_2; N_2+H_2$
$G_{тр}, м^3/ч$	от 0,3 до 0,8

$I_{пл}$, МДж/кг (кВтч/м ³)	от 6 до 24 (от 2 до 8)
$G_{пор}$, г/мин	от 1,5 до 13,8
Характеристики нанопорошка	
$S_{уд}$, м ² /г	от 4,4 до 10,3
r , нм	от 40 до 70
Содержание кислорода, масс.%	от 1,2 до 2,5
Содержание фракции с размером частиц менее 1 мкм, масс.% (седиментационный метод)	от 60 до 95

Эксперименты выполнены с использованием двух вариантов ввода дисперсного сырья в поток плазмы (рис. 17).

По результатам электронной микроскопии полученные порошки представляют собой полидисперсные системы, состоящие преимущественно из округлых, равноосных частиц с размером от 10 до 150 нм (рис. 39), образованных по схеме «пар-жидкость-кристалл». Наличие частиц ограниченной формы (рис. 39в) говорит о смене механизма их образования с «П-Ж-К» на «П-К». Большой разброс размеров таких частиц и форма кривой распределения частиц по размерам (рис. 38) указывают на то, что формирование этих частиц шло по коагуляционному механизму [200, 201]

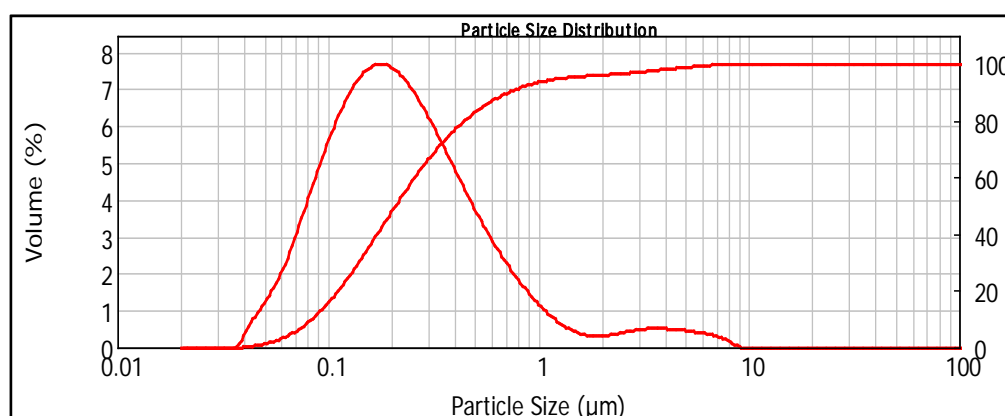


Рис. 38 Распределение частиц по размерам нанопорошка W, полученного плазмохимическим способом

По измеренной величине удельной поверхности порошка средний размер частиц находится в диапазоне от 40 до 70 нм. При 100 % выходе

продукта в нано-фазу результаты РФА характеризуются присутствием металлического вольфрама, оксидные фазы отсутствуют (рис. 40). Минимальное значение примесей кислорода в нанопорошках вольфрама находится на уровне 1,2 масс.% и связано с процессами взаимодействия продуктов восстановления оксидного сырья водородом (водяных паров) с поверхностью получаемых наночастиц металла. В зависимости от конкретного использования нанопорошка полученный уровень содержания кислорода может потребовать дополнительной операции по рафинированию восстановительным отжигом.

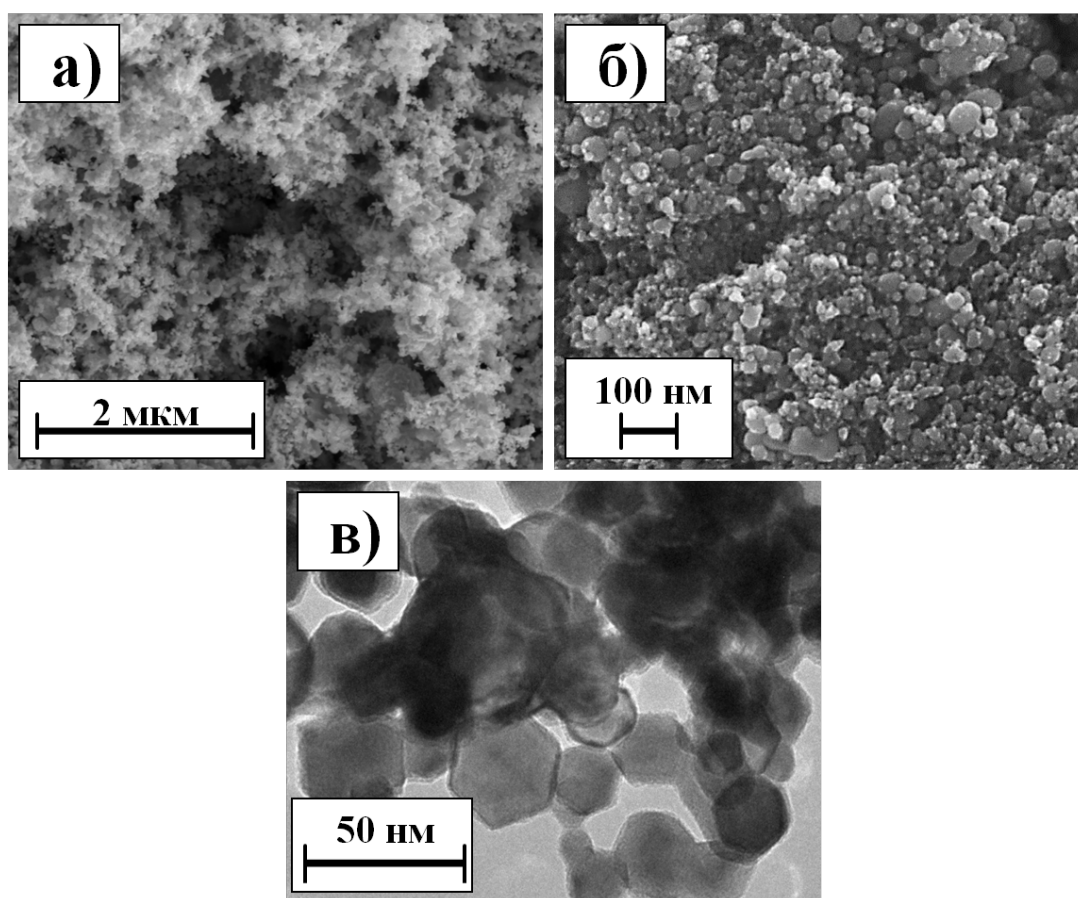


Рис. 39 Микрофотография нанопорошка вольфрама (SEM- а, б), (ПЭМ - в)

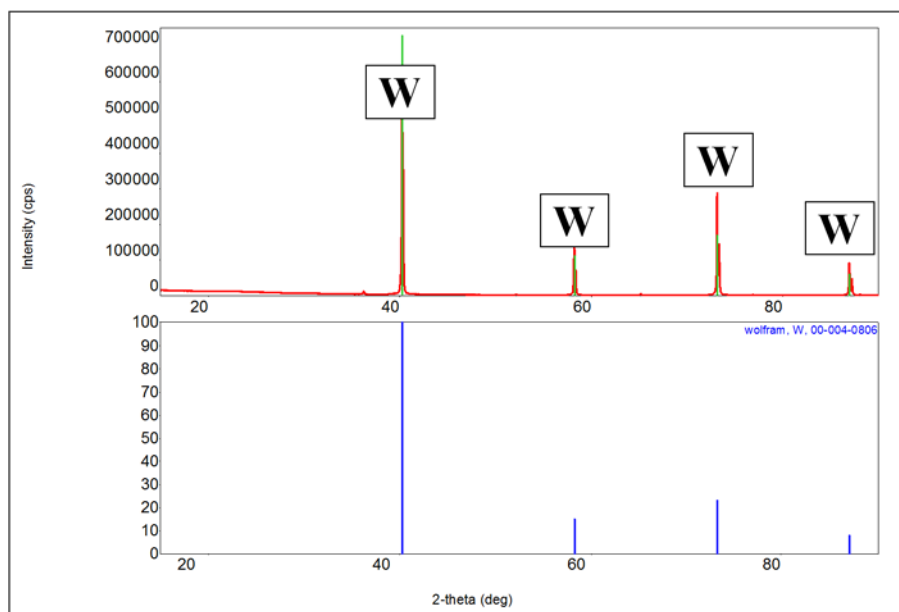


Рис. 40 РФА нанопорошка W, полученного плазмохимическим способом

Выполнены экспериментальные исследования по влиянию расхода дисперсного сырья на свойства получаемого продукта. Установлено, что увеличение расхода оксида вольфрама в рассматриваемых диапазонах приводит к уменьшению значений удельной поверхности получаемого нанопорошка и, соответственно, к увеличению среднего размера (r) получаемых наночастиц. На рисунке 41 представлена зависимость изменения значений удельной поверхности ($S_{уд}$) и рассчитанного среднего размера частиц получаемых нанопорошков от расхода исходного сырья оксида вольфрама $G(WO_3)$, подаваемого в плазменную струю. Характер зависимости соответствует коагуляционному механизму формирования частиц получаемого нанопорошка, согласно которому увеличение массовой концентрации жидкофазных частиц в рассматриваемом объеме приводит к увеличению конечного размера частиц [200, 201].

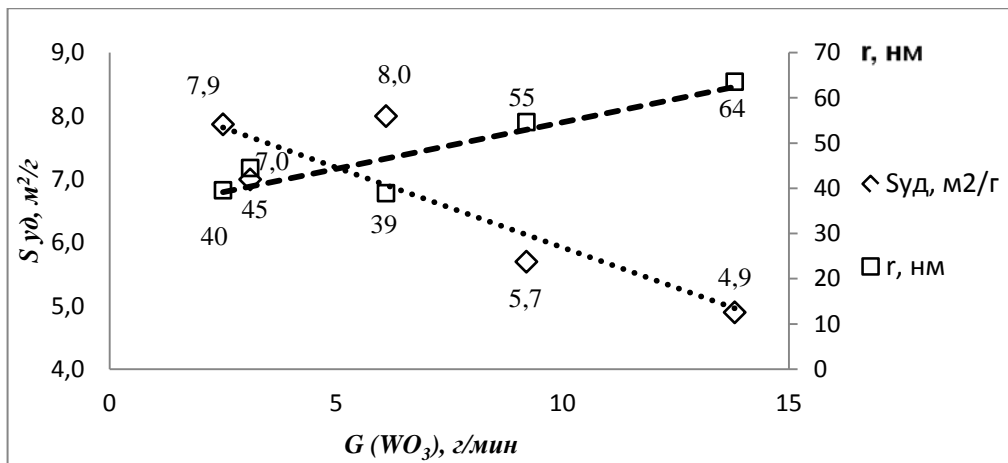


Рис. 41 Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) и среднего размера частиц (r , nm) нанопорошка вольфрама от расхода исходного сырья

Увеличение расхода перерабатываемого оксида $G(WO_3)$ при постоянном расходе восстановителя (водорода) приводит к снижению избытка восстановителя (K_B) в реагирующей системе, что в свою очередь приводит к неполной переработке оксидного сырья и увеличению доли частиц микронного диапазона размеров («микронная фракция») в получаемом порошке (Рис. 43). Определение содержания микронной фракции оценивалось по результатам седиментационного разделения образца на фракции в жидкости после УЗ воздействия. Методика проведения данного метода описана в разделе 2.5. Зависимость изменения её содержания (в масс.%) от расхода исходного сырья $G(WO_3)$ представлена на рисунке (рис. 42).

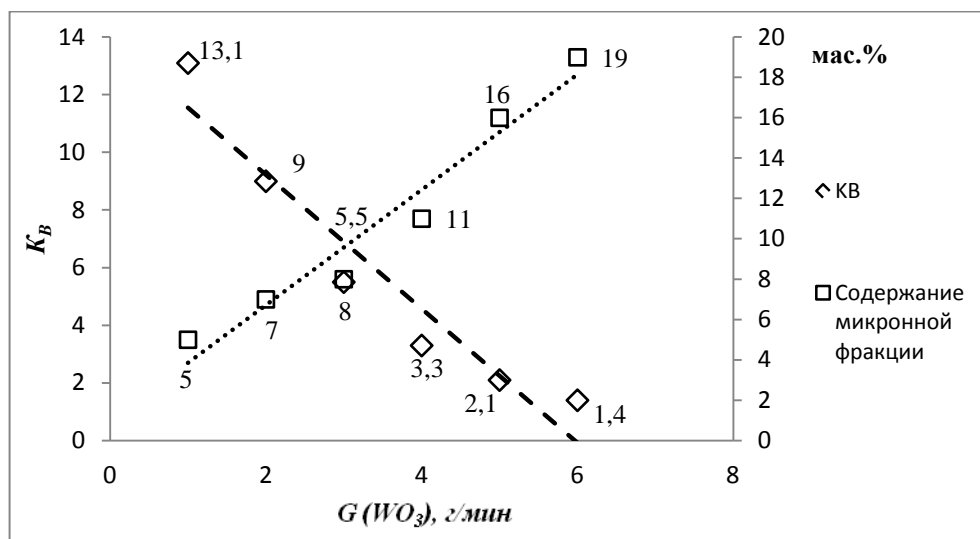


Рис. 42 Эффект неполной переработки исходного сырья

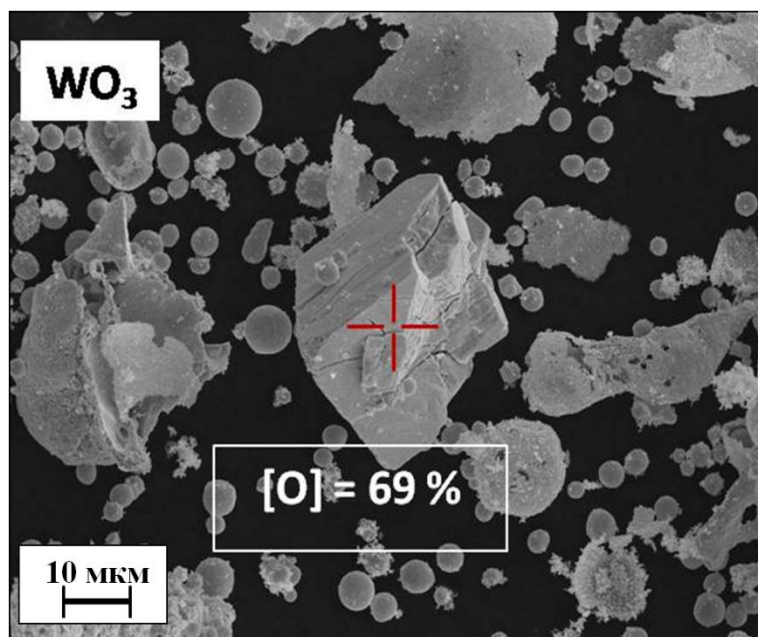


Рис. 43 SEM-изображение продуктов неполной переработки исходного сырья (микронная фракция)

Степень переработки исходного сырья определяется также условиями смешения сырья с плазменным потоком. Так, при расходе исходного сырья 2,5 г/мин использование радиального способа ввода сырья через 2 канала снижает содержание микронной фракции более чем в 2 раза по сравнению с вводом через 1 канал – с 16 до 7 масс. %. Данный результат характерен во всем диапазоне изменений расхода исходного сырья.

Отмечен эффект повышения степени переработки исходного сырья при увеличении энтальпии плазменного потока (табл. 13). Для условия наиболее полной переработки исходного сырья энтальпия плазменной струи должна иметь предельно максимальные значения, обеспечивающие длительный ресурс работы электродугового плазмотрона. Экспериментально определено, что данное условие обеспечивается при использовании плазмообразующего газа, содержащего 18 об.% от необходимого избытка восстановителя.

Энергетический вклад в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков является важным фактором, который определяет скорость фазовых и химических превращений, а также время пребывания газодисперсной системы в высокотемпературной реакционной зоне. Если начальная температура процесса превышает температуру кипения целевого

продукта, то смешение исходного сырья с плазменной струёй, последующий процесс его испарения, химические реакции в газовой фазе, приводящие систему в состояние равновесия, могут не оказать влияние на формирование получаемых нанопорошков, если время пребывания системы в указанном высокотемпературном интервале больше характерных времён процессов химической и физической релаксации. Образование конденсата будет определяться тепловой и газодинамической обстановкой в плазмохимическом реакторе в зоне конденсации. При низких значениях энтальпии плазменной струи значительное воздействие на процесс получения нанопорошков также окажут эффекты, связанные с взаимодействием плазменного потока с исходным сырьём различной дисперсности, зависящие от стадий перехода исходного сырья в газообразное состояние, а также химические реакции, приводящие к образованию пересыщенного пара. Анализ полученных экспериментальных данных по влиянию энтальпии плазменной струи на дисперсный состав продукта (табл. 13) при расходе исходного сырья 3 г/мин определил её незначительное влияние на значения удельной поверхности и среднего размера получаемых нанопорошков вольфрама.

Таблица 13

Влияние значений энтальпии потока N_2-H_2 плазмы на содержание микронной фракции в нанопорошках вольфрама

Энтальпия потока плазмы, МДж/кг	Дисперсный состав		
	Удельная поверхность ($S_{уд}$), м ² /г	Средний размер частиц (r), нм	Содержание микронной фракции, масс.%
23	6,0	55	7
10,4	5,8	57	30
8,3	5,5	60	40

В результате экспериментальных исследований установлено, что неполная переработка исходного сырья является не единственным источником микронной фракции. Наряду с частицами оскольчатой формы, присутствие которых определяется неполной переработкой исходного порошкового сырья, в микронной фракции отмечено присутствие частиц сферической формы. На рисунке 44 представлена характерная

микрофотография одной из таких микрочастиц. Выполненный ЭДС анализ такого типа частиц показал, что это частицы вольфрама.

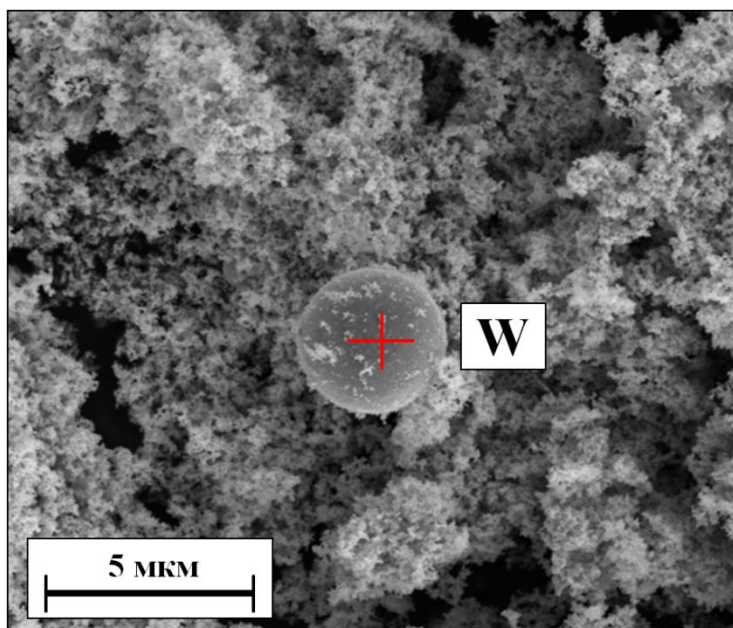


Рис. 44 РЭМ-изображение микрочастицы W сферической формы, образованной в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков вольфрама

Формирование данных частиц может идти по двум различным механизмам. Первый механизм связан с наличием рециркуляционных зон в плазмохимическом реакторе струйного типа, способствующих многократному попаданию агломератов наночастиц в приструйные высокотемпературные зоны, в которых возможно их оплавление с образованием единой частицы микронного диапазона размеров. Другим источником металлических частиц сферической формы может быть гарнисаж, который образуется в присопловой зоне плазмотрона при спекании продуктов восстановления сырья на некоторых режимах процесса. Поверхность гарнисажа, обращенная в сторону плазменной струи, оплавляется с образованием пленки расплава, которая под действием высокоскоростного потока периодически срывается и формирует капли микронного диапазона размеров, при остывании которых также образуются частицы сферической формы.

В процессе проведения экспериментальных работ найдено (установлено) наиболее эффективное сочетание конструктивно-технологических

параметров, обеспечивающее получение нанопорошка вольфрама со значением удельной поверхности $5\div 6 \text{ м}^2/\text{г}$ при минимальном содержании микронной фракции. Установлено, что основными параметрами, влияющими на свойства получаемого порошка, являются:

- характеристики плазменного потока (энтальпия, содержание водорода);
- условия смешения сырья с плазменным потоком (расход сырья и транспортирующего газа);
- содержание водорода в транспортирующем газе;
- количество каналов подачи сырья;

В результате выполненных экспериментальных исследований процесса получения нанопорошка вольфрама, который является основным компонентом псевдосплава системы W–Ni–Fe, получена его опытная партия для использования в качестве модифицирующего компонента электродного материала марки СТИМ-ЗБВн ($\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-W}^{\text{нано}}$), (ТУ 24.45.30-012-11301236-2019), выпускаемого ООО НПО «Металл» (Приложение А). Детали из титанового сплава ВТ 20, упрочненные электродными материалами марки СТИМ-ЗБВн прошли стендовые ресурсные испытания в полном объеме и рекомендованы для внедрения в технологический процесс изготовления авиационного двигателя 117С, разработанного научно-техническим центром им. А. Люльки ОАО НПО «Сатурн» (г. Москва). По результатам стендовых ресурсных испытаний установлено, что износостойкость покрытия из электродного материала СТИМ-ЗБВн значительно превосходит износостойкость покрытия из сплава Т15К6 (WC–TiC), (ориентировочно износ деталей уменьшился в 3...4 раза). Сплав СТИМ-ЗБВн является перспективным электродным материалом для электроискрового упрочнения деталей трубопроводов с шарнирными и телескопическими соединениями двигателя 117С и рекомендован для внедрения в конструкторскую документацию. В настоящее время данные электродные материалы марки СТИМ-ЗБВн поставляются на предприятия:

- Публичное акционерное общество «ОДК-Уфимское моторостроительное производственное объединение» (ПАО «ОДК-УМПО»; г. Уфа).
- Лыткаринский машиностроительный завод – филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Лыткарино, Московская область).
- Акционерное общество «Научно-производственный центр газотурбостроения «Салют» (г. Москва).

4.2.2. Плазмохимический синтез нанопорошка никеля

Исследования процесса получения нанопорошка Ni выполнены на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в термической плазме электродугового разряда при восстановлении в водородсодержащей среде оксида никеля NiO. Принципиальная схема процесса получения нанопорошка Ni в термической плазме представлена на рисунке 45.

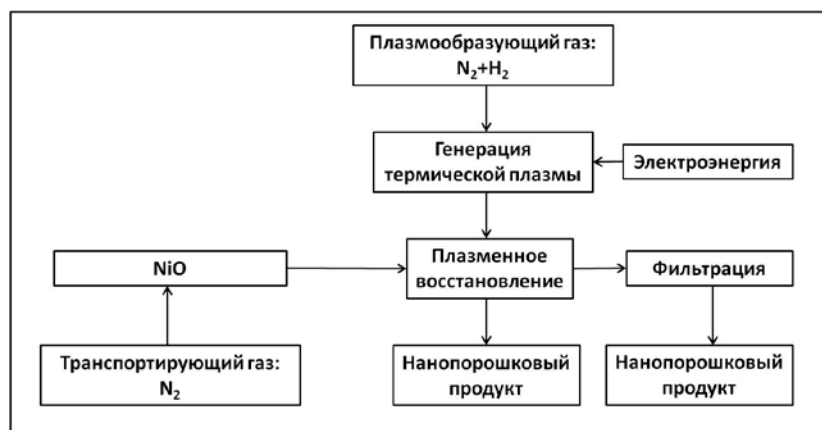


Рис. 45 Схема процесса получения нанопорошка Ni в термической плазме

В таблице 14 представлены параметры процесса плазмохимического синтеза нанопорошка Ni и диапазоны их изменения при восстановлении порошка оксида никеля NiO (<25 мкм) в потоке азотно-водородной плазмы, а также характеристики полученных нанопорошков. Результаты анализа дисперсного состава исходного сырья порошка оксида никеля представлены на рисунке 20.

Параметры плазмохимического синтеза нанопорошков Ni и их свойства

Тип плазмохимического реактора	Реактор с ограниченным струйным течением с холодными стенками.
Тип электродугового плазмотрона	Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и СДД
Полезная мощность плазмотрона (N), кВт	от 7 до 13
Плазмообразующий газ	N ₂ + (350л/ч)H ₂
G _{пл} , м ³ /ч	от 1,0 до 1,5
Транспортирующий газ	N ₂
G _{тр} , м ³ /ч	от 0,3 до 0,8
I _{пл} , МДж/кг (кВтч/м ³)	от 13 до 22 (от 4,4 до 7,6)
G _{пор} , г/мин	от 1 до 9,3
Характеристики нанопорошка	
S _{уд} , м ² /г	от 0,6 до 4,3
r, нм	от 100 до 300
Содержание кислорода, мас.%	от 1,2 до 2,5
Содержание фракции с размером частиц менее 1 мкм, масс.% (седиментационный метод)	от 88 до 95

Эксперименты выполнены при использовании радиального ввода исходного сырья через 1 и 2 канала в поток плазмы (рис. 17).

По результатам электронной микроскопии продукт плазмохимического восстановления оксида никеля состоит из наночастиц преимущественно сферической формы с размерами от 10 до 300 нм (рис. 46а), которые по результатам РФА (рис. 46б) являлись металлическим никелем, содержание примесей кислорода составляло от 1,2 до 2,5 масс. %. Наличие частиц сферической формы говорит о механизме их образования по схеме П-Ж-К. Содержание кислорода в нанопорошках никеля связано с процессами взаимодействия продуктов восстановления исходного сырья (водяных паров) с поверхностью металлических наночастиц. В зависимости от конкретного использования нанопорошка полученный уровень содержания кислорода

может потребовать дополнительной операции по рафинированию восстановительным отжигом.

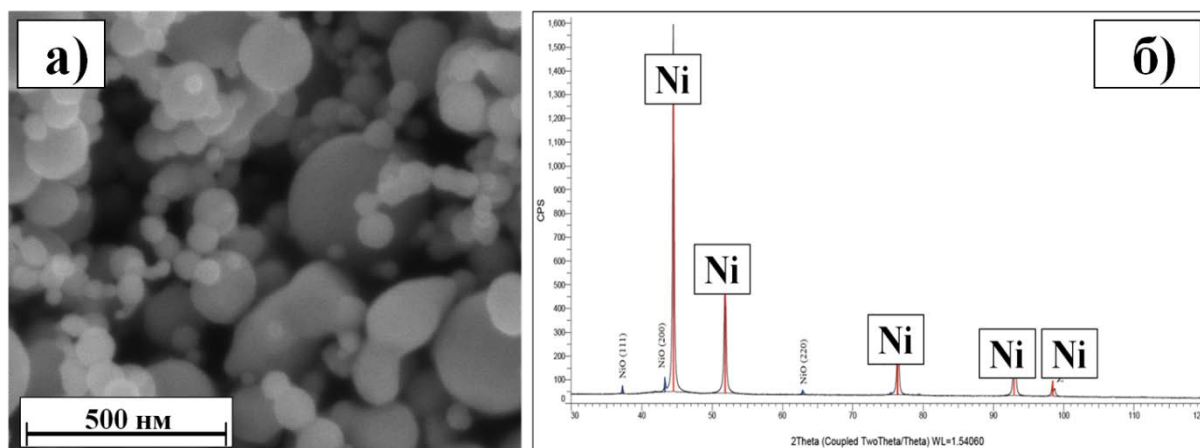


Рис. 46 SEM-изображение нанопорошка никеля (а). РФА нанопорошка Ni, полученного плазмохимическим способом (б)

Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) нанопорошков никеля и рассчитанный их средний размер частиц (r) находились в диапазонах от 0,6 до 4,3 м²/г и от 157 до 1127 нм и определялись расходом исходного оксида. Отмечено увеличение среднего размера наночастиц никеля, связанное с наличием рециркуляционных зон в плазмохимическом реакторе струйного типа, способствующих многократному попаданию агрегатами наночастиц, в высокотемпературные зоны, в которых возможно их оплавление с образованием частицы большего размера, а также возможным процессом спекания нанопорошкового продукта на стенках плазмохимического реактора.

Как и в случае получения нанопорошков вольфрама величина удельной поверхности ($S_{уд}$) возрастала с уменьшением расхода сырья (рис. 47), при этом также снижается доля микронной фракции (рис. 48). Во всем диапазоне изменений расхода исходного сырья отмечено снижение содержания микронной фракции более чем в 2 раза при использовании радиального способа ввода сырья через два канала.

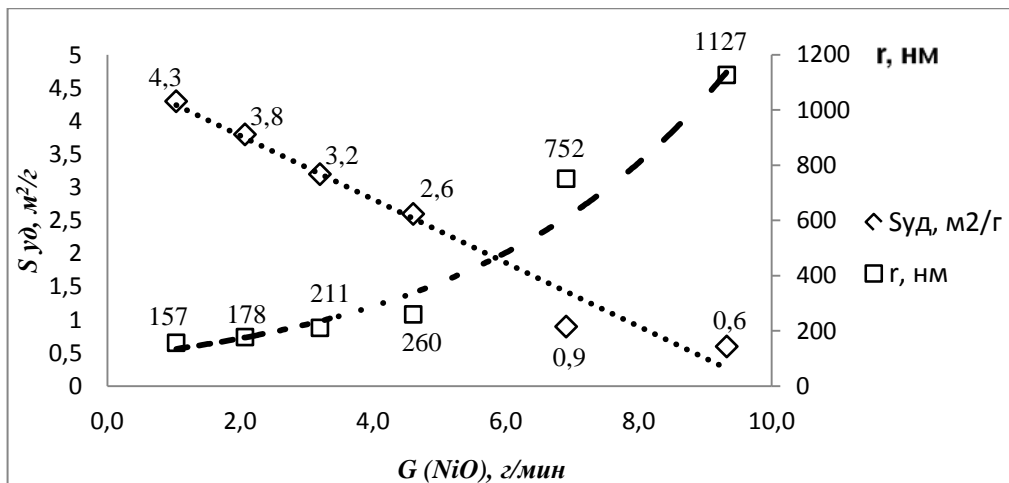


Рис. 47 Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) и среднего размера частиц (r , nm) нанопорошка никеля от расхода исходного сырья

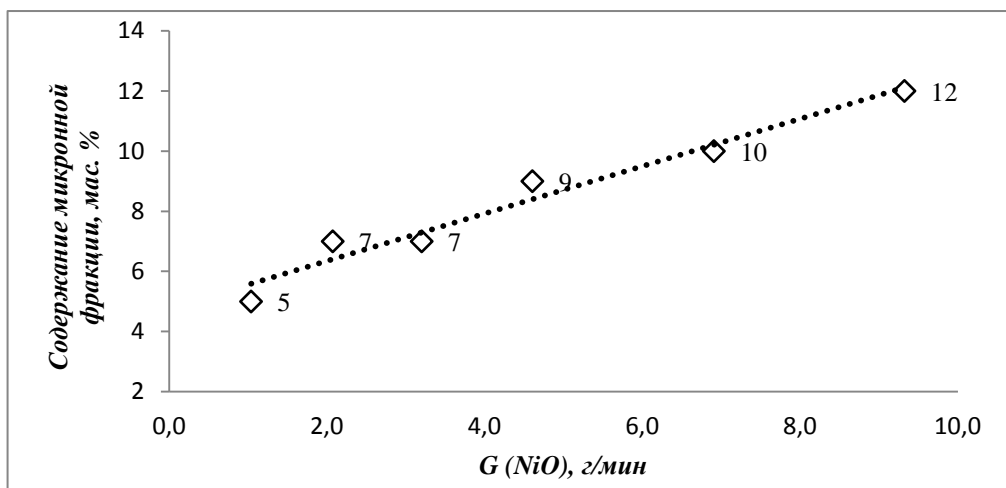


Рис. 48 Зависимость содержания микронной фракции в нанопорошке никеля от расхода исходного сырья

Полученные экспериментальные данные по синтезу нанопорошков индивидуальных металлов компонентов псевдосплавов системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда по предложенной конструктивно-технологической схеме оформления процесса позволили перейти к исследованию процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe.

4.3. Плазмохимический синтез нанопорошков системы W-Ni-Fe

Исследования процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe при

массовом соотношении металлов W:Ni:Fe (90:7:3) выполнены на плазмохимической установке ИМЕТ РАН в термической плазме электродугового разряда при восстановлении в водородсодержащей среде двух порошковых смесей: оксидов металлов ($WO_3+NiO+Fe_2O_3$) и ($WO_3+Ni+Fe$). Принципиальная схема процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме представлена на рисунке 49.

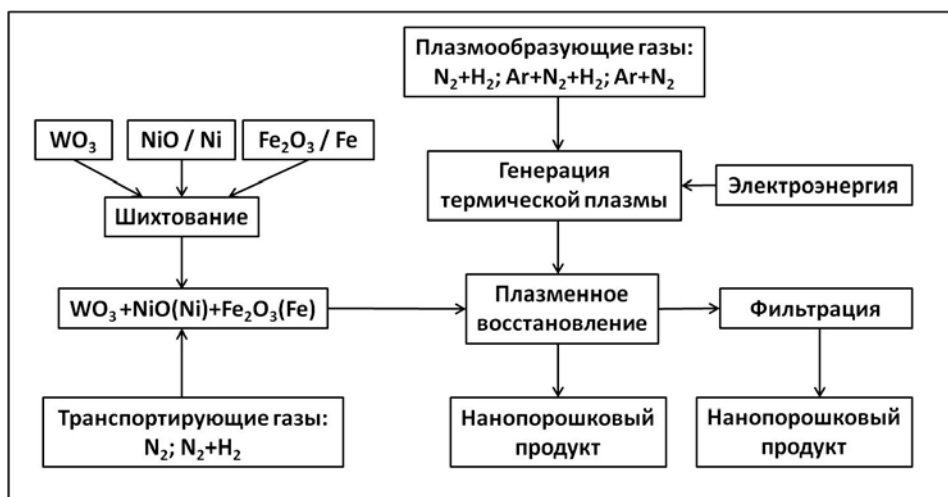


Рис. 49 Схема процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме

Экспериментальные исследования проведены в диапазонах изменения параметров процесса, представленных в таблице 15.

Таблица 15
 Параметры процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe и их свойства.

Тип плазмохимического реактора	№1. Реактор с ограниченным струйным течением с холодными стенками. №2. Реактор с ограниченным струйным течением с горячими стенками.
Тип электродугового плазмотрона	№1. Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и СДД. №2. Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и фиксированной длиной дуги (МЭВ).
Полезная мощность плазмотрона (N), кВт	от 4 до 15
Плазмообразующий газ	$N_2 + H_2$; N_2+H_2+Ar ; $Ar+N_2$

$G_{пл}, \text{ м}^3/\text{ч}$	от 1,0 до 3
Организация смешения исходного сырья с плазменной струёй	Радиальный ввод через 1, 2 канала
Транспортирующий газ	$\text{N}_2; \text{N}_2 + \text{H}_2$
$G_{тр}, \text{ м}^3/\text{ч}$	от 0,3 до 0,8
$I_{пл}, \text{ МДж/кг (кВтч/м}^3\text{)}$	от 5 до 25 (от 1,8 до 9)
Тип исходного сырья	Смесь №1: $\text{WO}_3 + \text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{WO}_3(-50\text{мкм}); \text{NiO}, \text{Fe}_2\text{O}_3 (-25\text{мкм})$ Смесь №2: $\text{WO}_3 + \text{Ni} + \text{Fe}$ $\text{WO}_3(-40\text{мкм}); \text{Ni}, \text{Fe} (-25\text{мкм})$
$G_{пор}, \text{ г/мин}$	от 2 до 12
Характеристики нанопорошка	
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	от 3,6 до 10,3
$r, \text{ нм}$	от 32 до 92
Содержание кислорода, масс.%	от 1,3 до 2,5
Содержание фракции с размером частиц менее 1 мкм, масс.%	от 86 до 95 (по результатам седиментационного разделения образца в жидкости)

В результате проведения процесса плазмохимического синтеза по предложенной ранее конструктивно-технологической схеме оформления процессов плазмохимического синтеза нанопорошков индивидуальных металлов (W, Ni) в термической плазме электродугового разряда получены опытные образцы нанопорошка системы W-Ni-Fe. Генератором термической плазмы являлся электродуговой плазмотрон (Тип №1, табл. 15). В качестве исходного сырья использовалась смесь №1 (табл. 15) с расходом от 1,5 до 12 г/мин. Смешение исходного сырья с плазменной струёй обеспечивалось за счёт радиального ввода сырья через 2 канала под углом 45° к плазменной струе. Роль транспортирующего газа при этом выполнял азот. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь азота и водорода при 8-ми кратном избытке восстановителя. Сбор нанопорошкового продукта для проведения его физико-химических исследований осуществлялся с внутренних стенок плазменного реактора (Тип №1, табл. 15).

В результате определения удельной поверхности полученных нанопорошков установлено, что её значения находятся в диапазоне от 3,6 до 10,3 м²/г, что соответствует среднему размеру наночастиц в диапазоне от 32 до 92 нм. Установлено влияние изменения расхода исходного сырья (G) на средний размер получаемых наночастиц (r) (рис. 50). Этот результат не отличается от экспериментальных данных, полученных при восстановлении индивидуальных оксидов металлов (W, Ni), в которых увеличения расхода сырья приводило к увеличению среднего размера получаемых наночастиц металлов.

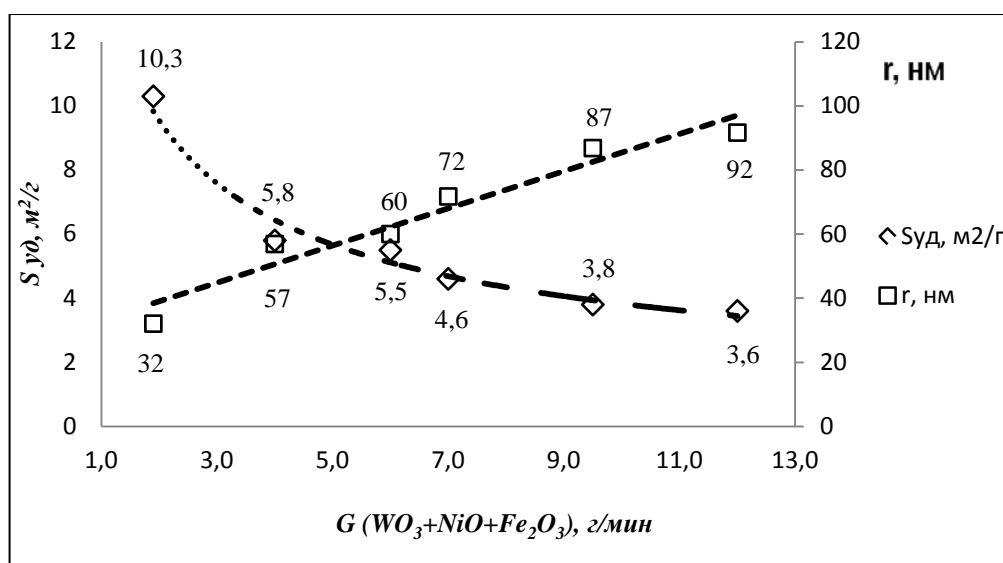


Рис. 50 Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) и среднего размера частиц (r) нанопорошка системы W-Ni-Fe от расхода исходного сырья (G)

Экспериментально подтверждено, что во всем диапазоне изменений расхода исходного сырья при радиальном способе ввода исходного сырья через 2 канала обеспечивается двукратное снижение содержания микронной фракции. Увеличение расхода исходного сырья приводит к неполной переработке и росту содержания микронной фракции в целевом продукте (рис. 51).

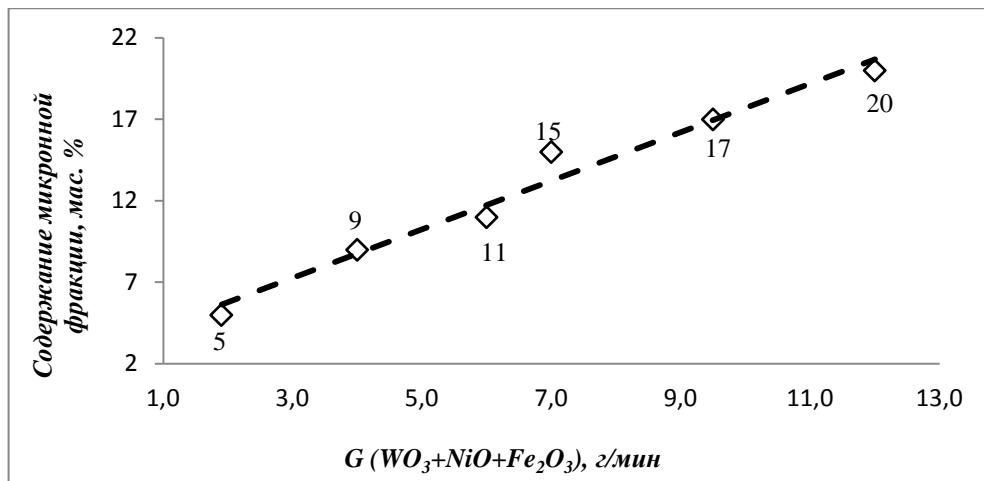


Рис. 51 Зависимость содержания микронной фракции в нанопорошке системы W-Ni-Fe от расхода исходного сырья (G)

Эффект повышения степени переработки исходного сырья при увеличении энтальпии плазменного потока аналогичен полученным экспериментальным данным, полученным при восстановлении оксида вольфрама. Её влияние на значения удельной поверхности и среднего размера получаемых нанопорошков незначительное.

По результатам гранулометрического анализа образца нанопорошка системы W-Ni-Fe (рис. 52) методом лазерной дифракции (ЛД) с дополнительной УЗ обработкой установлено, что массовое (объемное) содержание частиц в продукте с размером более 1 мкм составляет 33 об. %.

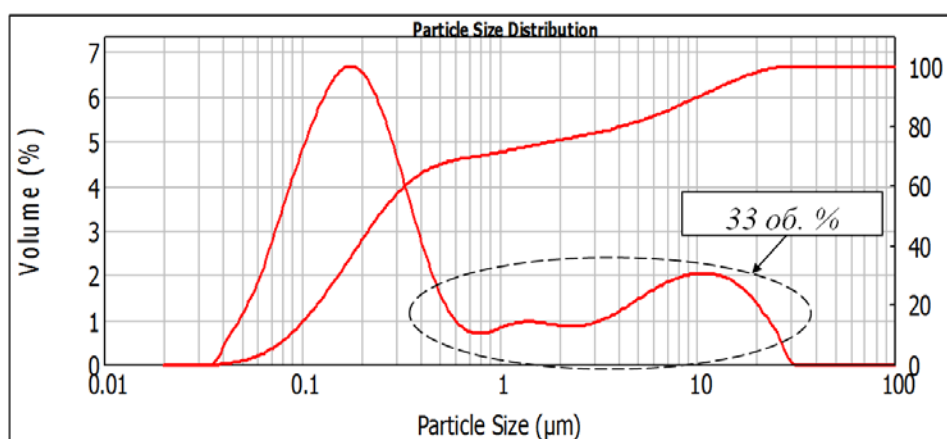


Рис. 52 Распределение частиц по размерам нанопорошка системы W-Ni-Fe

На рисунке 53 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии образца выделенной фракции с размером частиц более 1 мкм совместно с энергодисперсионным анализом (EDS) (рис. 54, табл. 16).

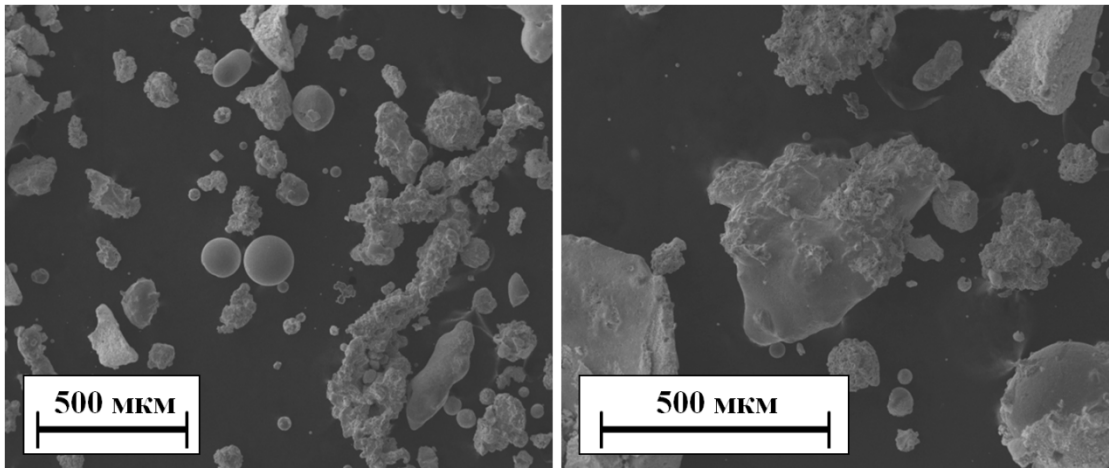


Рис. 53 SEM-изображение частиц с размером более 1 мкм в образце нанопорошка системы W-Ni-Fe

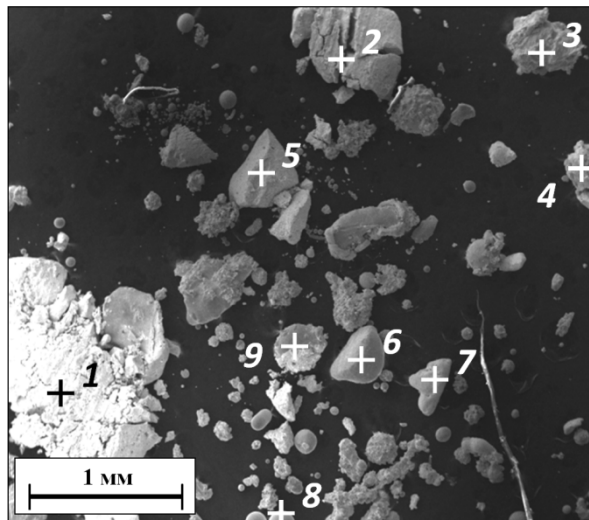


Рис. 54 EDS частиц (по точкам) с размером более 1 мкм в образце нанопорошка системы W-Ni-Fe (РЭМ-изображение)

Таблица 16

Результаты анализа EDS частиц (по точкам) с размером более 1 мкм в образце нанопорошка системы W-Ni-Fe

EDS Quantitative Results				EDS Quantitative Results			
№	Element	Wt, %	At, %	№	Element	Wt, %	At, %
1	O (K)	0.87	7.57	6	O (K)	4.19	32.62
	Fe (K)	3.26	8.12		Fe (K)	0.62	1.37
	Ni (K)	7.37	17.44		Ni (K)	1.06	2.25
	W (L)	88.49	66.87		W (L)	94.13	63.75
2	O (K)	1.06	9.03	7	O (K)	7.44	40.72
	Fe (K)	3.51	8.56		Fe (K)	3.03	4.75
	Ni (K)	7.44	17.26		Ni (K)	11.67	17.42
	W (L)	87.99	65.16		W (L)	77.86	37.11
3	O (K)	6.57	30.89	8	O (K)	18.47	62.38
	Fe (K)	3.71	5.00		Fe (K)	2.64	2.56
	Ni (K)	31.49	40.31		Ni (K)	18.98	17.46
	W (L)	58.22	23.80		W (L)	59.90	17.60
4	O (K)	10.58	51.30	9	O (K)	39.53	85.87

	Fe (K)	3.79	5.27		Fe (K)	2.43	1.51
	Ni (K)	8.11	10.71		Ni (K)	4.09	2.42
	W (L)	77.52	32.72		W (L)	53.95	10.20
5	O (K)	1.85	14.92				
	Fe (K)	3.34	7.71				
	Ni (K)	7.24	15.92				
	W (L)	87.57	61.45				

Установлено, что присутствие частиц с размером более 1 мкм в продуктах плазмохимического синтеза нанопорошка системы W-Ni-Fe главным образом связано с неполной переработкой исходного дисперсного сырья. Округлая, сферическая форма частиц говорит об образовании спёков в присопловой зоне электродугового плазмотрона и их распылении, а также о повторном попадании сформировавшихся агрегатов из наночастиц в высокотемпературные зоны реактора за счет наличия зон рециркуляции в плазмохимическом реакторе струйного типа.

Присутствие частиц микронного диапазона размеров в полученной нанопорошковой композиции при последующих операциях её консолидации возможно будет приводить к образованию зон неоднородности микроструктуры компактов, что может негативно отразиться на механических свойствах изделий на их основе. По этой причине необходимо определить параметры процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe, при которых доля микронной фракции в готовом продукте будет минимальна.

В работе рассмотрено влияние следующих конструктивно-технологических параметров плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe на их дисперсный состав:

- тип плазмохимического реактора;
- режим течения плазменной струи;
- тип и дисперсность используемого исходного сырья.

4.3.1. Влияние типа и дисперсности исходного сырья на дисперсный состав нанопорошков системы W–Ni–Fe

В многочисленных исследованиях плазмохимического синтеза нанопорошков металлов и их соединений установлено, что уменьшение среднего размера частиц исходного сырья приводит к увеличению степени его переработки [63-65].

Конструктивно-технологические параметры работы дозатора исходного сырья поршневого типа, используемого в данной работе, обеспечивают непрерывную, равномерную подачу дисперсного потока и позволяют использовать в качестве исходного сырья в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe порошки с размером частиц не менее 40 мкм (для основного материала – оксида вольфрама WO_3). Для железо и никельсодержащих порошков основным критерием выбора исходного дисперсного состава является минимальный размер их частиц.

Для обеспечения минимального содержания частиц с размером более 1 мкм в продукте плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe проанализировано влияние использования в качестве исходного сырья смеси №2 (табл. 15).

На рисунке 55 приведено сравнение результатов гранулометрического анализа образцов нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных из различных типов смесей исходного сырья. Переход на использование металлических порошков никеля и железа в качестве компонентов связки позволил достичь наибольшей степени переработки исходного сырья в нанофазу и снизить содержание частиц с размером более 1 мкм в нанопорошковом продукте с 33 до 22 об.%.

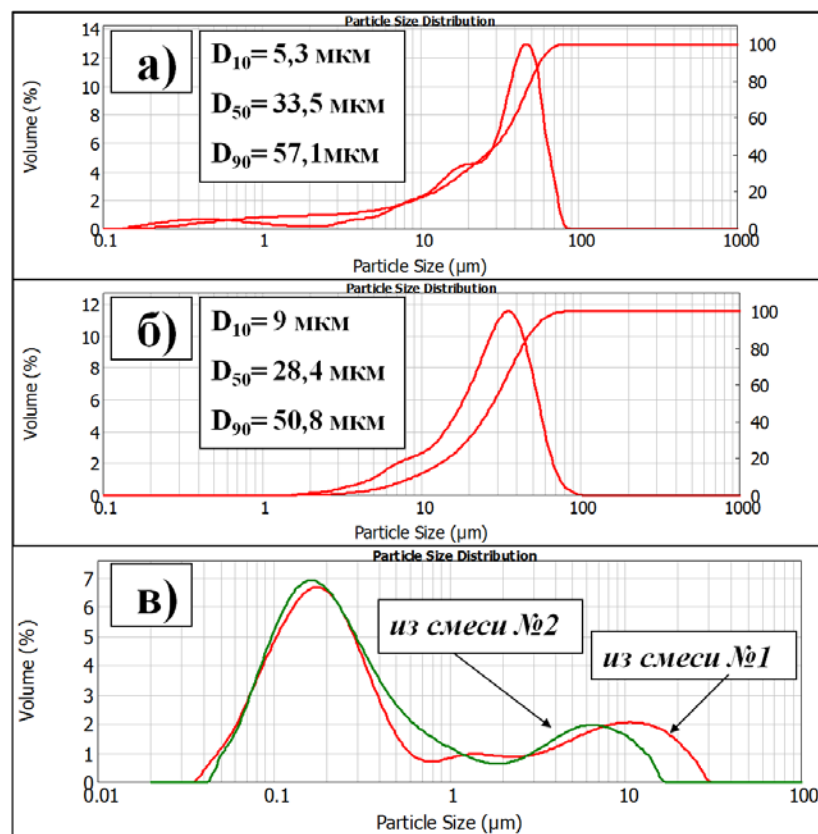


Рис. 55 Распределение частиц по размерам исходной смеси №1-(а), №2-(б). Сравнение распределений частиц по размерам (в) нанопорошкового продукта, полученного из различных типов исходного сырья

4.3.2. Влияние режима течения плазменной струи электродугового плазмотрона на дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe

Генератором термической плазмы в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe на установке ИМЕТ РАН являлся электродуговой плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и самоустанавливающейся длиной дуги, генерирующий турбулентные струи, а также плазмотрон с межэлектродными вставками (МЭВ) и фиксированной длиной дуги, генерирующий струю квазиламинарного (переходного) типа. Определение наиболее эффективного режима течения плазменной струи, при котором степень переработки исходного дисперсного сырья максимальна, позволит оценить вклад данного параметра на процесс формирования дисперсного состава получаемого нанопорошка, в частности, на количество частиц с размером более 1 мкм.

Характеристики дисперсного состава нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном с вихревой стабилизацией разряда и самоустанавливающейся длиной дуги, были представлены ранее в разделе 4.3.

Как было показано, главным фактором воздействия плазмы на обрабатываемые вещества является интенсивный нагрев, приводящий к полному или частичному их испарению, в результате чего на выходе из струи имеется паровая система, которая при охлаждении образует сначала зародыши, а затем и наночастицы конденсированного продукта. Расширение диапазона использования наиболее высокотемпературной части плазменной струи, увеличение времени пребывания материала, вводимого в плазменную струю, для снижения содержания частиц в получаемом нанопорошковом продукте с размером более 1 мкм может быть достигнуто при использовании конструкции электродугового плазмотрона с МЭВ, при работе которого существенно увеличивается мощность дугового разряда за счет увеличения длины дуги.

В таблице 17 представлены параметры работы электродугового плазмотрона с МЭВ ИМЕТ РАН в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe. Выбор наиболее оптимальных параметров основан на определении режимов, при которых будет обеспечиваться наибольший нагрев и испарение исходного сырья, а именно при использовании максимально допустимой нагрузки источника питания плазмотрона, минимальном расходе плазмообразующего газа и обеспечении стабильной работы технологического оборудования.

Таблица 17

Параметры плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при работе электродугового плазмотрона с МЭВ

Тип плазмохимического реактора	Реактор ограниченного струйного течения с холодными стенками
Тип плазмотрона	Электродуговой плазмотрон с фиксированной длиной дуги (МЭВ)
Полезная мощность плазмотрона, кВт	от 4 до 13
Плазмообразующий газ	Ar+N ₂ +H ₂

Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч	от 2,0 до 3,5
Энтальпия потока плазмы, кВтч/м ³	от 2,2 до 6,9
Транспортирующий газ	N ₂
Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	от 0,2 до 0,4
Организация смешения исходного сырья с плазменной струей	радиальный ввод сырья через 2 канала
Сырье	Смесь №2: WO ₃ +Ni+Fe/WO ₃ (<40мкм); Ni, Fe (<25мкм)
Расход сырья, г/мин	3
Место сбора продукта	Стенки плазмохимического реактора

На рисунке 56 представлены результаты гранулометрического анализа образца нанопорошка, полученного при оптимальном режиме работы электродугового плазмотрона с МЭВ и значении энтальпии плазменной струи 4,35 кВтч/нм³. По результатам гранулометрического анализа продукта $D_{10} = 0,07$ мкм, $D_{90} = 3,5$ мкм, $D_{50} = 0,18$ мкм. Содержание частиц с размером более 1 мкм в продукте соответствует 17 об.%.

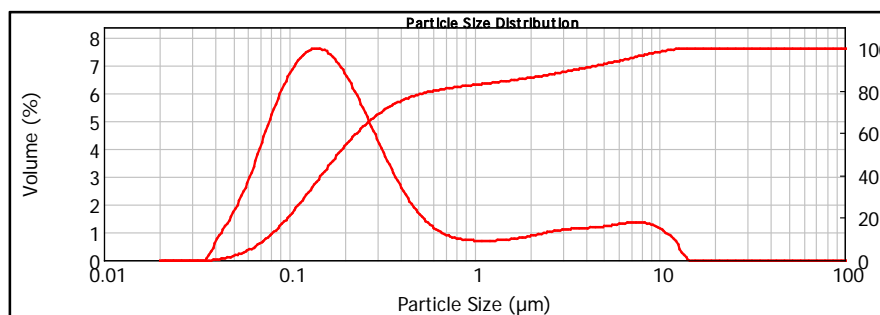


Рис. 56 Распределение частиц по размерам нанопорошкового продукта, полученного при работе плазмотрона с МЭВ.

В исследованиях процесса плазмохимического синтеза нанопорошка системы W-Ni-Fe при использовании плазмотрона с МЭВ установлено, что происходит увеличение степени переработки исходного сырья в нано-фазу. Отмечено снижение содержания частиц с размером более 1 мкм на 6 об.% по сравнению с результатами, полученными с использованием плазмотрона с самоустанавливающейся длиной дуги.

4.3.3. Влияние типа плазмохимического реактора на дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe

Процесс плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe включает смешение дисперсного сырья с плазменной струей, нагрев, испарение сырья, химические превращения в газовой фазе с получением заданных паров и их дальнейшую конденсацию. Завершающей стадией процесса формирования дисперсного состава металлических нанопорошков является процесс коагуляции сконденсировавшихся наночастиц, определяемый временем их пребывания в области температур жидкофазного состояния. Управление процессом коагуляционного роста частиц может осуществляться за счет изменения технологических параметров процесса плазмохимического синтеза в рамках двух конструктивных схем плазмохимического реактора:

- «Холодного» типа при свободном истечении плазменной струи в объем реактора с водоохлаждаемыми стенками при отношении диаметров сопла плазматрона (d) и плазмохимического реактора (D): $d/D=20$.
- «Горячего» типа при использовании форкамеры с горячими стенками, представляющей собой канал из кварца или нержавеющей стали с соотношением длина (L) /диаметр (d): $L/d=$ от 2 до 5 и используемой для увеличения времени пребывания реагирующей системы в зоне высоких температур и достижения уверенного испарения исходного сырья.

Ранее в ходе исследования процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe была проведена оценка эффективности использования плазменного реактора «холодного» типа при формировании нанопорошкового продукта заданного дисперсного состава с минимальным содержанием частиц с размером более 1 мкм.

- *Плазмохимический реактор "горячего типа" с кварцевыми каналами.*

В таблице 18 представлены параметры процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при использовании реактора «горячего» типа с кварцевыми каналами. Размеры используемых в исследовании каналов из кварца представлены в главе 2.

Таблица 18

Параметры процесса плазмохимического синтеза нанопорошка системы W-Ni-Fe при использовании реактора «горячего» типа с кварцевыми каналами

Тип плазмохимического реактора	Реактор ограниченного струйного течения с «горячими» стенками. Геометрические характеристики форкамер: (Диаметр/Длина, (D/L) мм): 50/150; 50/200; 70/200; 70/300
Тип плазмотрона	Плазмотрон с фиксированной длиной дуги (МЭВ).
Полезная мощность плазмотрона, кВт	от 10 до 12
Плазмообразующий газ	Ar+N ₂ +H ₂
Расход плазмообразующего газа	от 2,5 до 3
Транспортирующий газ	N ₂
Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	от 0,3 до 0,4
Организация смешения исходного сырья с плазменной струей	радиальный ввод сырья через 2 канала
Энтальпия потока плазмы, кВтч/м ³	от 4 до 4,5
Сырье	Смесь №2: WO ₃ +Ni+Fe/WO ₃ (-40мкм); Ni, Fe (-25мкм)
Расход сырья, г/мин	3
Место сбора продукта	Стенки плазмохимического реактора; стенки форкамеры

В проведенных экспериментах использование каналов из кварца обеспечивало неустойчивое протекание процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe из-за их низкой теплостойкости и различного выхода целевого продукта (от 42 до 64 %). При попадании на нагретую внутреннюю поверхность форкамеры часть наночастиц, образовавшихся в потоке, спекается в слое, образуя агломераты, которые частично попадали в сборник в нижней части реактора (рис. 57). На рисунке

50/150	0,05	0,41	0,03	7,0	94,0	0,07	0,59	64
50/200	0,07	0,70	0,04	10,0	89,1	0,09	1,2	42
70/200	0,05	0,81	0,02	18	91,4	0,10	0,82	42
70/300	0,07	0,44	0,04	8,5	93,5	0,08	0,72	44

Анализ полученных данных говорит о целесообразности использования кварцевого канала с диаметром 50 и длиной 150 мм, однако из-за интенсивного воздействия плазменной струи наблюдалось его частичное разрушение. Увеличение ресурса работы канала достигается при увеличении его диаметра до 70 мм, при этом дисперсный состав продукта значительно не изменяется.

На рисунке 59 представлены результаты сравнения дисперсного состава нанопорошковых образцов, полученных с использованием кварцевого канала и без него (плазмохимический реактор с «холодными» стенками).

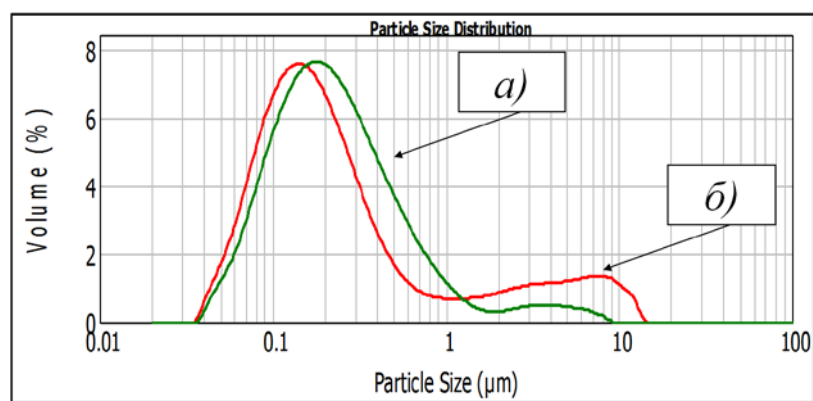


Рис. 59 Гранулометрический анализ образцов нанопорошков W-Ni-Fe, (а) - с использованием кварцевого канала (D=70, L=300 мм); (б) - плазмохимический реактор с «холодными» стенками

Использование кварцевого канала (D=70, L=300 мм) в процессе плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe обеспечивает минимальные тепловые потери и максимальную среднюю объёмную плотность энергии в реакционной зоне, что приводит к увеличению степени переработки исходного сырья, снижению содержания частиц с размером более 1 мкм с 17 до 6,5 об.% в нанопорошковом продукте.

- *Плазмохимический реактор "горячего типа" с каналами из нержавеющей стали.*

Проведено исследование процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при использовании реактора «горячего» типа с каналами из нержавеющей стали различных геометрических размеров, обладающими наилучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с каналами из кварца. Параметры используемых в исследовании каналов из нержавеющей стали представлены в главе 2.

В таблице 20 представлены параметры процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при использовании реактора «горячего» типа с каналами из нержавеющей стали.

Таблица 20

Параметры плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при использовании реактора «горячего» типа с каналами из нержавеющей стали

Тип плазмохимического реактора	Реактор ограниченного струйного течения с «горячими» стенками. Геометрические характеристики форкамер: (Диаметр/Длина, (D/L) мм): 70/150; 70/300; 110/400
Тип плазмотрона	Плазмотрон с фиксированной длиной дуги (МЭВ).
Полезная мощность плазмотрона, кВт	от 11 до 13
Плазмообразующий газ	Ar+N ₂ +H ₂ / Ar+N ₂
Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч	от 2,1 до 3,1
Транспортирующий газ	N ₂ / N ₂ +H ₂
Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	от 0,35 до 0,55
Организация смешения исходного сырья с плазменной струей	радиальный ввод сырья через 2 канала
Энтальпия потока плазмы, кВтч/м ³	от 4,2 до 5,2
Сырье	Смесь №2: WO ₃ +Ni+Fe/WO ₃ (-40мкм); Ni, Fe (-25мкм)
Расход сырья, г/мин	3
Место сбора продукта	Стенки плазмохимического реактора; стенки форкамеры

В таблице 21 представлены результаты гранулометрического анализа нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных при использовании реактора

«горячего» типа различных размеров с каналами из нержавеющей стали, без учета материала, находящегося на его внутренних стенках.

Таблица 21

Гранулометрический анализ нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных при использовании реактора «горячего» типа с каналами из нержавеющей стали

Диаметр/Длина , (D/L) мм.	D [1,0] (ЛД) , мкм	D [4,3] (ЛД) , мкм	D _{min} , мкм	D _{max} , мкм	N _{ч-ц} менее 1 мкм, об.%	D ₁₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	Выход, %
70/150	0,06	0,94	0,025	10,0	83,5	0,11	3,1	52
70/300	0,08	1,44	0,04	18,5	79,2	0,11	4,9	21
110/400	0,15	2,84	0,055	24,5	51,6	0,23	8,3	31

Наибольший ресурс работы форкамеры достигался при использовании канала из нержавеющей стали диаметром 70 и длиной 150 мм. Дисперсный состав образца нанопорошкового продукта соответствует составу, полученному при использовании кварцевого канала диаметром 70 и длиной 300 мм.

Эксперименты при увеличенном ресурсе работы форкамер из нержавеющей стали в процессах плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe определили необходимость корректировки параметров работы электродугового плазмотрона с МЭВ. Прежде всего, это связано с наличием сильной эрозии его выходной сопловой части, возникающей из-за недостаточного охлаждения. Данное явление характерно для плазмохимических реакторов «горячего» типа из-за использования форкамер и наличия сильного теплового воздействия на торцевую часть электродуговых плазмотронов.

Конструктивно-технологическое оформление электродугового плазмотрона с МЭВ позволяет осуществлять ввод водорода в камеру смешения плазменной струи с исходным дисперсным сырьём. Стабилизация режима течения плазменной струи без использования плазмообразующего

газа водорода позволяет при меньшей мощности электродугового плазмотрона достигать больших значений энтальпии плазменной струи (до $5,2 \text{ кВтч/м}^3$).

Сравнение результатов гранулометрического анализа образцов нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных при использовании канала из кварца и нержавеющей стали представлены на рисунке 60.

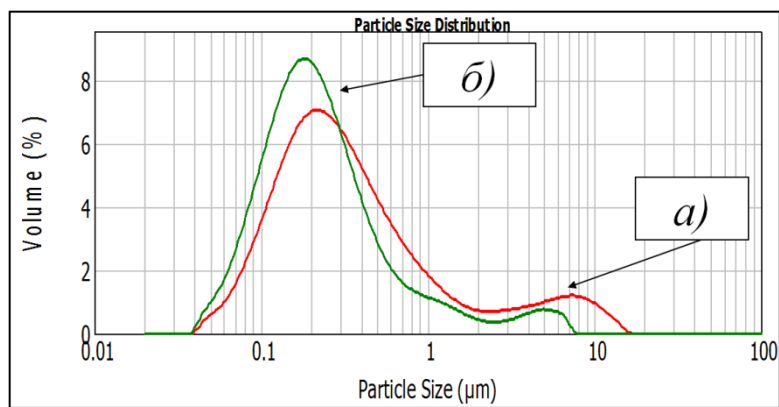


Рис. 60 Гранулометрический анализ образцов нанопорошков системы W-Ni-Fe, *a)* - кварцевый канал ($D=70$, $L=300$ мм); *б)* - канал из нержавеющей стали ($D=70$, $L=150$ мм)

Использование канала из нержавеющей стали и ввод водорода в камеру смешения исходного дисперсного сырья с плазменной струей электродугового плазмотрона приводит к увеличению степени переработки исходного сырья и снижению содержания частиц в нанопорошковом продукте с размером более 1 мкм до 8,2 об.%. Однако, около 30 масс.% продукта находится в спеченном состоянии на внутренних цилиндрических стенках канала. На рисунке 61а представлены результаты РЭМ и гранулометрического анализа образца (рис. 61б), собранного с внутренней поверхности канала. Пробоподготовка исследуемого образца включала проведение механического размола агломератов с последующим просевом на сите с размером ячеек 50 мкм. Анализ полученных результатов говорит о возможности использования данного объекта в последующих операциях консолидации с целью получения компактного материала.

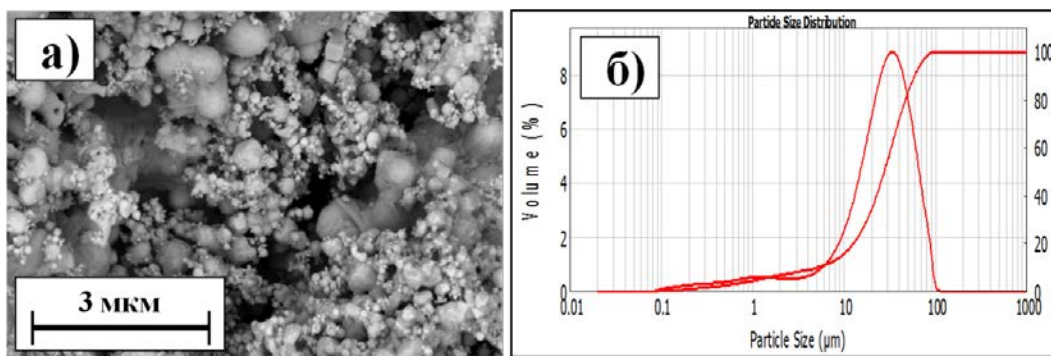


Рис. 61 РЭМ-изображение, гранулометрический анализ образца нанопорошка системы W-Ni-Fe, собранного с внутренней поверхности форкамеры из нержавеющей стали (D=70, L=150 мм)

4.3.4. Дисперсный состав нанопорошка системы W-Ni-Fe, собранного в аппарате фильтрации

В процессе плазмохимического синтеза нанопорошков часть продукта выносится и осаждается на поверхность фильтра. В зависимости от режимов работы плазменной установки содержание фильтровой фракции может достигать 30 масс. %. Данные фракции могут быть использованы как отдельно, так и в смеси с продуктом, собранным с внутренней поверхности плазмохимического реактора.

На рисунке 62 представлены результаты РЭМ (рис. 62а) и гранулометрического анализа (рис. 62б) образца нанопорошка системы W-Ni-Fe, собранного с поверхности фильтра. Параметры процесса плазмохимического синтеза при использовании исходной порошковой смеси №2 (табл. 15) представлены в таблице 17.

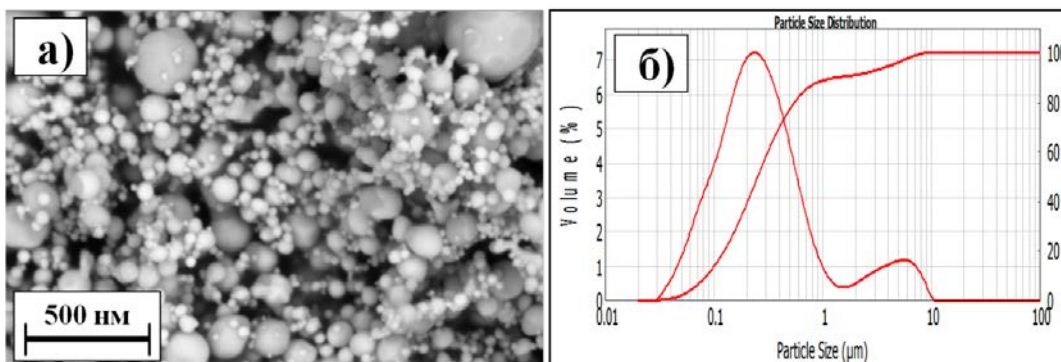


Рис. 62 РЭМ-изображение (а), гранулометрический анализ (б) образца нанопорошка системы W-Ni-Fe, собранного с поверхности фильтра

Сравнение результатов гранулометрического анализа нанопорошков, собранных со стенок плазмохимического реактора и поверхности фильтра представлено на рисунке 63.

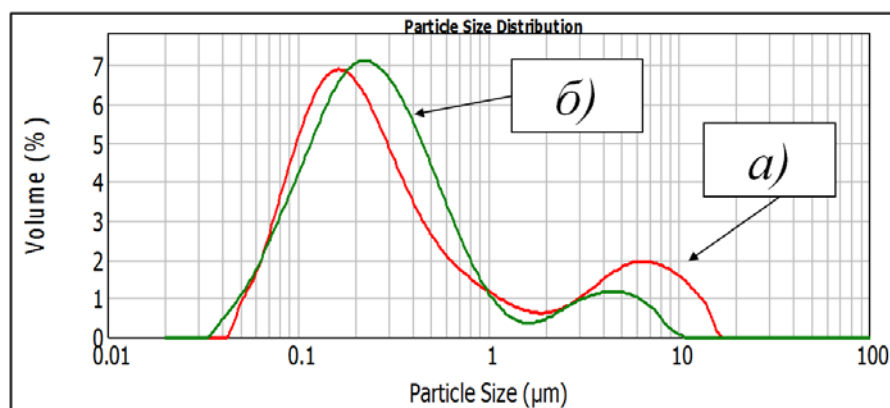


Рис. 63 Результаты гранулометрического анализа нанопорошков системы W-Ni-Fe, собранных с разных зон. (а) - стенки реактора; (б) - поверхность фильтра

Фракция нанопорошка, собранная с поверхности фильтра, имеет более узкое распределение частиц по размерам и характеризуется более низким содержанием частиц с размером более 1 мкм (11,3 об.% фильтр; 21,8 об.% реактор). Значение удельной поверхности исследуемого образца соответствует 3 м²/г. Сбор порошка с поверхности фильтра осуществлялся на воздухе, в результате чего происходило его частичное окисление. Для предотвращения процессов окисления нанопорошкового продукта необходимо производить сбор порошка с фильтра без контакта с воздухом.

На рисунке 64 представлены результаты РЭМ (рис. 64а) и гранулометрического анализа (рис. 64б) образца нанопорошка системы W-Ni-Fe, усредненного, собранного с поверхности фильтра и плазменного реактора. В качестве генератора термической плазмы использовался электродуговой плазмотрон с фиксированной длиной дуги с МЭВ. Параметры процесса плазмохимического синтеза представлены в таблице 17. Значительных изменений в дисперсном составе по сравнению с образцом порошка, собранного с внутренней поверхности плазмохимического реактора, не выявлено. Содержание частиц в нанопорошковом продукте с размером более 1 мкм составляет 6,3 об.%.

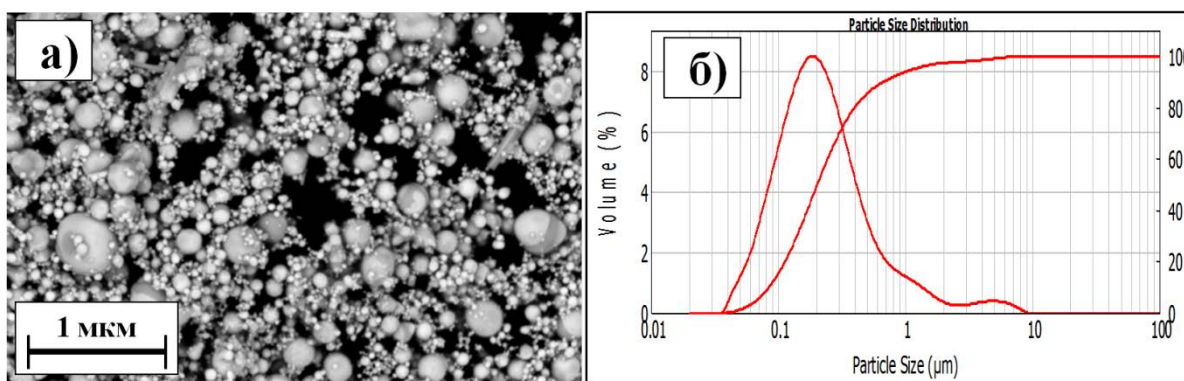


Рис. 64 РЭМ-изображение (а), гранулометрический анализ (б) образца нанопорошка системы W-Ni-Fe, усредненного, собранного с поверхности фильтра и плазменного реактора

4.4. Физико-химический анализ нанопорошков системы W-Ni-Fe

При использовании комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа проведен детальный физико-химический анализ полученных нанопорошков системы W-Ni-Fe, который включал:

- определение морфологии частиц;
- определение кристаллографических фаз;
- проведение исследования методами просвечивающей электронной микроскопии;
- анализ состава приповерхностных слоев индивидуальных частиц с помощью Оже-спектроскопии;
- рентгеноспектральный анализ;
- определение химического состава и формы нахождения элементов на поверхности частиц.

С помощью количественного элементного анализа методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что содержание никеля и железа в исследуемом образце нанопорошка системы W-Ni-Fe соответствует массовому отношению компонентов W:Ni:Fe = 90:7:3.

4.4.1. Морфология частиц с элементным энергодисперсионным микроанализом

Размер и форма частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe изучались методами растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. На рисунке 65 представлены результаты РЭМ образца нанопорошка системы W-Ni-Fe. Форма частиц нанопорошка преимущественно сферическая, с размерами индивидуальных частиц в диапазоне от 20 до 300 нм, которые образуют легко разрушаемые агломераты.

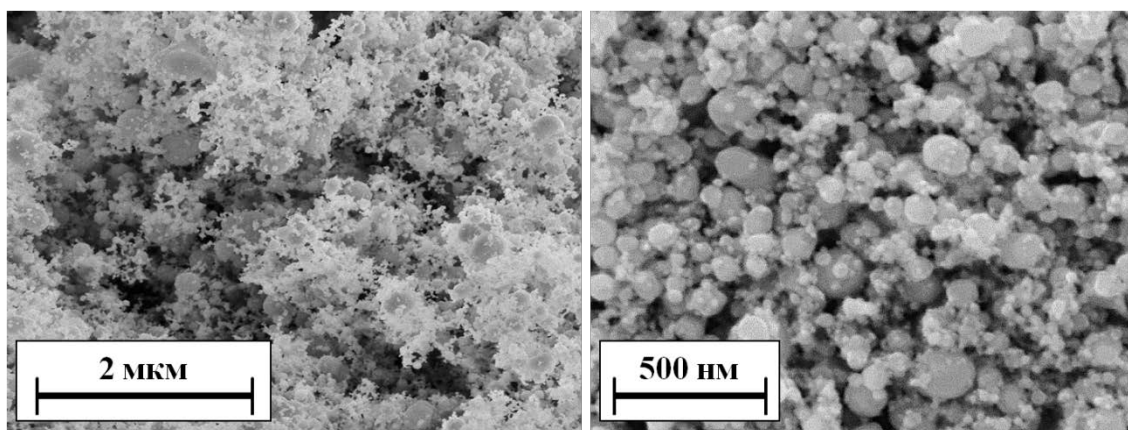


Рис. 65 РЭМ-изображение образца нанопорошка системы W-Ni-Fe

В результате выполненного элементного энергодисперсионного микроанализа (рис. 66) установлено, что достигнуто равномерное распределение элементов малых концентраций (Ni, Fe) в нанопорошковых агломератах. При этом средний состав, рассчитанный по интегральным интенсивностям линий W(L), Fe(K) и Ni(K), соответствует массовому отношению компонентов W:Ni:Fe = 90:7:3.

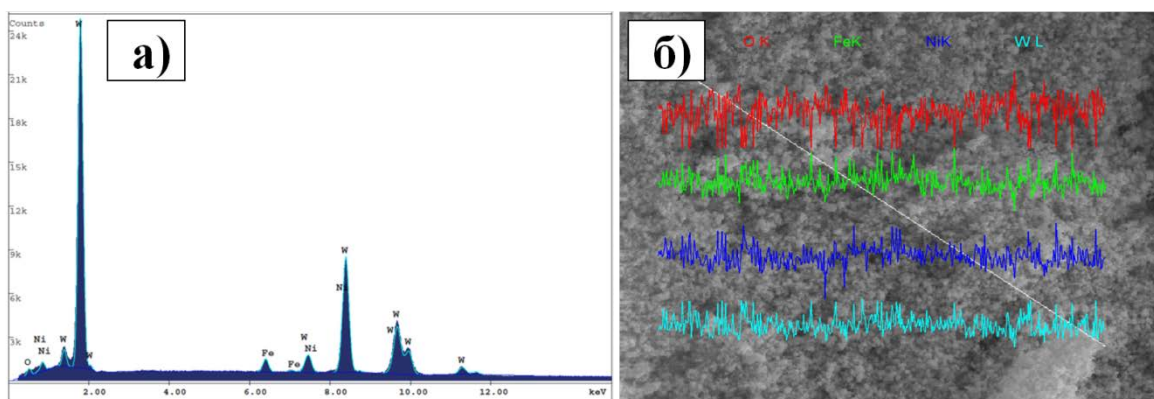


Рис. 66 Элементный энергодисперсионный микроанализ нанопорошка системы W-Ni-Fe. (а) Интегральный спектр; (б) спектр по линии.

На рисунке 67 представлены результаты ПЭМ образца нанопорошка системы W-Ni-Fe.

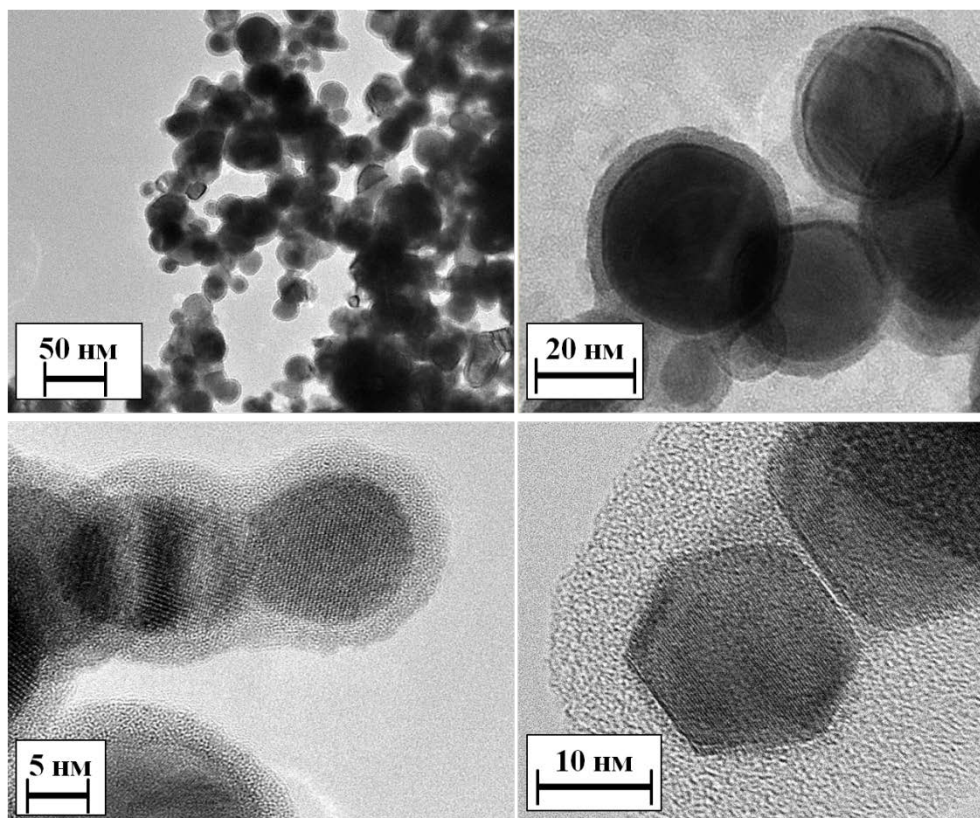


Рис. 67 ПЭМ-изображение образца нанопорошка системы W-Ni-Fe

Индивидуальные частицы имеют округлую форму с размером более 10 нм, некоторые из них имеют выраженную кристаллическую огранку. Светлые ободки вокруг проекций частиц предположительно отвечают оксидным плёнкам, которые покрывают поверхность частиц равномерным слоем толщиной до 3 нм, предохраняя металлическое ядро от окисления. Анализ контраста выявил кристаллическую структуру частиц, в то время как оксидные плёнки, по-видимому, аморфные.

В результате выполненного элементного энергодисперсионного микроанализа установлено, что все исследуемые частицы отображаются в характеристических рентгеновских лучах W(L), Ni(K) и Fe(K) и, следовательно, имеют трёхкомпонентный состав по металлам (рис. 68) [122].

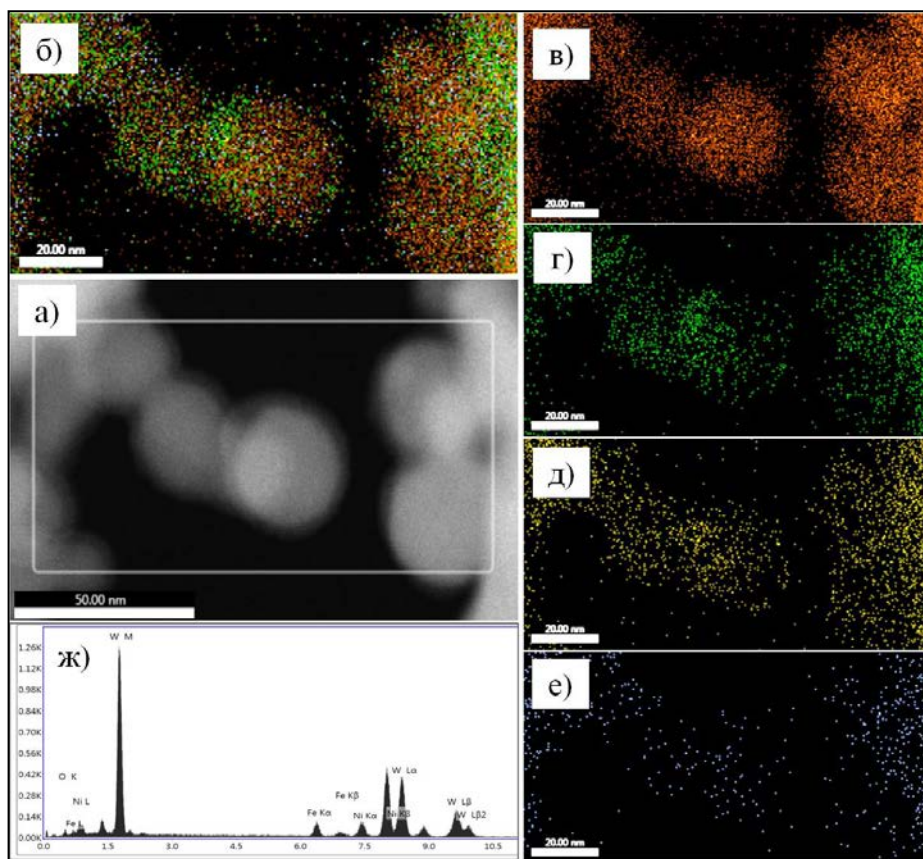


Рис. 68 ПЭМ-изображение частиц образца нанопорошка системы W-Ni-Fe (а). Карта распределения элементов: W (в); Ni (г); Fe (д); O (е); совмещенная карта (б). Интегральный спектр (ж) [122]

Трёхкомпонентный состав по металлам отмечен и по результатам элементного энергодисперсионного микроанализа индивидуальной композитной частицы вдоль её диаметра (рис. 69) [122].

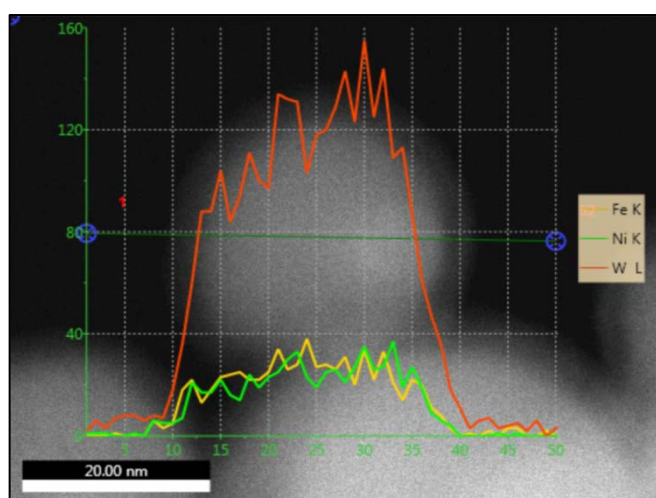


Рис. 69 Распределение W, Ni, Fe вдоль диаметра индивидуальной композитной частицы нанопорошка системы W-Ni-Fe [122]

4.4.2. Кристаллографические фазы

В результате определения кристаллографических фаз установлена основная фаза объемно-центрированной кубической (ОЦК) решётки вольфрама, а также γ -фаза (Ni_3Fe) с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой, представляющей твёрдый раствор железа и вольфрама в ГЦК-решетке никеля. На рисунке 70 представлена дифрактограмма образца нанопорошка системы W-Ni-Fe [122].

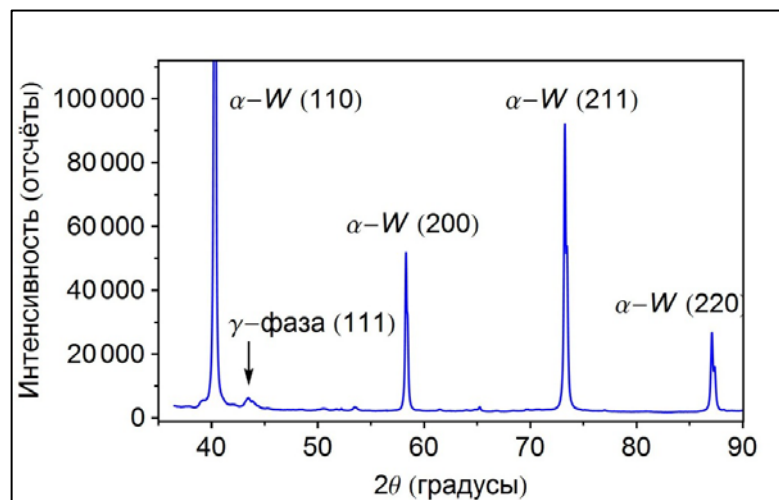


Рис. 70 Дифрактограмма образца нанопорошка системы W-Ni-Fe [122]

4.4.3. Анализ состава приповерхностных слоев индивидуальных частиц композитного нанопорошка системы W-Ni-Fe с помощью Оже-спектроскопии

Для количественного определения элементного состава поверхности индивидуальных частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe проведен анализ с помощью Оже-спектроскопии [122]. На рисунке 71а показано изображение исследуемого образца, полученное во вторичных электронах. Обзорный Оже-электронный спектр индивидуальной композитной частицы представлен на рисунке 71б. В результате анализа установлено, что все проанализированные частицы имеют на поверхности трёхкомпонентные составы W-Ni-Fe. Состав частиц сохраняет атомное отношение никеля к железу, близкое к целевому составу. Суммарная концентрация никеля и железа находится в диапазоне от

20 до 60 ат.% со средним значением 36 ат.%.

Для оценки распределение элементов вглубь частиц, Оже-электронный анализ чередовали с распылением материала пробы ионами аргона [122]. На рисунке 71в показано распределение вольфрама по глубине для двух индивидуальных частиц диаметром 100 нм с разным составом поверхности. В обоих случаях, содержание вольфрама увеличивается в течении первых 4 минут ионной бомбардировки, что отвечает толщине распылённого слоя в диапазоне от 10 до 15 нм, и затем стабилизируется. Такое поведение указывает на то, что компоненты образуют сплав в приповерхностных слоях частиц, а ядро частиц состоит из вольфрама.

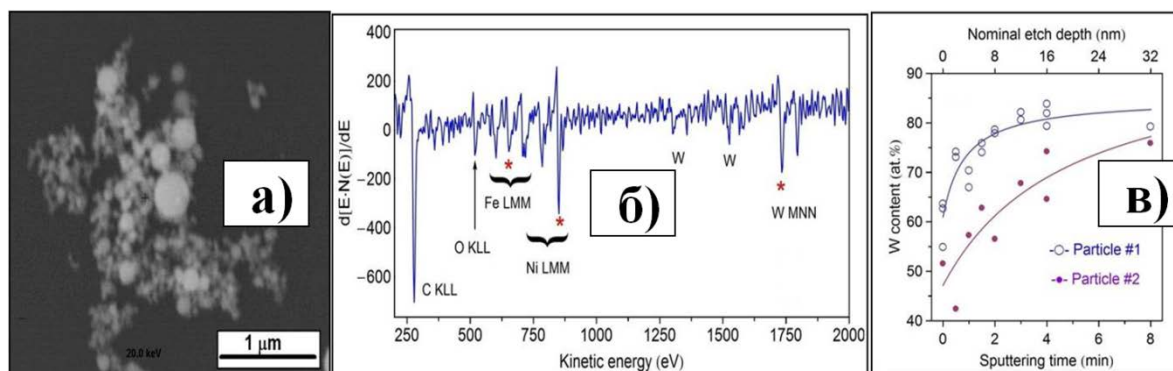


Рис. 71 Результаты Оже-спектроскопии индивидуальных частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe: (а) - изображение частиц во вторичных электронах; (б) - обзорный Оже-спектр индивидуальной частицы; (в) - распределение вольфрама по глубине двух индивидуальных частиц диаметром 100 нм [122]

4.4.4. Химический состав и формы нахождения элементов на поверхности частиц

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определён химический состав и форма нахождения элементов на поверхности частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe [122]. Элементный состав определялся по интегральным интенсивностям линий Ni $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ и W $4f$ обзорного спектра РФЭС образца композитного нанопорошка (рис. 72) с использованием относительных факторов чувствительности, значения которых брали из программного обеспечения к прибору. В результате

полученный химический состав в атомных соотношениях выражается формулой $W_{56\pm6}Ni_{22\pm2}Fe_{22\pm6}$. Содержание вольфрама более 50 ат.% указывает на его значительное присутствие в наружных слоях частиц толщиной несколько нм. При этом присутствие окисленной формы компонентов: Ni^{3+} , Fe^{3+} , W^{6+} говорит о наличии поверхностной оксидной плёнки на частицах, состоящей из смеси высших оксидов WO_3 , Ni_2O_3 и Fe_2O_3 . Так как и металлические связи наблюдаются в спектрах РФЭС, оксидные плёнки должны быть тоньше информационной глубины (~4–5 нм), что согласуется с наблюдениями ПЭМ [122].

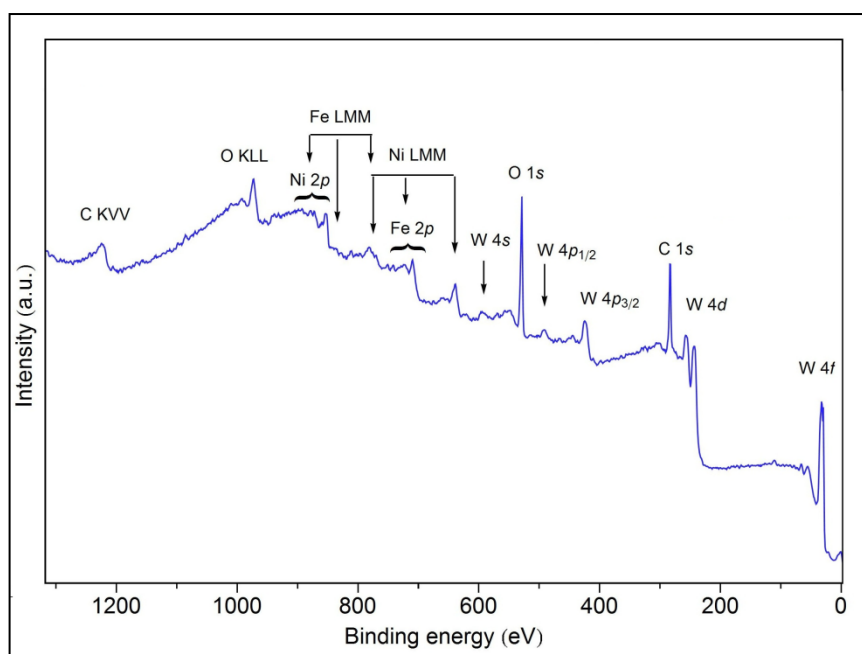


Рис. 72 Спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца нанопорошка системы W-Ni-Fe [122]

4.5. Механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в термической плазме

Выявленные особенности морфологии и химического состава композитных частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe, наряду с расчетными зависимостями равновесного выхода вещества нанопорошка от температуры (рис. 31) позволили предложить механизм их формирования в термической плазме.

Ранее было отмечено, что сложный процесс переработки дисперсного сырья проходит ряд стадий: нагрев частиц порошка, их плавление, испарение, химические превращения в среде восстановительного газа, конденсацию частиц металла и их коалесценцию. Фазовые и химические превращения в высокотемпературной реагирующей системе сопровождаются соответствующими энергетическими эффектами, осуществляются в условиях сложных турбулентных переносов энергии и массы.

В качестве иллюстрации характерной картины линий тока газовой среды и распределения температур в объеме плазмохимического реактора могут быть приведены результаты расчета по математической модели плазмохимического реактора [201] (рис. 73).

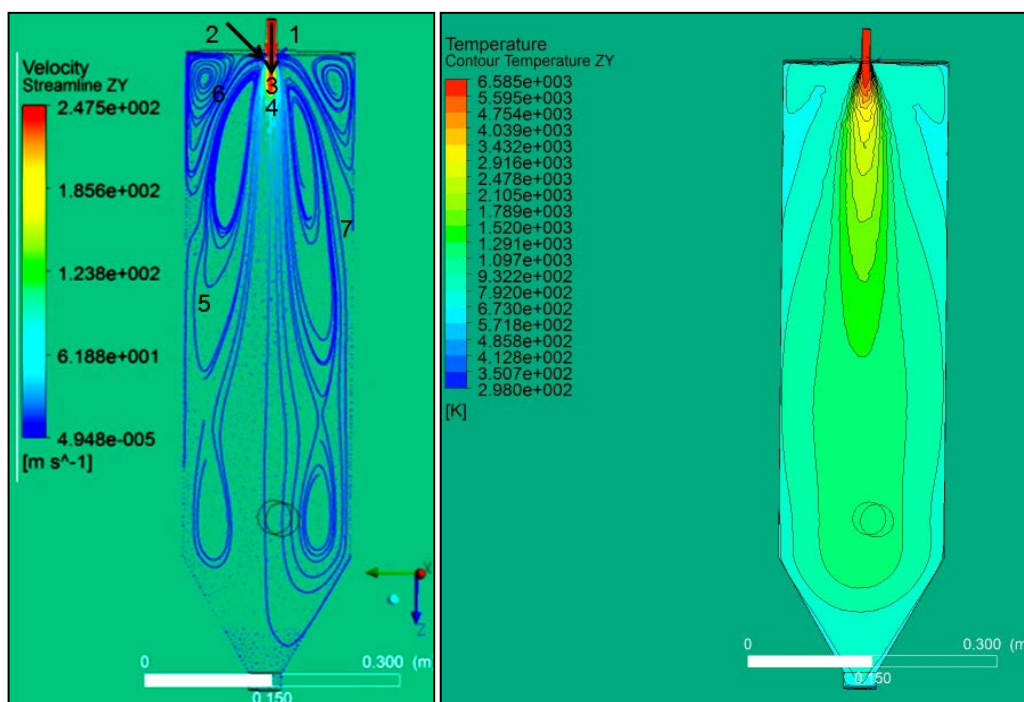


Рис. 73 Модель плазмохимического реактора. Линии тока газовой среды и распределение температур в реакторе с ограниченным струйным течением (1. Ввод энергоносителя, основной поток. 2. Ввод дисперсного сырья. 3. Реакционная зона. 4. Зона формирования нанопорошков. 5. Зона присоединения плазменной струи. 6. Рециркуляционная зона. 7. Пристеночный слой) [201]

Как следует из особенности течения потока в реакторе ограниченного струйного течения, среднее время пребывания, а также соотношение между временами пребывания в области основного потока и рециркуляционной областью, будут определяться как условиями истечения потока в реактор, так

и соотношением размеров реакционного объема. Существенное влияние будет оказывать и неизотермичность течения в результате теплопереноса на стенку реактора [201]. Присутствие зон рециркуляции в плазменном реакторе приводит к неоднократному попаданию образовавшихся наночастиц конденсированного компонента в зону высоких температур, где возможен их нагрев до температур плавления и коалесценцию с вновь образующимися частицами. Это приводит к необходимости использовать функцию распределения времени пребывания частиц в плазменном реакторе для описания эволюции дисперсной системы. Дисперсный состав порошков, полученных в плазмохимическом реакторе, является одной из основных характеристик целевого продукта. При плазмохимическом синтезе формирование наночастиц происходит, как правило, в многокомпонентных системах, где пересыщенные пары образуются в результате газофазных реакций с предшествующими им процессами смешения и испарения сырья или в результате охлаждения газофазной системы с парами конденсирующегося компонента. Высокие скорости химических реакций в условиях высоких температур, определяющие скорость образования паров конденсирующегося компонента, позволяют достигать значительных отклонений от равновесий, количественно характеризующегося величиной пересыщения. Малые времена между столкновениями частиц в этих условиях обуславливают высокие скорости релаксационного процесса, а именно, образованию конденсированной фазы. Эти обстоятельства являются предпосылкой получения дисперсной фазы с высокой счетной концентрацией и малым размером частиц [202].

Применительно к процессу плазмохимического синтеза нанопорошка системы W-Ni-Fe при восстановлении смеси оксидов соответствующих металлов в реакторе может быть выделена «активная» зона, в которой происходит формирование металлических нанопорошков в результате совокупности указанных выше стадий. Размеры этой зоны будут определяться температурами конденсации и кристаллизации дисперсных

частиц. Для легкоплавких металлов (Fe, Ni) она может включать в себя основной поток, зону присоединения плазменной струи и зону рециркуляции, а для тугоплавких металлов (W) ограничена основным потоком.

Формирование металлических композитных наночастицы системы W-Ni-Fe происходит из пара в условиях снижающейся температуры, при этом система проходит последовательность равновесных состояний, определяемых текущей температурой.

Известно, что именно форма частиц может служить в качестве критерия, определяющего механизмы их формирования в условиях плазмохимического синтеза, связанных с протеканием конденсационных процессов по следующим макромеханизмам [203]:

- «пар – жидкость – кристалл» (ПЖК);
- «пар – кристалл» (ПК);
- ПЖК-ПК (смешанный, включающий совокупность указанных механизмов (ПЖК и ПК).

Если в процессе конденсации формирование наночастиц в плазмохимическом реакторе происходит через жидкофазное состояние, то за счет сил поверхностного натяжения их форма будет сферическая (механизм «ПЖК»).

Наличие частиц с плоскими гранями может быть следствием кристаллизационных процессов при затвердевании микрокапель расплава, а также с протеканием конденсационных процессов по механизму пар-кристалл при температурах ниже температуры плавления. Как следовало из термодинамических расчетов, вольфрам в пересыщенных парах присутствует в виде паров низших оксидов. В условиях неизотермического высокотемпературного потока, снижение температуры ниже температуры конденсации паров металла, будет приводить к спонтанной конденсации. В результате смещения квазиравновесия в газовой фазе, вызванного образованием конденсата, в системе будут происходить реакции

взаимодействия водорода с низшими оксидами вольфрама, которые можно рассматривать как источник дополнительных паров конденсата. Если время охлаждения системы до температуры кристаллизации соизмеримо или меньше характерных времен химических превращений, то в этом случае конденсация будет происходить по макромеханизму пар-кристалл, приводящей к образованию огранки на растущих частицах.

При условиях, когда процесс кристаллизации вещества происходит до его 100 % выхода, то возможна смена механизма формирования частиц с ПЖК на ПК. Тогда полученный продукт будет характеризоваться наличием частиц сферической и ограненной формы.

Из результатов термодинамических расчетов следует, что при избытках водорода равных или превышающих 4-х кратный полное восстановление оксида вольфрама до металла в условиях равновесия достигается при температуре 2500 К и ниже (рис. 31), а полное восстановление оксидов никеля и железа происходит при температуре в диапазоне от 1700 до 1800 К и ниже. Следовательно, при равновесном охлаждении реагирующей системы W-Ni-Fe-O-H конденсация никеля и железа будет начинаться в условиях, когда максимально возможный выход вольфрама достигнут и весь вольфрам присутствует в твердом состоянии. При этом, как подтверждают результаты анализа морфологии наночастиц (рис. 67), частицы вольфрама будут иметь как сферическую, так и ограненную форму, что говорит о механизме их формирования, идущем по двум схемам: «ПЖК» и «ПК».

Если вольфрам находится в виде наноразмерных частиц, то при охлаждении системы будет обеспечиваться как равномерная конденсация никеля и железа на поверхности наночастиц вольфрама, так и захват твердыми наночастицами вольфрама жидких наночастиц никеля и железа (рис. 68). Результаты анализа морфологии полученных наночастиц и анализ состава их приповерхностных слоев подтвердили, что эти эффекты приводят к образованию наноструктур «ядро – оболочка», в которых ядром является вольфрам, а оболочкой – сплав никеля и железа. Наличие функции

распределения частиц по размерам в продукте плазмохимического синтеза близкой к логарифмически-нормальной свидетельствует о преобладающем вкладе коалесценции в механизм формирования наночастиц в плазменном реакторе. Принципиальная схема формирования полученных композитных наночастиц в термической плазме представлена на рисунке 74.

Результаты экспериментальных исследований процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при массовом соотношении металлов W:Ni:Fe (90:7:3) нашли своё подтверждение в процессах получения нанопорошков данной системы при массовом соотношении металлов W:Ni:Fe (95:3,5:1,5), а также в процессах получения нанопорошков системы W-Cu при массовом соотношении металлов W:Cu (80:20). Во всех случаях подтверждается механизм формирования структуры «ядро-оболочка» в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы.

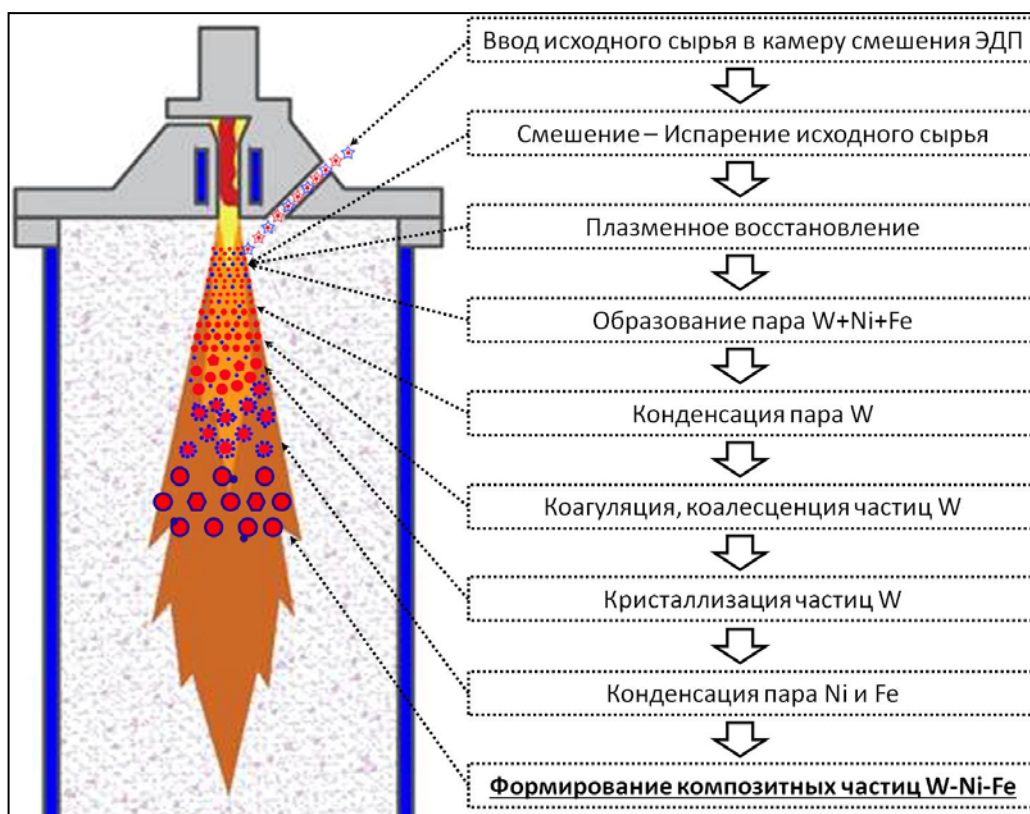


Рис. 74 Схема формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в термической плазме

Образование металлической дисперсной фазы в плазмохимическом

реакторе в условиях восстановительного процесса и ее последующая эволюция происходят при температурах, которые могут существенно превышать температуру плавления данного металла. В этих условиях формирование металлических нанопорошков будет определяться закономерностями жидкофазной коалесценции.

4.6. Особенности химического и дисперсного состава нанопорошков системы W-Ni-Fe после дополнительной термохимической обработки

В процессе восстановления оксидных соединений металлов в водородсодержащей термической плазме электродугового разряда газообразные продукты протекающих химических реакций могут содержать водяные пары, которые в области температуры ниже 1300 К могут взаимодействовать с металлическими наночастицами, приводя к образованию на их поверхности слоев низших оксидов металлов. Как было показано ранее, нанопорошковый продукт так же может содержать некоторое количество недовосстановленных оксидов и адсорбированный в процессе его выгрузки на воздухе кислород. По результатам анализа содержание общего кислорода в полученных нанопорошках системы W-Ni-Fe находится в диапазоне от 1,3 до 2,5 масс. %. Для его удаления может потребоваться проведение восстановительной обработки нанопорошкового продукта в среде водорода.

Проанализировано влияние термохимической обработки в среде водорода при температурах в диапазоне от 600 до 1000 °С и атмосферном давлении в течение 1 часа на значение удельной поверхности, содержание общего кислорода, морфологию и дисперсный состав нанопорошков системы W-Ni-Fe. Описание установки, а также методики проведения процесса термохимической обработки представлены в разделе 2.2.2.1.

Изменение удельной поверхности, среднего размера частиц, а также общего содержания кислорода нанопорошков системы W-Ni-Fe в

зависимости от температуры восстановительной обработки представлено в таблице 22.

Таблица 22

Влияние термохимической обработки нанопорошков системы W–Ni–Fe на значение удельной поверхности, среднего размера частиц, общего содержания кислорода

Температура обработки, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц (г, нм)	Содержание кислорода (O ₂), масс. %
отсутствует	4,4	74	1,8
600°С	4,4	75	1,65
700°С	3,75	88	1,38
800°С	2,6	125	0,95
900°С	0,55	600	0,35
1000°С	0,008	40265	0,001

Как было показано ранее, нанопорошок до термообработки характеризуется полидисперсным составом с бимодальным распределением частиц по размерам ($D_{10} = 0,09$ мкм; $D_{50} = 0,24$ мкм $D_{90} = 5,6$ мкм, $D_{cp} = 1,5$ мкм) с диапазоном присутствия от 0,045 до 16 мкм. Практически все частицы имеют сферическую форму (рис. 75а).

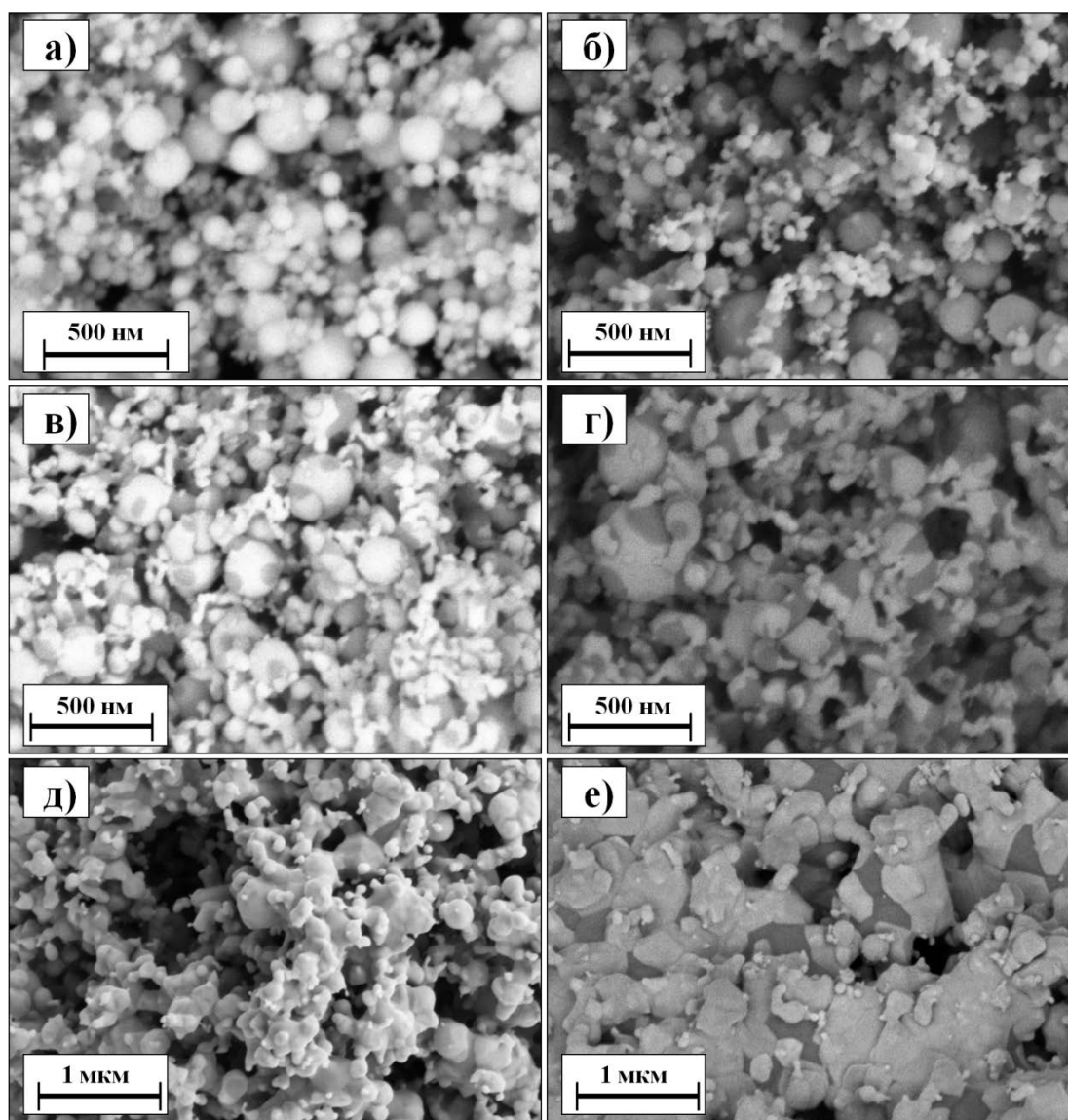


Рис. 75 РЭМ-изображения частиц образцов нанопорошка системы W-Ni-Fe до и после термохимической обработки при различной температуре: а) исходный; б) 600 °С; в) 700 °С; г) 800 °С; д) 900 °С; е) 1000 °С

На рисунке 75б представлено РЭМ-изображение частиц образца нанопорошка системы W-Ni-Fe после термообработки в водороде при 600 °С. Визуально, заметного изменения морфологии частиц не произошло. Однако результаты гранулометрического анализа свидетельствуют о начале спекания и образовании агломератов частиц ($D_{10} = 0,25$ мкм; $D_{50} = 3,4$ мкм $D_{90} = 16,3$ мкм, $D_{ср} = 6,2$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,03 до 30 мкм). Содержание общего кислорода при этом снижается незначительно (табл. 22).

После термообработки при 700 °С отмечены первые изменения морфологии исследуемых частиц (рис. 75в). Уменьшается доля частиц основной фазы и увеличивается доля более крупных ($D_{10} = 0,52$ мкм; $D_{50} =$

6 мкм $D_{90} = 20$ мкм, $D_{cp} = 8,2$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,03 до 40 мкм). Рост мелких частиц происходит за счет образования шеек между ними. На поверхности частиц отмечено появление пятен тёмного цвета. Механизм их образования, а также фазовый состав на данном этапе не изучен. Содержание общего кислорода снижается в 1,3 раза по сравнению с исходным продуктом (табл. 22) и составляет 1,38 масс.%.

При температуре обработки 800 °С продолжается рост частиц (рис. 75г). Они выстраиваются в длинные цепочки. Площадь темных пятен на поверхности частиц увеличивается за счет эффекта их растекания по поверхности. Гранулометрический состав существенно меняется ($D_{10} = 2,1$ мкм; $D_{50} = 20$ мкм $D_{90} = 43,7$ мкм, $D_{cp} = 22$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,2 до 84 мкм). Содержание общего кислорода снижается в 1,9 раза по сравнению с исходным продуктом (табл. 22) и составляет 0,95 масс.%. В результате выполненного элементного энергодисперсионного микроанализа установлено, что равномерное распределение W, Ni и Fe сохранилось: все исследуемые частицы отображаются в характеристических рентгеновских лучах W(L), Ni(K) и Fe(K) и, следовательно, имеют трёхкомпонентный состав по металлам (рис. 76).

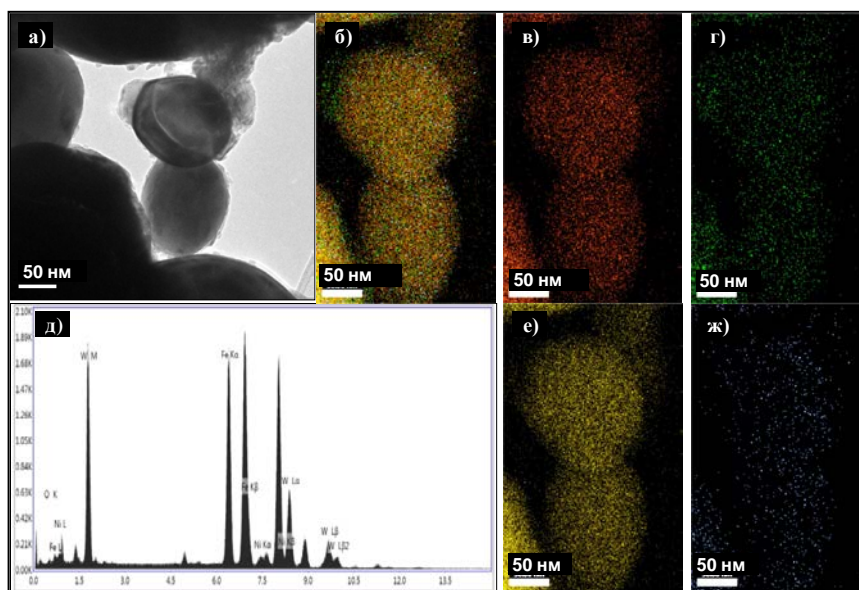


Рис. 76 ПЭМ-изображение частиц образца нанопорошка системы W-Ni-Fe после термообработки в водороде при 800 °С (а). Карта распределения элементов: W (в); Ni (г); Fe (е); O (ж); совмещенная карта (б). Интегральный спектр (д)

Обработка при 900 °С приводит к росту частиц за счет процессов агломерации порошков с образованием гранул в диапазоне размеров от 10 до 40 мкм (рис. 75д). Гранулы состоят из спеченных между собой частиц различного диаметра. В результате послойного ионного травления пористого тела гранул в их внутренней структуре обнаружены беспористые частицы сферической формы в диапазоне размеров от 1 до 5 мкм. Основная масса частиц размером в десятые доли мкм имеют между собой прочную связь – они сильно спечены. Видно, что в начавшемся процессе спекания произошла сильная усадка. Размер частиц материала стал более равномерным ($D_{10} = 6,1$ мкм; $D_{50} = 25,7$ мкм $D_{90} = 66$ мкм, $D_{cp} = 34,2$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,35 до 370 мкм). Содержание общего кислорода снижается более чем в 5 раз по сравнению с исходным продуктом (табл. 22) и составляет 0,35 масс.%.

РЭМ-изображение образца, полученного после обработки при 1000 °С, представлено на рисунке 75е. Отмечено заметное уплотнение материала, рост частиц с образованием прочных связей. Гранулометрический анализ подтверждает информацию, полученную при анализе РЭМ-изображения, что материал присутствует в виде прочных гранул, неразрушающихся при диспергации в жидкой среде ($D_{10} = 8,5$ мкм; $D_{50} = 28,7$ мкм $D_{90} = 96$ мкм, $D_{cp} = 44$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,4 до 320 мкм). Содержание общего кислорода составляет 0,001 масс.%.

4.7. Выводы

1. Разработана и экспериментально исследована конструктивно-технологическая схема плазмохимического процесса получения нанопорошков индивидуальных металлов компонентов псевдосплава системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда.

2. Определено наиболее эффективное сочетание конструктивно-технологических параметров, обеспечивающее получение нанопорошков

вольфрама со значением удельной поверхности в диапазоне от 4,4 до 10,3 м²/г, а также нанопорошков никеля со значением удельной поверхности в диапазоне от 0,6 до 4,3 м²/г.

3. Экспериментально определено, что основными параметрами, влияющими на дисперсный состав продукта плазмохимического синтеза, являются: характеристики плазменного потока и условия смешения сырья с плазменным потоком.

4. Разработана и экспериментально исследована конструктивно-технологическая схема плазмохимического процесса получения нанопорошка системы W-Ni-Fe в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы при использовании промышленного оксидного сырья.

3. Предложены и испытаны конструктивные элементы электродугового плазмотрона и плазмохимического реактора, обеспечивающие увеличение степени переработки исходного сырья, а также позволяющие управлять дисперсным составом нанопорошкового продукта в диапазоне изменения значений удельной поверхности от 3,6 до 10,3 м²/г.

4. С использованием комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа установлено, что структура получаемых композитных наночастиц характеризуется как «ядро-оболочка», где ядро – вольфрам, а оболочка, толщиной от 2 до 5 нм – трёхкомпонентный сплав W-Ni-Fe. Форма наночастиц преимущественно сферическая. Элементы никель и железо равномерно распределены по поверхности всех частиц вольфрама.

5. В рамках равновесной термодинамической модели, совместно с результатами комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа разработан и обоснован механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe со структурой «ядро-оболочка» при их получении в термической плазме электродугового разряда в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы.

6. Проанализировано влияние термохимической обработки нанопорошков системы W–Ni–Fe в среде водорода на значение удельной поверхности, содержание общего кислорода, морфологию и их дисперсный состав. Установлено, что при увеличении температуры термохимической обработки с 600 до 1000 °С происходит снижение содержания кислорода в продукте плазмохимического синтеза с 1,65 до 0,001 масс.%, а также уменьшение значения его удельной поверхности с 4,4 до 0,008 м²/г.

ГЛАВА 5. ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-NI-FE

Важным направлением работ плазменной порошковой металлургии являются процессы плазменной сфероидизации порошковых материалов в микронном диапазоне размеров частиц. С точки зрения реализации возможностей использования низкотемпературной плазмы для получения микропорошков со сферической формой частиц сложного состава значительный интерес представляет обработка гранулированного порошкового сырья. На установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН исследована возможность получения порошков микронного диапазона размеров со сферической формой частиц системы W-Ni-Fe при обработке микрогранул, состоящих из наноразмерных частиц, полученных на стадии плазмохимического синтеза.

В процессе экспериментальных исследований основное внимание уделялось возможностям управления свойствами получаемого порошка, а именно его дисперсности, степени сфероидизации частиц и характеристикам их внутренней структуры (размер зерен вольфрама, наличие пористости, равномерность распределения элементов), а также степени испарения и гранулометрическому составу продукта.

В качестве основных управляющих параметров процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых гранул использовались энтальпия плазменной струи, состав и расход плазмообразующего газа, тип и расход обрабатываемого материала. Значительное внимание уделялось факторам, обеспечивающим сохранение нано или субмикронной внутренней структуры частиц сфероидизированного продукта.

В качестве прекурсора использовались микрогранулы:

- полученные спеканием при термохимической обработке в среде водорода нанопорошка системы W-Ni-Fe при температурах 900 °С (Тип №1) и 1000 °С (Тип №2);

- полученные гранулированием (протираанием) на металлическом сите нанопорошка системы W-Ni-Fe с органическим связующим компонентом и последующей сушкой (Тип №3).

До обработки в плазме полученные микрогранулы подвергались ситовой классификации с целью выделения узкой фракции с преимущественным размером от 25 до 50 мкм.

5.1. Анализ влияния основных параметров процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe

Процесс плазменной сфероидизации, исходя из физических основ данного процесса, должен определяться тремя основными группами параметров. К ним могут быть отнесены:

- свойства и характеристики плазменного потока (энтальпия, распределение температур и скоростей, теплопроводность, вязкость и т.д.);
- свойства и характеристики сфероидизируемого порошка (дисперсность, морфология, температура плавления, теплопроводность и т.д.);
- конструктивно-технологические характеристики процесса, определяющие качество смешения порошка с плазменным потоком и охлаждения расплавленных частиц, а также ресурс непрерывной работы (расходы порошка, плазмообразующего и транспортирующего газа, конструктивные параметры плазмотрона, камеры смешения и реактора, температура стенки реактора, наличие систем газовой закалки и т.д.).

На основе предварительного анализа основных условий процесса плазменной сфероидизации для проведения экспериментальных исследований выбрана конструктивно-технологическая схема организации смешения обрабатываемого материала с плазменной струёй при радиальном

вводе прекурсора в плазменную струю через 2 канала в камере смешения электродугового плазмотрона. Выбор данной схемы учитывал низкую механическую прочность обрабатываемого гранулированного материала и обеспечивал контролируемое дозирование материала без его разрушения в камере смешения электродугового плазмотрона. Важной причиной выбора данной схемы смешения являлся ее высокий ресурс, позволяющий длительное время вести процесс без опасности образования гарнисажа в присопловой зоне плазмотрона, препятствующего процессам смешения сырья с плазменным потоком. В результате предварительных экспериментов установлены наиболее эффективные режимы проведения процесса. Экспериментально определено, что наибольший выход сфероидизированного продукта был при расходе транспортирующего газа ($G_{тр}$) $0,4 \text{ м}^3/\text{ч}$. При изменении ($G_{тр}$) в диапазоне от $0,2$ до $0,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ не весь обрабатываемый материал попадал в центральные участки плазменной струи, а при ($G_{тр}$) $> 0,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ происходило частичное захлаживание струи транспортирующим газом. Более интенсивный нагрев обрабатываемых частиц и большая продолжительность пребывания их в зоне высоких температур также обеспечивается за счёт увеличения энтальпии плазменной струи и использовании в качестве плазмообразующего газа смеси аргона с водородом. Использование водорода заметно увеличивает теплопроводность высокотемпературного потока, что повышает теплопередачу от газа к поверхности нагреваемых частиц и, как следствие, повышает степень их сфероидизации.

Наибольший эффект нагрева обрабатываемого материала получен при использовании максимальной мощности используемого плазмотрона (ток электрической дуги 300 А) при минимальном расходе смеси плазмообразующего газа. Увеличение расхода порошка обрабатываемого материала ($G_{пор}$) в диапазоне от $2,5$ до 10 г/мин приводит к снижению выхода сфероидизированного продукта. В диапазоне от $2,5$ до 5 г/мин выход сфероидизированного продукта возрастает, но при дальнейшем увеличении

загрузки плазменной струи обрабатываемым материалом непрерывно падает. С ростом концентрации частиц в плазме и перераспределением тепла излучением между частицами выравнивается температура газа и увеличивается объём струи, в которой частицы могут нагреваться до температуры плавления.

Условия и основные диапазоны параметров процесса плазменной сфероидизации прекурсоров в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне, представлены в таблице 23.

Таблица 23

Диапазоны параметров процессов сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда

Тип плазмохимического реактора	Реактор с ограниченным струйным течением с холодными стенками.
Тип электродугового плазмотрона	Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и СДД
Конструктивно-технологическая схема смешения прекурсора с плазменной струёй	Радиальный ввод прекурсора через 2 канала
Мощность плазмотрона, N	от 1,6 до 6 кВт
Плазмообразующий газ	Ar + 4об.% H ₂
G _{пл} , м ³ /ч	от 1,5 до 1,9
Транспортирующий газ	Ar
G _{тр} , м ³ /ч	от 0,2 до 0,8
I _{пл} , кВтч/м ³	от 1 до 3
G _{пор} , г/мин	от 2,5 до 10

В результате анализа продукта процесса электродуговой плазменной сфероидизации установлено значительное содержание в нём частиц с размером меньше размеров частиц материала прекурсора, что является результатом частичного испарения обрабатываемого материала. Низкая механическая прочность гранул приводит к их частичному разрушению при транспортировке газодисперсным потоком. Последующие процессы конденсации из паровой фазы испарённого материала при охлаждении

высокотемпературного газодисперсного потока приводят к гомогенному образованию частиц наноразмерного диапазона (рис. 77).

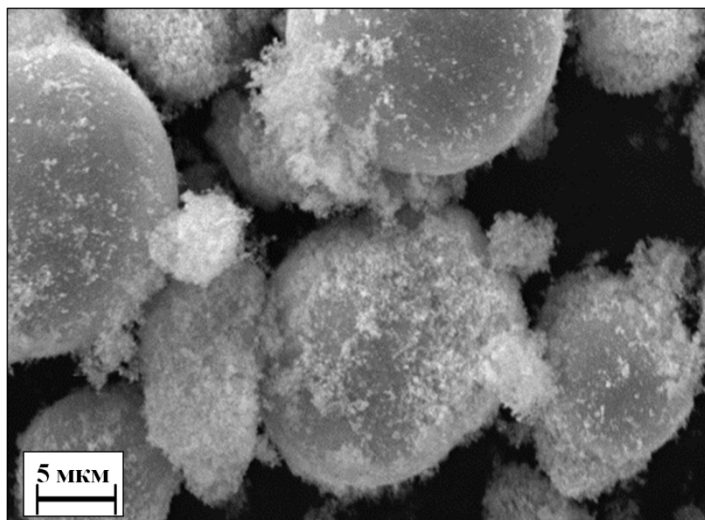


Рис. 77 SEM-изображение наночастиц на поверхности и в объёме сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe

5.2. Плазменная сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №1)

На рисунке 78 представлено сравнение результатов сканирующей электронной микроскопии образца порошка прекурсора (Тип №1) и продукта процесса его плазменной сфероидизации. В результате седиментационного разделения образца сфероидизированного продукта в дистиллированной воде после УЗ воздействия произведено удаление 20 масс.% фракции с размером частиц менее 5 мкм. В результате анализа изображений образца выделенной фракции с размером частиц более 5 мкм установлено, что её частицы имеют сферическую форму со степенью сфероидизации более 98 % в диапазоне размеров от 5 до 53 мкм. Значение среднего коэффициента округлости сфероидизированных частиц соответствует 1,1 и определяется как отношение периметра индивидуальной частицы к периметру круга с той же площадью.

Морфология поверхности индивидуальных частиц представляет собой структуру с размером зерна от 0,5 до 1 мкм.

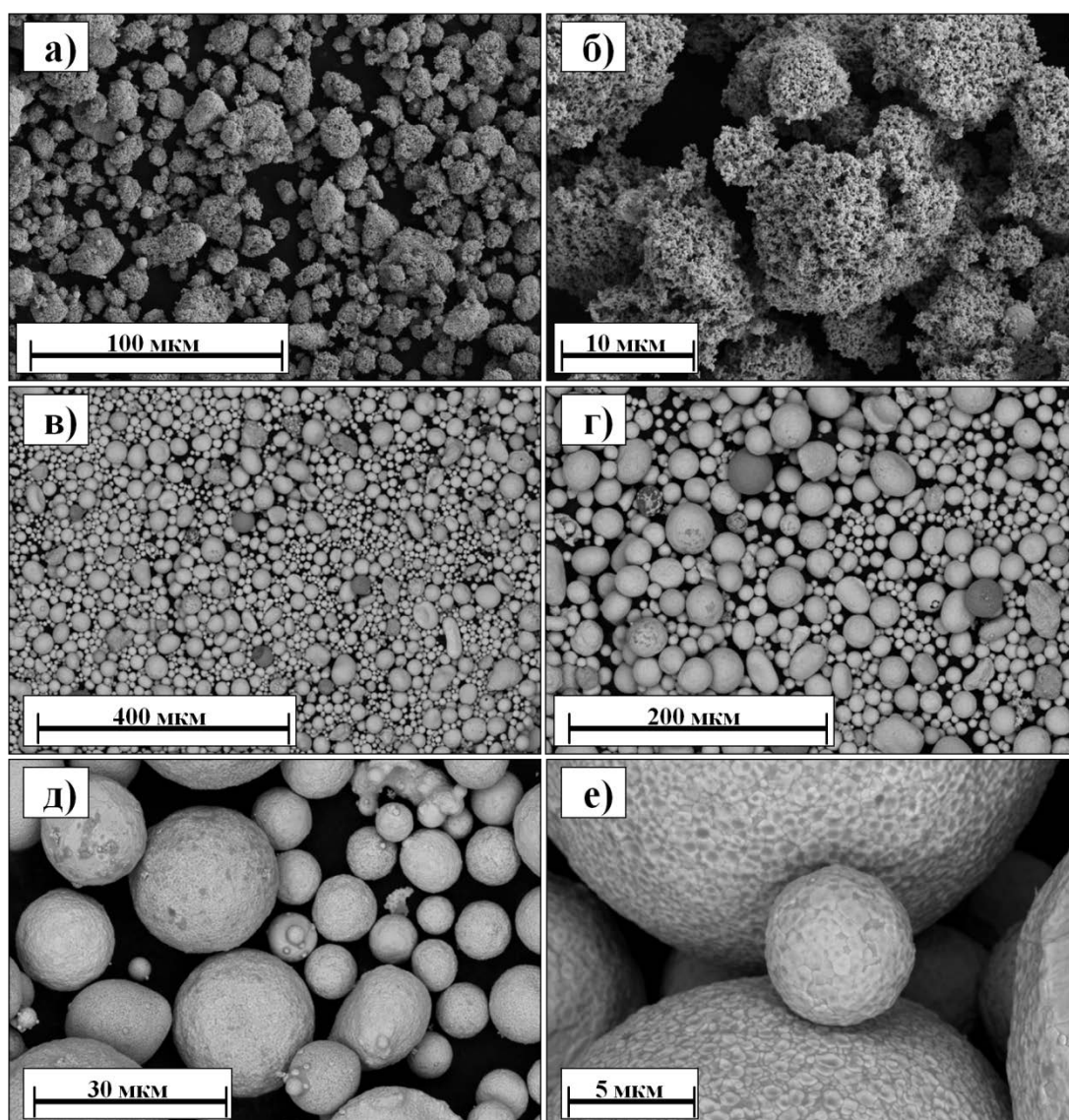


Рис. 78 (а, б) - SEM-изображение гранул прекурсора (Тип №1); (в- е) - сфероидизированный продукт системы W-Ni-Fe

Анализ SEM-изображения внутренней структуры шлиф пробы сфероидизированного образца (рис. 79) показал наличие минимального количества внутренних пор и субмикронную структуру с размером зерен от 0,5 до 1,5 мкм. Присутствие во внутренней структуре частиц сферической формы с размером от 2 до 5 мкм (рис. 79в,г) связано с их наличием в прекурсоре, которые являются микронной фракцией в продукте плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe.

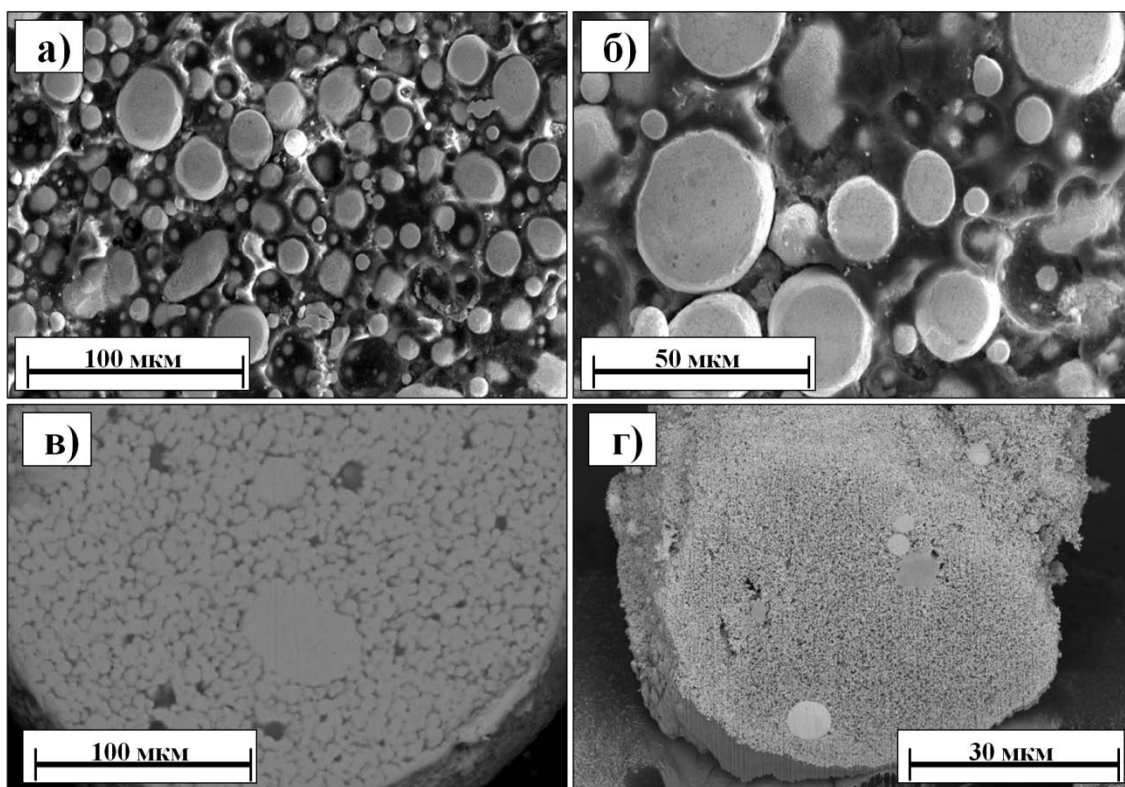


Рис. 79 (а-в) - SEM-изображение шлиф пробы образца сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe; (г) - внутренняя структура индивидуальной частицы прекурсора (Тип №1) после послойного травления ионами Ga (FIB)

По результатам гранулометрического анализа исследуемой фракции сфероидизированного продукта характеристики его дисперсного состава следующие: $D_{10} = 11,7$ мкм; $D_{90} = 35,3$ мкм; $D_{50} = 22,4$ мкм; $D_{\min} = 5$ мкм; $D_{\max} = 53$ мкм (рис. 80).

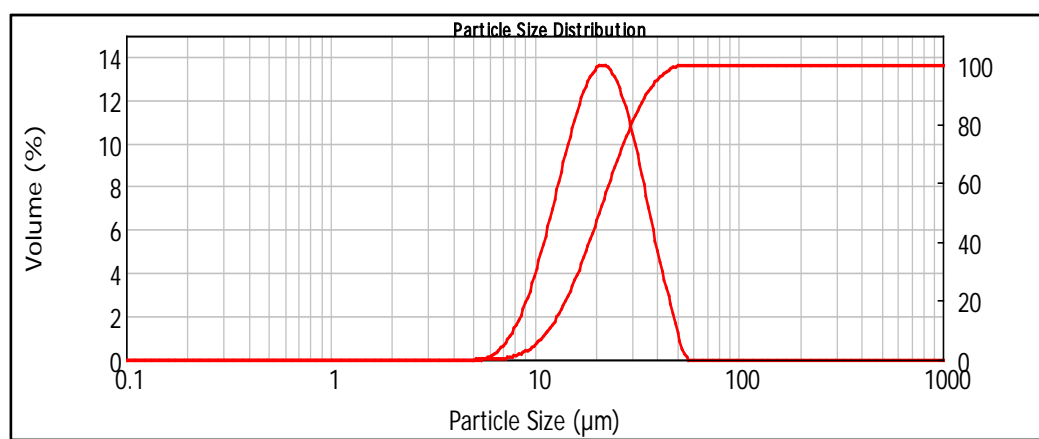


Рис. 80 Распределение частиц по размерам фракции сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe с размером частиц более 5 мкм

С помощью количественного элементного анализа методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что в образце

сфероидизированного продукта содержание никеля составляет 6,05 масс.%, а железа 2,8 масс.%. Содержание общего кислорода находится на уровне 0,32 масс.%. Результаты EDS анализа шлиф-пробы исследуемого образца (рис. 81) установили, что химический состав продукта после плазменной обработки соответствует составу образца прекурсора. Данный результат говорит о том, что в процессе плазменной сфероидизации прекурсора первого типа не происходит снижение концентрации низкокипящих компонентов (Ni, Fe) за счёт их частичного испарения. Карта распределения элементов в частицах (рис. 81б-д) показывает, что все частицы видны одновременно в характеристических рентгеновских спектрах W(L), Ni(K) и Fe(K), и следовательно, имеют трёхкомпонентный состав по металлам. Некоторые химически неоднородные частицы включают объёмы, обогащённые вольфрамом или никелем и железом.

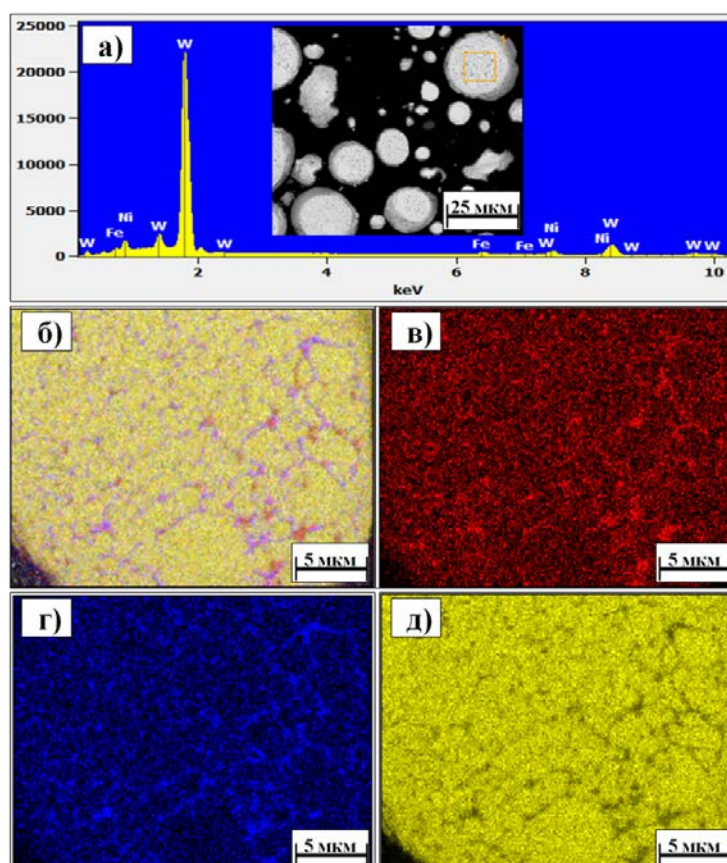


Рис. 81 Результаты EDS анализа композитной частицы сферической формы системы W-Ni-Fe (a). Карта распределения элементов частиц: совмещенная карта распределения W, Ni, Fe (б); Fe (в); Ni (г); W (д)

5.3. Плазменная сфероидизация нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №2)

Результаты электродуговой плазменной сфероидизации гранулированных частиц первого типа показывают необходимость использования прекурсора с более высокой механической прочностью частиц, образующих гранулы. Повышение температуры обработки прекурсора в среде водорода с 900 до 1000 °С приводит к заметному уплотнению материала из-за роста частиц с образованием прочных связей. Однако, экспериментально показано, что данная обработка не привела к значительному повышению механической прочности материала прекурсора.

На рисунке 82 представлено сравнение результатов сканирующей электронной микроскопии образца порошка прекурсора (Тип №2) и продукта процесса его плазменной сфероидизации. В результате седиментационного разделения образца сфероидизированного продукта в дистиллированной воде после УЗ воздействия содержание фракции с размером частиц менее 5 мкм не изменилось и соответствует 20 масс.%. Статистическая обработка изображения образца выделенной фракции с размером частиц более 5 мкм показала, что её частицы также имеют сферическую форму со степенью сфероидизации более 99 %. Установлено, что среднее значение коэффициента округлости изменилось и составляет 1,02. Морфология поверхности индивидуальных частиц представляет собой более выраженную структуру с размером зерна от 0,5 до 1 мкм.

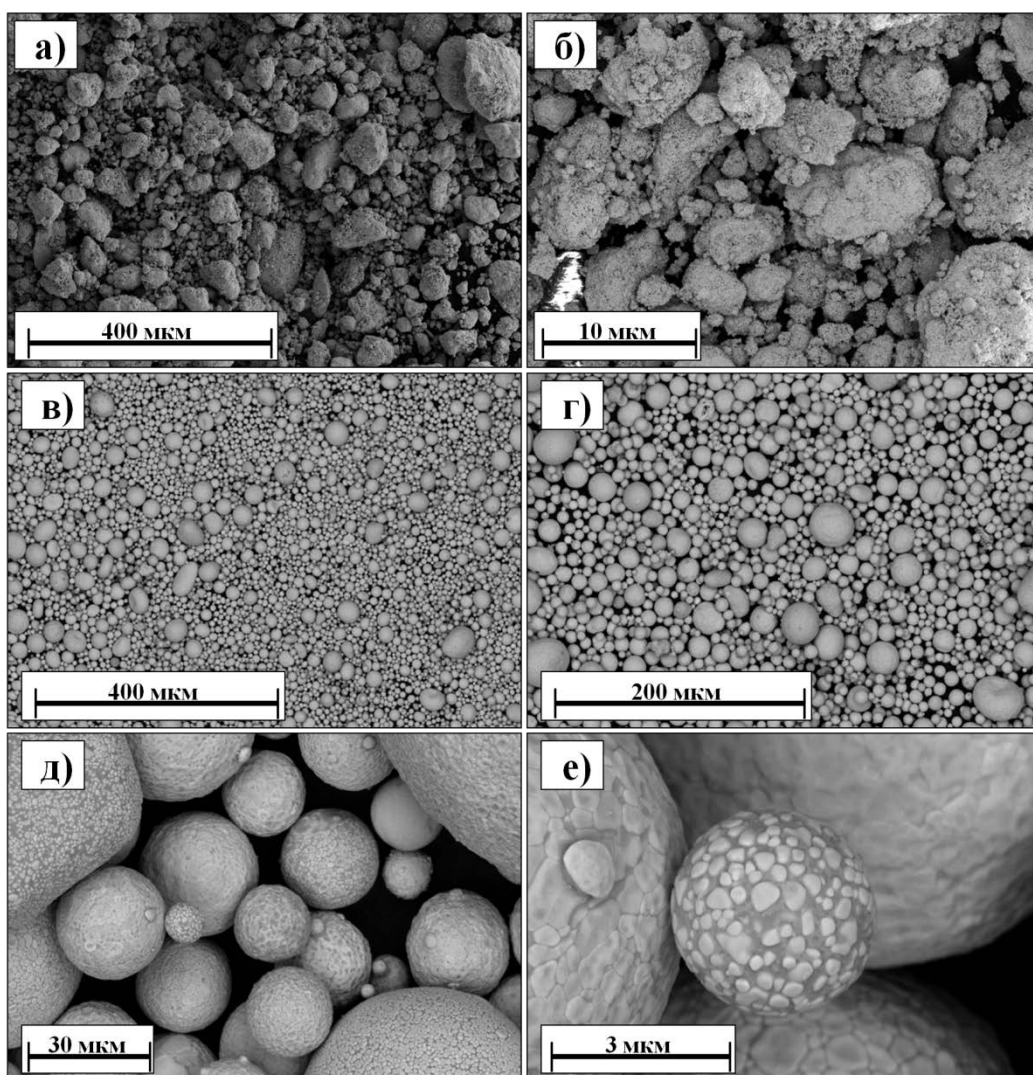


Рис. 82 (а, б) - SEM-изображение гранул прекурсора (Тип №2); (в-е) - сфероидизированный продукт системы W-Ni-Fe

Внутренняя структура сфероидизированных частиц (рис. 83а-в), их химический и дисперсный состав соответствуют образцу, полученному из прекурсора (Тип №1). По результатам количественного элементного анализа методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что в образце сфероидизированного продукта содержание никеля составляет 6,13 масс.%, а железа 2,91 масс.%. Содержание общего кислорода снизилось и находится на уровне 0,2 масс.%. Данный результат связан с более низким содержанием кислорода в образце прекурсора (Тип №2).

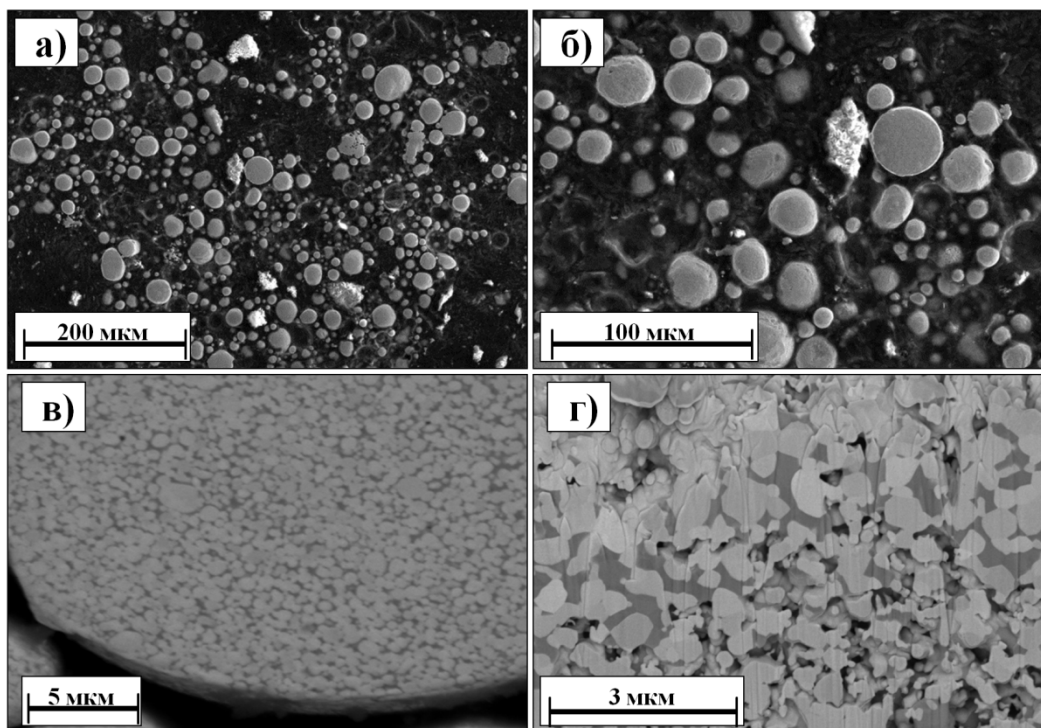


Рис. 83 (а-в) - SEM-изображение шлиф-пробы образца сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe; (г) - внутренняя структура индивидуальной частицы прекурсора (Тип №2) после послойного травления ионами Ga (FIB)

Результаты EDS анализа шлиф-пробы исследуемого образца показали, что продукт после плазменной обработки имеет трёхкомпонентный состав по металлам и соответствует химическому составу образца прекурсора.

По результатам гранулометрического анализа исследуемой фракции сфероидизированного продукта (рис. 84) характеристики его дисперсного состава следующие: $D_{10} = 10,7$ мкм; $D_{90} = 38,1$ мкм; $D_{50} = 21,5$ мкм; $D_{\min} = 4,5$ мкм; $D_{\max} = 71$ мкм.

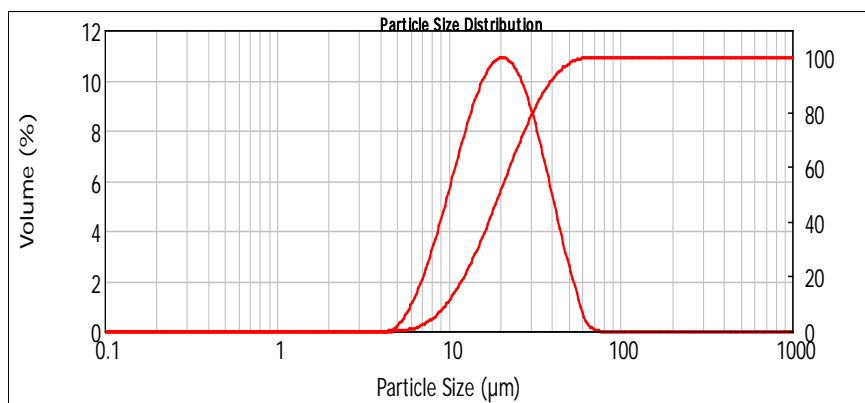


Рис. 84 Распределение частиц по размерам фракции сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe с размером частиц более 5 мкм

5.3. Плазменная сфероидизация нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe (Тип №3)

Результаты электродуговой плазменной сфероидизации прекурсоров (Тип №1 и Тип №2) показали, что низкая механическая прочность используемых гранул приводит к их частичному разрушению, в результате чего в процессе сфероидизации часть исходного сырья испаряется и конденсируется в виде отдельных наночастиц, содержание которых доходит до 20 масс.%. Для снижения содержания наночастиц в получаемом сфероидизированном порошке было предложено использовать другой метод грануляции, обеспечивающий большую механическую прочность получаемых гранул. Эффективным способом получения стойких к механическому разрушению нанопорошковых гранул является использование органического связующего компонента в процессе грануляции. Методом гранулирования (протирания) на металлическом сите 100 мкм с добавлением 3 % поливинилбутираля получен образец микрогранул, состоящих из композитных наночастиц системы W-Ni-Fe (рис. 85а,б). Режим и конструктивно-технологическая схема процесса их плазменной сфероидизации соответствовали процессам плазменной обработки прекурсоров (Тип №1 и №2).

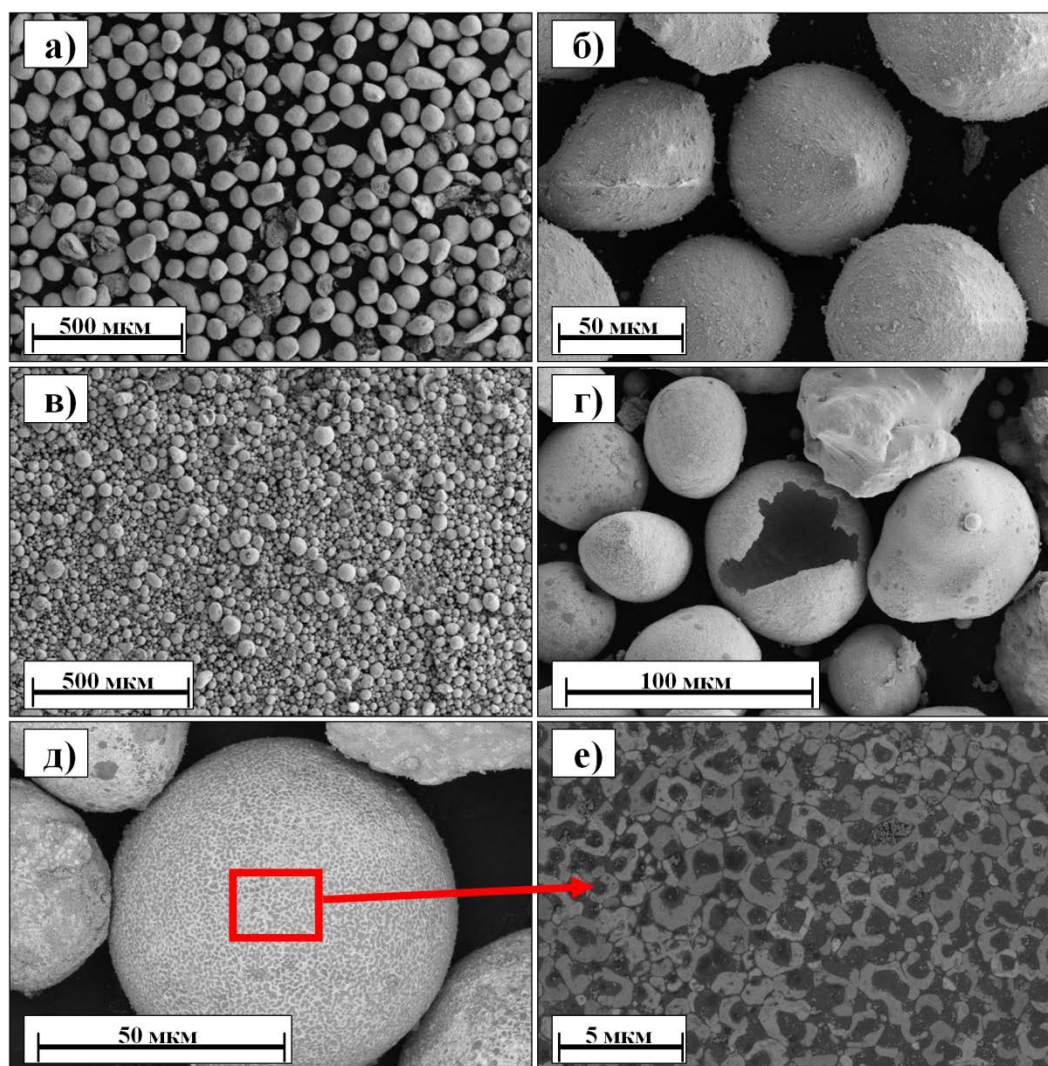


Рис. 85 (а, б) - SEM-изображение гранул прекурсора (Тип №3); (в-е) - сфероидизированный продукт системы W-Ni-Fe. Изображение (е) является областью, выделенной на изображении (д)

В результате плазменной обработки гранул (Тип №3) установлено снижение концентрации наночастиц в сфероидизированном порошке по сравнению с гранулами (Тип №1 и Тип №2) в два раза. В результате седиментационного разделения образца сфероидизированного продукта в дистиллированной воде после УЗ воздействия содержание фракции с размером частиц менее 5 мкм соответствует 11 масс.%. Статистическая обработка микрофотографии образца выделенной фракции с размером частиц более 5 мкм показала, что её частицы также имеют преимущественно сферическую форму со степенью сфероидизации более 95 %. Среднее значение коэффициента округлости составляет 1,4. Морфология поверхности индивидуальных частиц представляет собой структуру с размером зерна от

0,5 до 2 мкм. По результатам гранулометрического анализа исследуемой фракции сфероидизированного продукта характеристики его дисперсного состава следующие: $D_{10} = 14,3$ мкм; $D_{50} = 29,7$ мкм; $D_{90} = 57,3$ мкм. Содержание общего кислорода в сфероидизированном продукте не изменилось и находится на уровне 0,2 масс.%.

В сфероидизированном продукте отмечено наличие тонкостенных полых частиц сферической формы (рис. 85z). Аспекты формирования тонкостенных полых частиц сферической формы при обработке гранулированного порошкового материала в плазменной струе рассмотрены в работе [204]. Анализ шлиф пробы исследуемого образца (рис. 86) показал, что во внутренней структуре сфероидизированных частиц присутствует закрытая пористость. Размер зерен вольфрама в сфероидизированных частиц находится в диапазоне от 0,5 до 1,5 мкм. Часть частиц имеет характерные следы от выхода капсулирующего газа в процессе их кристаллизации, что привело к их частичному разрушению. Размеры пор сопоставимы с размерами частиц и достигают $5 \div 20$ мкм. Очевидно, что образование пор связано с использованием органической связки гранул. В результате определения содержания углерода в сфероидизированном продукте установлено, что по сравнению с содержанием в материале прекурсора произошло его снижение с 0,9 до 0,02 масс.%.

При температурах плавления металлических частиц органическая связка газифицируется, что приводит к образованию внутренних полостей различного размера. В некоторых расплавленных частицах такие газовые пузыри успевают выйти из объема частицы за время ее жидкофазного состояния, но в случае быстрого охлаждения частицы и ее кристаллизации газовая полость остается внутри частицы.

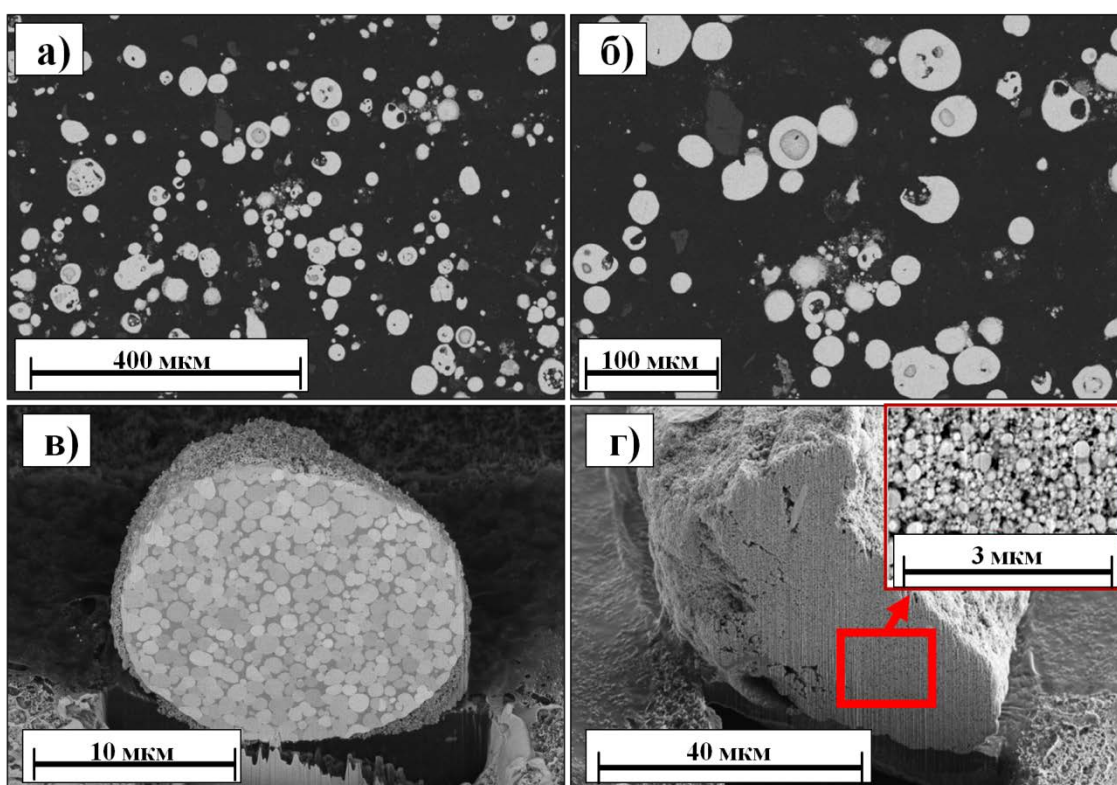


Рис. 86 (а-в) - SEM-изображение шлиф-пробы образца сфероидизированного продукта системы W-Ni-Fe; (г) - внутренняя структура индивидуальной частицы прекурсора (Тип №3) после послойное травление ионами Ga (FIB)

Результаты количественного элементного анализа методом атомно-адсорбционной спектроскопии, совместно с EDS анализом шлиф-пробы исследуемого образца показали, что продукт после плазменной обработки имеет трёхкомпонентный состав по металлам и соответствует химическому составу образца прекурсора.

5.4. Выводы

1. В термической плазме электродугового разряда проведены испытания предложенной конструктивно-технологической схемы процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe, изготовленных на основе соответствующих нанопорошков.

2. Показана возможность получения порошка системы W-Ni-Fe микронного диапазона размеров со сферической формой частиц и степенью сфероидизации более 99 %.

3. Установлено, что плазменная обработка нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe приводит к изменению морфологии гранул и получению продукта с субмикронной внутренней структурой частиц, характеризуемой размером зерна вольфрама сферической формы в диапазоне размеров от 0,5 до 2 мкм.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен и впервые экспериментально исследован процесс получения нанопорошков системы W-Ni-Fe с массовым соотношением элементов (W:Ni:Fe) = 90:7:3, состоящих из композитных частиц сферической формы, при восстановлении смеси оксидов металлов или смеси оксида вольфрама с металлами в потоке водородсодержащей термической плазмы электродугового разряда.

2. В результате выполненных термодинамических расчетов определены энерготехнологические характеристики процесса получения наноразмерных порошков системы W-Ni-Fe при восстановлении оксидов металлов в потоке водородно-азотной термической плазмы. Установлено, что начиная с шестикратного избытка водорода по отношению к стехиометрически необходимому для восстановления оксидного сырья, конденсация вольфрама заканчивается при температурах выше начала конденсационных процессов железа и никеля.

3. В результате проведенных экспериментальных исследований процессов плазмохимического синтеза нанопорошков индивидуальных металлов (вольфрама и никеля), а также нанопорошков системы W-Ni-Fe определено, что основными параметрами, влияющими на их дисперсный состав, являются энтальпия плазменной струи, расход дисперсного сырья и способ ввода сырья в плазменный поток. Показана возможность управления дисперсным составом получаемых нанопорошков в диапазоне изменения удельной поверхности от 0,6 до 10,3 м²/г.

4. С использованием комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа проведена аттестация полученных нанопорошковых материалов. Установлено, что структура получаемых композитных наночастиц системы W-Ni-Fe характеризуется как «ядро-оболочка», где ядро – вольфрам, а оболочка, толщиной от 2 до 5 нм – трёхкомпонентный сплав W-Ni-Fe. Форма наночастиц преимущественно

сферическая. Элементы никель и железо равномерно распределены по поверхности всех частиц вольфрама.

5. В рамках равновесной термодинамической модели, совместно с результатами комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа разработан и обоснован механизм формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe со структурой «ядро-оболочка» при их получении в термической плазме электродугового разряда в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы.

6. Впервые проведены испытания конструктивно-технологической схемы процесса электродуговой плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe, изготовленных на основе полученных нанопорошков. Установлено, что плазменная обработка нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe приводит к получению частиц сферической формы в диапазоне размеров от 20 до 50 мкм и с субмикронной внутренней структурой с размером зерен вольфрама в диапазоне от 0,5 до 2 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каренгин, А.Г. Плазменные процессы и технологии. Часть 2: учебное пособие / Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 144 с.
2. Ахметханов, Р.С. Механические свойства нано-структур и методы их оценки / Вестник научно-технического развития. 2014. №5 (81). С.3-18.
3. Gordeev, Yu. I. Study of consolidation features for fragmentally nanostructured hard metal composites / Yu. I. Gordeev, V. B. Jasinski, N. E. Anistratenko, A. S. Binchurov, V. N. Vadimov // Siberian Journal of Science and Technology. 2018. V.19, №1. P.108-119.
4. Нохрин, А.В. Сверхпрочные наноструктурные тяжелые вольфрамовые сплавы для поражающих элементов боевых частей / А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Ю.Г. Лопатин, Н.В. Мелехин // Боеприпасы. 2013. №3. С.23-27.
5. Ультрадисперсные наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника (Авторский коллектив: Ю.А. Бирюков, В.М. Бузник, Г.Е. Дунаевский, И.В. Ивонин, А.Н. Ищенко, М.И. Лернер, А.М. Лымарь, А.Ю. Объедков, С.Г. Псахье, А.К. Цветников). – Томск: Изд-во НТТ1. 2009. 192 с.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол.:Кнунянц И. Л. (гл. ред.). — М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1. — С.418-623.
7. Большая советская энциклопедия, 3-е изд. / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Советская энциклопедия. 1969 – 1978.
8. Povarova, K.B. Powder metallurgy of tungsten alloys (alloying, pretreatment, sintering, TMT, structure, properties) / Proc. 3-rd EURO PM 2004 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. Vienna, 2004. V.5. P.106-112.
9. Bose A., Processing strategy for tungsten heavy alloys / Proc. Fourth Intern. Conf. Tungsten; Refractory Metals and Alloys: Processing, Properties and Applications // Bose A., Kapoor D., Magness L.S.Jr., Dowding R.J. /// Ed. A. Bose, R.J. Dowding. Princeton. 1997. P.321-347.
10. Поворова, К.Б. Тяжелые сплавы типа ВНЖ-90. I. Влияние легирования и режимов получения порошков вольфрама на их строение, микроструктуру и свойства спеченных сплавов / Поворова К.Б., Макаров П.В., Ратнер А.Д. и др. // Металлы. 2002. №4. С.39-48.
11. Поворова К.Б., Макаров П.В., Гаврилин О.С. и др. Тяжелые сплавы типа ВНЖ-90. II. Влияние деформации и термической обработки на структуру и свойства спеченных сплавов / Поворова К.Б., Макаров П.В., Гаврилин О.С. и др. // Металлы. 2003. №1. С.39-48.
12. ОАО Победит. Каталог тяжелых сплавов. https://expert-poisk.ru/data/infoblok/katalog_tyagel_splavov.pdf (дата обращения: 25.02.2021).
13. Савицкий, Е.М. Металловедение вольфрама / Савицкий Е.М., Поворова К.Б., Макаров П.В. // Металлургия. 1978. 104 с.

14. Тихий, Г.А. Автореф. дисс. к.т.н. / Самара: Самарский государственный технический университет. 2008. 23 с.
15. Muddle, B.C. *Metal. Trans. A*. 1984. V.15. 1089 p.
16. Parikh, N.M. *Armor Research Foundation Technical Report, Watertown Arsenal, Watertown. MA. Report ARF 2182-12, WAL 372/32/1961.*
17. Bewlay, B P. *The Chemistry of Non-Sag Tungsten* / Bewlay B P., Briant C L, (eds) Bartha L, Lassner E, Schubert W D, Lux B, Elsevier Science Ltd. // Oxford 1995. P.137.
18. Povarova, K.B. Effect of the conditions of sintering W-Ni-Fe-Co heavy alloy nanopowders on the structure and density of compacted samples / Povarova, K.B., Alymov, M.I., Gavrilin, O.S. et al // *Russ. Metall.* 2007. P.499-505.
19. Ishchenko, A.N. Physical and Mechanical Properties of W-Ni-Fe-Co Metal Foam Modified by Titanium Tungsten Carbide Alloying / Ishchenko, A.N., Tabachenko, A.N., Afanas'eva, S.A. et al. // *Russ Phys J* 60. 2018. P.1811-1818.
20. Румянцев, В.И. Технологии промышленного производства твёрдотяжёлых сплавов на основе субмикроструктурных порошков вольфрама и карбида вольфрама, плакированных металлами подгруппы железа / В.И. Румянцев и др. // *Перспективные материалы и инновационные технологии для металлообрабатывающих и заготовительных производств предприятий отрасли боеприпасов: материалы Научнотехнической конференции.* 2013.
21. Senthilnathan, N. Sintering of Tungsten and Tungsten Heavy Alloys of W-Ni-Fe and W-Ni-Cu / Senthilnathan, N., Raja Annamalai, A., Venkatachalam, G. A // *Review. Transactions of the Indian Institute of Metals.* 2017. V.70. Issue: 5. P.1161-1176.
22. Experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe-Ni-W system. *Metallurgical and Materials Transactions* (1986). <https://www.researchgate.net/publication/225323706> (дата обращения: 25.02.2021).
23. Gong, X. Microstructure and highly enhanced mechanical properties of fine-grained tungsten heavy alloy after one-pass rapid hot extrusion / Gong X., Fan J.L., Ding F. et al. // *Materials Science and Engineering A.* 2011. V.528. №10-11. P.3646-3652.
24. Yu, Y. Effect of swaging on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered 93W-4.9(Ni, Co)-2.1Fe alloy / Yu Y., Zhang W., Chen Yu, Wang E. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2014. V.44. P.103-108.
25. Das, J. Thermo-mechanical processing, microstructure and tensile properties of a tungsten heavy alloy / Das J., Rao G.A., Pabi S.K. et al. // *Materials Science and Engineering A.* 2014. V.613. P.48-59.
26. Yu, Y. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of hot-hydrostatically extruded 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy / Yu Y., Zhang W., Wang E. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. V.622. P.880-884.
27. *Bulk Nanostructured Materials* / Eds. M.J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // Wiley. 2009. 736 p.

28. Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications / Eds. Reithmaier J., Petkov P., Kulisch W., Popov C. // Springer. 2009. 548 p.
29. Gogotsi, Yu. Nanomaterials Handbook. 2nd editor / ed. Boca Raton // CRC Press. 2006. 682 p.
30. Koch, C.C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications, 2nd / ed. Norwich: William Andrew // 2006. 784 p.
31. Wang, Z. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials / Wang Z, Liu Y, Zhang Z // Berlin: Springer. 2002. v.4. 1200 p.
32. Shaw, D. Handbook of Micro and Nanoparticle Science and Technology / Shaw D, Liu B. // Berlin: Springer Verlag. 2007. 2400 p.
33. Hosokawa, M. Nanoparticle Technology Handbook. 2nd / Hosokawa M., Nogi K., Naito M. and Yokoyama T. // Amsterdam: Elsevier. 2008. 730 p.
34. Liu, L.J. Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy / Liu L.J., Bashir S. // Amsterdam: Elsevier Science. 2015. 436 p.
35. Altavilla, C. Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives / Altavilla C, Ciliberto E // Boca Raton: CRC Press. 2010. 576 p.
36. Magness, L.S. Refractory metals for ordnance application / Proc. of the Fourth Intern. Conf.on Tungsten and Refractory metals and alloys: Processing, Properties and Applications // Eds. Bose A., Dowding R.J. // Princeton. 1997. P.41-57.
37. Клячко, Л.И. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама с тонкодисперсной структурой. Обзор / Клячко Л.И., Фальковский В.А., Хохлов А.М. // М. ГУП Руда и металлы. 1999. 48 с.
38. Устинов, И.В. Применение высоких гидростатических давлений для изготовления формообразующего инструмента для холодной штамповки / Устинов И.В., Хвостанцев Л.Г. // Цветные металлы. 1998. №8. С.61-63.
39. Blancaniello, F.S. Characterization of nanostructured tungsten heavy alloy produced by double ball milling / Blancaniello F.S., Ridder S.D., Williams M. E. // Proc. of the Fourth Intern. Conf.on Tungsten and Refractory metals and alloys: Processing, Properties and Applications // Eds. Bose A., Dowding R.J. Princeton. 1997. P.213-218.
40. Kyong, H. Lee. Effect of oxide dispersoids addition on mechanical properties of tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying process / Kyong H. Lee, Seung I. Chaa, Ho J. Ryub, Soon H. Honga // Materials Science and Engineering. 2007. P.55-60.
41. Yan, Jian-wu. Fabrication of nano-crystalline W-Ni-Fe pre-alloyed powders by mechanical alloying technique / Yan Jian-wu, Liu Ying, Peng A-fang, Lu Quan-guo // Trans Nonferrous Met. Soc. China. 2009. P.711-717.
42. Li, Xiao-qiang. Microstructure and properties of ultra- fine tungsten heavy alloys prepared by mechanical alloying and electric current activated sintering / Li Xiao-qiang, Xin Hong-wei, Hu Ke, Li Yuan-yuan // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, 20. P.443-449.
43. Fan, Jing-lian. Preparation of fine grain tungsten heavy alloy with high properties by mechanical alloying and yttrium oxide addition / Fan Jing-lian, Liu

Tao, Cheng Hui-chao, Wang Deng-long // Journal of materials processing technology. 2008. P.463-469.

44. Jang, J.S.C. Study on the solid-phase sintering of the nano-structured heavy tungsten alloy powder / J.S.C. Jang, J.C. Fwua, L.J. Changa, G.J. Chena, C.T. Hsub // Journal of Alloys and Compounds. 2007. P.367-370.

45. Chuvil'deev, V. N. Superhard Nanodisperse Tungsten Heavy Alloys Obtained Using the Methods of Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering / V. N. Chuvil'deev, A. V. Moskvicheva, G. V. Baranov, A. V. Nokhrin, Yu. G. Lopatin, V. Yu. Belov, Yu. V. Blagoveshchenskii, and S. V. Shotin // Technical Physics Letters. 2009. №11. P.1036-1039.

46. Qu, Huan. Synthesis and characteristics of W-Ni- Fe nanocomposite powders prepared by mechanical alloying / Qu Huan, Fan Jing-lian, Li Yrmin, Huang Baryun // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2000. №2, P.172-174.

47. Чувильдеев, В.Н. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Г.В. Баранов, А.В. Москвичева, Ю.Г. Лопатин, Д.Н. Котков, Ю.В. Благовещенский, Н.А. Козлова, С.В. Шотин, Д.А. Конычев, А.В. Пискунов // Физика твёрдого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. №2. С.47-59.

48. Fan, J.L. Densification behavior of nanocrystalline W–Ni–Fe composite powders prepared by sol-spray drying and hydrogen reduction process / J.L. Fan, X. Gong, B.Y. Huang, M. Song, T. Liu, J.M. Tian // Journal of Alloys and Compounds. 2010. P.188-194.

49. Alymov, M. I. Development of Physicochemical Foundations for the Synthesis of Tungsten-Based Nanopowders with Controlled Properties / M. I. Alymov, I. V. Tregubova, K. B. Povarova, A. B. Ankudinov, and E. V. Evstratov // Russian Metallurgy (Metally). 2006. №3. P.217-220.

50. Lee, Dong-Won. Fabrication of ultrafine tungsten-based alloy powders by novel soda reduction process / Dong-Won Lee, Farkhod Turaev, Ju-Hyeong Kim, Mingchuan Yang // Materials Research Bulletin. 2010, №45. P.348-351.

51. Edg, A. Plasma processing of nano tungsten particulate size on adiabatic shear band initiation / Edg. A. Bose, R.J. Dowding. NJ. // Proc. of the Sixth Intern. Conf. on Tungsten, Refractory and Hardmetals. Princeton. 2006. P.116-121.

52. Williams, D.J. Powder metallurgy / Williams D.J., Clyens S., Jonson W // 1980. V.23. 92 p.

53. Chaiat, D. Tungstena nd Refractory Metals 2 / Chaiat D., Gutmanas E.Y.,Gotman I // Eds. A.Bose, R.J. Dowding /// MPIF. Prinseton. Nj. 1994. 57 p.

54. Fen, W. De-agglomeration study and slip casting of tungsten nanopowders via aqueous processing / Fen W., yang Z., Zhai L., Cho K // Proc. of the Seventh Intern. Conf. on Tungsten, Refractory and Hardmetals /// Edg. A. Bose, R.J. Dowding. NJ. 2008. P.5-90.

55. Stiglich, J.J.Jr. Nungsten and tungsten alloys; Recent Advances / Stiglich J.J.Jr., Williams B.E., Kaplan R.B. // Eds. A. Crowson, E.S. Chen. TMS. Warrendal PA. 1991. 103 p.

56. Алымов, М.И. Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами / Алымов М.И. Трегубова И.В. Поварова К.Б. // *Металлы*. 2006. № 3. С.37-40.
57. Алымов, М.И. Влияние температуры отжига на минимальный размер металлических наночастиц / Алымов М.И., Аверин С.И., Тихомиров С.А. // *Металлы*. 2005. №5. С.59-62.
58. Povarova, K.B. Preparation of tungsten heavy alloy from nanopowders synthesized by the chemical-metallurgical method / Povarova K.B., Alymov M.I., Drozdov A.A. // *Proceedings of EURO PM2007 Congress and Exhibition*. 2007. V2. 2007. P.301-306.
59. Поварова, К.Б. Тяжелые вольфрамовые сплавы, полученные из нанопорошков / Поварова К.Б., Дроздов А.А., Алымов М.И. // *Заготовительные производства*. 2008. №4. С.45-50.
60. Алексеев, Н.В. Восстановление кислородсодержащих соединений вольфрама и молибдена в высокотемпературных потоках конвертированного газа / Алексеев Н.В., Благовещенский Ю.В., Звиададзе Г.Н., Тагиров И.К. // 11-е Всесоюзное совещание по плазмохимической технологии и аппаратостроению. Тезисы докладов. 1977. Т.1. С.80-83.
61. Алексеев, Н.В. Получение дисперсных порошков карбидов ниобия и тантала / Алексеев Н.В., Благовещенский Ю.В., Звиададзе Г.Н., Тагиров И.К. // *Порошковая металлургия*. 1980. №8. С.1-4.
62. Fang, Z. Zak. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide / Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn // *A review Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. P.288-299.
63. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Цветков Ю.В., Панфилов С.А. // *М. Наука*. 1980.
64. Tsvetkov, Yu.V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects // *Pure Appl. Chem*. 1999. V.71. №.10. P.1853-1862.
65. Туманов, Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах / *Физматлит*. 2010. 968 с.
66. Boulos, M. I. Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications / M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender // *Plenum Press, New York and London*. 1994. V.1.
67. Fauchais, P. Thermal plasmas // *IEEE Trans. Plasma Sci*. 1997.
68. Raizer, Y. P. Gas Discharge Physics // *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*. 1991.
69. Pfender, E. Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going? // *Plasma Chem. Plasma Process*. 1999.
70. Boulos, M. I. The inductively coupled R.F. (radio frequency) plasma // *Pure & Appl. Chem*. 1985.
71. Heberlein, J. New approaches in thermal plasma technology // *Pure & Appl. Chem*. 2002.

72. Pateyron, B. Sound Velocity in Different Reacting Thermal Plasma Systems / B. Pateyron, M. F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais // Plasma Chem. Plasma Process. 1996.
73. Yoshida, T. The future of thermal plasma processing systems / Mater. T. JIM. 1990. №31(1).
74. Taylor, P. R. Thermal Plasma Processing of Materials: A Review / P. R. Taylor and S. A. Pirzada // Adv. Perform. Mater. 1994.
75. Fauchais, P. Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition / P. Fauchais, A. Vardelle and A. Denoirjean // Surf. Coat. Tech. 1997.
76. Vollath, D. Plasma synthesis of nanopowders / J. Nanopart. Res. 2008.
77. TEKNANO. Nanopowder Synthesis Systems. 2016. <http://www.tekna.com/nanopowder-synthesis-systems>. (дата обращения: 25.02.2021).
78. Reece Roth, J. Industrial plasma engineering / Principles. IOP Publishing. 2001. Vol. 1
79. Электродуговые генераторы термической плазмы / Жуков М.Ф. // Наука. 1999. 712 с.
80. Институт теоретической и прикладной механики СО РАН. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны) различного технологического назначения. <http://ns.itam.nsc.ru/applications/timosh.html>. (дата обращения: 25.02.2021).
81. https://www.academia.edu/24044626/Plasma_Torches_by_Westinghouse_Plasma_Corporation (дата обращения: 25.02.2021).
82. Михайлов, Б.И. Электродуговые плазмохимические реакторы отдельного, совмещенного и отдельно-совмещенного типов / Теплофизика и аэромеханика. 2010. Том 17. № 3. С.425-440.
83. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat and J. P. Borel // Phys. Rev. 1976.
84. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications / ed. by D. L. Feldheim and C.A. Foss. Jr., Marcel Dekker // Inc. New York, Basel. 2010.
85. Y. L. Lee, J. W. Joung and K. J. Lee. Method for manufacturing nickel nanoparticles, US Patent 7648556 B2.
86. Vollath, D. Plasma synthesis of nanopowders / J. Nanopart. Res. 2008.
87. Асташов, А. Г. Распределение плотности тепловых и массовых потоков в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков: диссертация кандидата технических наук. <http://www.imet.ac.ru/linkpics/News/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F%20%D0%90%D1%81%D1%82%D0%B0%D1%88%D0%BE%D0%B2%D0%B0%20%D0%90.%20%D0%93.%202016-10-18.pdf> (дата обращения: 25.02.2021).
88. Ohno, S. Generation rate of ultrafine metal particles in hydrogen plasma – metal reaction / Ohno and M. Uda // J, Jpn. Insl. Met. 1984.

89. Fudoligh, A. M. Prediction of generation rates in 'reactive arc plasma ultrafine powder production process / A. M. Fudoligh, H. Nogami and J. Yagi // ISIJ Int. 1997.
90. M. Uda, S. Ohno and T. Hoshi, Process for production fine metal particles, US Patent 4376740.
91. M. Uda, S. Ohno and H. Okuyama, Process for production particles of ceramic, US Patent 4889665.
92. Haines, C. Nanotechnology for Future Force Armaments. US Army ARDEC Picatinny Arsenal, NJ. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2012/armaments/Thursday14256haines.pdf> (дата обращения: 25.02.2021).
93. Ryan Carpenter. Nanotechnology Capabilities at Picatinny Arsenal. U.S. Army Research, Development and Engineering Command. <https://dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA508788> (дата обращения: 25.02.2021).
94. M. I. Boulos, J. Jurewicz and J. Guo, Induction plasma synthesis of nanopowders, US patent 8013269 B2.
95. Girshick, S. L. Thermal Plasma Synthesis of Ultrafine Iron Particles / L. Girshick, C. P. Chiu, R. Muno, C. Y. Wu, L. Yang, S. K. Singh, and P.H. McMurry // J. Aerosol Sci. 1993. №24. 367 p.
96. Proulx, P. Plasma – Particle Interaction Effects in Induction Plasma Modeling Under Dense Loading Conditions / P. Proulx, J. Mostaghimi and M. I. Boulos // Int. J. Heat Mass Transfer. 1985. №28. 1327 p.
97. Proulx, P. Heating of Powders in r.f. Inductively Coupled Plasma under Dense Loading Conditions / P. Proulx, J. Mostaghimi, and M. I. Boulos // Plasma Chem. Plasma Process. 1987.
98. Shigeta, M. Numerical investigation for nano-particle synthesis in an RF inductively coupled plasma / M. Shigeta, T. Watanabe and H. Nishiyama // Thin Solid Films. 2004.
99. Son, S. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radiofrequency thermal plasma torch / S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V. G. Harris and M. E. McHenry // J. Appl. Phys. 2002.
100. Boulos, M I. Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications / Boulos M I, Fauchais P, Pfender E. // Plenum Press, New York. 1994.V.1.
101. Pateyron, B. Thermodynamic and transport properties of N₂, O₂, H₂, Ar, He and their mixtures / Pateyron B, Aubreton J, Elchinger M F, et al // Internal Report, Lab-oratoire Ceramiques Nouvelles URA 320 CNRS, Uni-versite de Limoges, France. 1986.
102. Gorse, C. Contribution au calcul des proprietes de transport des plasmas des melanges Ar-H₂ et Ar-N₂ / These 3e cycle, Universite de Limoges, France. 1975.
103. IUPAC Subcommittee on Plasma Chemistry / Pure Appli. Chem., 1982.
104. Lesinski, J. Thermodynamic and transport properties of Argon, Nitrogen and Oxygen at atmospheric pressure over the temperature range 300»30,000 K / Lesinski J, Boulos M // I.Internal Report, Universite de Sherbrooke, Quebec, Canada. 1984.

105. Ohno, S. Generation rate of ultrafine metal particles in hydrogen plasma – metal reaction / S. Ohno and M. Uda // J, Jpn. Insl. Met. 1984.
106. http://itam.nsc.ru/technologies/designs/lab9/plazmennye_tehnologii_i_oborudovanie_dlya_napyleni.html (дата обращения: 25.02.2021).
107. Shigeta, M. Thermal plasmas for nanofabrication / M. Shigeta and A. B. Murphy // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011: 174025.
108. Lee, S. H. Preparation of silver nanopowder by thermal plasma / S. H. Lee, S. M. Oh and D. W. Park // Mater. Sci. Eng. C. 2007: 1286.
109. M. Ogawa and S. Abe, Method for making ultra-fine ceramic particles, US Patent 4610857.
110. Vardelle, M. Experimental Investigation of Powder Vaporization in Thermal Plasma Jets / M. Vardelle, C. Trassy, A. Vardelle and P. Fauchais // Plasma Chem. Plasma Process. 1991.
111. Young, R. M. Generation and Behavior of Fine Particles in Thermal Plasmas - A Review / R. M. Young and E. Pfender // Plasma Chem. Plasma Process. 1985.
112. Патент РФ на изобретение. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков. №2311225, 2007.
113. Самохин, А.В. Характеристики тепломассопереноса на стенку плазменного реактора с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков металлов и их соединений / Самохин А.В., Асташов А.Г., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. №1-2. С.55-59.
114. Krasovskii, P.V. Characterization of surface oxide films and oxygen distribution in α -W nanopowders produced in a DC plasma reactor from an oxide feedstock / Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Malinovskaya O.S. // Powder Technology. 2015. V.286. P.144-150.
115. Rykalin, N.N. Pure Appl Chem. 1980. №52. P.1801–1815.
116. Stokes, CS. Plasma Jet Chemistry / Final Report. Air Force office of Scientific Research. Contract AFOSR-62-196. 1964.
117. Groose, A.V. Plasma Jet Chemistry / Groose AV, Leutner HW, Stokes CS // Final Report. Office of Naval Research. Contract 3085(02), Task No. NR 052-429. 1961.
118. Kitamura T, Shibata K, Takeda K / ISIJ Int. 1993. 33(11). P.1150-1158.
119. Shin, D. Comparison of different tungsten precursors for preparation of tungsten nanopowder by RF induction thermal plasma / Dongyoon Shin, Basudev Swain, Chulwoong Han, Yonghwan Kim, Chan-Gi Lee, Kyung-Soo Park // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2020. V.86. 104995. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436818309077> (дата обращения: 25.02.2021).
120. Fridman, A. Plasma Chemistry / Cambridge University Press, Cambridge. 2008.
121. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W–Ni–Fe в термической плазме дугового разряда / Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. // Физика твёрдого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2(2). С.66-71.

122. Krasovskii, P.V. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: a case study of the W–Ni–Fe ternary system / P.V. Krasovskii, A.V. Samokhin, A.A. Fadeev, M.A. Sinayskiy, S.K. Sigalaev // *Journal of alloys and compounds*. 2018. №750. P.265–275.
123. Hyunwoong, Na. Radio frequency thermal plasma-processed Ni-W nanostructures for printable microcircuit electrodes / Hyunwoong Na, Jae Woo Park, Hanshin Choi, Yong Soo Cho // <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520301246> (дата обращения: 25.02.2021).
124. Genç, A. Fabrication and characterization of Ni–W solid solution alloys via mechanical alloying and pressureless sintering / A. Genç, M.L. Öveçoğlu, M. Baydoğan, S. Turan // *Mater. Des.* 2012. №42. P.495-504.
125. Shang, C. CoCrFeNi(W_{1-x}Mox) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering / C. Shang, E. Axinte, J. Sun, X. Li, P. Li, J. Du, P. Qiao, Y. Wang // *Mater. Des.* 2017. №117. P.193-202.
126. Sriraman, K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys / K. Sriraman, S.G.S. Raman, S. Seshadri // *Mater. Sci. Eng.* 2007. A 460. P.39-45.
127. Yin, D. Microstructure and fracture toughness of electrodeposited Ni-21 at.% W alloy thick films / D. Yin, C.J. Marvel, F.Y. Cui, R.P. Vinci, M.P. Harmer // *Acta Mater.* 2018. №143. P.272-280.
128. Oh, JW. In Situ Synthesis of Bimetallic Tungsten-Copper Nanoparticles via Reactive Radio-Frequency (RF) Thermal Plasma / Oh, JW., Na, H., Cho, Y.S. et al. // <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2623-1> (дата обращения: 25.02.2021).
129. Kim, KH. Tungsten Micropowder/Copper Nanoparticle Core/Shell-Structured Composite Powder Synthesized by Inductively Coupled Thermal Plasma Process / Kim, KH., Choi, H. & Han, C. // <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3849-0> (дата обращения: 25.02.2021).
130. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Ni-Fe и W-Cu в термической плазме дугового разряда / Фадеев А.А. // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2012. М.: ИМЕТ РАН. 349 с.
131. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Cu в термической плазме дугового разряда / Фадеев А.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 584 с.
132. Ardestani, M. Synthesis and densification of W–30 wt%Cu composite powders using ammonium meta tungstate and copper nitrate as precursors / Ardestani M, Arabi H, Rezaie HR, Razavizadeh H // *Int. J. Refract Met. Hard Mater* 2009. 27. P.796-800.

133. Ryu, S. Dilatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying / Ryu S, Kim Y, Moon I // *J. Alloys Compd.* 2002. 335. P.233-240.
134. Li, L. Effect of TiC in copper-tungsten electrodes on EDM performance / Li L, Wong Y, Fuh J, Lu L // *J. Mater. Process Technol.* 2001. 113. P.563-567.
135. Taegong, Ryu. Tungsten carbide nanopowder by plasma-assisted chemical vapor synthesis from WCl₆-CH₄-H₂ mixtures // Taegong Ryu, Sohn H. Y., Kyu Sup Hwang, Zhigang Z. Fang J. // *Mater. Sci.* 2008. 43, P.5185-5192.
136. Taegong, Ryu. Plasma Synthesis of Tungsten Carbide Nanopowder from Ammonium Paratungstate / Taegong Ryu, Hong Yong Sohn, Kyu Sup Hwang, Zhigang Z. Fang. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. 92 (3). P.655-660.
137. Taegong, Ryu. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder / Taegong Ryu, H.Y. Sohn, Kyu Sup Hwang, Zhigang Z. Fang // TMS Annual Meeting, "Linking Science and Technology for Global Solution - Proceedings of Symposia held during TMS 2009 Annual Meeting and Exhibition". 2009. P.761-768.
138. Samokhin, A.V. Tungsten carbide and vanadium carbide nanopowders synthesis in DC plasma reactor / Samokhin A.V., Alekseev N.V., Kornev S.A., et al. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2013. 33(3). P.605-616.
139. Sohn, H.Y. Plasma-assisted chemical vapor synthesis of nanopowders / H.Y. Sohn, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, and Zhigang Z. Fang // *Proceedings of 2nd International Conference on New Trends in Chemistry and Their Applications, NTCA 2, Hurghada, Egypt.* 2008. P.172-178.
140. Leparoux, M. Induction plasma synthesis of carbide nanopowders / Leparoux M., Schreuders C., Jong-WonShin, Siegmann S. // *Advanced Engineering Materials.* 2005. №5. P.349-353.
141. Лернер, М.И. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов / Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. №11-12. С.56-68.
142. Orru, R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Roberto Orru, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, Giacomo Cao // *Materials Science and Engineering R,* 2009. V.63, P.127-287.
143. Bernard, F. Dense Nanostructured Materials Obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis Starting from Mechanically Activated Powder Mixtures / Bernard F., Gallet S. Le, Spinassou N., Paris S., Gaffet E., Woolman J. N. and Munir Z.A. // *Science of Sintering.* 2004. V.36. P.155-164.
144. Rosinski, M. W/Cu composites produced by pulse plasma sintering technique (PPS) / Rosinski M., Fortuna E., Michalski A., Pakiela Z., Kurzydowski K.J. // *Fusion Engineering and Design.* 2007. V.82. iss.15-24. P.2621-2626.
145. Seung, I. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders / Seung I. Cha, Soon H. Hong, Byung K. Kim // *Materials Science and Engineering A.* 2003. V.351. P.31-38.

146. Чувильдеев, В.Н. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания / Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. // Доклады академии наук. 2011. т. 436. №4. С.478-482.
147. Чувильдеев, В.Н. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов / Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Москвичева А.В., Болдин М.С., Котков Д.Н., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В., Мелехин Н.В., Белов В.Ю. // Российские нанотехнологии. 2013. т.8. №1-2. С.94-104.
148. Чувильдеев, В.Н. Влияние высокоэнергетической механоактивации на кинетику твердофазного спекания ультрамелкозернистого тяжелого вольфрамового сплава / Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В. Баранов Г.В., Белов В.Ю., Попов А.А., Ланцев Е.А., Смирнова Е.С. // Доклады академии наук. 2017. т.476. №3. С.1-5.
149. http://2015.atomexpo.ru/mediafiles/u/files/materials/3/Kristof_Bear.pdf (дата обращения 15.02.21).
150. Цветков, Ю.В. Плазменная металлургия / Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. и др. // Новосибирск. 1992. 265 с.
151. Петруничев, В.А. К разработке процесса плазменного получения сферических порошков из тугоплавких материалов / Петруничев В.А., Михалев В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. №6. С.154-158.
152. Гугняк, А. Б. Плазменные процессы получения сферических порошков тугоплавких материалов / Гугняк А. Б., Королева Е. В., Кулагин И. Д. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1967. №4. С.40-45.
153. Королева, Е.Б. Исследование поведения карбидов титана и вольфрама при сфероидизации в плазменной струе аргона / Королева Е.Б., Петруничев В.А. // Известия АН СССР. Неорг. Материалы. 1968. Т.4. №4. С.607-610.
154. Королева, Е.Б. Плазменное получение сферических частиц карбида титана / Королева Е.Б., Петруничев В.А. // Физика и химия обработки материалов. 1968. №5. С.145-147.
155. Рыкалин, Н.Н. Теплофизика плазменного напыления, наплавки и сфероидизации / Рыкалин Н.Н., Кудинов В.В. и др. // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. М. Наука. 1973. С.66-84.
156. Рыкалин, Н.Н. Получение сферических тонкодисперсных порошков в низкотемпературной плазме / Рыкалин Н.Н., Петруничев В.А., Сорокин Л.М. и др. // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. М.: Наука. 1973. С.220-230.
157. Wang, Y. Spheroidization of Nd-Fe-B powders by RF induction plasma processing / Wang Y., Hao J., Sheng Y. Rare // Metal Materials and Engineering. 2013. V.42. №9. P.1810-1813.

158. Yang, S. Preparation of Spherical Titanium Powders from Polygonal Titanium Hydride Powders by Radio Frequency Plasma Treatment / Sangsun Yang, Ji-Na Gwak, Tae-Soo Lim, et al. // *Materials Transactions*. 2013. V.54. №12. P.2313-2316.
159. Wang, J.J. Study on spheroidization of niobium powders by RF plasma processing / Wang J.J., Hao J.J., Guo Z.M. // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. V.442. P.22-26.
160. Tong, J.B. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization / Tong J.B., Lu X., Liu C.C., et al. // *Powder Technology*. 2015. V.283. P.9-15.
161. Wang, J.J. Preparation of spherical tungsten and titanium powders by RF induction plasma processing / Wang J.J., Hao J.J., Guo Z.M. et al. // *Rare Met*. 2015. V.34. 431 p.
162. Liu, X.-P. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma / Liu X.-P., Wang K.-S., Hu P., Chen Q., Volinsky A.A. // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2015. V.22. №11. P.1212-1218.
163. Vert, R. Induction plasma technology applied to powder manufacturing: example of titanium-based materials / Vert R., Pontone R., Dolbec R. et al. // *22nd International Symposium on Plasma Chemistry*. 2015.
164. Mao, R. Spheroidization of hydrogenated Nd-Fe-B powder by RF induction plasma / Mao R., Hao J., Guo Z., Shu J., Wang J. // *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*. 2016. №3. P.475-481.
165. Jin, C. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma / Jin C., Cao W., Jun D., Wang W. // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2016. V.11. №3. P.883-889.
166. Ji, L. Spheroidization by Plasma Processing and Characterization of Stainless Steel Powder for 3D Printing / Ji L., Wang C., Wu W. et al. // *Metal and Mat. Trans. A*. 2017. V.48, P.4831.
167. Wen-Hou, Wei. Study on the flow properties of Ti-6Al-4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization / Wen-Hou Wei, Lin-Zhi Wang, Tian Chen, Xuan-Ming Duan, Wei Li // *Advanced Powder Technology*. 2017. V.28. №9. P.2431-2437.
168. Zhen, D. Effect of main operating parameters on Al₂O₃ spheroidization by radio frequency plasma system / Dai Zhen, Cao Yongge, Ma Chaoyang, et al. // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. V.46. №2. P.333-338.
169. Boulos, M. Plasma power can make better powders / *Metal Powder Report*. 2004. V.59. №5. P.16-21.
170. Boulos, M. New frontiers in thermal plasmas from space to nanomaterials / *Nuclear Engineering and Technology*. 2012. V.44. №1. P.1-8.
171. Teksphero. Spheroidization systems. 2017. <http://www.tekna.com/spheroidization-systems> (дата обращения 15.02.21).
172. Jiang, Xian-Liang. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders / Jiang Xian-Liang, Boulos M. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2006. V.16. P.13-17.

173. Yang S. Preparation of Spherical Titanium Powders from Polygonal Titanium Hydride Powders by Radio Frequency Plasma Treatment / Sangsun Yang, Ji-Na Gwak, Tae-Soo Lim et al. // *Materials Transactions*. 2013. V.54. №12, P. 2313-2316.
174. LPW Commences Plasma Spheroidisation of AM Metal Powders. 2016. <https://www.carpenteradditive.com/news-events/news/lpw-commences-plasma-spheroidisation-metal-powders> (дата обращения 15.02.21).
175. Your Premier Source for Hydride –Dehydride (HDH) and Plasma Spheroidized (PS) Titanium Powders. 2012. https://cdn.ymaws.com/titanium.org/resource/resmgr/2010_2014_papers/McCrackenColin_2012.pdf (дата обращения 15.02.21).
176. Tekna. Spherical powders. 2017. http://www.tekna.com/spherical-powders#poudresphero_produits (дата обращения 15.02.21).
177. Kumara, S. Spheroidization of metal and ceramic powders in thermal plasma jet: Comparison between experimental results and theoretical estimation / Kumara S., Selvarajan V., Padmanabhan P., Sreekumar K. // *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. V.176. P.87-94.
178. Proceedings of Nuclear and Emerging Technologies for Space 2013. <https://www.lpi.usra.edu/meetings/nets2012/pdf/3041.pdf> (дата обращения 15.02.21).
179. Kobiela, K. Plasma spheroidisation of high melt point materials on example of tungsten / Kobiela K., Smolina I., Frankiewicz M., Chlebus E. // *Solid State Phenomena*. 2013. V.199. P.490-495.
180. Pershin, L. Treatment of refractory powders by a novel, high enthalpy dc plasma / Pershin L., Mitrasinovic A., Mostaghimi // *J. of Physics D: Applied Physics*. 2013. V.46. №22, 224019.
181. Chaturvedi, V. Thermal plasmas pheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder / Chaturvedi V., Ananthapadmanabhan P.V., Chakravarthy Y., et al. // *Ceramics International*. 2014. V.40. P.8273-8279.
182. Bissett, H. Titanium and zirconium metal powder spheroidization by thermal plasma processes / Bissett H., van der Walt I.J., Havenga J.L., Nel J.T. // *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2015. V.115. P.937-942.
183. Котляров, В.И. Получение сферических порошков для аддитивных технологий на основе металлов IV группы / Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2016. №2. С.63-70.
184. Цветков, Ю.В. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда / Цветков Ю.В., Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Котляров В.И. // *Технология легких сплавов*. 2016. № 2. С.19-24.
185. Григорьев, А.В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием / Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А., Самохин А.В // *Научно-технические ведомости*

Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2017. Т. 23. №1. С.247-255.

186. Жуков, М.Ф. Электродуговые генераторы термической плазмы / Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Тимошевский А.Н. и др. // Наука, Сиб. отд-ние. 1999. 711 с.

187. Патент РФ № 2564534. Плазменная горелка. 2015.

188. Институт теоретической и прикладной механики СО РАН. Высокоэффективное оборудование и технологии плазменного напыления, обработки порошков и упрочнения поверхности. Многоцелевой плазмотрон с межэлектродной вставкой и "диффузной" привязкой дуги на аноде. <http://www.itam.nsc.ru/applications/solon.html> (дата обращения 15.02.21).

189. PYROGENESIS. Plasma Atomization. 2017. <http://www.pyrogenesis.com/products-services/advanced-materials-processing/plasma-atomization> (дата обращения 15.02.21).

190. Plasma apparatus for the production of high quality spherical powders at high capacity. US201562171618P. 2015.

191. PYROGENESIS. Plasma Atomized Spherical Metal Powders. 2017. <https://www.pyrogenesis.com/products-services/plasma-atomized-metal-powders> (дата обращения 15.02.21).

192. Yubai, H. Simulation Study of Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) Method in Plasma Spheroidization of W-Ni-Fe Ternary Alloys / HOU Yubai, YU Yueguang, GUO Zhimeng // Acta Metall Sin. 2021. Vol. 57. Issue (2). P.247-256.

193. Stawovy M.T., Ohm. S.D., Fill F.C. Fabrication of metallic parts by additive manufacturing and tungsten heavy metal alloy powders there for, (заявка на патент WO 2018106978 A1, 2018).

194. Патент РФ на изобретение «Сферический порошок псевдосплава на основе вольфрама или молибдена и способ его получения» (Патент РФ № 2707455).

195. Патент РФ на изобретение «Способ получения узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминиды никеля» (Патент РФ № 26810222019).

196. https://minpromtorg.gov.ru/common/upload/files/docs/KATALOG_AT_v_RF_poslednyaya_redaktsiya_PDF.pdf (дата обращения 15.02.21).

197. Трусов, Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. Спец. Вып. 2. С.240-249.

198. Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М.: Наука. 1968.

199. Ходаков Г. С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Наука. 1981.

200. Samokhin, A.V. Modelirovanie protsessa sinteza nanoporoshkov v plazmennom reaktore struynogo tipa. I. Postanovka zadachi i proverka modeli / Samokhin A.V., Polyakov S.N., Alekseev N.V., Astashov A.G., Tsvetkov Yu.V // Physics and Chemistry of Materials Treatment. 2013. №6. P.40-46.

201. Самохин, А.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц / А.В.Самохин, С.Н.Поляков, А.Г.Асташов, Н.В.Алексеев, Ю.В.Цветков // Физика и химия обработки материалов. 2014. №3. С.12-17.
202. Стругин, А.Г. Современное состояние теории нуклеации / Стругин А.Г., Лушников А.А // Успехи Химии. 1976. №3. С.3-9.
203. Цветков, Ю.В. Получение порошков в плазменных реакторах на базе электродугового плазмотрона / Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, А.Г. Ю.В. Асташов, М.А. Синайский, Д.Е.Кирпичев, А.А. Фадеев // Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. М.: Интерконтакт Наука. 2018. 644 с.
204. Solonenko, O.P. Thermal plasma processes for production of hollow spherical powders: Theory and experiment / Solonenko O.P., Gulyaev I.P., Smirnov A.V. // J. Therm. Sci. Technol. 2011. V.6. №2. P.219-234.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

В рецензируемых журналах:

1. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W–Ni–Fe в термической плазме дугового разряда / А.А. Фадеев, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2(2). С. 66–71.
2. Самохин, А.В. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких металлов и соединений / А.В. Самохин, А.А. Фадеев, Н.В. Алексеев, Ю.В. Благовещенский, Ю.В. Цветков // Боеприпасы и спецхимия. 2013. №3. С.38–43.
3. Цветков, Ю.В. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда / Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, А.А. Фадеев, Н.В. Алексеев, В.И. Котляров // Технология легких сплавов. 2016. № 2. С. 19–24.
4. Самохин, А.В. Получение порошков высоколегированного сплава со сферической формой частиц из ультрадисперсных компонентов / А.В. Самохин, А.А. Фадеев, М.А. Синайский, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков, О.А. Аржаткина // Металлы. 2017. № 4. С. 12–19.
5. Krasovskii, P.V. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: a case study of the W–Ni–Fe ternary system / P.V. Krasovskii, A.V. Samokhin , A.A. Fadeev , M.A. Sinayskiy , S.K. Sigalaev // Journal of alloys and compounds. 2018. № 750. P. 265–275.
6. Samokhin, A. Nanopowders Production and Micron-Sized Powders Spheroidization in DC Plasma Reactors / A. Samokhin, N. Alekseev, M. Sinayskiy, A. Astashov, D. Kirpichev, A. Fadeev, Y. Tsvetkov, A. Kolesnikov // Powder Technology. 2018. Chapter 1. P. 1–18.

В сборниках материалов конференций:

1. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Ni-Fe и W-Cu в термической плазме дугового разряда / А.А. Фадеев // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2012. С. 349.
2. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Ni-Fe в термической плазме дугового разряда [Текст] / А.А. Фадеев, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков // Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)»: мат. конф. 2012. С. 563.
3. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Cu в термической плазме дугового разряда / А.А. Фадеев // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»: мат. конф. 2012. С. 584.
4. Samokhin, A. V. Formation of nanoparticles of binary W-Cu and ternary W-Ni-Fe systems in thermal plasma jet / A.V. Samokhin, N.V. Alexeev, A.A. Fadeev, Yu. V. Tsvetkov // IEEE International Conference on Plasma Science: мат. конф. 2012.
5. Фадеев, А.А. Получение композитных нанопорошков W-Ni-Fe в термической плазме дугового разряда / А.А. Фадеев // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2013. С. 274.
6. Фадеев, А.А. Получение металлических порошков со сферической формой частиц из ультрадисперсных компонентов / А.А. Фадеев // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2017. С. 298–300.
7. Фадеев, А.А. Сфероидизация металлических порошков системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда / А.А. Фадеев // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2018. С. 311–313.
8. Фадеев А.А. Плазмохимический синтез композитных нанопорошков W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда и сфероидизация гранул на их основе / А.А. Фадеев, А.В. Самохин, М.А. Синайский, Н.В. Алексеев, И.О. Пахило-Дарьял, И.С. Литвинова, Ю.В. Цветков // VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»: мат. конф. 2018. С. 243–245.

9. Фадеев, А.А. Особенности дисперсного состава нанопорошков системы W-Ni-Fe, полученных в термической плазме электродугового разряда / А.А. Фадеев // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2019. С. 257–258.
10. A. Fadeev, Plasmochemical synthesis of nanopowders of components of heavy tungsten alloys in thermal plasma flow / A. Fadeev, A. Samokhin, N. Alekseev, M. Sinayskiy, I. Pakhilo-Daryal, Y. Tsvetkov. Proceedings of the 25th international symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials. 2018. P. 186.
11. Алексеев, Н.В. Плазмохимический синтез нанопорошков на основе вольфрама / А.В. Самохин, А.А. Фадеев, М.А. Синайский, Ю.В. Цветков // 2-я Международная конференция «Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии»: мат. конф. 2019. С. 46.
12. Фадеев, А.А. Управляемый плазмохимический синтез композитных нанопорошков системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда / А.А. Фадеев, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, А.А. Дорофеев, И.Д. Завертяев, М.А. Синайский, И.О. Пахило-Дарьял, Ю.В. Цветков // VII Всероссийская конференция по наноматериалам: мат. конф. 2020. С. 41–43.
13. Фадеев, А.А. Получение металлических микропорошков системы W-Cu со сферической формой частиц из ультрадисперсных компонентов / А.А. Фадеев // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: мат. конф. 2020. С. 217–219.
14. Дорофеев, А.А. Плазменная обработка нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe, полученных методом распылительной сушки / А.А. Дорофеев, А.А. Фадеев, М.А. Синайский, И.Д. Завертяев, А.В. Самохин // Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТТ-2021): мат. конф. 2021. С. 43–44.

Результаты интеллектуальной деятельности, имеющие государственную регистрацию и(или) правовую охрану (патенты, свидетельства):

1. Патент РФ 2707455. Сферический порошок псевдосплава на основе вольфрама и способ его получения Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. 26.11.2019.
2. Патент РФ 2756327. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы, Самохин А.В., Кирпичев Д.Е., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Берестенко В.И., Асташов А.Г., Завертяев И.Д. 29.09.2021.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Заключение о результатах испытания образца нанопорошка системы вольфрам-никель-железо.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Научно-исследовательский физико-технический
институт федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(НИФТИ ННГУ)**

пр. Гагарина, 23, корп.3,
г. Нижний Новгород, ГСП-34, 603022
e-mail: nifti@nifti.unn.ru
Тел. (831) 4623-120. Факс (831) 4623-136

02.09.2021 № 446-05

на № _____ от _____

Заключение

о результатах испытания образца нанопорошка
системы вольфрам-никель-железо

Образец предоставлен: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49.

Метод получения образца: плазмохимический синтез в водородсодержащей термической плазме электродугового разряда из смеси дисперсных оксидов вольфрама, никеля и железа.

Характеристика образца: нанопорошок системы вольфрам-никель-железо (90-7-3 %масс.), состоящий из индивидуальных композиционных наночастиц преимущественно сферической формы со структурой ядро-оболочка. Средний размер частиц 70 нм. Удельная поверхность 5 м²/г. Ядро – вольфрам, оболочка – раствор W в Ni-Fe сплаве.

Метод испытания образца: изготовление образца спеченного материала методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке SPS-625 (SPS SYNTEX Inc., Япония) в вакууме, подготовка шлифов спеченного материала, исследование микроструктуры и измерение плотности.

По результатам испытаний опытных образцов, полученных в режиме твердофазного спекания, установлено наличие в них однородной субмикронной структуры с размером зерен вольфрама преимущественно в диапазоне 0,3-1,5 мкм и равномерным распределением железо-никелевой связки. Относительная плотность образцов находилась в диапазоне 96-99%. В структуре образцов наблюдаются единичные сферические частицы вольфрама размером 3-5 мкм.

Полученный результат продемонстрировал высокий технологический потенциал нанопорошка системы вольфрам-никель-железо, полученного методом плазмохимического синтеза. Сохранение в спеченном материале размера зерен на субмикронном уровне позволит заметно повысить прочностные характеристики материала по сравнению с материалами, изготавливаемыми по традиционной технологии из промышленного сырья.

Директор
НИФТИ ННГУ,
д.ф.-м.н., профессор

ВЗ

В.Н. Чувильдеев

Приложение 2. Акт о применении электродных материалов, модифицированных наноразмерным порошком вольфрама в технологии электроискрового легирования

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 2а

Факс: 8 (499) 236-52-98;

Телефон: 8 (499) 638-45-00

20 мая 2019 г. № 4/19

На № _____ от _____

Акт

о применении электродных материалов, модифицированных наноразмерным порошком вольфрама в технологии электроискрового легирования

Настоящим подтверждаем, что в ООО «НПО «Металл» осуществляется выпуск электродных материалов марки СТИМ-ЗБВн по ТУ 24.45.30-012-11301236-2019 «Электроды композиционные, модифицированные тугоплавкими нанодисперсными компонентами для электроискрового легирования».

Технология изготовления

электродных материалов СТИМ-ЗБВн - СВС - компактирование
(СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез);

Состав электродного материала - TiC - Cr₃C₂ - Ni + W^{нано};

Модифицирующий компонент - нанопорошок вольфрама плазменный
(ИМЕТ РАН, ТУ 1742-001-02698772-2006)

Данные электродные материалы поставляются на предприятия:

- Публичное акционерное общество «ОДК-Уфимское моторостроительное производственное объединение» (ПАО «ОДК-УМПО»; г. Уфа),
- Лыткаринский машиностроительный завод – филиал ПАО «ОДК-УМПО» (г. Лыткарино, Московская область),
- Акционерное общество «Научно-производственный центр газотурбостроения «Салют» (г. Москва).

Заместитель генерального директора,

к.т.н.



А. Е. Кудряшов

Приложение 2. Акт стендовых ресурсных испытаний деталей в составе двигателя 117С.



Опытно-конструкторское бюро имени А.Люльки – филиал ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение»

ул. Касаткина, д. 13, г. Москва, Россия, 129301
тел.: (495) 783-01-11
факс: (495) 683-09-97, (495) 686-75-66
ОГРН 1020202388359, ИНН 0273008320
КПП 771643001

Дата 22.04.14 № 260-2700/543
на № _____ от _____

Утверждаю

Генеральный конструктор-
Директор ОКБ им. А. Люльки
Е.Ю.Марчуков



Акт

стендовых ресурсных испытаний деталей «Фланец» «Обтюратор», «Стакан»
с покрытием СТИМ-ЗБВн в составе двигателя 117С

В процессе эксплуатации газотурбинного двигателя 117С разработки ОКБ им. А. Люльки происходит износ поверхностей трубопроводов с шарнирными и телескопическими соединениями, стоящих в воздушных магистралях.

Для повышения износостойкости телескопических соединений рабочие поверхности трубопроводов из титановых сплавов обрабатывают методом электроискрового легирования (ЭИЛ) электродным материалом Т15К6 (первичная обработка) и электродом из графита (вторичная обработка).

В настоящее время существует проблема, связанная с недостаточной износостойкостью применяемых покрытий шарнирных и телескопических соединений, работающих в наиболее неблагоприятных условиях - в местах с повышенной температурой и вибрацией. На рабочих поверхностях соединений образуются выработки, увеличивается зазор. Это приводит к увеличению утечек воздуха.

В НУЦ СВС НИТУ МИСиС с целью повышения ресурса деталей с шарнирными и телескопическими соединениями провели электроискровую обработку опытных деталей «Фланец», «Стакан», «Обтюратор». Материал деталей - титановый сплав ВТ20. Условия эксплуатации: рабочая среда - воздух, температура ~ 500 °С, P=25 кг/см², вибрация.

В качестве электродного материала для легирования опытных деталей применяли сплав СТИМ-ЗБВн (TiC-Cr₃C₂- Ni-W^{нано}) ТУ 1984-012-11301236-2008, изготовленный по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Электроискровую обработку проводили на воздухе, на промышленной установке «Alier-303-Metal» (I=120А, τ=20 мкс, f=1280 Гц).

Детали «Фланец», «Стакан», «Обтюратор» с композиционным покрытием была установлены на изделие 117С, проходящее стендовые ресурсные испытания.

После 170 часов испытаний по результатам дефектации износ на рабочей поверхности фланца отсутствовал, обнаружено небольшое засветление в месте контакта фланца с сопрягаемой деталью.

На этом же изделии на трех деталях «фланец», обработанных электродным материалом Т15К6, наблюдался заметный износ. С данных фланцев покрытие удалили и обработали детали СВС-электродным материалом СТИМ-ЗБВн. Параметры электроискровой обработки ремонтных фланцев полностью соответствовали параметрам упрочнения опытной детали. Испытания продолжили.

По результатам дефектации после суммарной наработки 535 часов износ на рабочей поверхности опытного фланца, а также на рабочих поверхностях трех ремонтных фланцев (после 365 часов) не выявлен.

После 902 часов испытаний (537 часов для трех ремонтных фланцев) обнаружен минимальный износ, который составляет 0,02-0,05 мм. Допустимая по технической документации выработка на рабочей поверхности фланца – не более 0,2 мм.

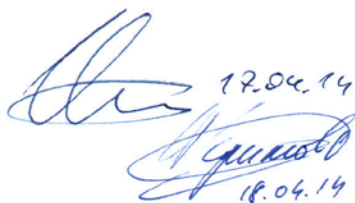
На деталях «Стакан» износ после наработки 902 часа составил от 0,05 до 0,2 мм; на детали «Обтюратор» после наработки 537 часов – износ от 0,01 до 0,04 мм.

По результатам стендовых ресурсных испытаний установлено, что износостойкость покрытия из СВС-электродного материала СТИМ-ЗБВн значительно превосходит износостойкость покрытия из сплава Т15К6 (ориентировочно износ деталей уменьшился в 3...4 раза). Сплав СТИМ-ЗБВн является перспективным электродным материалом для электроискрового упрочнения деталей трубопроводов с шарнирными и телескопическими соединениями двигателя 117С и рекомендован для внедрения в конструкторскую документацию.

Приложение - Карта осмотра – 4 листа.

Начальник отдела

Начальник отдела



17.04.14
18.04.14

В.А.Исаев

Т.А.Береснева


Приложение 3. Акт приема-передачи оборудования.

ЗАКАЗЧИК:

ИСПОЛНИТЕЛЬ:

Заместитель директора по науке
АО «Гиредмет»

Заместитель директора ИМЕТ РАН


Е.Е. Едренникова


А.Г. Колмаков


2015г.


2015г.

**АКТ
ПРИЕМА-ПЕРЕДАЧИ ОБОРУДОВАНИЯ**
от «24» ноября 2015 г.
по Договору №3/15-120-1 от «23» июня 2015 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, именуемое в дальнейшем «Поставщик», в лице заместителя директора Колмакова Алексея Георгиевича, действующего на основании Доверенности №324 от 12.01.2015 г., с одной стороны, и Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»), именуемое в дальнейшем «ЗАКАЗЧИК», в лице заместителя директора по науке Едренниковой Елены Евгеньевны, действующей на основании Доверенности №18-2001 от 01.04.2015 г., с другой стороны, составили настоящий акт о следующем:

Исполнитель поставил, а Заказчик принял следующее Оборудование согласно Заданию заказчика (Приложение №1 к Договору):

Плазменная установка для сфероидизации порошков титана и сплавов на его основе.

Оборудование изготовлено в соответствии с комплектом конструкторской документации ПСХТ.00.00.00 от 07.07.2015, находится в рабочем состоянии и отвечает техническим требованиям и комплектации согласно Заданию заказчика (Приложение №1 к Договору).

Проведено обучение и инструктаж персонала АО Гиредмет для ведения работ на передаваемом Оборудовании в соответствии с Инструкцией по эксплуатации «Установки плазменной сфероидизации порошков титана и сплавов на его основе» от 07.07.2015.

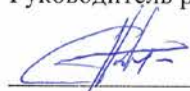
От Заказчика:

От Исполнителя:

Заведующий лабораторией

Руководитель работ


В.И.Котляров


А.В.Самохин

« » _____ 2015г.

«24» ноября _____ 2015г.

Приложение 4. Акт приема-передачи оборудования.

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Коммерческий директор Hong Kong Bonad
International Trading Co., Limited
Hong Kong Bonad International Trading Co.,
Limited 公司商务经理同意

Директор ИМЕТ РАН
俄罗斯科学院冶金与材料科学研究所所长核准

HONG KONG BONAD INTERNATIONAL TRADING CO., LIMITED
香港博納德國際貿易有限公司

Ли Сюе 李雪
Authorized Signature(s)


В.С.Жомлев 弗.谢.科姆列夫
夫
« » 2019 г.

2019 年月日

АКТ

проведения приемочных испытаний
экспериментального образца
Лабораторной установки Плазменной Сфероидизации
Порошка Титана УПСИ-Т-30-0.5
Договор от 23 августа 2018 г. № 3-17/14.08-017.
2018 年 8 月 23 日 № 3-17/14.08-017 合同
УПСИ-Т-30-0.5 钛粉等离子体球化实验室装置样机验收试验证书

20 сентября 2019 г.
2019 年 9 月 20 日

Харбин
哈尔滨

Комиссия в составе:
委员会成员:

Председатель 主席	Заместитель директора 副院长	Чжан Сяочэнь 张晓晨
члены комиссии 委员会成员	научный сотрудник 研究员	Сун Мэйхуэй 宋美慧
	Помощник научного сотрудника 助理研究员	Чжан Юй 张煜
секретарь комиссии 委员会秘书	Переводчик 翻译	Чжань Юйтин 张玉婷

For and on behalf of
HONG KONG BONAD INTERN
香港博納德國際

Приложение 5. Акт испытания опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка.

экземпляр ИМЕТ

Генеральный директор ЗАО СМЗ
А.А.Кочедыков
« » 2020 г.

Директор ИМЕТ РАН
В.С.Комлев
« » 2020 г.

АКТ
испытания на площадке Заказчика
опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка
ИМЕТ УПСМ3050
Договор от 23.06.2020 г. №ИМЕТ-05.06.20-В

18 декабря 2020 г. Москва

Комиссия в составе:

Генеральный директор ЗАО «СМЗ»	А.А.Кочедыков
Начальник лаборатории №631 ВИАМ	А.Н. Большакова
и.о. Заведующего лабораторией №16 ИМЕТ РАН	А.В.Самохин

проверила факт испытания на площадке Заказчика: опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050.

Место испытания: г. Москва, проспект Буденного, дом 25а, корпус 2, помещение № 502.

1. Комиссии предъявлены:

- 1.1 Опытный образец Установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050, расположенный в помещении № 502 на проспекте Буденного, дом 25а, корпус 2, ВИАМ.
- 1.2 Паспорт Опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050.
- 1.3 Руководство по эксплуатации Опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050.
- 1.4 Протоколы режимов работы Опытного образца Установки.

2. Комиссия установила:

- 2.1 В ВИАМ 18.12.2020 проведены испытания Опытного образца Установки плазменной сфероидизации металлического порошка ИМЕТ УПСМ3050
- 2.2 Опытный образец Установки ИМЕТ УПСМ3050 отвечает следующим техническим характеристикам:

Производительность по целевому продукту	до 5,0 кг/ч;
Номинальная потребляемая мощность	до 57 кВт;
Генератор плазмы	электродуговой плазматрон постоянного тока;