

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание
учёной степени кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

Научный руководитель:

Самохин Андрей Владимирович кандидат технических наук, заведующий лабораторией плазменных процессов в металлургии и обработке материалов ИМЕТ РАН.

Официальные оппоненты:

Водопьянов Александр Валентинович доктор физико-математических наук, заведующий отделом физики плазмы ИПФРАН.

Нохрин Алексей Владимирович доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Диагностики материалов Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН).

Защита состоится 27 октября 2022 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.03 (Д002.060.03) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан

« »

2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.1.078.03 (Д002.060.03),
кандидат технических наук

Т. Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 исследовательских центрах. Одним из них является процесс получения нанопорошковых материалов, используемых в качестве прекурсоров для создания изделий с нано или субмикронной структурой, обеспечивающей увеличение их эксплуатационных характеристик. 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.

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. 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 исследований

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 дугового 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 алюминида никеля. В результате выполнения проекта получен патент РФ на изобретение «Способ получения узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминида 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 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: № 2707455 и №2756327.

Структура и объем диссертации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации.

В первой главе представлены свойства и области применения псевдосплавов на основе вольфрама. Проведен сравнительный анализ известных отечественных и зарубежных результатов исследований процессов получения в термической плазме металлических нанопорошков, которые являются компонентами вольфрамовых псевдосплавов. Обоснованы предлагаемые новые научно-технические принципы и подходы к созданию высокоэффективных наноструктурных материалов и изделий из них.

Установлено, что отраслевым стандартом для использования в различных технических приложениях является псевдосплав на основе вольфрама системы W-Ni-Fe, при производстве которого используют традиционные методы порошковой металлургии.

К современным материалам, изготовленным из вольфрамовых псевдосплавов, предъявляют всё более высокие требования, в частности к их механическим характеристикам. К настоящему времени традиционные пути повышения их механических свойств практически полностью себя исчерпали. Одним из методов повышения прочности, трещиностойкости сплавов является формирование в них наноразмерной или ультрамелкозернистой внутренней структуры. Нанотехнологии являются обширной сферой исследовательской и производственной деятельности, связанной с созданием материалов, использование которых приводит к получению принципиально новых свойств изделий на их основе. В настоящее время большинство работ в области совершенствования характеристик материалов на основе вольфрамовых псевдосплавов направлены на формирование в них высокоплотной, однородной, наноразмерной (ультрамелкозернистой) структуры, что может быть достигнуто при использовании исходных наноразмерных порошков. Для получения наноразмерных порошков компонентов вольфрамовых псевдосплавов используется: механическое легирование; высокоэнергетический криогенный размол; соосаждение порошков W, Ni, Fe, Co из растворов; получение порошков с покрытиями и другие методы. Рассмотренные способы получения характеризуются, как правило, малой производительностью и высокими энергозатратами.

Среди представленных в литературных источниках методов получения наноразмерных порошков присутствуют процессы, основанные на использовании 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 метров в

секунду до сверхзвуковых значений, температурой в диапазоне от 2000 до 20000 К и, как правило, высокой степенью турбулентности. При получении в таких условиях нанопорошковых материалов обеспечивается высокая скорость химических реакций и тепломассообменных процессов. Энерготехнологические характеристики процессов получения нанопорошков свидетельствует о конкурентоспособности плазменного метода и широких возможностях его применения.

В настоящее время в процессах получения нанопорошков широкое распространение получили плазменные реакторы на базе ВЧ плазмотронов. 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.

Альтернативой ВЧ генераторам термической плазмы являются электродуговые плазмотроны (ЭД). 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. ЭД плазмотроны имеют тепловой КПД от 70 до 85 % и обеспечивают работу промышленных установок по переработки различных видов отходов, а также металлургических печей. Использование конструкций ЭД плазмотронов, 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.

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. 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. Направленное и контролируемое изменение физико-химических свойств, получаемых нанопорошков, прежде всего размера частиц и их состава, необходимо для создания на их основе материалов и изделий, обладающих максимально высокими эксплуатационными характеристиками.

С конца 1990-х годов в различных исследовательских центрах активно ведутся работы по синтезу металлических нанопорошков (от 50 до 500 нм) индивидуальных металлов (в том числе W, Ni, Fe) в потоках бескислородной термической плазмы. Данные нанопорошки могут являться компонентами вольфрамовых псевдосплавов при проведении дальнейших дополнительных технологических операций по их консолидации. В литературе опубликованы исследования по получению только бинарных вольфрамсодержащих нано-систем: W-Ni и W-Cu, а также наноструктурных твердых сплавов на основе монокарбида вольфрама (МКВ). При этом большая часть всех представленных исследований выполнена при использовании ВЧ генераторов термической плазмы. Пионерской работой в области управляемого плазмохимического синтеза композитных нанопорошков системы W-Ni-Fe со структурой частиц «ядро-оболочка» явилась работа, выполненная в ИМЕТ РАН. 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.

В результате анализа отечественных и зарубежных результатов исследований по разработке и исследованию вольфрамовых псевдосплавов выделяются работы, направленные на получение в плазме микропорошков вольфрамовых псевдосплавов со сферической формой частиц в диапазоне размеров от 20 до 50 мкм для их использования в технологиях аддитивного производства. Одной из важных задач проводимых работ является получение минимального размера зерна вольфрама в получаемых сферических частицах, достигаемое, как правило, за счет использования микронных коммерческих порошков индивидуальных металлов. Исследования процессов сфероидизации порошковых материалов являлись одним из первых направлений использования генераторов термической плазмы в практических приложениях. Плазменная сфероидизация является эффективным средством получения микропорошков со сферической формой частиц. Несмотря на большой объем исследований процессов плазменной сфероидизации металлических порошков, опубликованных в литературе, получение порошков вольфрамовых псевдосплавов со сферической формой частиц является малоизученной областью. Работы, включающие получение микропорошков вольфрамовых псевдосплавов со сферической формой частиц при их обработке в термической плазме электродугового разряда, к настоящему времени не опубликованы. Формирование

минимального размера зерна вольфрама в микрочастицах вольфрамовых псевдосплавов сферической формы может быть достигнуто в ходе плазменной обработки гранулированных нанопорошков компонентов псевдосплавов.

Совокупность выполненных в мире исследований и разработок свидетельствует о том, что плазменные технологии могут быть успешно использованы при разработке высокоэффективных наноструктурных вольфрамовых псевдосплавов.

По итогам аналитического обзора литературных источников выбран объект исследования, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе дано описание технологического процесса плазмохимического синтеза нанопорошков в термической плазме электродугового разряда, включающего процессы плазмохимического синтеза нанопорошков W, Ni и системы W-Ni-Fe. Дано описание методики процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe. Приведены характеристики экспериментального оборудования. Описана методика расчетов основных параметров исследуемых процессов, а также методы проведения физико-химических анализов исследуемых объектов.

Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза нанопорошков, а также процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул осуществлены на основе разработанной в ИМЕТ РАН конструкции плазменного реактора синтеза нанопорошков. Схема, фотография и перечень узлов плазменной установки представлена на рисунке 1.

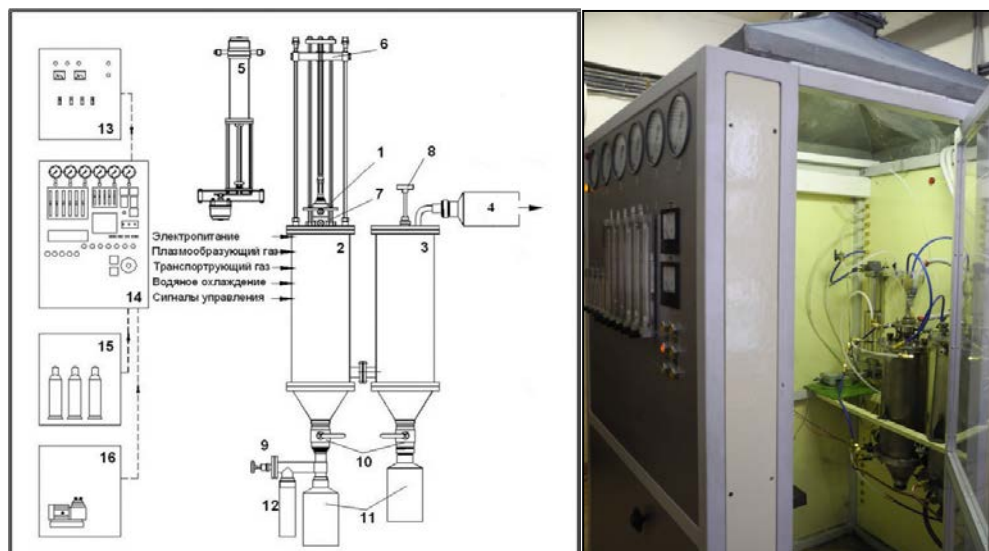


Рис. 1. Схема и фотография плазменной установки ИМЕТ РАН. 1. Электродуговой плазмотрон (ЭДП). 2. Плазменный реактор. 3. Аппарат фильтрации. 4. Аппарат дополнительной очистки отходящих газов. 5. Порошковый питатель (дозатор). 6. Автоматизированная система удаления осажденного порошкового продукта со стенок 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 (КИП). 15. Система газообеспечения. 16. Система водообеспечения.

Процесс получения нанопорошков вольфрама (W), никеля (Ni), а также нанопорошка системы W-Ni-Fe реализуется в плазмохимическом реакторе струйного типа (рис. 1). Плазменная струя генерируется в электроразрядном генераторе термической плазмы (плазмотроне) с вихревой стабилизацией разряда за счет прохождения плазмообразующего газа через дуговой разряд, возбуждаемый между вольфрамовым катодом и анодом (медным соплом плазмотрона) и истекает в объем плазменного реактора. В качестве плазмообразующих газов использовались: аргон; азот; водород, а также их смеси. В качестве транспортирующего газа для подачи исходного дисперсного сырья в плазменную струю использовался азот, водород, а также их смеси. Плазменный реактор имеет водоохлаждаемые стенки (тип реактора с холодными стенками) или горячие стенки (тип реактора с горячими стенками при использовании форкамер). Длина газоразрядного промежутка (длина дуги) самоустанавливающаяся или фиксированная, при использовании конструкции с межэлектродными вставками (МЭВ). В качестве исходного дисперсного сырья использовались: порошки оксида вольфрама (WO_3); оксида никеля (NiO); смесь порошков (в пересчете на металл: W-Ni (7 масс.%)–Fe (3 масс.%) оксида вольфрама (WO_3) и оксида никеля (NiO) с оксидом железа (Fe_2O_3), а также смесь порошков оксида вольфрама (WO_3) с карбонильными Ni и Fe. Дисперсное сырье состоит из частиц с размером менее 50 мкм и подается транспортирующим газом в плазмотрон в узел смешения дисперсного сырья с плазменным потоком. Далее происходит смешение газодисперсной струи сырья с плазменным потоком, нагрев и испарение частиц исходного сырья, восстановление полученных паров с образованием паров металлов и их последующая конденсация при охлаждении в объеме реактора. Сформированные частицы осаждаются на стенки реактора и частично выносятся в аппарат фильтрации с отходящими газами. При использовании системы очистки внутренних стенок реактора, аппарата фильтрации осуществляется герметичный сбор продукта в порошковые бункеры. Все элементы плазмохимической установки, подвергающиеся нагреву, охлаждаются водой. Измерение и регулирование расходов газов и воды, контроль измерительных приборов (температурных датчиков, газовых манометров, вольтметра, амперметра) осуществляется на стенде КИП. Параметры работы плазмохимической установки (ПХУ) при синтезе нанопорошковых материалов и диапазоны их изменения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры работы ПХУ при синтезе нанопорошковых материалов

Параметры ПХУ	Диапазон значений
Подводимая мощность плазмотрона	10 ÷ 30 кВт
Среднемассовая температура плазменной струи	3500 ÷ 8000 К
Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи	1 ÷ 10 кВтч/м ³
Расход плазмообразующего газа	1,0 ÷ 5 м ³ /ч
Среднемассовая скорость истечения плазменной струи	100 ÷ 200 м/с
Расход транспорт. газа	0,15 ÷ 1,0 м ³ /ч
Расход исходного сырья	0,5 ÷ 25 г/мин

Процесс №2. Плазменная сфероидизация нанопорошковых микрогранул

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. Конструкция оборудования для плазменной сфероидизации порошка включает в себя основные узлы установки плазмохимического синтеза нанопорошков (Рис.1). В качестве прекурсора при проведении процесса плазменной сфероидизации использовался нанопорошок системы W-Ni (7 масс.%)–Fe (3 масс.%), полученный плазмохимическим методом и подвергнутый дополнительной грануляции с целью получения гранул в диапазоне размеров от 25 до 50 мкм. 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. Прекурсор с транспортирующим газом аргоном из дозатора вводится в водородсодержащую плазменную струю на основе аргона на входе в реактор через узел смешения ЭДП. Происходит нагрев и плавление частиц с образованием металлических микрокапель сферической формы за счет сил поверхностного натяжения. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора происходит кристаллизация металлических микрокапель с сохранением сферической формы частиц. Сфероидизированный порошковый продукт осаждается на внутренних стенках и в коническом днище реактора, частично выносится на рукавный фильтр и собирается в сборниках целевого продукта. Параметры работы установки плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe и диапазоны их изменения представлены в таблице 2.

Таблица 2

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

Параметры работы установки плазменной сфероидизации	Диапазон значений
Подводимая мощность плазмотрона	5 ÷ 30 кВт
Среднемассовая температура плазменной струи	3500 ÷ 10000 К
Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи	1 ÷ 4 кВтч/м ³
Расход плазмообразующего газа	1,0 ÷ 2 м ³ /ч
Среднемассовая скорость истечения плазменной струи	100 ÷ 200 м/с
Расход транспорт. газа	0,43 м ³ /ч
Расход прекурсора	5 г/мин

Исследование физико-химических свойств порошковых материалов производилось при использовании следующих методов анализа:

- растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микрозондовый анализ на приборе Quanta 3D FEG field;
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на приборе Tecnaï G2 F20 (FEI Co., USA);
- оптическая микроскопия на оптическом микроскопе OLYMPUS CX-31P с установленной камерой и программным обеспечением INFINITY ANALYZE;
- оже-электронный микрозондовый анализ на спектрометре PHI 700 (ULVAC-PHI, Inc., США);
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на приборе Quantera SXM (PHI, США);
- рентгенофазовый анализ (РФА) на приборе Ultima IV diffractometer (Rigaku, Япония) в Cu Kα излучении;
- измерение удельной поверхности порошков методом БЭТ на приборе TriStar 3000 фирмы Micromeritics (США);
- измерение общего содержания кислорода на анализаторе LECO TS-600;
- атомно-адсорбционная спектроскопия на плазменном спектрометре iCE 3500, Therm Fisher Scientific;
- исследование гранулометрического состава порошков и измерение среднего счетного размера частиц с использованием метода лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000M Hydro 2000S (Malvern).

В третьей главе представлены результаты расчета энерготехнологических показателей плазменного процесса получения композитных наночастиц W-Ni-Fe на основании расчетов равновесных составов и термодинамических свойств при использовании программного комплекса ТЕРРА. В результате выполненного расчета определены: состав и выход конечных продуктов, затраты энергии на их получение, а также необходимый уровень энтальпии потока

плазмы для осуществления плазмохимического синтеза.

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: $(0,77\text{WO}_3 + 0,188\text{NiO} + 0,042\text{Fe}_2\text{O}_3 + x (\text{H}_2 + 5\text{N}_2))$ плазма). Содержание исходных оксидов соответствует массовому соотношению металлов: W–Ni (7 масс.%)–Fe (3 масс.%). 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. Мольное соотношение H_2/N_2 задавалось постоянным и равным 1/5, что соответствовало области значений содержания водорода в составе плазмообразующего газа, реализуемой в экспериментах. При этом значения избытка восстановителя (водорода) в расчетах находились в диапазоне от 1 до 10. В рассмотренном диапазоне изменения концентрации водорода в водородно-азотной смеси диссоциация молекул водорода становится заметной при температуре выше 2500 К, что приводит к увеличению равновесного коэффициента теплопроводности газовой смеси, обеспечивая тем самым повышение теплового потока в системе «термическая плазма-обрабатываемый материал». Максимальное значение коэффициента теплопроводности достигается при температуре 3500 К, а практически полная диссоциация достигается при температуре, превышающей 4500 К. В результате оценки температур полного испарения оксидов WO_3 , NiO , Fe_2O_3 определено, что величина температуры полного испарения оксида железа Fe_2O_3 (2450 К) является минимально необходимой температурой для осуществления процесса получения нанопорошка системы W-Ni-Fe через газовую фазу. Из результатов расчетов выхода восстановленных металлов следует, что при стехиометрическом количестве водорода в условиях равновесия полностью могут быть восстановлены до металла лишь оксиды NiO и Fe_2O_3 , для полного восстановления WO_3 необходим избыток водорода равный двукратному и выше. Рассчитанные значения затрат энергии, необходимые для получения 1 кг нанопорошка системы W-Ni-Fe при заданных параметрах из исходных реагентов, при температуре, обеспечивающей полное испарение исходных оксидов (3500 К) при избытках восстановителя от 2 до 10 находятся в диапазоне от 109 до 260 МДж/кг.

В четвёртой главе определены конструктивно-технологические характеристики работы электродугового плазмотрона, используемого в работе, системы смешения сырья с плазменным потоком в процессе плазменного водородного восстановления оксидного дисперсного сырья, при которых будет обеспечиваться его наибольшая полнота переработки. Описаны результаты экспериментальных исследований процессов плазмохимического синтеза нанопорошков индивидуальных металлов вольфрама (W) и никеля (Ni), которые

являются компонентами псевдосплава системы W–Ni–Fe, а также объекта исследования – нанопорошка системы W–Ni–Fe. Указаны параметры плазмохимического синтеза, управляющие формированием дисперсного и химического состава нанопорошкового продукта. Представлены результаты комплексного физико-химического анализа полученных нанопорошковых материалов. Определен и описан механизм формирования композитных наночастиц системы W–Ni–Fe в термической плазме.

Энергетический уровень процесса получения нанопорошков, определяемый значениями среднемаассовой 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 рационального проведения процесса плазмохимического синтеза нанопорошков. Плазменные процессы получения нанопорошков вольфрама, никеля и системы W–Ni–Fe реализуются при взаимодействии микропорошков оксидов соответствующих металлов или их смеси с азотно-водородной термической плазмой, генерируемой в ЭДП. Экспериментально установлено, что КПД ЭДП снижается при увеличении расхода водорода, при этом происходит также уменьшение энтальпии потока плазмы и равновесной среднемаассовой температуры. Увеличение расхода водорода для достижения необходимого теоретического избытка восстановителя при переработке оксидного сырья будет ухудшать энергетические характеристики ЭДП. Для предотвращения этого отрицательного эффекта предложено часть необходимого водорода вводить в процесс в составе транспортирующего газа, используемого для подачи в плазму дисперсного сырья.

Одной из основных задач при отработке конструктивно-технологических решений плазменных процессов переработки дисперсных материалов является обеспечение оптимальных условий ввода исходного сырья в плазменную струю. В этой связи был выполнен цикл экспериментальных исследований, направленных на поиск наиболее эффективной конструктивно-технологической схемы узла смешения газодисперсной струи сырья с плазменным потоком, обеспечивающей высокую степень превращения сырья в целевой продукт и необходимый ресурс работы. Испытано два варианта подачи сырья через один и два канала под углом 45° в плазменную струю, а также проанализировано влияние различного расхода транспортирующего газа и расхода дисперсного сырья на дисперсный состав получаемых нанопорошков.

Для анализа влияния условий и параметров плазмохимического синтеза на свойства получаемых нанопорошков индивидуальных компонентов системы W–Ni–Fe и выбора наиболее эффективных конструктивно-технологических схем были выполнены серии экспериментальных работ по плазмохимическому синтезу нанопорошков W и Ni,

являющимися базовыми компонентами объекта исследования. Диапазоны изменения параметров плазмохимического синтеза нанопорошков W и Ni приведены в таблице 3.

Таблица 3

Параметры плазмохимического синтеза нанопорошков W и Ni		
Объект исследования	W	Ni
Тип плазмохимического реактора	Реактор с ограниченным струйным течением с холодными стенками	
Тип электродугового плазмотрона	Плазмотрон с вихревой стабилизацией разряда и СДД	
Полезная мощность плазменной струи ($N_{\text{пол}}$), кВт	в диапазоне от 7 до 13	
Плазмообразующий газ	N_2 + (в диапазоне от 50 до 400 л/ч) H_2	N_2 + (350л/ч) H_2
Расход плазмообразующего газа ($G_{\text{пл}}$), м ³ /ч	в диапазоне от 1,0 до 1,5	
Организация смешения исходного сырья с плазменной струей	Радиальный ввод через 1, 2 канала в плазменную струю	
Транспортирующий газ	N_2 ; N_2+H_2	N_2
Расход транспортирующего газа ($G_{\text{тр}}$), м ³ /ч	в диапазоне от 0,3 до 0,8	
Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи ($I_{\text{пл}}$), МДж/кг (кВтч/м ³)	в диапазоне от 6 до 24 (от 2 до 8)	в диапазоне от 13 до 22 (от 4,4 до 7,6)
Расход исходного сырья ($G_{\text{пор}}$), г/мин	в диапазоне от 1,5 до 13,8	в диапазоне от 1 до 9,3

По результатам электронной микроскопии полученные порошки представляют собой полидисперсные системы, состоящие из частиц с преимущественно равноосной, округлой формой. Установлено присутствие в получаемом порошке вольфрама ограниченных частиц, что говорит о различных механизмах их образования в процессе плазмохимического синтеза. Размер частиц находится в диапазоне от 10 до 300 нм (Рис. 2). По результатам РФА нанопорошки однофазны и характеризуются присутствием металлического вольфрама, никеля. Содержание примесей кислорода в полученных нанопорошках соответствует диапазону от 1,2 до 2,5 масс. %.

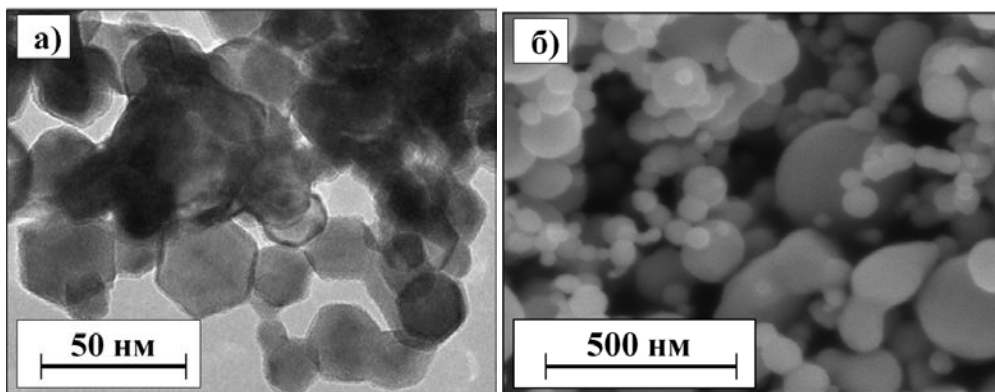


Рис. 2 SEM изображение нанопорошка вольфрама W (а), никеля Ni (б).

Выполненные экспериментальные исследования по влиянию расхода дисперсного сырья ($G_{\text{пор}}$) на свойства получаемого продукта определили, что при увеличении концентрации паров конденсируемого металла в соответствии с коагуляционным механизмом формирования наночастиц, происходит увеличение конечного размера частиц. На рисунке 3 представлена зависимость изменения значений удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и рассчитанного среднего размера частиц (r , нм) получаемых нанопорошков от расхода исходного сырья ($G_{\text{пор}}$), подаваемого в плазменную струю. Установлено, что увеличение расхода исходного сырья приводит к уменьшению значений удельной поверхности получаемых нанопорошков и, соответственно, к увеличению среднего размера получаемых наночастиц.

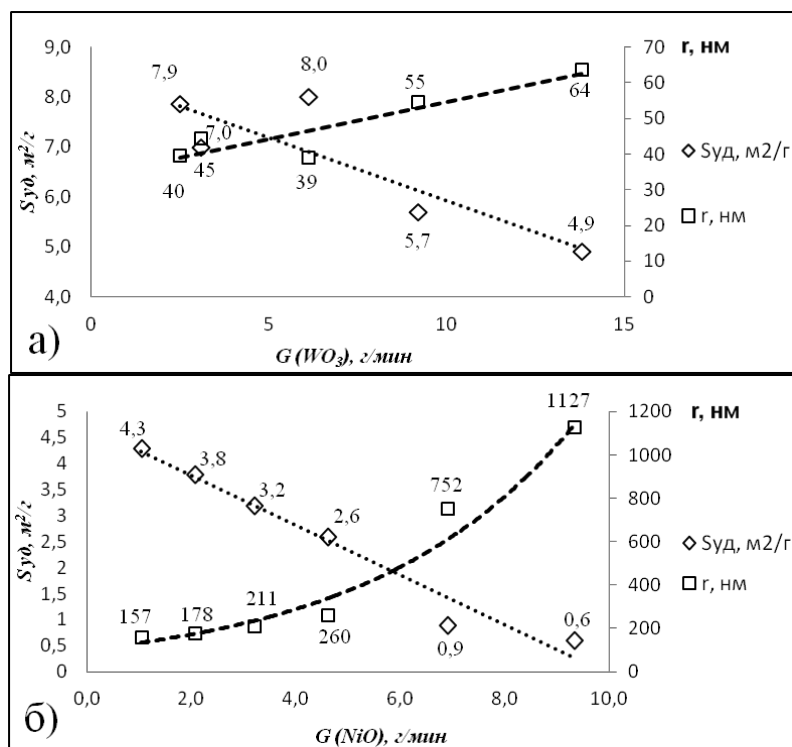


Рис. 3 Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и среднего размера частиц (r , нм) нанопорошка вольфрама (а) и никеля (б) от расхода исходного сырья (G).

В ходе экспериментальных исследований по влиянию параметров плазмохимического синтеза на полноту переработки исходного сырья определены значения параметров процесса и характеристики используемых конструкций, при которых достигается его наибольшая

переработка.

На основании результатов экспериментальных данных по синтезу нанопорошков индивидуальных металлов компонентов псевдосплавов W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда выполнены экспериментальные исследования процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe. Исследования проведены в диапазонах изменения параметров процесса, представленных в таблице 4.

Таблица 4

Параметры процесса получения нанопорошков системы W-Ni-Fe

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 плазменной струи ($N_{\text{пол}}$), кВт	в диапазоне от 4 до 15
Плазмообразующий газ	$N_2 + H_2$; N_2+H_2+Ar ; $Ar+N_2$
Расход плазмообразующего газа ($G_{\text{пл}}$), м ³ /ч	в диапазоне от 1,0 до 3
Организация смешения исходного сырья с плазменной струей	Радиальный ввод через 1, 2 канала в плазменную струю
Транспортирующий газ	N_2 ; $N_2 + H_2$
Расход транспортирующего газа ($G_{\text{тр}}$), м ³ /ч	в диапазоне от 0,3 до 0,8
Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи ($I_{\text{пл}}$), МДж/кг (кВтч/м ³)	в диапазоне от 5 до 25 (от 1,8 до 9)
Тип исходного сырья	Смесь №1: $WO_3+NiO+Fe_2O_3$ $WO_3(-50\text{мкм})$; NiO, $Fe_2O_3 (-25\text{мкм})$ Смесь №2: $WO_3+Ni+Fe$ $WO_3(-40\text{мкм})$; Ni, $Fe (-25\text{мкм})$
Расход исходного сырья ($G_{\text{пор}}$), г/мин	в диапазоне от 2 до 12

Удельная поверхность полученных нанопорошков находится в диапазонах от 3,6 до 10,3 м²/г, что соответствует среднему размеру наночастиц в диапазоне от 32 до 92 нм. На рисунке 4 представлено влияние изменения расхода исходного сырья ($G_{\text{пор}}$) на величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и среднего размера наночастиц (r , нм) системы W-Ni-Fe. Этот результат не отличается от экспериментальных данных, полученных при восстановлении индивидуальных оксидов металлов (W и Ni), в которых увеличения расхода сырья приводило к увеличению среднего размера получаемых наночастиц металлов.

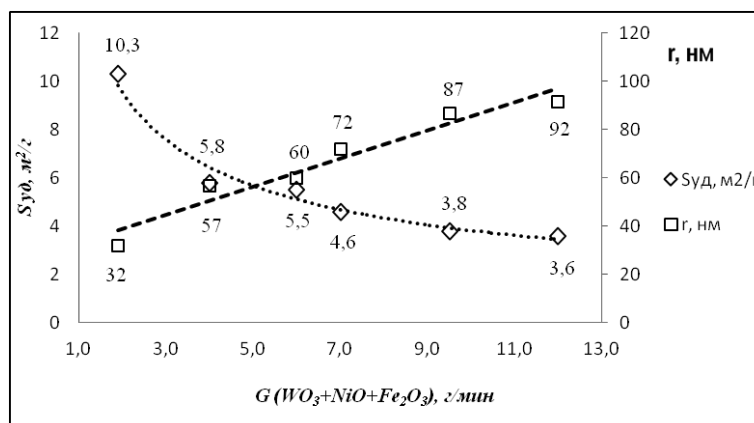


Рис. 4 Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и среднего размера частиц (r) нанопорошка системы W-Ni-Fe от расхода исходного сырья (G).

Экспериментально установлено, что при использовании плазмохимического реактора с холодными стенками и электродугового плазмотрона с самоустанавливающейся длиной дуги увеличение расхода исходного сырья приводит к его неполной переработке и росту содержания в целевом продукте микронной фракции. Двукратное снижение содержания микронной фракции обеспечивается при использовании двухканальной схемы смешения исходного сырья с плазменной струей. Переход на использование в качестве исходного сырья смеси порошков оксида вольфрама с никелем и железом, а также при использовании плазмохимического реактора «горячего» типа с установленной форкамерой из нержавеющей стали и электродугового плазмотрона с фиксированной длиной дуги позволили обеспечить наибольшую переработку дисперсного сырья.

С использованием комплекса локальных и поверхностно-чувствительных методов химического анализа установлено, что в нанопорошке преобладают частицы трёхкомпонентных сплавов W-Ni-Fe с размерами в диапазоне от 20 до 200 нм, форма частиц преимущественно округлая (Рис. 5). Химический состав нанопорошкового продукта соответствует массовому отношению компонентов W:Ni:Fe = 90:7:3. Сплавообразование протекает в приповерхностных слоях частиц на глубине до 15 нм, структура получаемых композитных наночастиц характеризуется как «ядро-оболочка», где ядро – вольфрам, а оболочка, толщиной от 2 до 5 нм – трёхкомпонентный сплав W-Ni-Fe. Установлено, что достигается равномерное распределение никеля и железа по поверхности всех частиц вольфрама (Рис. 6). Содержание общего кислорода в полученных нанопорошках составляло от

1,3 до 2,5 масс. %. Дополнительная термохимическая обработка нанопорошков в водородсодержащей среде позволяет обеспечить практически полное удаление кислорода, однако при этом происходит увеличение размера частиц в порошке и их агрегирование.

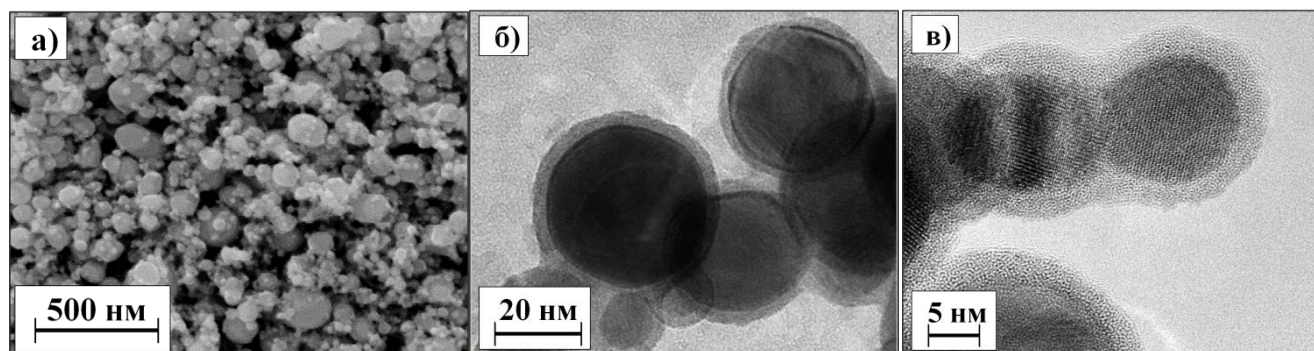


Рис. 5 РЭМ (а) и ПЭМ (б, в) изображения образца нанопорошка системы W-Ni-Fe.

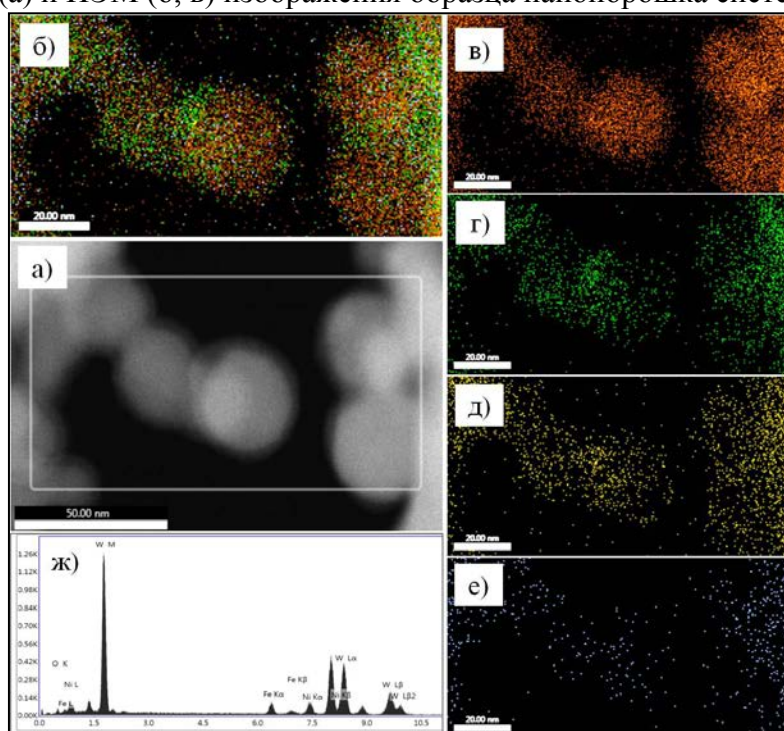


Рис. 6 ПЭМ-изображение частиц образца нанопорошка системы W-Ni-Fe (а). Карта распределения элементов: W (в); Ni (г); Fe (д); O (е); совмещенная карта (б). Интегральный спектр (ж).

Выявленные особенности морфологии и химического состава композитных частиц нанопорошка системы W-Ni-Fe, наряду с расчетными зависимостями равновесного выхода вещества нанопорошка от температуры позволили предложить механизм их формирования в термической плазме. В условиях снижающейся температуры система проходит последовательно смена равновесных состояний, определяемых текущей температурой. При этом именно форма частиц может служить в качестве критерия, определяющего механизмы их формирования в условиях плазмохимического синтеза. Формирование наночастиц при конденсации из газовой фазы в условиях плазмохимического синтеза может происходить по макромеханизмам «пар – жидкость – кристалл» (ПЖК), «пар – кристалл» (ПК) и смешанному, включающем совокупность указанных механизмов (ПЖК-ПК). Механизм ПЖК реализуется,

если в условиях снижающейся температуры процесса максимальный выход вещества наночастиц обеспечивается при температурах, превышающих температуру плавления (форма наночастиц-сферическая). Механизм ПК определяет формирование наночастиц, если образование вещества наночастиц происходит при температурах ниже температуры плавления вещества наночастиц или вещество вообще не существует в жидком состоянии (наночастицы имеют огранку). Если при формировании наночастиц в условиях снижения температуры процесса вещество претерпевает кристаллизацию (затвердевание) до достижения максимум выхода, то происходит смена механизма формирования частиц с ПЖК на ПК и в получаемом продукте будут присутствовать как сферические, так и ограненные частицы. Как следует из зависимости равновесного выхода металлов от температуры в системе W-Ni-Fe-O-H (Рис. 7а) формирование наночастиц железа и никеля в условиях равновесия при снижающейся температуре будет происходить по макромеханизму ПЖК, в то время как наночастицы вольфрама будут формироваться по смешанному макромеханизму ПЖК-ПК. 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, в то время как полное восстановление оксидов никеля и железа происходит при температуре 1700÷1800 К и ниже. Из этого следует, что при равновесном охлаждении реагирующей системы конденсация никеля и железа будет начинаться в условиях, когда максимально возможный выход вольфрама достигнут и весь вольфрам присутствует в твердом состоянии. Если вольфрам находится в виде наноразмерных частиц, то при охлаждении системы будет обеспечиваться как конденсация никеля и железа на поверхности наночастиц вольфрама, так и захват твердыми наночастицами вольфрама жидких наночастиц никеля и железа. В результате формируются наноструктуры типа «ядро – оболочка», в которых ядром является вольфрам, а оболочкой – сплав никеля и железа. Принципиальная схема формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы представлена на рисунке 7б.

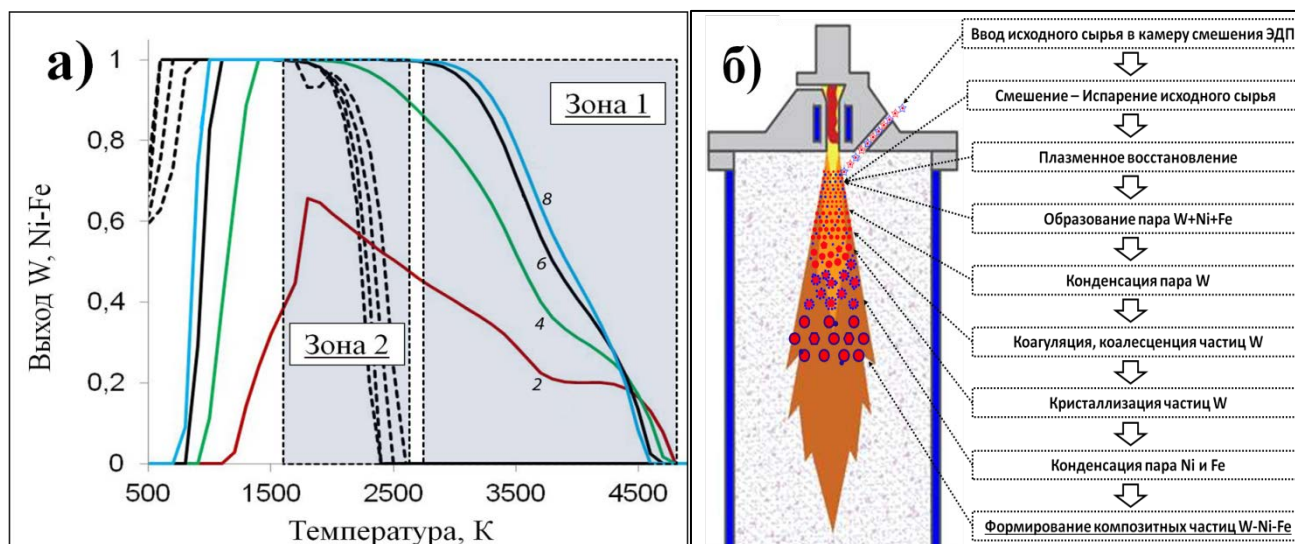


Рис. 7. Зависимость выхода конденсированных металлов от температуры в системе W-Ni-Fe-O-H при различных избытках водорода (а): Зона 1-область конденсации вольфрама, Зона 2-область конденсации никеля и железа при избытках водорода 2, 4, 6, 8. Схема формирования композитных наночастиц системы W-Ni-Fe в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы (б).

Результаты выполненных экспериментальных исследования процесса плазмохимического синтеза нанопорошков системы W-Ni-Fe при массовом соотношении металлов W:Ni:Fe (95:3,5:1,5), а также нанопорошков системы W-Cu при массовом соотношении металлов W:Cu (80:20) подтвердили механизм формирования получаемых наночастиц, имеющих структуру «ядро-оболочка», в результате химической соконденсации паров металлов из газовой фазы.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований по испытанию полученных наноразмерных порошков системы W-Ni-Fe в процессе плазменной сфероидизации их нанопорошковых микрогранул.

В качестве прекурсоров использовались нанопорошковые микрогранулы системы W-Ni-Fe с преимущественным размером в диапазоне от 25 до 50 мкм, полученные спеканием нанопорошка системы W-Ni-Fe (массовое соотношение металлов 90W:7Ni:7Fe) при термохимической обработке в среде водорода при температурах 900 °С (Тип №1) и 1000 °С (Тип №2), а также полученные протиранием нанопорошка на металлическом сите с органическим связующим компонентом и последующей сушкой (Тип №3) (Рис. 8а-в). Экспериментальные исследования процесса плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул выполнены на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН в диапазонах изменения параметров процесса, представленных в таблице 5.

Таблица 5

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 струей	Радиальный ввод прекурсора через 2 отверстия
Полезная мощность плазменной струи ($N_{пл}$), кВт	от 1,6 до 6
Плазмообразующий газ	Ar + 4об.% H ₂
Расход плазмообразующего газа ($G_{пл}$), м ³ /ч	от 1,5 до 1,9
Транспортирующий газ	Ar
Расход транспортирующего газа ($G_{тр}$), м ³ /ч	от 0,2 до 0,8
Среднемассовая удельная энтальпия плазменной струи ($I_{пл}$), кВтч/м ³	от 1 до 3
Расход прекурсора, г/мин	от 2,5 до 10

В результате процесса электродуговой плазменной сфероидизации нанопорошковых микрогранул системы W-Ni-Fe показана возможность получения плотных частиц сферической формы в диапазоне размеров от 20 до 50 мкм (Рис. 8г-е). Из-за высокой скорости охлаждения расплавленных частиц, образующихся в процессе обработки гранул в плазме, внутренняя структура частиц имеет характерный размер зерен в диапазоне от 0,5 до 2 мкм (Рис. 8ж-и). Химический состав продукта плазменной сфероидизации соответствует составу прекурсора при массовом соотношении металлов 90W:7Ni:7Fe. Гранулирование исходного нанопорошкового сырья при использовании термохимической обработки в водороде при температуре 900 °C и 1000 °C не позволило получить гранул узкого распределения по размерам и стойких к механическому разрушению. Использование органической связки приводит к формированию гранул округлой формы с достаточно узким распределением по размерам (Рис. 8в), при этом стойкость к механическому разрушению остаётся на низком уровне. Из-за частичного разрушения гранул в процессе их транспорта в зону смешения обрабатываемого материала с плазменной струей подбор технологических параметров нагрева частиц в потоке плазмы, при которых происходит их расплавление и последующая кристаллизация без процесса испарения части материала, не может быть осуществлен. Частицы разрушенных гранул при попадании в

плазменную струю испаряются, что при дальнейшем охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока приводит к образованию наноразмерных частиц. Выход годного сфероидизированного микропорошка при этом составляет 80 мас. %.

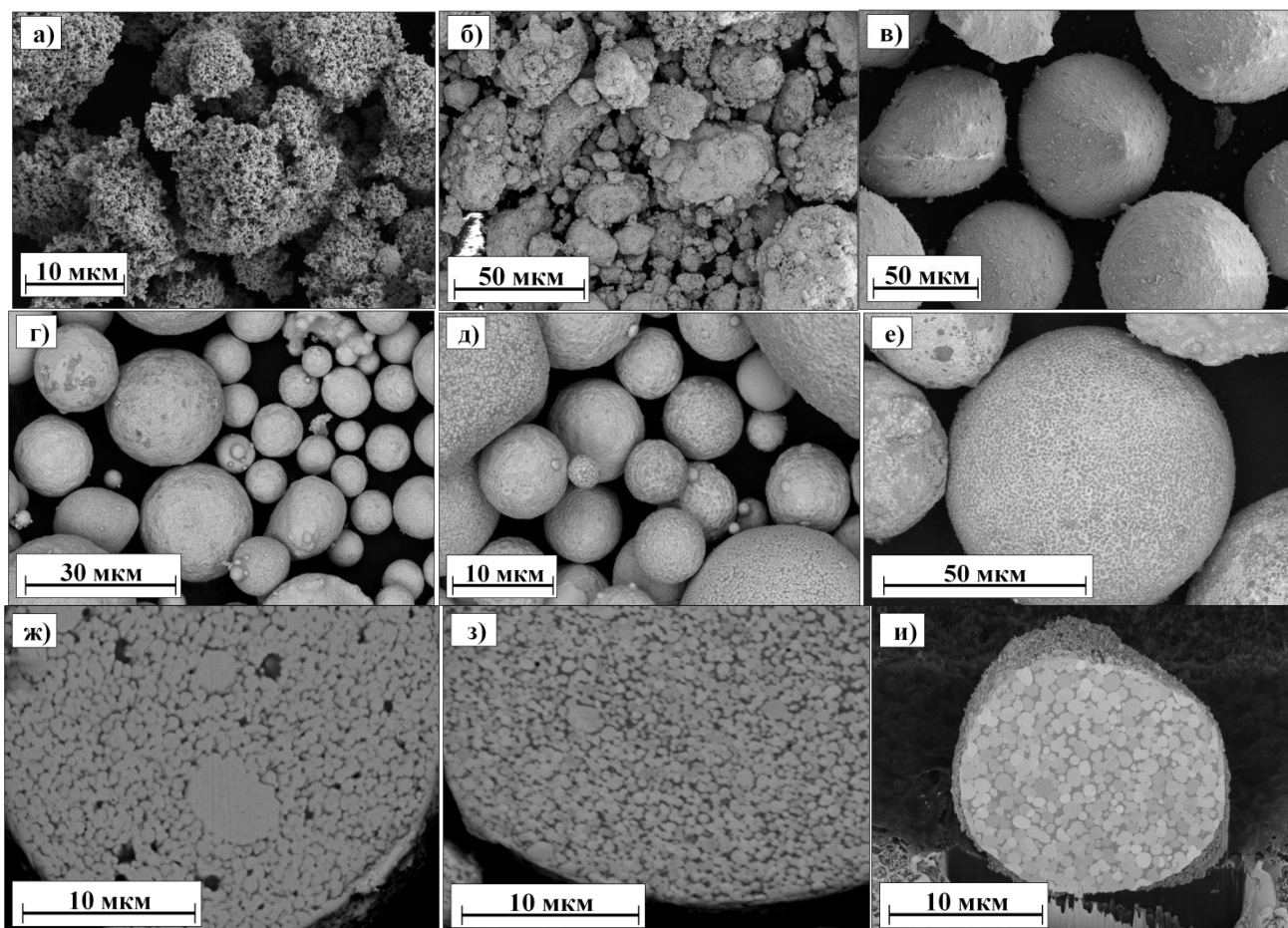


Рис. 8 SEM-изображение гранул прекурсора системы W-Ni-Fe (а)-Тип №1; (б)-Тип №2; (в)-Тип №3, а также продукта после плазменной сфероидизации прекурсора Тип №1-(г); Тип №2-(д); Тип №3-(е). Характерное изображение внутренней структуры индивидуальных частиц, полученных в результате плазменной обработки прекурсоров Тип №1-(ж); Тип №2-(з); Тип №3-(и).

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.

Основное содержание диссертации представлено в следующих научно– технических публикациях

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.