

УДК 533.9.07

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-103-109

EDN: OJBVDZ

PACS: 52.75.Hn



Исследование возможности применения плазмотрона переменного тока для получения ультрадисперсного карбида вольфрама

Ю. Д. Дудник, В. Е. Кузнецов, А. А. Сафронов, В. Н. Ширяев, О. Б. Васильева,
Д. А. Гаврилова, М. А. Гаврилова

Рассматриваются особенности плазмохимического процесса получения карбида вольфрама с использованием плазмотрона переменного тока, синтез проведен в плазме водорода и метана. Процесс получения карбида вольфрама заключается в следующем: порошок оксида вольфрама WO_3 подвергается воздействию плазменного потока H_2 и CH_4 с максимальной температурой до 10000 К. В большинстве экспериментов, расход газовой смеси составил до 0,02 г/с, мощность плазмотрона до 3 кВт. Для полученных образцов были проведены рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементное картирование. Установлено, что при синтезе получен карбид вольфрама WC , его размеры находятся в пределах 5–20 мкм.

Ключевые слова: плазмотрон, переменный ток, водород, метан, карбид вольфрама, плазмохимический синтез.

Введение

В настоящее время существует высокая потребность в материалах, обладающих рядом определенных свойств: высокой термостой-

костью, прочностью, изоляционными свойствами и др. Интерес со стороны промышленных производств к такого рода материалов постоянно растёт, что влечет за собой необходимость создания новых или усовершенствования уже имеющихся технологий и средств их получения.

Реализация плазмохимического процесса в рамках технологической установки требует наличия таких элементов как плазмотрон, плазменный реактор, системы водо- и газоснабжения, системы электропитания, системы очистки отходящих газов и т. д. При этом, для создания, совершенствования и автоматизации плазменных систем в технологических процессах промышленности или в научных приложениях необходимо иметь глубокие знания о природе физических явлений сопровождающих горение электрической дуги и о процессах взаимодействия дуги и потока обрабатываемого вещества.

Плазмотроны являются ключевым элементом в плазмохимических процессах благодаря их способности генерировать высокоэнтальпийные газовые потоки, что позволяет

Дудник Юлия Дмитриевна¹, н.с.

E-mail: julia_dudnik-s@mail.ru

Кузнецов Владимир Евгеньевич¹, зав. лаб., в.н.с., к.т.н.

Сафронов Алексей Анатольевич¹, зав. отд., д.т.н.

Ширяев Василий Николаевич¹, с.н.с.

Васильева Ольга Борисовна¹, н.с.

Гаврилова Диана Александровна^{1,2}, вед. инженер.

Гаврилова Марианна Александровна^{1,2}, вед. инженер.

¹ФГБУН Институт электрофизики и электроэнергетики РАН.

Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб. 18.

²ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт.

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26.

Статья поступила в редакцию 1.06.2023

Принята к публикации 27.06.2023

© Дудник Ю. Д., Кузнецов В. Е., Сафронов А. А., Ширяев В. Н., Васильева О. Б., Гаврилова Д. А., Гаврилова М. А., 2023

интенсифицировать химические процессы в газовой фазе с резким уменьшением зоны реакции, размера технологического оборудования и увеличения выхода полезного продукта. В данной работе рассмотрены особенности получения карбидных материалов в плазме дугового разряда плазмотрона переменного тока.

Практическим интересом к карбиду вольфрама обусловлены интенсивные фундаментальные исследования кристаллической и электронной структуры, а также физико-химические свойства как WC, так и родственных соединений и систем с его участием. Разработки подобных материалов [1] ведутся достаточно давно для различных областей промышленности, где требуются особые физические свойства, такие как кристаллообразование, твердость, тугоплавкость, дисперсность частиц и т. д. Они могут применяться для инструментов в металлообрабатывающей, буровой и горнодобывающей промышленности в сложных условиях высокого давления, высокой температуры и в агрессивных средах [2, 3]. В последние 20 лет особенно активно ведутся исследования, связанные с получением и применением карбида вольфрама в нанокристаллическом состоянии.

К настоящему времени разработаны многочисленные методы их получения, отличающиеся структурой и размерами кристаллов конечного продукта, сортом и количеством примесей. Согласно известным классификациям способы синтеза условно подразделяют на химические, физические, и механические. Однако четких границ между этими методами не существует, а поскольку каждый метод – это уникальная технология и существует множество комбинаций, их можно разделить на следующие классы: химические методы (пиролиз; золь-гель синтез; механохимический синтез) и физические методы. Наиболее известные (промышленные) способы получения карбида вольфрама: насыщение вольфрама углеродом; восстановление оксида вольфрама углеродом с последующей карбидизацией; осаждение из газовой фазы при разложении карбонила вольфрама при высокой температуре; электролиз расплавленных солей; выращивание из расплава монокристаллов WC. Однако, традиционные методы получения карбидов вольфрама подразумевают подго-

товку сырья, что сопровождается значительными сбросами химически активных реагентов, необходимых для разложения и преобразования химических соединений минералов [4].

В данной работе плазмохимический процесс применялся для синтеза порошка карбида вольфрама. Был выполнен ряд экспериментов по определению рабочих параметров синтеза, отработаны основные элементы экспериментальной установки, собран испытательный стенд, проведены исследования по определению условий, таких как состав газов-реагентов, мощности плазмотрона, расхода плазмообразующего газа, на образование карбида вольфрама.

Описание процесса плазменного синтеза

Плазменный способ получения карбидных материалов представляется более эффективным в силу ряда особенностей: обеспечивает высокую скорость обработки, высокую температуру обработки для испарения всех реагентов, высокую скорость закалки для образования ультрадисперсных порошков и широкий выбор реагентов. В ряде источников по термическому плазменному синтезу металлов, керамики и композитов показано, что этот процесс дал новое направление многим промышленным применениям, как один из наиболее многообещающих методов получения наноразмерных порошков.

В ИЭЭ РАН разработаны высоковольтные электродуговые плазмотроны переменного тока [5, 6], которые могут применяться в данных экспериментах. Отличительной чертой плазмохимического метода является перевод исходного сырья в газообразное состояние и протекание химических реакций в течение времени порядка 10^{-1} – 10^{-3} с. В последствие происходит быстрое охлаждение зародышей кристаллизации, что предотвращает их значительный рост.

На рисунке 1 представлена блок-схема процесса плазмохимического синтеза, которая включает в себя следующие основные элементы:

1. Источник питания плазмотрона, состоящий из силового трансформатора тип ОС-100/6, измерительной системы;
2. Плазмотрон переменного тока с системой подачи плазмообразующего газа (сме-

си газов), охлаждающей жидкости и оборудованный блоком регулирования и измерения их расходов;

3. Реактор, который также является продолжением плазмотрона и имеет единую с ним камеру, в которой происходит смешение потоков плазмы с обрабатываемым веществом. Камера водоохлаждаемая, оснащена устройством подачи материала – прекурсора, системой измерения температуры и расхода воды;

4. Уловитель продукта, предназначенный для принудительной конденсации и вывода продуктов;

5. Система очистки и вывода отходящих газов.

Плазмохимическая установка [7], включает в себя плазмотрон переменного тока мощностью до 5 кВт с реактором, футерованным графитом с выходным сменным сопловым наконечником. На фланце реакционной камеры через переходной штуцер установлен питатель для подачи материала (оксид вольфрама). Питатель включает в себя корпус, бункер для продукта, магистраль выравнивающая давление среды, два двигателя, один из которых приводит во вращение вал с диском питающего устройства, а второй обеспечивает привод вибратора для предотвращения слипания порошка в устройстве. Через сменные сопла плазмохимическая установка соединяется с системой улавливания готового продукта и системой очистки.

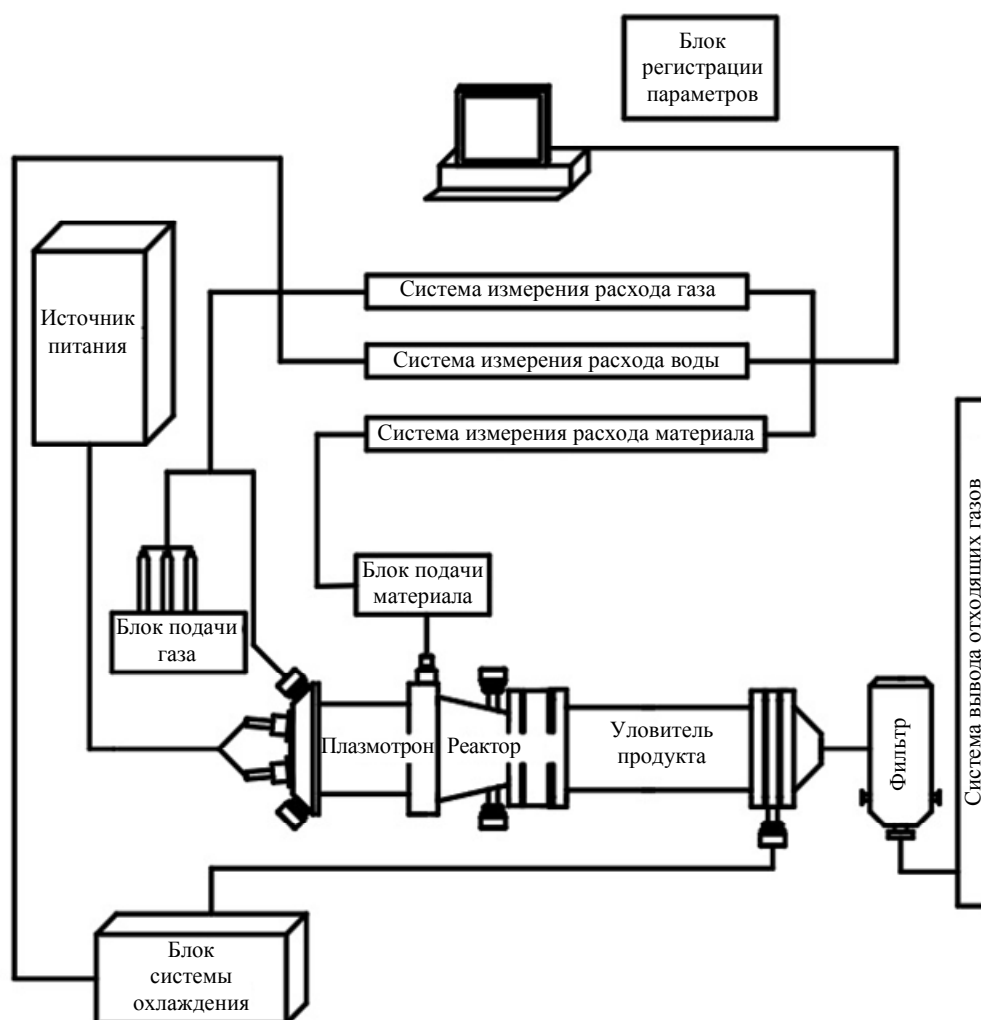


Рис. 1. Блок-схема процесса плазмохимического синтеза

Плазмотрон [7] состоит из следующих основных составных элементов: корпуса, реакционной камеры, электродов со сменными наконечниками. Корпус выполнен из нержавеющей

стали, в нем размещены два цилиндрических канала расположенные под углом 15° к оси плазмотрона, в которые устанавливаются электродные узлы, соединенными со

штуцерами для подвода и отвода плазмообразующего газа, клеммами для подключения электропитания. Наконечники электродов имеют цилиндрическую или острейную форму [8], выполнены из вольфрама. Под воздействием высокого напряжения, прикладываемого между электродами, происходит электрический пробой промежутка между стенкой каждого канала и буртом наконечника-электрода. Загораются две дуги, которые под воздействием газового потока, подаваемого тангенциально в каналы, выдуваются на торцы электрода и далее, выходя на их концы, замыкаются между собой в камере, и дуга начинает гореть от торца одного электрода до торца другого. Сформированный в канале спиралевидный поток газа отводит от центра дуги излишнее тепло, не давая сформироваться разного рода неустойчивостям плазменного канала, которые могли бы возникнуть из-за существенных градиентов температуры.

Достоинством и важной особенностью данной конструкции является ее простота, способность работать в широком диапазоне газовых сред и смесей с расходом от 0,005 г/с до 1 г/с в диапазоне мощности до 5 кВт. Использование в плазмотроне различных плазмообразующих газов и их смесей существенно расширяет потенциальные возможности плазмохимической установки. При добавлении в плазмообразующий газ (аргон) водорода или метана возможно увеличение эффективной мощности плазмотрона в несколько раз. Это может быть существенно для сокращения времени обработки и уменьшения дисперсии размеров частиц получаемого материала. Следует отметить, что смешивание различных газов в плазмотроне переменного тока, рассматриваемого в данной работе, возможно без его остановки и переналадки, что позволяет проводить широкий круг экспериментов без дополнительных затрат времени и ресурсов.

Результаты и обсуждения

В ходе проведенных исследований выполнен ряд экспериментов по получению карбидных материалов со следующими параметрами:

- мощность плазмотрона до 3 кВт;
- расход аргона до 1 г/с;
- расход метана до 0,1 г/с;
- расход водорода до 0,01 г/с.

Фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 44 mA) с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-2. Элементный состав и морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH, оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) Oxford INCA x-act.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что фаза WC формируется в образцах, время эксперимента для которых составило 12 минут и более (рис. 2). В образце, полученном в ходе эксперимента продолжительностью 9 минут, фаза карбида вольфрама отсутствует, однако появление рефлексов WO_2 свидетельствует о начале процесса восстановления. Карбид вольфрама может формироваться, в том числе, на основе фазы кубического W, о чем свидетельствует образование металлического вольфрама во втором эксперименте (12 мин.) и его отсутствие в двух последующих (15 и 20 мин.). Полученные дифрактограммы показывают, что с увеличением времени эксперимента растет интенсивность пиков карбида вольфрама, относительно других фаз, а также продолжается процесс восстановления: в экспериментах продолжительностью 15 и 20 минут наиболее интенсивные рефлексы характерны уже не исходному WO_3 , а восстановленному WO_2 .

Морфология полученных материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Снимки СЭМ образца, полученного после 20-ти минут эксперимента, сделанные, в том числе, в режиме контраста по атомному номеру (BSE), демонстрируют, что содержащиеся вольфрам частицы находятся в матрице углерода, присутствовавшего в прекурсор и образовавшегося в результате конверсии метана в плазме (рис. 3). Для остальных образцов наблюдалась аналогичная картина поверхности.

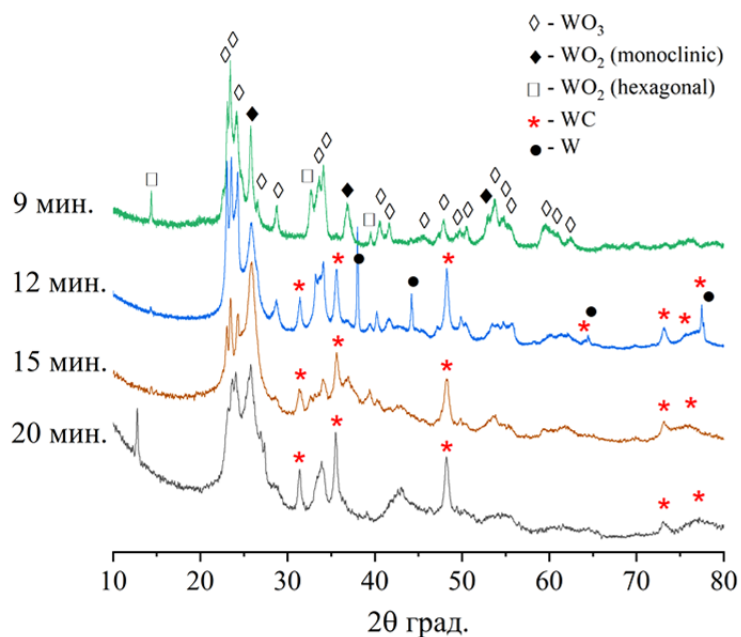


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в ходе экспериментов различной продолжительностью

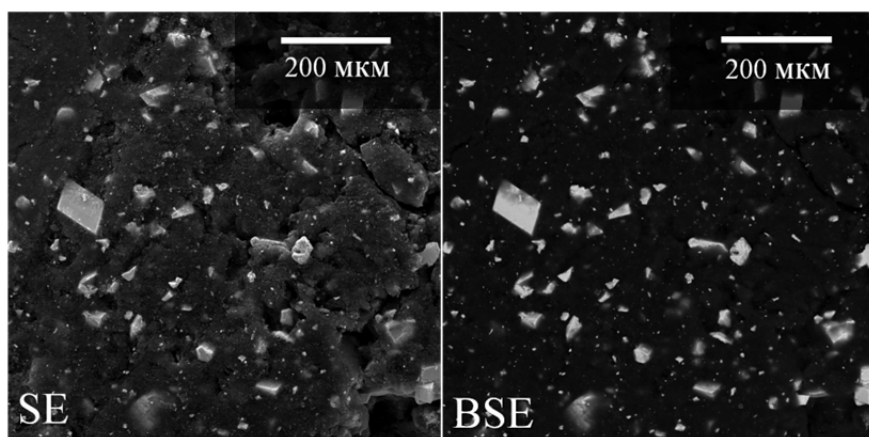


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образца, полученного в ходе 20-ти минут эксперимента

Микрофотографии СЭМ с наложенными на них результатами элементного картирования поверхности, а также спектры карт материала, образовавшегося в ходе 20 минут эксперимента, представлены на рисунке 4. Метод элементного картирования был выбран поскольку определить количественный состав образцов, содержащих легкие элементы, такие как С и О, с высокой точностью на основании РСМА не представляется возможным. Элементное картирование показало наличие в образце частиц неправильной формы, спектр которых соответствует карбиду вольфрама. На основании полученных снимков СЭМ опреде-

лено, что размеры частиц WC находятся в диапазоне 5–20 мкм. Также результаты СЭМ показали, что в образце присутствуют крупные углеродные структуры и небольшое количество мелких частиц округлой формы. Согласно полученным картам сферические частицы представляют собой металлический вольфрам, который не удалось идентифицировать методом РФА из-за его низкого содержания в образце и большой рассредоточенности по объему пробы. Наличие следов Fe и Cr связано с попаданием в образец материала корпуса плазмотрона во время работы плазмотрона.

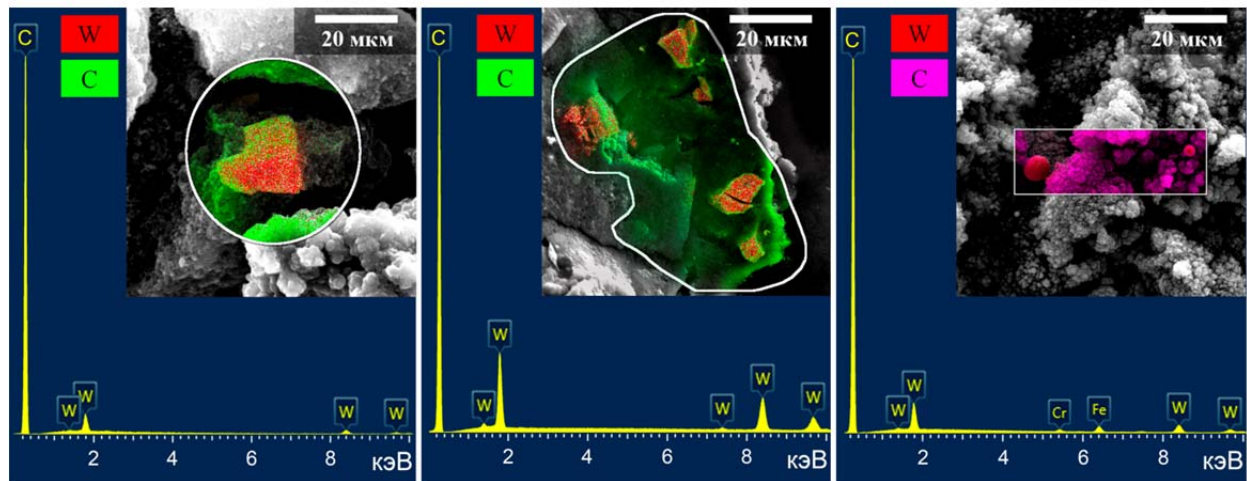


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ и элементные карты поверхности образца, полученного в ходе 20 минут эксперимента

Заключение

В работе рассмотрены особенности плазмохимического процесса получения карбида вольфрама, приведено описание экспериментальной установки на базе плазмотрона переменного тока. Установлены параметры процесса получения карбидных материалов - продолжительности плазменной обработки, долевого состава исходных смесей, морфологические особенности конечного продукта.

Наиболее успешные результаты синтеза получены в плазме водорода и метана в качестве плазмообразующих газов с расходом до 0,02 г/с, мощность плазмотрона до 3 кВт. Установлены долевые соотношения компонент и пороговое время обработки для плазменного получения ультрадисперсных материалов. Определено, что частицы карбида вольфрама образуются при продолжительности эксперимента более 12 минут. После 20 минут синтеза получены частицы WC с размерами 5–20 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балахонов Д. И., Макаров И. А. / Расплавы. 2020. № 2. С. 113–123.
2. Wahlberg S., Grenthe I., Muhammed M. / Nanostructural Materials. 1997. Vol. 9. P. 105–108.
3. Zhu Y. T., Manthiram A. / Composites Part B, Engineering. 1996. Vol. 27. № 5. P. 407–413.
4. Кушхов Х. Б., Карданов А. Л., Адамокова М. Н. / Расплавы. 2012. № 4. С. 65–73.
5. Сафронов А. А., Кузнецов В. Е., Васильева О. Б., Дудник Ю. Д., Ширяев В. Н. / Приборы и техника эксперимента. 2019. № 2. С. 58–66.
6. Сафронов А. А., Кузнецов В. Е., Дудник Ю. Д., Ширяев В. Н., Васильева О. Б. / Прикладная физика. 2021. № 3. С. 66–71.
7. Кузнецов В. Е., Дудник Ю. Д., Сафронов А. А., Ширяев В. Н., Васильева О. Б. / Прикладная физика. 2022. № 2. С. 72–77.
8. Кузнецов В. Е., Киселев А. А., Овчинников Р. В., Дудник Ю. Д. / Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. 2012. № 2 (146). С. 100–104.

Study of the possibility of using an alternating current plasma torch to obtain ultrafine tungsten carbide

Yu. D. Dudnik¹, V. E. Kuznetsov¹, A. A. Safronov¹, V. N. Shiryayev¹,
O. B. Vasilieva¹, D. A. Gavrilova^{1,2} and M. A. Gavrilova^{1,2}

¹ Institute for Electrophysics and Electric Power of Russian Academy of Sciences
18 Dvortsovaya nab., St. Petersburg, 191186, Russia
E-mail: julia_dudnik-s@mail.ru

² St. Petersburg State Institute of Technology
26 Moskovski Ave., St. Petersburg, 190013, Russia

Received 1.06.2023; accepted 27.06.2023

The paper deals with the features of the plasma-chemical process for obtaining tungsten carbide using an alternating current plasma torch, the synthesis was carried out in hydrogen and methane plasma. The process of obtaining tungsten carbide is as follows: WO₃ tungsten oxide powder is exposed to H₂ and CH₄ plasma flow with a maximum temperature of up to 10000 K. The gas mixture flow rate was up to 0.02 g/s, the plasma torch power was up to 3 kW in most of experiments. The obtained samples were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and elemental mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. It was found that during the synthesis tungsten carbide WC was obtained, its dimensions are in the range of 5–20 microns.

Keywords: plasma torch, alternating current, hydrogen, methane, tungsten carbide, plasma-chemical synthesis.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-5-103-109

REFERENCES

1. Balakhonov D. I. and Makarov I. A., *Rasplavi*, № 2, 113–123 (2020).
2. Wahlberg S., Grenthe I. and Muhammed M., *Nanostructural Materials* **9**, 105–108 (1997).
3. Zhu Y. T. and Manthiram A., *Composites Part B, Engineering* **27** (5), 407–413 (1996).
4. Kushnov H. B., Kardanov A. L. and Adamokova M. N., *Rasplavi*, № 4, 65–73 (2012).
5. Safronov A. A., Kuzhnetsov V. E., Vasilieva O. B., Dudnik Yu. D. and Shiryayev V. N., *Instruments and Experimental Techniques* **62** (2), 193–200 (2019).
6. Safronov A. A., Kuznetsov V. E., Dudnik Yu. D., Shiryayev V. N. and Vasilieva O. B., *Applied Physics*, № 3, 66–71 (2021) [in Russian].
7. Kuznetsov V. E., Dudnik Yu. D., Safronov A. A., Shiryayev V. N. and Vasilieva O. B., *Applied Physics*, № 2, 72–77 (2022) [in Russian].
8. Kuznetsov V. E., Kiselev A. A., Ovchinnikov R. V. and Dudnik Yu. D., *Scientific and technical statements of the St. Petersburg State Polytechnic University. Physical and mathematical sciences*, № 2 (146), 100–104 (2012).