

УДК 621.762.2+661.878

ИССЛЕДОВАНИЕ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. Д. И. Балахонов¹, *, С. В. Николенко¹

¹Институт материаловедения ДВО Российской академии наук — обособленное подразделение ХФИЦ ДВО Российской академии наук, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680033 Россия

*e-mail: karoxar@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Исследованы структуры боридов вольфрама, полученных из минерального вольфрамсодержащего концентрата, на экспериментальной установке электродуговой СВЧ-плазмы. Разработана схема установки с генератором СВЧ-поля, плазмотроном косвенного действия и реакционной камерой. Рассмотрены некоторые вопросы позиционирования плазмотрона на волноводной камере и формирования СВЧ-потока плазмы в зоне конфузора с последующим выходом потока в зону концентрата. Дано описание процессов, протекающих при плазмохимическом синтезе боридов вольфрама. Изложен способ изготовления и подготовки смеси на основе многокомпонентного минерального концентрата — шеелита Дальневосточного региона. Приведены результаты анализа химико-физических свойств боридов вольфрама, полученных при локальном высокоэнергетическом воздействии потоком плазмы с удельной мощностью 10–100 кВт/см². В ходе исследований получены соединения WB, WB₂, W₂B и W₂B₅. Обоснована перспективность применения плазменных технологий для формирования тугоплавких соединений на основе бора и вольфрама из шеелитового концентрата.

Ключевые слова: шеелит, бориды, борид вольфрама, плазмотрон, плазма, плазмохимический синтез

DOI: 10.31857/S0002337X23060039, **EDN:** ЕКРЛЛТ

ВВЕДЕНИЕ

Применяемые повсеместно в металлообработке, электротехнике, химической и др. отраслях народного хозяйства соединения на основе тугоплавких металлов W, Ti, Zr, Mo, Hf с неметаллами, бором или углеродом, и по сей день не нашли полноценной альтернативы. Различные сплавы и композиты, получаемые на основе карбидов и боридов тугоплавких металлов, являются сверхтвердыми материалами, позволяющими добиваться высоких показателей твердости, износо- и жаростойкости в различных областях своего применения [1–3].

Для создания конкурирующей технологической среды в стране, где есть серьезная машиностроительная отрасль, жизненно необходимы развитие и наращивание производства собственного доступного металлорежущего инструмента. Для производства тугоплавких соединений для металлообработки необходима сырьевая и технологическая основа, позволяющая быстро и безопасно добывать и производить все компоненты будущей продукции. Например, минерального сырья, содержащего вольфрам (в т.ч. ферберита, гюбнерита, а также шеелита), в Дальневосточном (ДВ) регио-

недостаточно для покрытия необходимых объемов производства по всей России [3, 4].

Существует много технологических примеров получения тугоплавких соединений на основе карбидов и боридов вольфрама, в т.ч. и из шеелитового концентрата [4–9]. Активно прорабатывается возможность получения тугоплавких соединений на основе карбидов и боридов титана [2, 3, 5, 8] из минеральных концентратов ДВ-региона [3, 8, 9].

Целью работы является исследование боридов вольфрама, полученных из вольфрамсодержащего концентрата при воздействии СВЧ-плазмой. Основным направлением исследований является разработка технологии плазмохимического синтеза боридов вольфрама из многокомпонентного минерального сырья, минуя стадии гидрометаллургической и химической переработки. В свою очередь решается целый комплекс задач технической и методологической направленности [9], изучается природа и свойства получаемых в ходе синтеза материалов.

Кроме того, нарабатывается опыт использования СВЧ-излучения для формирования потока

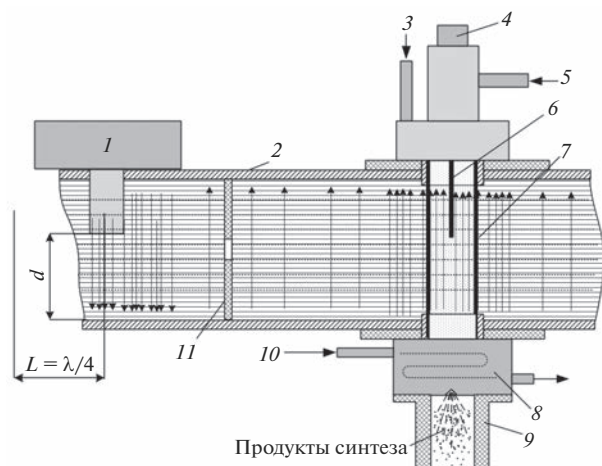


Рис. 1. Схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере: 1 – магнетрон, 2 – волновод, 3 – штуцер подачи смеси, 4 – винт регулировки катода, 5 – штуцер подачи газа, 6 – катод, 7 – огнеупорная трубка, 8 – концентратор, 9 – горловина реакционной камеры, 10 – трубка охладителя, 11 – мембрана.

плазмы как инструмента для синтеза новых соединений из минерального сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения боридов вольфрама в качестве источника плазмы применялась экспериментальная СВЧ-установка (рис. 1). Для понимания процессов, протекающих в ходе плазмохимического синтеза, важно понимать методику экспериментов.

Одним из подходов для реализации аппаратной части установки, является применение СВЧ-генератора (магнетрона) электромагнитного поля частотой 2.44 ГГц, вся установка выполнена по принципу “магнетрон–волновод–плазмотрон”. Схема размещения магнетрона и плазмотрона на камере волновода представлена на рис. 1, где расстояние между осевыми центрами фактически приближено к значению $L_1 \approx \lambda$ (λ – длина волны, генерируемая антенной магнетрона).

На практике сложно идеально установить местоположение точки наибольшей напряженности электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей, в связи с чем теряется некоторая мощность P_e . Так, в работах [11, 12] представлено обширное объяснение природы поведения высокочастотных волн в различных типах волноводных камер. В качестве волновода 2 применялась прямоугольная камера, стенки которой выполнены из металла. Для большей наглядности на схеме (рис. 1) показаны силовые линии электромагнитного поля с увеличением их плотности в зоне повышенной напряженности. Для достижения резонирующего эффекта в каме-

ру волновода добавлена перегородка – мембрана с щелью 11, позволяющая более эффективно использовать мощность магнетрона.

В качестве основного источника плазмы применяется плазмотрон косвенного действия, разделенный в свою очередь на три основные составляющие: устройство подачи смеси 3 и газа 5, огнеупорная трубка 7 волноводной камеры с подводом газа в зону формирования дугового разряда, концентратор 8, формирующий поток плазмы. Поджог дуги и стабилизация дугового разряда в плазмотроне проводятся за счет стержня – катода 6, выполненного из вольфрамового прутка.

Предварительный математический анализ камеры волновода (рис. 2 а) позволил спозиционировать трубку плазмотрона так, чтобы осевая линия максимально близко совпадала с зоной электромагнитного резонанса.

Зависимость на рис. 2б показывает температуру плазменного потока при отдалении от сопла-концентратора на различных режимах при одинаковом расходе газа. Установлено, что при нарастающей мощности потока электродуговой плазмы под воздействием СВЧ-излучения удельная мощность потока составляет порядка 10^4 – 10^5 Вт/см², температура на выходе из сопла достигает 9000–10000 К. Прогрев стенок реакционной камеры до температуры присопловой области 1273 ± 96 К достигается в среднем за 74–110 с.

Для проведения экспериментов порошкообразную смесь закладывали в бункер установки. Под давлением из бункера по огнеупорной трубке порошкообразная смесь дозированно поступала в концентратор и камеру синтеза, частицы смеси переносились транспортирующим газом (аргоном).

Для приготовления смеси применялся шеелитовый концентрат, фазовый состав которого представлен в табл. 1, и борный ангидрид. Источником бора может служить любой материал, содержащий достаточное его количество: борная кислота, тетраборат натрия или датолитовый концентрат. К примеру, для приготовления смеси берется 10–50% оксида бора (В) и 10–50% шеелитового концентрата (Ш), расчет проводится в зависимости от содержания оксида основного металла и сопутствующих химических элементов, учитывается количество кислорода в оксидах, добавление бора в смесь может завывшаться на 10–15%.

В процессе приготовления смеси проводится механоактивация и усреднение состава в планетарной шаровой мельнице [10]. Если смесь получали с борной кислотой, то после перемешивания проводят сушку при температуре 90–280°C, если используется тетраборат натрия или борный ангидрид – при 90°C.

Вследствие переноса частиц смеси Ш + В потоком газа по трубке 7 формируется квазинейтральное поле плазмы. Затем смесь газа и мелкодисперс-

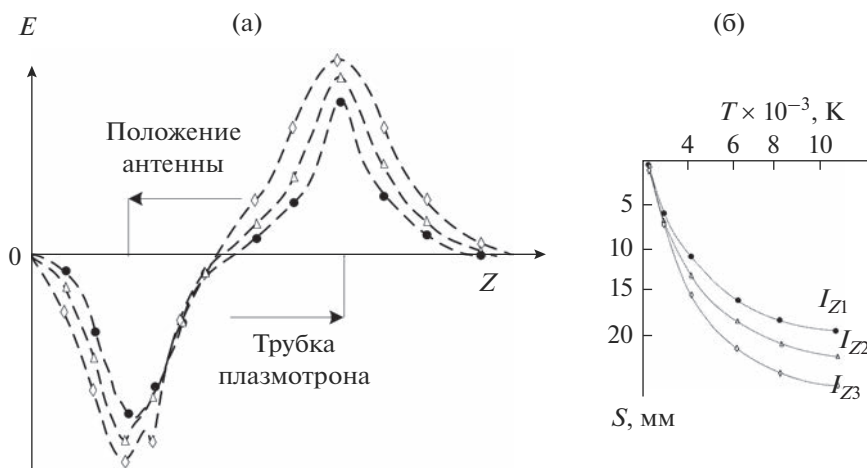


Рис. 2. Расчетные зависимости распределения напряженности электромагнитного поля по длине волновода (а) и распределение температуры потока плазмы при удалении от сопла (б).

ных частиц проходит зону конфузора и попадает в концентратор, на участке критического давления формируется диспергированный раствор, попадающий в область диффузора, соединенного с реакционной камерой. При воздействии высокой температуры плазменного потока смесь претерпевает следующие стадии: быстрый нагрев, плавление, деструктуризация и возгонка. Смесь Ш + В попадает в камеру парциально в момент открытия клапана при выравнивании давления в бункере с периодичностью 1–1.5 с.

Основной гипотезой проводимых исследований является то, что в процессе нагрева в потоке плазмы частицы шеелитового концентрата, являющиеся по своей природе неоднородными сложноструктурированными объектами, имеющими прочные химические связи, под действием высокой температуры разделяются на более простые составляющие. При длительном процессе нагрева минерал разрушается до более простых соединений, а затем до отдельных химических элементов, находящихся в атомарном состоянии. При выбросе материала из потока плазмы начинается процесс охлаждения, образуются зародышевые центры, например боридов вольфрама, вдали от термодинамического равновесия. Все указанные процессы протекают в одну технологическую стадию в закрытой камере. Предполагается, что более тугоплавкий металл вольфрам прореагирует с бором

раньше, чем с остальными химическими элементами или соединениями в процессе охлаждения и кристаллизации.

Фазовый и элементный анализы образцов, получаемых в ходе синтеза, проводились на электронном энергодисперсионном спектрометре, входящем в сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 LMN, а также на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II Rigaku с трубкой из Cu (мощность 0.45 кВт, минимальный шаг $2\theta = 0.01^\circ$).

В процессе резкого нагрева смеси Ш + В, вводимой в поток плазмы, при достижении температуры 6500–7000 К частицы шеелита с размером 10–150 мкм переходят в атомарное состояние или достигают состояния жидкой наноразмерной фазы. При максимально реализуемой температуре в 9000–10000 К частицы жидкой диспергированной фазы не образуют связей с бором и другими химическими элементами, достигается квазинейтральность потока плазмы.

Предполагается, что при достижении температуры в 4000–6000 К фазовый состав частиц подаваемой смеси полностью меняется: в первую очередь происходит разделение более легких частиц водорода и кислорода и других попутных химических элементов, например, Al, Mn, Mg, Ca, P и др., являющихся по отношению к вольфраму менее тугоплавкими. Так, частичная возгонка материа-

Таблица 1. Состав (мас. %) применяемого шеелитового концентрата

WO ₃	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MnO
36.74	34.14	11.46	3.72	1.83	7.42	0.66	0.11	0.02
As	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	CO ₂	SO ₃	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	—
0.16	1.46	0.12	0.13	0.08	0.1	0.54	1.31	—

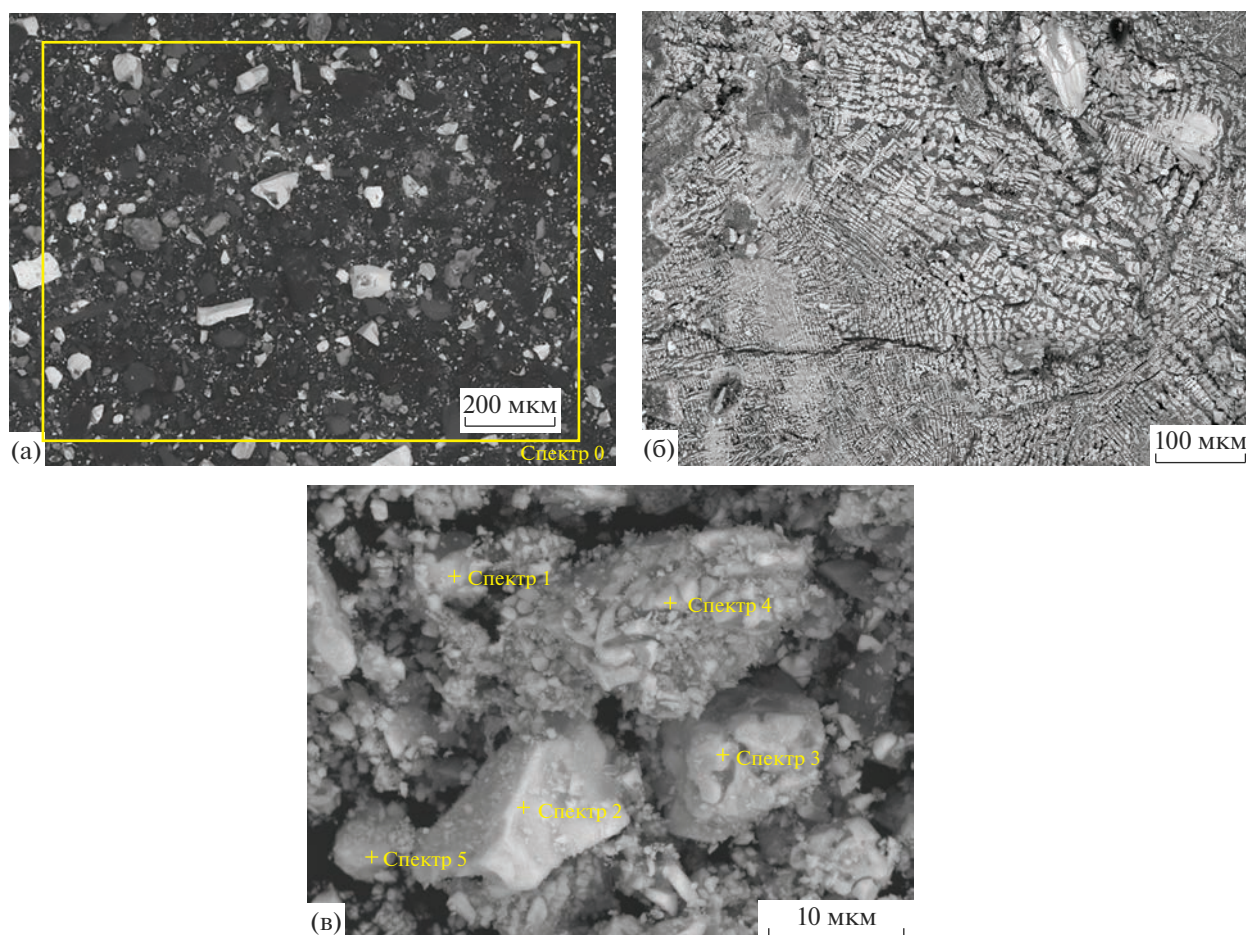


Рис. 3. СЭМ-изображения структур шеелитового концентрата (а), боридов вольфрама (б, в).

ла реализуется еще на выходе из огнеупорной трубки в зону конфузора.

В дальнейшем, при охлаждении смеси в реакционной камере, формируются наноразмерные и мелкодисперсные частицы. Процесс протекает до полного прекращения подачи смеси. Полученный материал остывает до температуры 22–28°C.

По окончании синтеза порядка 40% материала от общего объема теряется, что обусловлено диспергированным состоянием продуктов синтеза и образованием газа, выводимого из камеры.

Полученные образцы представляли собой легко дробящиеся твердые частицы серого цвета, сформированные на стенках камеры под слоем стекловидного тела. Синтезированный материал постепенно остывал и затем измельчался для последующего изучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение шеелитового концентрата (рис. 3а) позволяет визуально оценить содержание оксида вольфрама (светлая область) и наличие

оксидов кальция и других химических элементов: наиболее светлые участки соответствуют частицам более тяжелых элементов, а темные – более легких, например, CaO, SiO₂, FeO, MgO, Al₂O₃ и др.

На рис. 3б, 3в приведены СЭМ-изображения продуктов синтеза, где аналогичным образом отмечены частицы боридов вольфрама (светлая область) и частицы соединений бора и попутных химических элементов (Fe, Si, Ca и др.) или их сплавов, входящих в состав шлака (темная область). Важно отметить, на рис. 3а и 3б при разном увеличении области практически одинаковы, что позволяет примерно оценить результат синтеза боридов вольфрама.

Перед приготовлением смеси был проведен спектральный анализ шеелитового концентрата (спектр на рис. 4а), концентрат предварительно усреднялся без размалывающего оборудования, обычным перемешиванием. Результаты спектрального анализа показали наличие всех химических элементов, входящих в состав концентрата (табл. 2). К прочим химическим элементам, указанным в табл. 2, относится кислород, входящий в состав

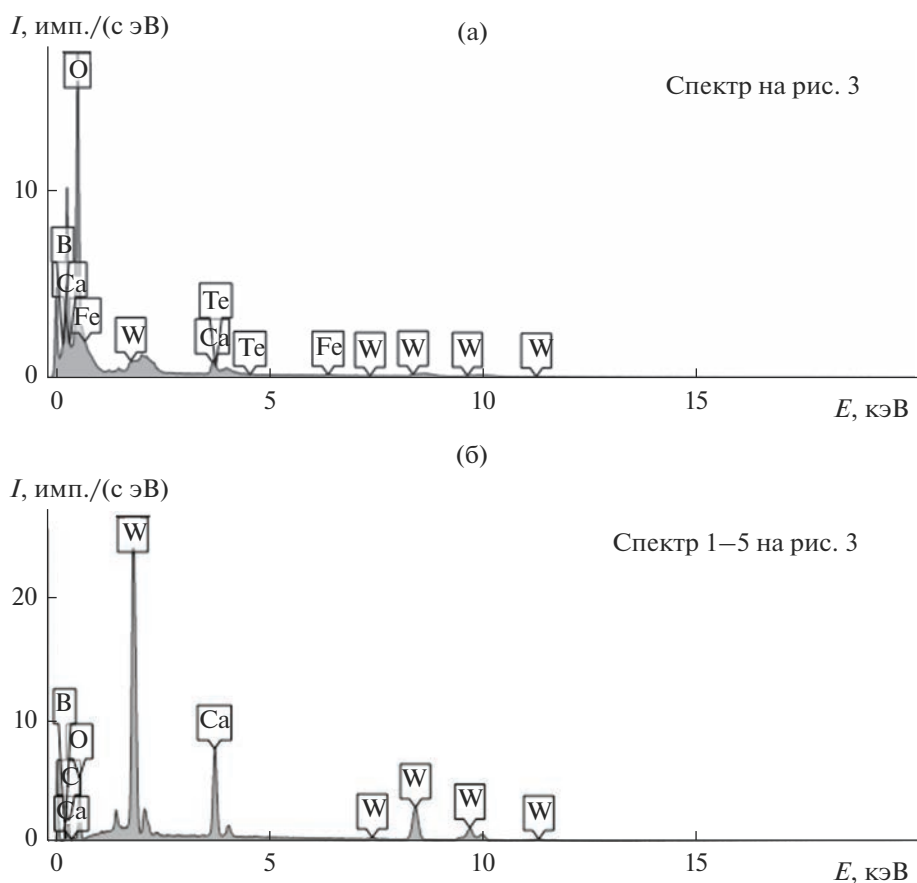


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального анализа шеелитового концентрата (а) и боридов вольфрама (рис. 3в) (б).

концентрата и формирующий оксиды, которые составляют до 90% всего объема концентрата.

Данные спектров 1–5 (табл. 2) указывают на наличие W до 92.58 мас. % (до 49.8 ат. %), B до 7.32 мас. % (до 48 ат. %) и попутных элементов 0.088 мас. % (до 2.2 ат. %). Рентгеноспектральный анализ показал наличие фаз W_2B_5 , W_2B , WB, WB_2 . Размер частиц, полученных при ручном измельчении в агатовой ступе, достигает 250–1000 нм, однако получены и более твердые частицы разме-

рами до 10–15 мкм, сплавленные из более мелких частиц того же материала.

Кристаллы боридов вольфрама, полученные в ходе экспериментов, преимущественно имеют дендроидную форму. Основанием роста кристалла является зародышевый центр, образованный при выходе W и B из потока плазмы при быстром охлаждении. Так как скорость охлаждения в процессе синтеза высокая, то предполагается, что рост кристаллов быстро замедляется и образуются кристаллы боридов вольфрама размером 10–1000 нм.

Таблица 2. Химический состав образца (рис. 3а и 3в)

Спектр	Элементный состав, мас. %							
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	прочие
0	22.12	—	8.19	32.54	4.11	0.01	0.06	32.97
1	92.81	7.12	0.02	0.03	—	—	0.01	0.01
2	92.57	7.34	0.02	0.03	0.02	—	0.01	0.01
3	92.74	7.15	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
4	92.67	7.24	0.03	0.01	0.01	—	0.02	0.02
5	92.14	7.78	0.03	0.01	0.01	—	0.02	0.01

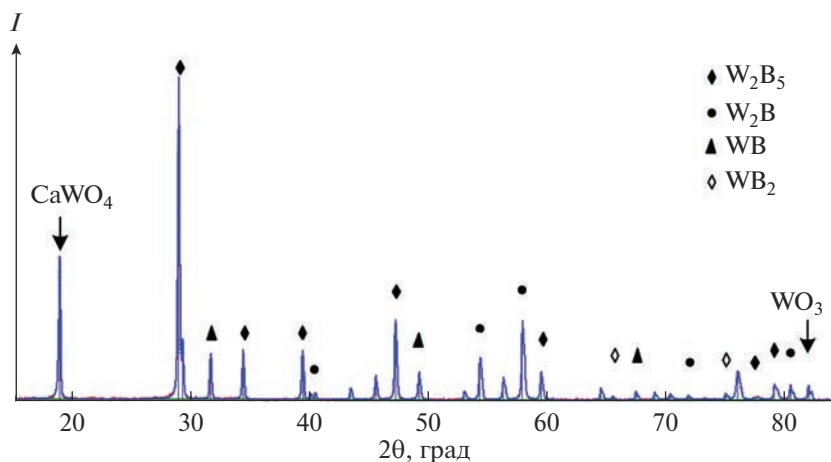


Рис. 5. Рентгенограмма боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе.

Спектральный анализ (рис. 4б, 4в) указывает на наличие химических элементов W и B, однако присутствуют также Fe, Ca, O и др., данные элементы входят в шлаковую составляющую продуктов синтеза, находящуюся на поверхности образованных боридов вольфрама. Шлак легко удаляется химическим и виброакустическим способами, а также в процессе обычного вымывания растворами на водной основе.

Также выявлено наличие теллура, образованного в ходе эрозии элементов плазмотрона, входящего в состав неплавящегося электрода (катода) или концентратора, либо в состав концентратора или камеры реактора. По результатам анализа, содержание Te составило ~ 0.001 мас. %.

Среднее содержание вольфрама и бора во всех образцах (рис. 4б и 4в) схожее, а их фазовый состав различается. Содержание бора в образцах (рис. 4б) неравномерное, т.к. охлаждение материала в присопловой области происходит медленнее, рост кристаллов дендритной структуры идет дольше, а средний размер структур составляет 1–20 мкм в поперечном сечении.

В ходе рентгенофазового анализа образцов боридов вольфрама (рис. 5), полученных плазмохимическим синтезом из минерального концентрата, выявлено небольшое количество фаз W_2B_5 , W_2B , WB и WB_2 . Продукты синтеза, содержащие бориды вольфрама, перед анализом отчищались от загрязнений в ультразвуковой ванне жидким раствором на водной основе, однако в очищенных образцах также выявлены фазы $CaWO_4$ и WO_3 (рис. 5). В ходе рентгенофазового анализа продуктов синтеза без предварительной очистки выявлены бориды попутных химических элементов FeB, Fe_2B , CaB_6 , а также интерметаллиды W_2FeSi и W_2FeB_2 .

Если вводить в состав смеси избыток B_2O_3 , то при нагревании возможно образование элементарного бора и последующего его перехода в B_2O . В работе [9] при использовании борной кислоты процессы образования B_2O и элементарного бора протекают еще на стадии сушки и механоактивации.

Чистота боридов вольфрама (бориды вольфрама, полученные в ходе плазменного синтеза, формируют твердый раствор), предварительно отделенных от шлака, составляет в среднем 99.6 мас. %, среднее содержание вольфрама – 92.58 мас. %, бора – 7.32 мас. %.

Как и любой процесс, данный способ получения боридов вольфрама из минерального сырья имеет свои недостатки, в частности: температура плазменного потока под постоянным СВЧ-излучением нарастает, приводя к необратимой деградации некоторых компонентов плазмотрона. Для предотвращения деградации элементов плазмотрона и волновода СВЧ-излучение подается с перерывами. Однако высокотемпературная область имеет некоторую инертность, что можно компенсировать настройкой подачи смеси, а это требует усложнения аппаратной части и детального математического анализа процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований подтверждена возможность получения боридов вольфрама с применением борного ангидрида и шеелитового концентрата с содержанием основного металла от 22.12 мас. %, в камере синтеза при удельной мощности потока электродуговой СВ-плазмы 10^4 – 10^5 Вт/см². Чистота боридов вольфрама может быть доведена до 99.6 мас. %, среднее содержание вольфрама – 92.58 мас. %, бора – 7.32 мас. %.

Фазовый анализ полученных образцов показал наличие W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB . Кристаллы данных боридов формируют дендритные структуры, где размер отдельных кристаллов составляет 10–1000 нм либо 0.1–20 мкм, при этом более крупные частицы состоят из мелких, а их формирование происходит в результате низкой скорости охлаждения.

Отработана экспериментальная схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере. Определены зоны наибольшей напряженности электрического поля, что позволяет наиболее выгодно концентрировать поток газа и диспергированный материал для дальнейшего нагрева в потоке квазинейтральной плазмы.

Полученные мелкодисперсные и наноразмерные бориды вольфрама пригодны для дальнейшего применения как полуфабрикат для формирования огнеупорных и химически износостойких покрытий при футеровке различных тиглей в литейном производстве или в качестве абразивного материала для струйной обработки поверхностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А.* Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск: Академиздат, 2018. 156 с.
2. *Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б.* Комплексная переработка ильменитового концентрата // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 657–661.
3. *Гостищев В.В., Хосен Ри, Шекин А.В., Дзюба Г.С.* Получение металлов и композиционных материалов с использованием минерального сырья Дальнего Востока. Хабаровск: ТОГУ, 2019. 230 с.
4. *Николенко С.В., Верхотуров А.Д.* Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
5. *Балахонов Д.И., Макаров И.А., Коновалова Н.С., Крутикова В.О.* Плазмохимический синтез боридов вольфрама из многокомпонентного оксидосодержащего концентрата // Материаловедение. Энергетика. 2020. Т. 26. № 2. С. 56–65.
6. *Долматов О.Ю., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Шаманин И.В., Верхотурова В.В.* Обоснование возможности применения борсодержащих материалов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в технике радиационной защиты // Атомная энергия. 2021. Т. 131. № 1. С. 8–11.
7. *Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Виленская А.В., Федоров С.Н.* Способ получения порошка диборида титана: Пат. 2684381 РФ № 2018100505. БИ № 10. 7 с.
8. *Балахонов Д.И., Николенко С.В., Макаров И.А.* Исследование структур боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе из минерального вольфрамсодержащего концентрата // Глобальная энергия. 2022. Т. 28. № 3. С. 41–52. <https://doi.org/10.18721/JEST.28304>
9. *Туманов Ю.Н.* Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010. 968 с.
10. *Капсаламова Ф.Р., Красиков С.А., Журавлев В.В.* Особенности фазовых превращений при механохимическом легировании в композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C // Расплавы. 2021. № 1. С. 79–89.
11. *Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Горкавенко В.В., Бойков А.А.* Исследование структуры и свойств радио- и радиационно-защитных полимерных наноконпозитов // Электромагнитные волны и электронные системы. 2018. Т. 23. № 1. С. 4–11.
12. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Грачев Г.Н., Косачев М.Ю.* Исследование механокомпозитов нитрида бора с вольфрамом и с молибденом в качестве материала в электронно-лучевых и лазерных аддитивных технологий // Изв. Российской академии наук. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 842–844. <https://doi.org/10.1134/S036767651906005X>