

УДК: 621.762.2+661.878

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ–БОР, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ НА ПОДЛОЖКЕ Al_2O_3

© 2024 г. Д. И. Балахонов^{а, *}, С. В. Николенко^а

^а Хабаровский федеральный исследовательский центр – Институт материаловедения
Дальневосточного отделения РАН, Хабаровск, Россия

* e-mail: karoxar@mail.ru

Поступила в редакцию 08.05.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 10.09.2023 г.

В статье изложены результаты исследований экспериментального покрытия, полученного в процессе плазменного синтеза боридов вольфрама и восстановления металлического вольфрама из смеси, полученной на основе шеелитового концентрата и борной кислоты. Формирование покрытия проводилось на подложке из Al_2O_3 . В работе изложен поэтапный процесс образования на поверхности подложки боридов и восстановления металлического вольфрама с применением генератора электродуговой плазмы, входящего в конструкцию экспериментальной установки высокотемпературного синтеза. Покрытие на подложке состоит из восстановленного металлического вольфрама и его боридов, полученных в одну технологическую стадию в процессе конденсации из диспергированного парокапельного состояния. Для проведения серии экспериментов разработан прототип плазмотрона косвенного действия с генерацией потока электродуговой плазмы удельной мощностью $g > 10^4\text{--}10^5$ Вт/см². В процессе высокотемпературного воздействия плазменным потоком на сложные структуры минерального концентрата и входящий в его состав оксид вольфрама проходят деструктуризация и последующая возгонка смеси в виде парокапельной фазы. Синтез боридов вольфрама идет в процессе химических преобразований при удалении диспергированного материала из потока разогретой плазмы, а также образования зародышевых фаз и конденсации из парокапельной фазы на поверхности подложки. Процесс синтеза также сопровождается значительной возгонкой бора из соединений, что приводит к восстановлению металлического вольфрама. Полученный в ходе плазменного синтеза материал формирует систему W–B и структуры, физико-химические свойства которых зависят от состава смеси, плотности потока, давления и температуры плазмы. Изложены результаты химического анализа частиц, формирующих на поверхности подложки из Al_2O_3 покрытие W–B в виде твердого раствора дендритов. В ходе рентгеноспектрального микроанализа определен фазовый состав проб покрытия, выявлено наличие боридов вольфрама W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB и металлический вольфрам. Результаты научно-исследовательской работы по получению покрытий или пленок на основе системы W–B с применением минерального многокомпонентного сырья могут быть полезны в различных наукоемких отраслях, гидрометаллургической или химической промышленности.

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

DOI: 10.31857/S0235010624010059

ВВЕДЕНИЕ

Разработка современных методов нанесения огнеупорных покрытий сегодня остается актуальной темой научных исследований во всем мире. Огнеупорными материалами называют неметаллические материалы с огнеупорностью не ниже температуры $1\,580^{\circ}\text{C}$ [1]. По составу огнеупорные материалы — это чаще всего керамические смеси тугоплавких оксидов, силикатов, карбидов, нитридов или боридов. К основным огнеупорным материалам, применяемым для бытовых и хозяйственных нужд, относят различные композиции на основе кремнезема, различных глин, асбеста, силикатов и др. Особо можно отметить материалы, в основе которых лежит углерод, например кокс или графит.

По специфике применения огнеупорные материалы применяют везде, где необходима защита от воздействия высоких температур, теплового излучения, газовых, жидких и твердых агрессивных реагентов.

Особую роль в области огнеупорных и жаростойких материалов занимают соединения карбидов и боридов различных тугоплавких металлов, таких как W, Ti, Zr и др. Такие материалы нашли широкое применение во многих направлениях машиностроительной и горно-обогатительной отрасли, при изготовлении различных сплавов, огнеупорных покрытий для футеровки камер в литейном производстве, микроэлектронике и др. [2, 3].

Для получения боридов вольфрама используют различные методы, например реакция вольфрама с бором при высоких температурах и давлениях, электрохимический метод, плавление смеси вольфрама и бора в инертной атмосфере, а также ионно-лучевое распыление [2, 4].

Однако одним из наиболее распространенных методов синтеза боридов вольфрама является их получение из химически чистых порошков оксида вольфрама и бора в специализированных печах, где компоненты в определенном соотношении смешивают, обжигают при высоких температурах ($1\,500\text{--}2\,200^{\circ}\text{C}$) в инертной атмосфере или в вакууме [4–6]. В результате обжига образуется твердый порошок борид вольфрама, применяемый, например, в производстве терморезистентных материалов, керамики или твердых сплавов.

В любом из существующих методов получения боридов вольфрама, в качестве первичных материалов для синтеза используют высокочистые порошки оксидов вольфрама и бора. Для получения WO_3 часто используется процесс термического распада вольфрамовых кислот, а также окисление металлического вольфрама кислородом при высоких температурах. Методом термического разложения вольфрамовых кислот, например, является нагревание вольфраматного аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ до температуры $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, при которой он распадается на оксид вольфрама и аммиак [5].

Для получения оксида бора (B_2O_3) можно использовать различные методы, включая окисление металлического бора кислородом или обработку борной кислоты H_3BO_3 высокотемпературным способом. Один из популярных методов получения оксида бора является нагревание борной кислоты до температуры $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$, при которой она превращается в оксид бора [4–6].

Получения оксидов вольфрама и бора, и их дальнейший синтез для получения боридов вольфрама — это многостадийные и сложные процессы, требующие значительных научно-технических и энергетических затрат.

Технологических подходов к получению боридов вольфрама из минеральных вольфрам-содержащих концентратов, например шеелита, ферберита, хюбнерита, без их предварительной переработки до чистого оксида вольфрама практически не представлено. Концентраты, добываемые на территории России, в основном импортируют в страны ближнего и дальнего зарубежья, например Китай.

Дальневосточный регион России (в том числе Хабаровский и Приморский края, Амурская область и Якутия) входят в число крупнейших мировых производителей и поставщиков вольфрамовых руд и концентратов [6–8].

По данным экспертно-аналитического центра при правительстве Хабаровского края, на здешней территории расположено около 70 месторождений вольфрама. Разведанные запасы на территории Дальнего Востока составляют порядка 400 тыс. т руды. В связи с этим руды и концентраты, содержащие вольфрам, становятся важным экономическим ресурсом региона и должны способствовать развитию горно-обогатительной и перерабатывающей промышленности.

Разработка методов получения боридов вольфрама из минеральных вольфрам-содержащих концентратов дальневосточного региона, минуя стадии гидрометаллургическую переработку, является целесообразной, перспективной, стратегически важной и даже жизненно необходимой сегодня технологией, позволяющей получать бориды вольфрама для различных отраслей народного хозяйства, не только в регионе, но и для страны в целом [9, 10].

В статье приведены результаты получения боридов вольфрама методом плазмохимического синтеза из минерального оксид-содержащего сырья ДВ-региона, выявлено параллельное восстановление металлического вольфрама, входящего в систему W–B. Изучен процесс формирования покрытия на поверхности керамической вставки из Al_2O_3 .

Целью исследований является, изучение процессов формирования и анализ физико-химических свойств покрытия (системы W–B) из боридов вольфрама и восстановленного вольфрама, полученного при высокотемпературном воздействии на смесь из шеелитового концентрата и борной кислоты.

Результаты проводимых исследований направлены на создание и развитие технологий получения боридов вольфрама методом плазменного синтеза и дальнейшее их применение в различных областях науки и техники, где требуются огнеупорные или химически стойкие защитные покрытия.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

При плазмохимическом синтезе боридов вольфрама в качестве источника плазмы используют плазмотрон косвенного действия модульной конструкции (рис. 1).

К основным элементам плазмотрона относятся смеситель 5 и концентратор (сопло) 9, разделенные диэлектрической керамической вставкой 7. Элементы прижаты к друг другу для повышения герметичности (также возможна проклейка между стыками диэлектрическим герметизирующим составом). На выходной части концентратора установлена керамическая вставка 10 (сопло) из вакуум-плотного корундового материала, в нашем случае ВК 94–1, причем содержание оксида алюминия Al_2O_3 составляет 94%. Шероховатость полированной внутренней поверхности керамической вставки составляет 1.5 мкм, теплопроводность — 8.5 Вт/м·К, кажущаяся плотность — 3650 кг/м³.

В качестве реакционной камеры 11 использовался термостойкий керамический цилиндр из высокопрочного ультрафарфора. Возможно применение талько-шамотной огнеупорной керамики. В конструкции плазмотрона наиболее термонагруженными элементами являются сопло-концентратор, катод, керамическая вставка.

Для отвода тепла от концентратора в конструкции предусмотрен теплообменник 8. Для формирования плазменного потока между катодом и концентратором (анодом) предусмотрен зазор, а диаметр самой узкой части концентратора составляет порядка 4–6 мм в зависимости от времени эксплуатации.

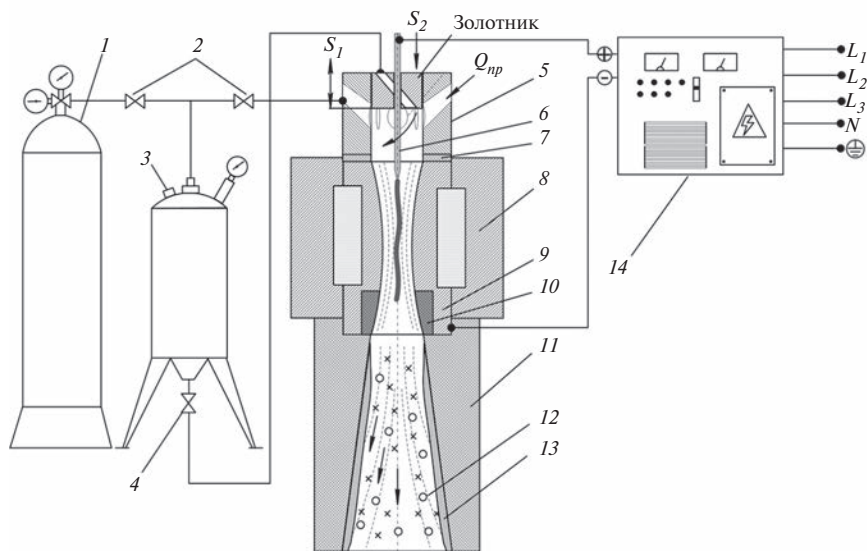


Рис. 1. Общая схема с элементами оборудования и устройством генерации потока плазмы: 1 — газовый балон; 2 — вентили подачи; 3 — бункер с материалом; 4 — вентиль подачи порошка; 5 — смеситель; 6 — катод; 7 — деэлектрическая вставка; 8 — теплообменник; 9 — сопло (концентратор); 10 — керамическая вставка; 11 — реакционная камера; 12 — поток смеси газа и парокapельной фазы; 13 — расплав на стенках камеры; 14 — инверторный источник тока.

В качестве силовой питающей установки применялся инвертор тока 14 с питающим напряжением 380 В, мощностью 12 кВт и генерацией импульса 0.5–2.5 кГц, максимальное значение тока на выводе катода может достигать ~ 400 А. В качестве плазмообразующего газа применялся аргон, где из баллона 1 через вентили 2 газ подавался в плазматрон и бункер заброса порошковой смеси 3. Дозирование порошка в грубом режиме производится за счет вентиль 4. В качестве основного материала для приготовления смеси применяли шеелитовый концентрат, смешенный с борной кислотой.

Полученная смесь подготавливается и закладывается в бункер установки 3. Инертный газ подается через вентиль 2 в бункер с материалом по принципу инжектора для выравнивания давления. Затем порошкообразная смесь по трубке, подается в смеситель 5 через калиброванные отверстия.

Золотник позволяет тонко настроить подачу смеси $Q_{пр}$ — расход порошка, за счет перемещения на расстояние S_1 , а также установить катод в нужном положении S_2 так, чтобы полученный зазор между катодом и концентратором-анодом позволил сформировать электродуговой разряд (поджог плазмы).

В конструкцию инверторного блока источника тока входит последовательно подключенный осциллятор-стабилизатор, позволяющий добиваться бесконтактного возбуждения электрической дуги и стабилизации генерации плазменного потока.

Важно отметить, что первоначально проходит процесс формирования и стабилизации плазменного потока, и только потом — подача порошковой смеси. В противном случае сложно добиться стабильной работы плазматрона из-за диэлектрических свойств порошковой смеси. Как показывает практика, происходит образование пленки на поверхности катода из-за его контакта с порошковой смесью в момент подачи.

Таблица 1. Состав применяемого шеелитового концентрата

Фазовый состав								
WO ₃	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MnO
45.33	36.12	8.25	2.65	1.43	4.39	0.54	0.18	0.04
As	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	CO ₂	SO ₃	H ₂ O–	H ₂ O+	–
0.08	0.76	0.02	0.02	0.03	0.06	0.08	0.02	

Для создания смеси использован шеелитовый концентрат с содержанием основного оксида WO₃ ~ 45.33 мас. %. Фазовый состав шеелитового концентрата сведен в табл. 1.

В качестве источника бора (В) может служить безводный порошок оксида В₂O₃, борная кислота, тетраборат натрия, датолитовый концентрат и т.п. При расчете компонентов будущей смеси количество бора должно быть достаточным для образования химических соединений в процессе высокотемпературного синтеза.

Наиболее подходящими являются оксид бора и борная кислота Н₃ВО₃. Наличие водорода в соединении позволяет при разложении выводить часть кислорода из системы с образованием борного ангидрида и атомарного бора.

В ходе ранних экспериментов установлено, что объем борсодержащего материала, вводимого в смесь, может варьировать от 10 до 50% в зависимости от содержания оксида основного металла и других химических элементов. При учете кислорода в оксидах попутных химических элементов добавление борсодержащего материала в смесь может проводиться с превышением на 10–15% общего объема смеси.

Приготовление смеси сопровождается этапом механоактивации для усреднения состава с помощью планетарной шаровой мельницы. Если в состав вводится борная кислота, смесь просушивается при температуре 280°С. Если вместо борной кислоты используется тетраборат натрия или борный ангидрид, смесь сушат при 90–280°С. Время на просушку и механоактивацию составляет порядка 2 ч.

Для получения более полной картины о составе и структуре образцов, полученных в ходе плазменного синтеза, проведены анализы химического и фазового состава с помощью электронного энергодисперсионного спектрометра, входящего в состав сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN, и рентгеновского дифрактометра MiniFlex II Rigaku с трубкой из Cu, мощностью 0.45 кВт и минимальным шагом 2θ = 0.01°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации стабильной работы экспериментальной установки, анализа результатов и понимания природы протекающих процессов при высокотемпературном синтезе боридов и попутном восстановлении вольфрама необходимо рассчитать и задать начальные условия. Математический расчет основных параметров газовой смеси и парокapпельной фазы в сопле (концентраторе) проводили согласно известным общепринятым методикам [10], что является неотъемлемой частью подготовки теоретической и научно-технической базы и оптимизации процессов синтеза.

Контролируемыми параметрами являются расход, давление и температура газа или газовой смеси на входе в плазмотрон $T_{вх}$, геометрия сопла (концентратора), количество материала, состав и свойства подаваемой в зону плазмы смеси. Анализируемыми или выходными параметрами, помимо прочих, являются температура газа на выходе из сопла

$T_{\text{вых}}$, давление P и плотность газа ρ по всей рабочей длине, скорость потока v , состав и свойства полученного материала.

Анализ физических параметров газового потока и парокапельной фазы наглядно можно представить в программах конечно-элементного анализа, широко представленных как отечественными, так и зарубежными разработчиками [10–13].

Немаловажным критерием плазменного синтеза боридов вольфрама является анализ процессов, протекающих в парокапельной фазе (рис. 2), где p_r — плотность парокапельной фазы. На различных участках концентратора, значение p_r значительно отличается от значения p_g — плотности газа или газовой смеси, так как газ сжимается в критической точке (наименьшее сечение сопла) значительно проще, чем твердая или жидкая фазы.

На различных режимах работы плазмотрона, а также при изменении положения золотника и катода можно добиваться расплавления, деструктуризации и возгонки частиц порошковой смеси до или после точки $M = 1$ (критическое сечение).

Особую сложность вызывает контроль параметров парокапельной фазы, образованной на участках *I* и *II* (см. рис. 2б). Однако можно руководствоваться результатами математического моделирования, результаты которого приведены в виде зависимостей плотности газовой смеси p_g и парокапельной фазы p_r от расстояния l — длины концентратора (см. рис. 2а). На рис. 2б показано направление движения и области изменения плотности потока газа. Однозначно установлено, что значение $p_{\text{maxg}} < p_{\text{maxr}}$, где значение плотности парокапельной фазы значительно выше значения плотности газа по всей длине концентратора. Расход газа через концентратор составляет ~ 35 л/мин, диаметр отверстия в сечении $M = 1$ составляет 4 мм, давление в магистрали перед плазмотроном — $1.3 \cdot 10^7$ Па.

Удельная мощность плазменного потока на выходе из зоны критического сечения приблизительно составляет 10^4 – 10^5 Вт/см², расчетная температура на выходе из сопла достигает ~ 9647 К (см. рис. 2в). Прогрев стенок реакционной камеры до температуры 1354 ± 50 К (действительная температура) в присопловой области достигается в среднем за 24–30 с.

Входе расчетов установлено, что на участке *II* температура плазменного потока достигает ~ 3674 К. Этого достаточно для расплавления, деструктуризации и возгонки наименее тугоплавких компонентов (оксидов), входящих в состав шеелитового концентрата.

Общеизвестно, что температура плавления боридов вольфрама различна; например, для $WB \sim 2665$, $WB_2 \sim 2900$, $W_2B_5 \sim 2365$ °С [5, 15]. Предполагается, что на участке критического давления, температура плазменного потока позволяет разрушать сложно структурированные соединения минерального концентрата до отдельных химических связей, а затем и до отдельных химических элементов, находящихся в атомарном состоянии.

Нагрев и плавление материала происходят еще на участке *I*, температура в этой области составляет порядка 475–1230 К, после чего показатель давления и плотности материала начинают резко увеличиваться.

Изменение параметров потока газа по длине сопла зависит не только от его геометрии, но и от свойств плазмы между катодом (электродом) и анодом (соплом) плазмотрона, что оказывает значительное влияние на температуру газовой смеси и парокапельной фазы (см. рис. 2в). Из-за процессов, протекающих при механоактивации смеси, могут происходить структурные преобразования, влияющие на дальнейшее формирование фаз боридов при высокотемпературном синтезе [14].

Предположено, что на участке критического давления проходит формирование зародышевой фазы боридов вольфрама раньше, чем с остальными менее тугоплавкими химическими элементами. На выходе из зоны *II* температура плазменного потока постепенно снижается.

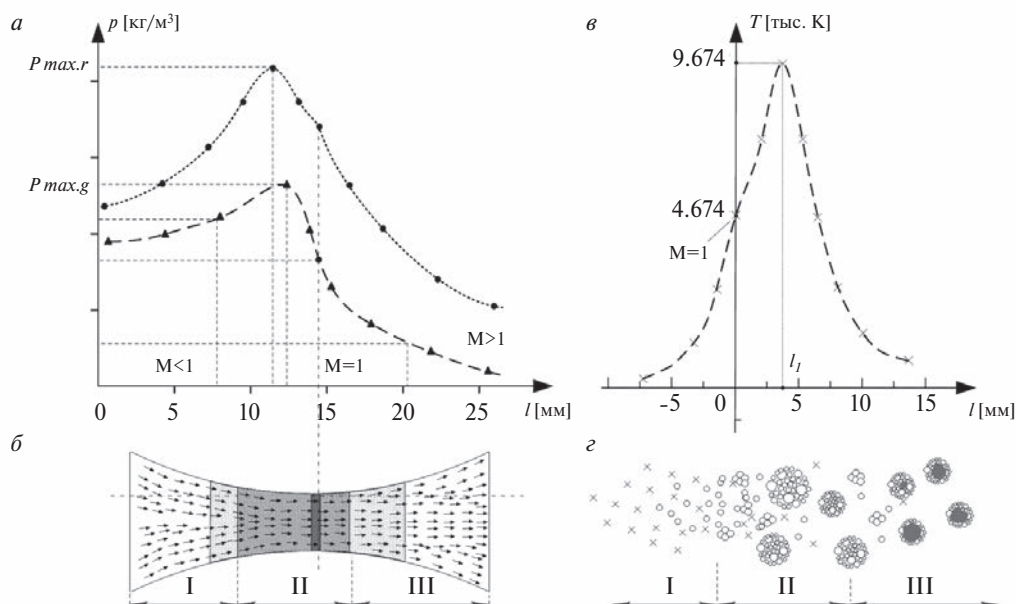


Рис. 2. Формирование парокapельной фазы в потоке ионизированного газа, в зависимости от расстояния термонагруженной области сопла: *а* — зависимость плотности газовой смеси от длины сопла; *б* — схема сопла; *в* — зависимость температуры плазменного потока от длины сопла; *з* — схема формирования сферообразных частиц.

Важно отметить, что на рис. 2в, точка 0 является критическим сечением сопла-концентратора, а не началом. Однако также установлено, что процесс формирования боридов протекает совместно с восстановлением вольфрама до металла.

Предполагается, что формирование зародышевой фазы будущих соединений происходит не на всем протяжении рабочей зоны сопла-концентратора, а только на участке *III*. Резкое понижение температуры плазменного потока, давления и плотности материала позволяют выбрасывать продукты синтеза из зоны нагрева, что способствует образованию жидких капель, их быстрой кристаллизации и формированию структур (см. рис. 2з).

Однако образование зародышевой фазы соединений вольфрама (как наиболее тугоплавкого элемента) возможно уже после прохождения точки максимального нагрева и последующей кристаллизации, а их формирование происходит значительно раньше (еще на участках *I* и *II*), чем боридов попутных химических элементов.

Конструктивной особенностью плазмотрона, примененного в экспериментах по синтезу боридов, является возможность смены керамической вставки *10* (см. рис. 1) для снижения износа концентратора и отбора проб. По окончании процессов синтеза нагрев прекращается, проводится кратковременная продувка газом, керамическая вставка остывает и демонтируется для последующих исследований.

По результатам осмотра внутренней поверхности керамической вставки выявлено наличие твердой, тяжело удаляемой пленки — покрытия темно-серого цвета с металлическими

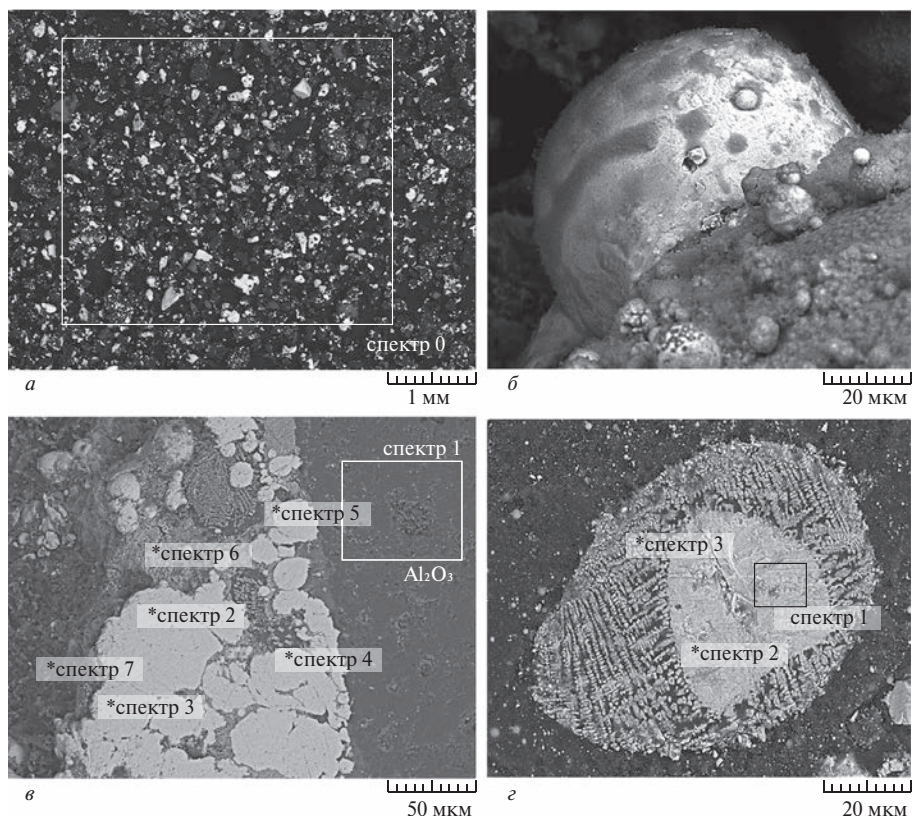


Рис. 3. СЭМ-изображения: *а* — шеелитового концентрата; *б* — сферы на внутренней поверхности подложки; *в* — продольный срез керамической вставки с нанесенным покрытием; *г* — продольный срез сферообразной частицы.

вкраплениями. Для полного анализа полученного покрытия керамическую вставку делили на сегменты, а поверхность покрытия доводили на алмазном диске.

Подготовленный сегмент вставки исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN, а полученные СЭМ-изображения приведены на рис. 3.

На контрастных СЭМ-изображениях можно проанализировать формы и размеры продуктов синтеза, представленных твердым раствором, сферообразными частицами различной величины, являющимися сконденсированными каплями металлического вольфрама, его соединений и шлаком. Образованный в результате охлаждения и кристаллизации материал представлен соединениями вольфрама и металлическим вольфрамом — светло-серая область, соединения попутных химических элементов и подложка — темно-серая область.

С помощью СЭМ-изображения шеелитового концентрата (см. рис. 3*а*) можно визуально оценить содержание оксида вольфрама (светлая область). Наиболее светлыми участками на изображении являются частицы, содержащие W в составе оксидов CaWO_4 и WO_3 , в то время как темные участки свидетельствуют о наличии более легких элементов, в составе таких соединений, как CaO , SiO_2 , FeO , MgO , Al_2O_3 и др.

На рис. 3б, 3в и 3г, приведены СЭМ-изображения продуктов синтеза, где аналогичным образом отмечены частицы, как выявлено далее, восстановленного вольфрама и его боридов системы W–B (светлая область), и частицы многофазной системы соединений бора и попутных химических элементов Fe, Si, Ca и др. или их сплавов, входящих в состав шлака (темная область).

На рис. 3 представлены сферообразные частицы, сконденсированные в процессе охлаждения и удерживающиеся на внутренней поверхности керамической вставки. Можно отметить, что частицы делятся преимущественно на две группы — светло-серые, в состав которых входят соединения вольфрама и восстановленный вольфрам, и темно-серые, в состав которых входят соединения попутных химических элементов.

Размеры сфер варьируют от 1 нм до 100 мкм, однако на участке (см. рис. 3б), можно заметить, что сферообразное тело состоит из более мелких частиц различной формы, сплавленных по границам контакта (размер крупной частицы порядка 70 мкм). На изображении видно, что сплавленные частицы, формирующие сферообразное тело, покрыты пленкой, так называемой скорлупой, толщина которой варьирует в пределах 0.3–2 мкм. Более крупные, не успевшие сформировать кристаллическую структуру капли по границам контакта между собой формируют переходы (см. рис. 3в).

Анализ химического состава исследуемого материала сведен в табл. 2, где спектр 0 — изначальный химический состав шеелитового концентрата, спектр 1 — подложка из Al_2O_3 , спектры 2–7 — химический состав продуктов синтеза, отмеченных метками на рис. 3в. Более детально структуру частиц можно проанализировать на СЭМ-изображении (см. рис. 3г).

Спектральный анализ участков под спектрами 2–5 (см. рис. 3в) свидетельствует о схожести структурно-фазового состояния. Установлено, что среднее содержание на участках 2–5 вольфрама W — 91.95 мас. % (до 49.2 ат. %), бора B — 7.82 мас. % (до 48 ат. %), попутных химических элементов — 0.21 мас. % (до 2.8 ат. %). Структуры (см. рис. 3в, светлая область), сформированные в результате сплавления отдельных расплавленных капель, как указано на схеме, на участке III (см. рис. 2г).

Образованию более крупных структур из вольфрама и его боридов способствуют сжимающая сила ламинарного потока и высокая температура ядра. Более плотный материал системы W–B, удерживается рельефом стенок керамической вставки и за счет кратковременности режима синтеза, порядка 10–18 с, не успевает стечь по поверхности в виду высокой скорости кристаллизации. Частицы системы W–B частично вплавлялись в поверхность подложки, что предполагает образование переходной фазы (Al–B)–(W–B), например AlB_2 .

В процессе синтеза часто происходит образование отдельных сферообразных частиц, скапливающихся на стенках реакционной камеры, продольный срез которой представлен на рис. 3г. Результаты спектрального анализа сведены в табл. 3.

Спектральный анализ участков рис. 3г под спектрами 1 и 2 свидетельствует о схожести структурно-фазового состояния с образцами спектров 2–5 (рис. 3в).

Установленно, что по участкам 1 и 2 (табл. 3) среднее содержание вольфрама W составляет 91.73 мас. % (до 47 ат. %), бора B — 8.19 мас. % (до 44 ат. %), попутных химических элементов — 14.54 мас. % (до 9 ат. %).

Для определения фазового состава полученного покрытия с подложки был удален слой, его толщина составляла ~ 400 мкм. В процессе отбора материала измерена адгезионная прочность покрытия методом одновременного отрыва с использованием штифта (метод штифтов). Предварительные испытания показали значение ~ 45.79 МПа, однако зачастую происходит разрушение керамической подложки, что значительно усложняет измерения.

Таблица 2. Химический состав образцов (см. рис. 3а, 3в)

Спектр	Элементный состав, мас. %									
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	O	Al	Прочие
0	37.54	–	8.16	25.11	4.13	0,01	0.06	24.5	0.01	0.48
1	–		1.05	0.01			0.02	47.39	51.5	0.01
2	91.46	8.32	0.13	0.04	–	–	0.01	–	0.03	
3	92.75	7.15	0.02	0.03	0.01				0.02	
4	90.83	8.76	0.2	0.08	0.03	0.02	0.06		0.01	
5	92.78	7.08	0.03	0.04	0.02	–	0.02		0.04	0.02
6	67.56	18.44	3.42	9.54	0.8		0.1			0.1
7	57.56	16.44		19.54	2.74			0.06		

Таблица 3. Химический состав образцов (см. рис. 3г)

Спектр	Элементный состав, мас. %									
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	O	Al	Прочие
1	92.11	7.83	0.01			–	0.01	–	0.01	0.01
2	91.36	8.56	0.01	0.02	0.01				0.02	
3	74.19	11.27	3.82	9.68	0.2		0.2		0.06	0.58

При пробоподготовке образцов (измельчении) размер частиц составлял 150–1 100 нм, однако встречались частицы размерами 1–15 мкм, полученные в результате сплавления более мелких, той же природы, еще на этапе диспергированного состояния.

В ходе рентгеноспектрального исследования (рис. 4) установлено наличие металлического W и его боридов — W_2B_5 , W_2B , WB, WB_2 .

При анализе шлака, отделенного от металлического вольфрама и его боридов, выявлены бориды попутных химических элементов — FeB, Fe_2B , CaB_6 , интерметаллиды — W_2FeSi , W_2FeB_2 . Для получения более точных данных при анализе химического и фазового состава продуктов синтеза можно проводить поэтапную отчистку материала, например в ультразвуковой ванне жидким раствором на водной основе. Однако даже после такой процедуры при дальнейшем анализе в отчищенных образцах были выявлены фазы $CaWO_4$ и WO_3 , что указывает на наличие некоторого количества примесей в продуктах синтеза.

Структура полученных в ходе плазмохимического синтеза частиц системы W–B, преимущественно имеет дендритное строение (см. рис. 3в, 3г). Анализ структуры кристаллов позволил установить наличие кубической кристаллической решетки преимущественно двух модификаций: с β -WB с ромбической сингонией и параметрами ячейки $a = 0.3124$ – 0.319 нм, $b = 0.84$ – 0.8445 нм, $c = 0.306$ – 0.307 нм и δ -WB тетрагональной сингонией атомов кристаллической решетки, а также гексагональной сингонией, пространственной группы P6₃, где $a = 0.3129$ – 0.3131 нм, $c = 0.3989$ нм.

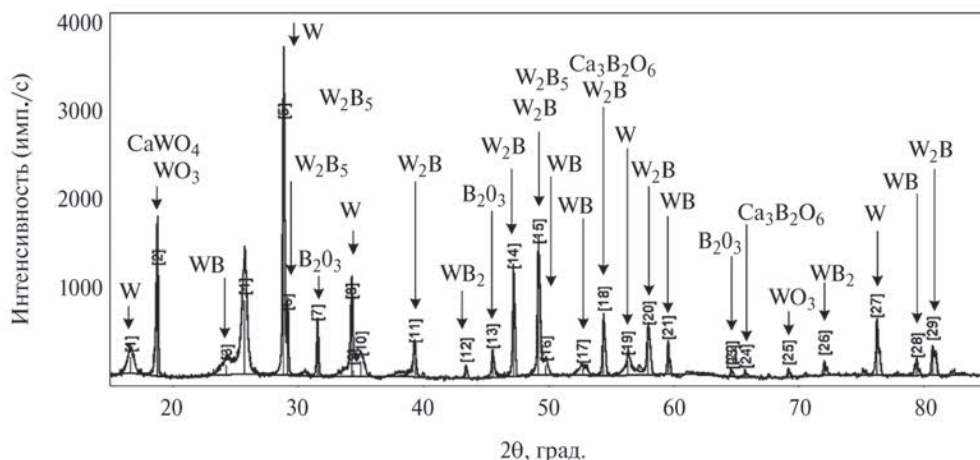


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов синтеза, полученных с покрытия.

Согласно СЭМ-изображению, сферообразные тела (см. рис. 3г, светлая область) состоят из вольфрама и его боридов (W–B). Можно предположить характер природы формирования сердцевин и оболочки таких тел.

Как правило, оболочка состоит из более мелких кристаллов дендритов того же состава, что и ядро, формирующих губчатую или столбчатую структуру кристаллов. Сердцевина образована в результате сплавления более мелких частиц под воздействием потока плазмы и более медленной кристаллизации, в то время как формирование зародышевых фаз и более мелких кристаллов не прекращается. Об этом свидетельствует характер вплавленных в более крупную частицу кристаллов, с последующим их ростом как от центра, так и вокруг области ядра. Можно заметить, что такие ядра подвержены трещинообразованию за счет остаточных термических напряжений в процессе резкого охлаждения и кристаллизации.

Среднее содержание вольфрама и бора в кристаллических структурах (см. рис. 3в, 3г) схожее, а фазовый состав может различаться от ядра к поверхности. Содержание бора незначительное и неравномерное, так как охлаждение расплавленной капли проходит от центра к поверхности и может способствовать переходу бора в соединения и его возгонке. Наличие атомарного бора в потоке также способствует изменению фазового состава на поверхности при кристаллизации частиц.

Результаты исследований позволяют установить, что формирование боридов системы W–B в процессе плазменного синтеза протекает по определенному закономерному сценарию, однако такой процесс сложно реализовать, так как происходит восстановление вольфрама. Но структурные преобразования можно прогнозировать и оптимизировать.

Такой процесс может быть перспективным и позволит в одну технологическую стадию получать не только бориды и некоторые покрытия, но и восстанавливать вольфрам. Однако это требует пересмотра системы и состава смеси.

Дальнейшие исследования с концентратом нецелесообразны и должны быть направлены в сторону оптимизации процесса плазменного синтеза боридов вольфрама с применением более чистых материалов, для повышения качественных и количественных показателей. Полученное покрытие из боридов вольфрама и восстановленного металлического вольфрама в будущем можно применять для футеровки реакционных

термонагруженных камер, применяемых в литейном или гидрометаллургическом производстве, а также для защиты термонагруженных участков различного оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований плазмохимического синтеза получены бориды вольфрама и металлический вольфрам из смеси шеелитового концентрата и борсодержащего материала на подложке Al_2O_3 в виде покрытия, состоящего из твердого раствора боридов вольфрама и восстановленного вольфрама.

Обоснована проблематика и перспективность получения боридов вольфрама из минерального оксидосодержащего концентрата — шеелита дальневосточного региона. Полученные в процессе плазменного синтеза бориды вольфрама W–B способны формировать на подложке Al_2O_3 стойкое покрытие, однако их количество незначительно ввиду попутного восстановления вольфрама. Толщина покрытия порядка 400 мкм, адгезионная прочность ~ 45.79 МПа.

В ходе сканирующего и рентгеноспектрального микроанализов твердого раствора и сферообразных частиц установлена однородность структурного и фазового состояния. Среднее содержание вольфрама W — 91.95 мас. % (до 49.2 ат. %), бора B — 7.82 мас. % (до 48 ат. %), попутных химических элементов — 0.21 мас. % (до 2.8 ат. %).

В ходе фазового анализа проб полученного покрытия выявлено наличие соединений боридов вольфрама W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB. Они преимущественно состоят из кристаллов дендритов, размер отдельных частиц составляет 150–1 100 нм, однако частицы в основном сплавлены и образуют более крупные сферообразные структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075–01108–23–01 (тема № 123020700174–7 «Создание и исследование новых металлических, керамических, интерметаллидных, композиционных материалов и наноструктурных покрытий с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами»).

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией физико-химических методов исследования канд. геол.-минерал. наук Николаю Викторовичу Бердникову и младшим научным сотрудникам Наталье Сергеевне Коноваловой и Валерии Олеговне Крутиковой из Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения РАН за помощь в проведении спектрального и рентгенофазового анализов образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларуская навука, 2013.
2. Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А. Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск: Академиздат, 2018.
3. Балахонов, Д.И., Макаров И.А. Плазмохимический синтез карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов // Расплавы. 2020. № 2. С. 113–123.
4. Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П. Исследование особенностей микроструктуры монокристаллического бора // Кристаллография. 2017. № 5. С. 71–726.

5. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Киреенко И.Б. Исследование высокотемпературных фаз W_2B и $\beta-WB$, полученных при кумулятивном нанесении покрытий // Журнал структурной химии. 2010. **51**. № 6. С. 1161–1166.
6. Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. М.: Энергоатомиздат, 2004.
7. 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.
8. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.
9. Балахонов Д.И., Николенко С.В., Макаров И.А. Исследование структур боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе из минерального вольфрам-содержащего концентрата // Глобальная энергия. 2022. **28**. № 3. С. 41–52.
10. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010.
11. Мальцев С.А. Математическое моделирование процесса плазменного напыления с ускорением потока плазмы импульсами тока плазмотрона // Воронежский научно-технический вестник. 2017. С. 201–203.
12. Корсунов К.А. Моделирование процесса взаимодействия плазменной струи с обрабатываемым материалом // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. Луганск: ЛГУ, 2021.
13. Gorbunov A.V., Gorbunova V.A., Devoino O.G. Evaluation of evaporative degradation of arc torch cathodes in hydrocarbon-containing plasmas for spraying, thermal protection testing and related technologies // Science and Technique. 2022. **21**. № 3. P. 179–190.
14. 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.
15. Бурков А.А., Кулик М.А. Композиционные электроискровые покрытия на основе аморфной матрицы с включениями боридов вольфрама. Барнаул: Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. **15**. № 3. С. 320–327.

OBTAINING A FUNCTIONAL COATING DURING THE PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF BORIDES W-B SYSTEMS ON Al_2O_3 SUBSTRATE

D.I. Balakhonova¹, S.V. Nikolenko¹

¹ *Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science, Far Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia*

The article presents the results of studies of an experimental coating obtained in the process of plasma synthesis of tungsten borides and the reduction of metallic tungsten, from a mixture obtained on the basis of a scheelite concentrate and a boron-containing material. The coating was formed on an Al_2O_3 substrate. The paper describes a step-by-step process of formation of tungsten borides on the substrate surface and reduction of metallic tungsten from oxide, using a high-temperature synthesis unit — a plasma generator. The formation of a coating on a substrate consisting of reduced metallic tungsten and borides of the W–B system proceeds in one technological stage in the process of condensation from the vapor-drop phase. To conduct a series of experiments, a prototype of an indirect plasma torch was developed with the generation of an electric arc plasma flow with a specific power $g > 10^4\text{--}10^5\text{ W/cm}^2$. In the process of high-temperature plasma flow exposure to the complex structures of the mineral concentrate and tungsten oxide included in its composition, destructurization and subsequent sublimation of the mixture material in the form of a vapor-drop phase occur. The synthesis of tungsten borides

occurs in the process of chemical transformations, when the dispersed material is removed from the heated plasma flow, the formation of nucleating phases and condensation from the vapor droplet phase on the substrate surface. The synthesis process is also accompanied by a significant sublimation of boron from the compounds, which leads to the reduction of metallic tungsten. The material obtained in the course of plasma synthesis forms the W–B system and structures, the physicochemical properties of which depend on the mixture composition, flux density, plasma pressure and temperature. The results of a chemical analysis of particles forming a W–B coating on the surface of an Al_2O_3 substrate in the form of a solid solution of dendrite crystals are presented. In the course of X-ray spectral microanalysis, the phase composition of coating samples was determined, the presence of tungsten borides W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB and metallic tungsten were revealed. The results of research work on obtaining coatings or films based on the W–B system, using mineral multi-component raw materials, can be useful in various science-intensive industries, in the hydrometallurgical or chemical industries.

Keywords: scheelite, tungsten borid, plasma torch, plasma, plasma-chemical synthesis, coating

REFERENCES

1. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Ogneupornie i tugoplavkie keramicheskie materialy [Refractory and refractory ceramic materials]. Minsk Belaruskaya navuka 2013. [In Russian].
2. Juchkov V.I., Leontev L.I., Akberdin A.A. Primenenie bora i ego soedinenii v metallurgii [Application of boron and its compounds in metallurgy]. Novosibirsk Akademizdat, 2018. [In Russian].
3. Balahonov D.I., Makarov I.A. Plazmohimicheskii sintez karbidov volframa iz mnogokomponentnih oksidosoderjaschih koncentratov [Plasma-chemical synthesis of tungsten carbides from multicomponent oxide-containing concentrates] // Rasplavi. 2020. № 2. P. 113–123. [In Russian].
4. Blagov A.E., Vasilev A.L., Dmitriev V.P. Issledovanie osobennostei mikrostrukturi monokristallichesko bora [Study of the microstructure features of single-crystalline boron] // Kristallografiya. 2017. № 5. P. 71–726. [In Russian].
5. Gromilov S.A., Kinelovskii S.A., Alekseev A.V., Kireenko I.B. Issledovanie visokotemperaturnih faz W_2B i βWB poluchennih pri kumulyativnom nanesenii pokritii [Study of high-temperature W_2B and $\beta\text{-WB}$ phases obtained by cumulative coating] // Jurnal strukturnoi himii. 2010. 51. № 6. P. 1161–1166. [In Russian].
6. Lovshenko F.G., Panteleenko F.I., Rogachev A.V. Novie resursosberegayushchie tehnologii i kompozitsionnye materialy [New resource-saving technologies and composite materials]. M.: Energoatomizdat. 2004. [In Russian].
7. Gostischev V.V., Hosen Ri, Schekin A.V., Dzyuba G.S. Poluchenie metallov i kompozitsionnih materialov s ispolzovaniem mineralnogo sirya Dalnego Vostoka [Production of metals and composite materials using mineral raw materials from the Far East]. Habarovsk. TOGU. 2019. [In Russian].
8. Nikolenko S.V., Verhoturov A.D. Novie elektrodnye materialy dlya elektroiskrovogo legirovaniya [New electrode materials for electric spark alloying]. Vladivostok: Dalnauka. 2005. [In Russian].
9. Balahonov D.I., Nikolenko S.V., Makarov I.A. Issledovanie struktur boridov volframa poluchennih pri plazmohimicheskom sinteze iz mineralnogo volframsoderjaschego koncentrata [Study of the structures of tungsten borides obtained by plasma-chemical synthesis from a mineral tungsten-containing concentrate] // Globalnaya energiya. 2022. 28. № 3. P. 41–52 [In Russian].
10. Tumanov Yu.H. Plazmennie visokochastotnie mikrovolnovie i lazernie tehnologii v himikometallurgicheskikh processah [Plasma, high-frequency, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes]. M.: Fizmatlit. 2010. [In Russian].
11. Malcev S.A. Matematicheskoe modelirovanie processa plazmennogo napileniya s uskoreniem potoka plazmi impulsami toka plazmotrona [Mathematical modeling of the process of plasma spraying with acceleration of the plasma flow by plasmatron current pulses]. Voronezhskii nauchnotekhnicheskii vestnik. 2017. P. 201–203. [In Russian].

12. Korsunov K.A. Modelirovanie processa vzaimodeistviya plazmennoi strui s obrabativaemim materialom. Resursosberegayushchie tehnologii proizvodstva i obrabotki davleniem materialov v mashinostroenii [Modeling the process of interaction of a plasma jet with the material being processed. Resource-saving technologies for production and pressure treatment of materials in mechanical engineering]. Lugansk, LGU. 2021. [In Russian].
13. Gorbunov A.V., Gorbunova V.A., Devoino O.G. Evaluation of evaporative degradation of arc torch cathodes in hydrocarbon-containing plasmas for spraying, thermal protection testing and related technologies // Science and Technique. 2022. **21**. № 3. P. 179–190.
14. Kapsalamova F.R., Krasikov S.A., Juravlev V.V. Osobennosti fazovih prevraschenii pri mehanohimicheskom legirovanii v kompozicii Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C [Features of phase transformations during mechanochemical alloying in the composition Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 79–89. [In Russian].
15. Burkov A.A., Kulik M.A. Kompozicionnie elektroiskroviye pokritiya na osnove amorfnoi matritsi s vklucheniymi boridov volframa [Composite electrospark coatings based on an amorphous matrix with inclusions of tungsten borides]. Barnaul Fundamentalnie problemi sovremennogo materialovedeniya. 2018. **15**. № 3. P. 320–327. [In Russian].