

О МИНИМАЛЬНОМ СОДЕРЖАНИИ ПРИМЕСЕЙ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ ВОЛЬФРАМА

© 2025 г. Член-корреспондент РАН М. И. Алымов^{1, *}, С. А. Рогачев^{1, **},
А. Б. Анкудинов¹, А. В. Самохин²

Поступило 20.08.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принято к публикации 07.10.2024 г.

Проведена теоретическая оценка минимального содержания кислорода в порошке вольфрама и сравнение с экспериментальными результатами для пассивированного порошка. При этом использовалось предположение о сферических размерах частиц и их распределении по логнормальному закону. С помощью этого метода была оценена толщина оксидного слоя в порошках вольфрама, восстановленных при температурах 650, 800 и 950 °C (и со средним размером 1.53, 2.26 и 4.54 мкм), которая оказалась значительно больше мономолекулярного слоя: 50, 10, 5 нм соответственно.

Ключевые слова: оксидные пленки, порошок вольфрама, газовая экструзия, содержание кислорода, распределение частиц по размерам

DOI: 10.31857/S2686740025010091, **EDN:** GTEQNP

Порошковая металлургия является одной из наиболее стабильно развивающихся областей техники. Постоянно увеличивается номенклатура и объем производства изделий, получаемых из порошков. Возникают новые области применения, в частности интенсивное развитие в последние годы получили аддитивные технологии. Потребности производства в порошках постоянно возрастают. Чрезвычайно важной задачей является контроль и повышение качества производимых промышленностью порошков, включая появляющиеся в больших количествах на новых производствах. Для порошков металлов очень важно контролировать содержание примесей (кислород, азот, углерод, водород и т.д.). Примеси могут существовать в порошках в виде растворенных атомов в решетке металла, химических соединений в матрице металла, находиться в приповерхностном слое. Поверхность частиц порошка покрыта оксидной пленкой, и именно

поверхность может оказаться основным источником загрязнения порошка примесями. Появление такого слоя вызвано взаимодействием частиц металла с окружающей средой после синтеза. Этот слой одновременно несет и защитные функции, препятствующие дальнейшему окислению. Содержание примесей в металлических порошках зависит от технологии производства, определяемой методом синтеза порошков, и от природы материала частицы (благородный металл или железо), от метода хранения произведенных порошков. Важными факторами, влияющими на количество примесей в порошках, являются гранулометрический состав и толщина защитной пленки на поверхности частиц.

В порошках из-за развитой поверхности количество примесей, как правило, гораздо выше, чем в материале в виде слитка. Например, растворимость кислорода в твердом вольфраме ничтожно мала [1], а растворимость кислорода в альфа-железе не превышает 0.1 ат. % [2]. В больших слитках содержание примесей может быть значительно ниже, чем в порошках. Например, содержание примесей кислорода в слитках сплавов вольфрама составляет $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %, а углерода – $1 \cdot 10^{-5}$ масс. % [3].

Содержание примесей внедрения в малых частицах значительно выше, чем в больших частицах. С уменьшением размера частиц вольфрама

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мережанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: alymov.mi@gmail.com

** E-mail: rogachevs@gmail.com

от 10 до 1 мкм минимальное содержание кислорода в частицах увеличивается от 0.001 до 0.01 масс. % [4].

Экспериментальные исследования показывают, что толщина оксидного слоя на металлических частицах составляет 2–4 нм [5, 6]. В работе [5] установлено, что наночастицы железа со средним размером 80 нм после пассивации состоят из металлического ядра, покрытого оксидной пленкой толщиной 2–4 нм. Толщина оксидного слоя наночастиц железа размером 60 нм составляет 2–4 нм [6]. Исследования показали, что для частиц меди размером 35, 45 и 60 нм толщина оксидного слоя составляет 3.1, 2.5 и 1.6 нм соответственно [7]. Толщина оксидного слоя частиц порошков никелевого сплава Hastelloy размером 150 мкм составляет 2.5 нм [8].

Примеси оказывают значительное влияние на свойства металлов и сплавов. Особенно это ощущимо на предприятиях, использующих методы порошковой металлургии. Процессы прессования и спекания чрезвычайно чувствительны к качеству используемого порошка. Поэтому в настоящее время стоит актуальная практическая задача разработки технологий синтеза дисперсных порошков с низким содержанием примесей.

Цель настоящей работы заключается в разработке метода оценки минимального содержания примесей кислорода в металлических порошках. Работа выполнена на примере порошка вольфрама. Предложенный подход может быть использован при оценке минимального содержания примесей в порошках не только оксидной природы.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Для восстановления в водороде использовали порошок вольфрамового ангидрида WO_3 марки “Ч”. Порошок рассеяли и использовали фракцию с размером частиц от 64 до 100 мкм. В лодочку из никеля помещали 5.0 г порошка, толщина насыпанного слоя 3 мм. Лодочку устанавливали в кварцевую реторту, расположенную в печи “ИМЕТРОН”. На рис. 1 представлена схема реторты с лодочкой. Осуществлялся программируемый нагрев с постоянной скоростью по режиму: нагрев до 600 °C за 30 мин, далее нагрев до температуры восстановления за 30 мин, выдержка при температуре восстановления в течение 2 ч, охлаждение с печью. Процесс восстановления выполняли при температурах 650, 800 и 950 °C в потоке водорода 1 л/мин. Водород из баллона перед подачей в реторту пропускали через колонну с гидроксидом калия KOH для осушки. Точка росы около –60 °C.

Распределение частиц восстановленного порошка вольфрама по размерам определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Malvern Mastersizer 2000. Содержание кислорода в порошках вольфрама определяли методом инфракрасной адсорбции на установке Leco TC-600 (США). Фазовый состав восстановленных порошков вольфрама изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Регистрацию дифрактограмм проводили в режиме непрерывного сканирования в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.02°. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью компьютерной программы “Crystallographica Search Match” на основе базы

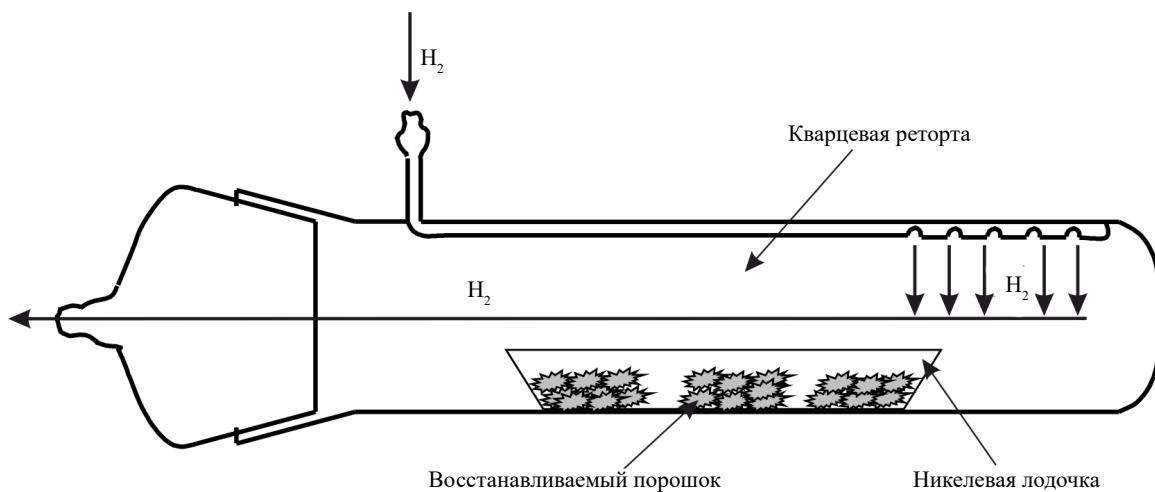


Рис. 1. Схема реторты для восстановления порошков.

дифракционных данных “Powder Diffraction File” (PDF-2). Электронная микроскопия выполнена на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОРОШКОВ

На рис. 2 показаны экспериментальные данные распределения частиц по размерам для порошков, восстановленных при разных температурах (пунктирные линии). Здесь же представлены графики математических зависимостей, построенные в предположении логнормального распределения частиц по размерам

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2},$$

где D – диаметр частиц, μ и σ – параметры распределения. Видно, что логнормальное представление хорошо описывает экспериментальные данные. Средние значения диаметров частиц, вычисленные по формуле $D_{cp} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)$ и данные о среднеквадратичном отклонении (равному квадратному корню дисперсии), которое характеризует ширину пика распределения частиц по размеру, подсчитанной по формуле $\sqrt{\exp(2\mu + \sigma^2)(\exp\sigma^2 - 1)}$, представлены в табл. 1.

Видно, что повышение температуры приводит к увеличению среднего диаметра частиц восстановленного порошка и делает распределение более широким. С ростом температуры восстановления наблюдается понижение содержания кислорода до 0.0734 масс. %.

На рис. 3 представлены данные рентгеновского анализа восстановленных порошков. Видно, что имеются рентгеновские линии, соответствующие только вольфраму. Основная фаза – это α -вольфрам с объемно центрированной кубической решеткой, которая характерна

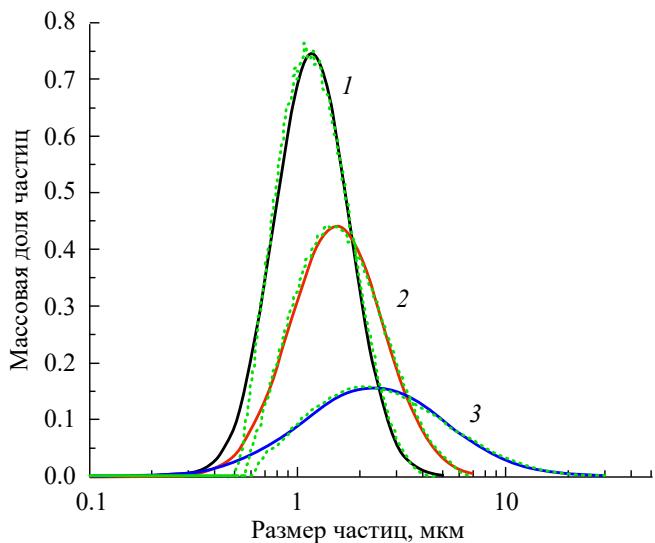


Рис. 2. Распределения частиц вольфрама по размерам: пунктирные линии – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация логнормальным распределением: восстановление при температуре 650 °C (кривая 1), при 800 °C (кривая 2), при 950 °C (кривая 3).

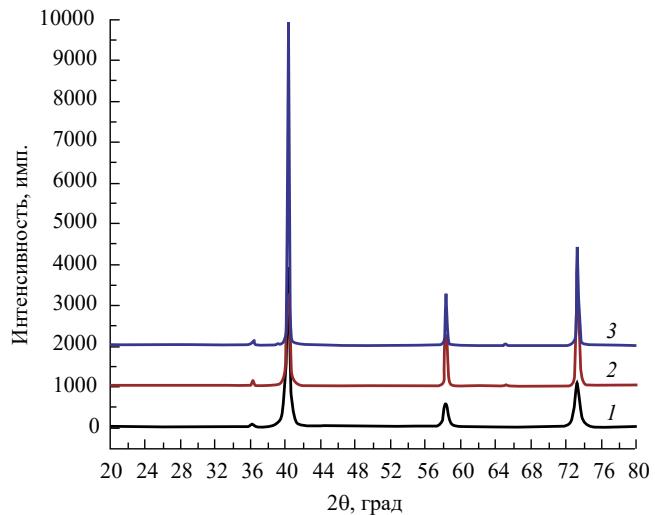


Рис. 3. Рентгенограммы порошков вольфрама, восстановленных при температурах 650, 800 и 950 °C.

Таблица 1. Температура восстановления порошка оксида вольфрама WO_3 и характеристики порошков вольфрама

Температура восстановления, °C	Средний объемный диаметр частиц, мкм	Содержание кислорода, масс. %, эксперимент	Минимальное расчетное содержание кислорода (масс. %) для различной толщины оксидного слоя t (нм)			
			0.56	1.0	2.0	3.0
650	1.53	2.01 ± 0.068	0.021	0.037	0.073	0.11
800	2.26	0.0226 ± 0.003	0.015	0.027	0.054	0.08
950	4.54	0.0734 ± 0.001	0.0082	0.015	0.015	0.044

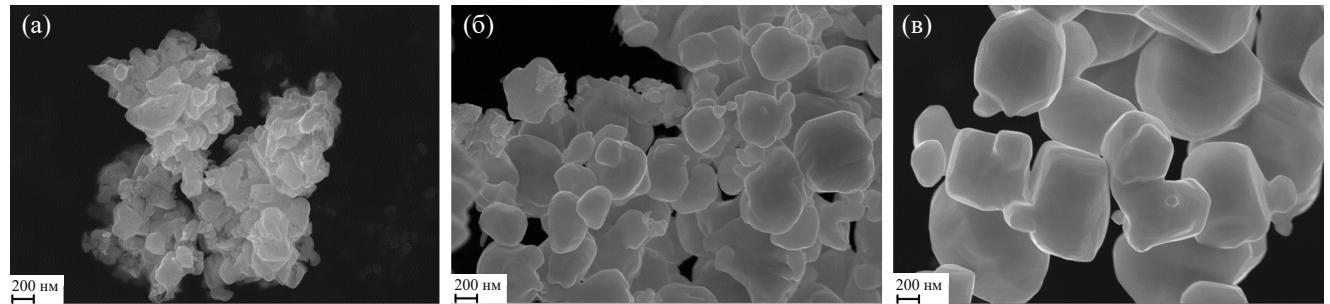


Рис. 4. СЭМ изображения восстановленных порошков вольфрама: восстановление при 650 (а), 800 (б) и 950 °С (в).

для таких температур восстановления. Однако в области 36 °С имеется слабовыраженный пик, соответствующий кубической β -фазе, которая обычно появляется при восстановлении при температурах в диапазоне 440–630 °С. Считается, что при температуре выше 630 °С β -фаза необратимо превращается в фазу α -W.

На рис. 4 видно, что увеличение температуры восстановления приводит к укрупнению восстановленных порошков. При температуре 950 °С заметно взаимное приплавление мелких частиц к крупным вследствие диффузионных процессов. По-видимому, несмотря на невысокую гомологическую температуру (менее 0.5), коагуляция оказалась возможной за счет повышенной активности мелких частиц, размер которых находится в нанодиапазоне (приплавленные частицы имеют диаметр 200 нм и менее).

ОЦЕНКА МИНИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ ВОЛЬФРАМА

Проведем теоретическую оценку содержания кислорода в порошке металла с известным гранулометрическим составом. Сделаем предположение, что в теле частицы кислорода нет. Такое предположение для вольфрама оправдано, так как, по литературным данным, содержание кислорода в слитках вольфрама $1 \cdot 10^{-4}$ масс. % [3]. Тогда содержание примесей в порошке будет определяться только наличием защитной оксидной пленки на поверхности частиц. Также предположим, что частицы сферические. Любая другая форма частиц приведет к большей площади поверхности частиц и, следовательно, к более высокому содержанию примесей.

Пусть на поверхности сферической частицы диаметром D находится слой оксида толщиной t .

Исходя из предположения, что частица имеет диаметр больше $2t$, получим

$$m_{\text{Me}} = \rho_{\text{Me}} \cdot \frac{\pi}{6} (D - 2t)^3, \quad (1)$$

$$m_{\text{Oxi}} = \rho_{\text{Oxi}} \cdot \frac{\pi}{6} [D^3 - (D - 2t)^3], \quad (2)$$

где m_{Me} – масса металла плотностью ρ_{Me} , m_{Oxi} – масса оксида плотностью ρ_{Oxi} .

Масса частицы

$$M_p = m_{\text{Oxi}} + m_{\text{Me}} = \rho_{\text{Oxi}} \cdot \frac{\pi}{6} [D^3 - (D - 2t)^3] + \rho_{\text{Me}} \cdot \frac{\pi}{6} (D - 2t)^3. \quad (3)$$

Тогда относительное массовое содержание оксида η_{Oxi} в частице будет равно

$$\eta_{\text{Oxi}} = \frac{m_{\text{Oxi}}}{m_{\text{Oxi}} + m_{\text{Me}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Oxi}}}}. \quad (4)$$

Тогда из уравнений (1)–(4) получаем

$$\eta_{\text{окс}}(D) = \begin{cases} \left(1 + \frac{\rho_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Oxi}}} \cdot \frac{(D - 2t)^3}{D^3 - (D - 2t)^3}\right)^{-1}, & \text{если } D > 2t, \\ 1, & \text{если } D \leq 2t. \end{cases} \quad (5)$$

Пусть массовое распределение частиц по размерам имеет логнормальный вид:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}, \quad (6)$$

где D – диаметр частицы, μ и σ – параметры распределения.

В таких предположениях массовая доля оксида M_{Oxi} во фракции порошка в диапазоне диаметров частиц от D_{\min} до D_{\max} будет определяться выражением

$$M_{Oxi} = \frac{\int_{D_{min}}^{D_{max}} \eta_{Oxi}(D) f(D) dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D) dD}. \quad (7)$$

Учитывая стехиометрию соединения WO_3 , легко подсчитать массовую долю кислорода в этом оксиде. Она равна (3 атомные массы кислорода)/(молярная масса оксида вольфрама WO_3) = (3·16)/232 ≈ 0.21.

Следовательно, массовая доля кислорода M_O для этой фракции будет определяться

$$M_O = \frac{\mu_O}{\mu_{Oxi}} \frac{\int_{D_{min}}^{D_{max}} \eta_{Oxi}(D) f(D) dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} f(D) dD}. \quad (8)$$

Минимально теоретически возможное содержание кислорода в порошке будет реализовано в случае, когда поверхность частиц покрыта слоем оксида толщиной в одну молекулу. Толщина оксидного мономолекулярного слоя WO_3 , имеющего моноклинную кристаллическую структуру, устойчивую при температурах 20–339 °C, на поверхности частиц вольфрама составляет 0.56 нм [9]. Был проведен расчет содержания кислорода в восстановленных нами порошках вольфрама для мономолекулярного оксидного слоя с учетом полученных экспериментальных данных о распределении частиц по размерам. Результаты расчета показывают, что для порошков вольфрама в случае мономолекулярного оксидного слоя содержание кислорода составит 0.021 масс. % при температуре восстановления 650 °C; 0.015 масс. % при температуре восстановления 800 °C и 0.0082 масс. % при температуре восстановления 950 °C. Видно, что увеличение температуры восстановления от 650 до 950 °C уменьшает минимальное расчетное содержание кислорода почти втрое. Это объясняется уменьшением удельной поверхности порошка при восстановлении при более высокой температуре.

Реальные порошки, конечно, будут иметь большее содержание кислорода, так как поверхность частиц покрыта слоем оксида толщиной более чем в одну молекулу. Толщина оксидной пленки будет зависеть от технологии производства порошка, способа пассивации поверхности, условий хранения произведенных порошков. На рис. 5 представлены

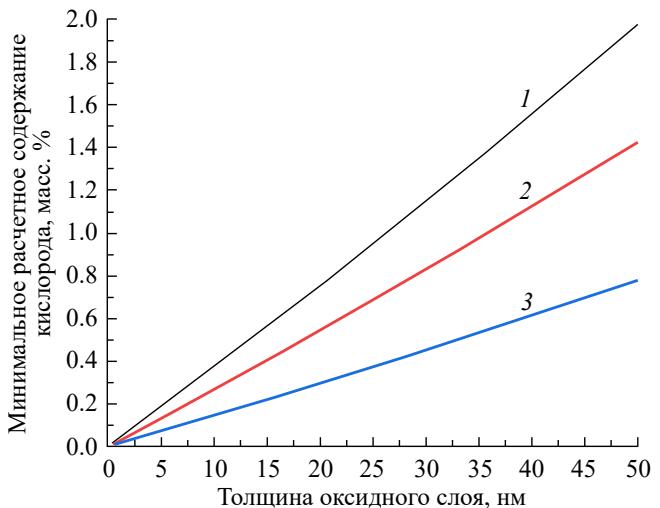


Рис. 5. Расчетное содержание кислорода в зависимости от толщины оксидного слоя на частицах восстановленных порошков вольфрама: восстановление при 650 (кривая 1); 800 (кривая 2); 950 °C (кривая 3).

расчетные графики зависимостей содержания кислорода в изготовленных нами порошках вольфрама для случая, когда толщина оксидного слоя растет от толщины мономолекулярного слоя до величин на два порядка больше. Видно, что в этом диапазоне толщин наблюдается линейная зависимость расчетного значения содержания кислорода от толщины оксидной пленки. Чем больше частицы, тем меньше теоретическое содержание кислорода.

Для полученных порошков вольфрама экспериментальные значения содержания кислорода составляют 2.01 масс. % при температуре восстановления 650 °C; 0.226 масс. % при температуре восстановления 800 °C и 0.0734 масс. % при температуре восстановления 950 °C. Видно, что минимальное теоретически возможное содержание примесей кислорода в вольфраме, соответствующее мономолекулярной оксидной пленке на поверхности частиц, получается ниже полученных экспериментальных значений примерно в 100, 20 и 10 раз, соответственно. Экспериментальные данные показывают, что толщина оксидной пленки, в соответствии с рис. 5, составляет около 50, 10 и 5 нм для температур восстановления порошков 650, 800 и 950 °C соответственно.

Для полученных при разных температурах вольфрамовых порошков на рис. 6 представлены кумулятивные кривые накопления кислорода в разных фракциях.

С увеличением температуры восстановления кривые смещаются в сторону больших значений

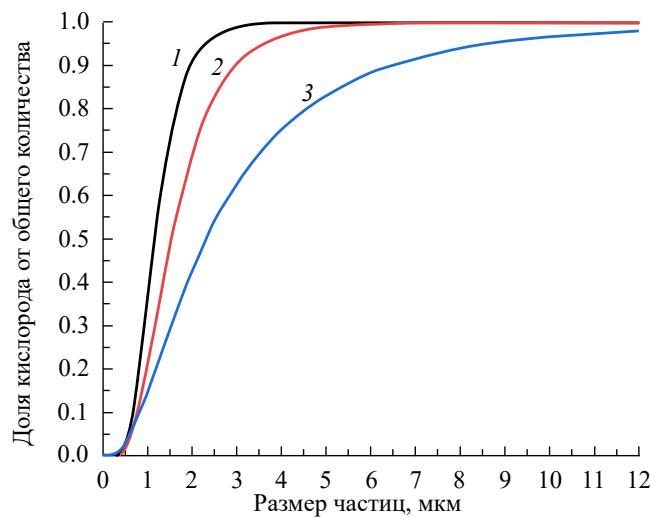


Рис. 6. Кумулятивные кривые накопления кислорода по фракциям: восстановление при 650 (кривая 1), 800 (кривая 2), 950 °C (кривая 3).

размеров частиц. Очевидное объяснение этому – уменьшение дисперсности порошков с ростом температуры восстановления. Среднеквадратичное отклонение логнормального распределения частиц по размерам (см. табл. 1) также влияет на вид кумулятивных кривых, дополнительно уменьшая наклон зависимостей к оси абсцисс с увеличением температуры восстановления вольфрамового порошка.

ВЫВОДЫ

Проведена теоретическая оценка минимального содержания кислорода в порошке вольфрама с известным гранулометрическим составом. Оценка сделана в предположении, что поверхность частиц покрыта слоем оксида толщиной в одну молекулу, а частицы имеют сферическую форму. Результаты расчета показывают, что для порошков вольфрама в случае мономолекулярного оксидного слоя содержание кислорода составляет 0.021 масс. % при температуре восстановления 650 °C; 0.015 масс. % при температуре восстановления 800 °C и 0.0082 масс. % при температуре восстановления 950 °C. Предложенный подход может быть использован при оценке минимального содержания примесей в порошках не только оксидной природы.

Из вольфрамового ангидрида изготовлены порошки вольфрама и проведено

экспериментальное исследование их свойств. Выявлено, что в вольфрамовых порошках, восстановленных при температурах 650, 800 и 950 °C, средний размер частиц составляет 1.53, 2.26 и 4.54 мкм, а толщина оксидного слоя намного больше толщины мономолекулярного слоя и составляет 50, 10 и 5 нм соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wriedt H.A. The O-W (oxygen-tungsten) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. № 10. P. 368–384. <https://doi.org/10.1007/BF02877593>
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справочник / Пер. с англ. Л. М. Бернштейна; под ред. Л. А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
3. Skotnicova K., Kirillova V., Ermishkin V. et al. Influence of alloying and testing conditions on mechanical properties and deformation behavior of <100> tungsten-based single crystals // Materials Science and Engineering. 2015. V. 636. P. 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.126>
4. Galiev F. F., Saikov I. V., Berbentsev V. D. et al. Mechanical Properties of Composite Rods Produced by Hot Gas Extrusion of the Nickel and Aluminum Powder Mixtures in a Steel Shell // Inorganic Materials: Applied Research. 2024. V. 15. P. 772–778. <https://doi.org/10.1134/S2075113324700205>
5. Альмов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С. и др. Получение и исследование наночастиц железа, защищенных оксидной пленкой // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 929–933. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17090044>
6. Martin J.E., Herzing A.A., Yan W. et al. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4329–4334. <https://doi.org/10.1021/la703689k>
7. Jeong S., Woo K., Kim D. et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing // Advanced Functional Materials. 2008. V. 18. P. 679–686. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700902>
8. Raza A., Schwerz C., Pauzon C. et al. Effect of layer thickness on spatters oxidation of Hastelloy X alloy during powder bed fusion-laser beam processing // Powder Technology. 2023. V. 422. 118461. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118461>
9. Pradyot Patnaik. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill handbooks, 2003. ISBN0-07-049439-8.

ON THE MINIMUM OXYGEN IMPURITY CONTENT IN TUNGSTEN POWDERS

Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^a, S. A. Rogachev^a,
A. B. Ankudinov^b, A. V. Samokhin^b

^a*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science
of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

^b*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

A theoretical assessment of the minimum oxygen content in tungsten powder was carried out and compared with experimental results for passivated powder. The assumption of particles being spherical in size and distributed according to a lognormal law was used. Using this method, the thickness of the oxide layer in tungsten powders recovered at temperatures of 650, 800 and 950 °C (and with average size 1.53, 2.26 and 4.54 μm) was estimated and it turns out to be much larger than the monomolecular layer: 50, 10, 5 nm, respectively.

Keywords: oxide film, tungsten powder, gas extrusion, oxygen content, particle size distribution