

УДК 621.762.2:621.926

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12

Сфероидизация железного порошка в СВЧ- и гибридном плазмотронах

© 2019 г. **С.А.Ерёмин, В.Н.Аникин, Д.В. Кузнецов, И.А. Леонтьев, Ю.Д.Степанов, В.З. Дубинин, А.М. Колесникова, Ю.М. Яшнов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «ТВИНН», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.10.18 г., доработана 23.03.19 г., подписана в печать 02.04.19 г.

Выполнены исследования процесса сфероидизации железного пористого порошка с размером частиц от 45 до 85 мкм в режиме СВЧ-разряда и при совместном воздействии СВЧ и дугового разрядов в плазме азота и гелия. Порошок был приготовлен методом распыления воздухом и затем отожжен в среде водорода. В результате распыления в плазме получены полые сфероидизированные частицы с толщиной стенки от 1 до 10 мкм. Определена доля сфероидизированных частиц порошка в общем их количестве. Выявлено, что при повышении мощности СВЧ-излучения от 1,5 до 5 кВт происходит линейное увеличение степени сфероидизации частиц железного порошка. При использовании режима гибридного плазмотрона наблюдается совмещение условий работы СВЧ-излучения с дуговым разрядом, что позволяет повысить температуру плазмы. При соотношении мощностей СВЧ и дугового разрядов 1 : 1 получена практически 100 %-ная сфероидизация железного порошка. Металлографическое исследование сфероидизированных частиц показало, что их конечный размер отличается от исходного примерно в 10 раз. Установлено, что независимо от режима сфероидизации происходит окисление железного порошка, которое обусловлено недостаточной степенью очистки плазмообразующих газов. Структура поверхности частиц при использовании азота или гелия в качестве плазмообразующего газа различна. Эксперименты показали, что применение гелия является более предпочтительным, так как в этом случае частицы имеют лишь незначительную шероховатость в сравнении со структурой частиц при сфероидизации на азоте.

Ключевые слова: плазма, СВЧ, сфероидизация, аддитивные технологии, порошок, гибридный плазмотрон.

Ерёмин С.А. – инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСИВТМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: serega21_93@mail.ru.

Аникин В.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры ФНСИВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: anikin47_47@mail.ru.

Кузнецов Д.В. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ФНСИВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: dk@isis.ru.

Леонтьев И.А. – канд. техн. наук, ген. директор ООО «ТВИНН» (117216, г. Москва, Феодосийская ул., 1, стр. 30). E-mail: twinn_plasma@mail.ru.

Степанов Ю.Д. – инженер ООО «ТВИНН».

Дубинин В.З. – инженер ООО «ТВИНН».

Колесникова А.М. – инженер-исследователь ООО «ТВИНН».

Яшнов Ю.М. – канд. физ.-мат. наук, инженер ООО «ТВИНН».

Для цитирования: Ерёмин С.А., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В., Леонтьев И.А., Степанов Ю.Д., Дубинин В.З., Колесникова А.М., Яшнов Ю.М. Сфероидизация железного порошка в СВЧ- и гибридном плазмотронах. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 3. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12.

Eremin S.A., Anikin V.N., Kuznetsov D.V., Leontiev I.A., Stepanov Yu.D., Dubinin V.Z., Kolesnikova A.M., Yashnov Yu.M.

Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches

The process of porous iron powder spheroidization in microwave discharge and combined microwave and DC discharge modes in nitrogen and helium plasma was studied with powder particle sizes ranging from 45 to 85 μm . The powder was obtained by air spraying and subsequent hydrogen annealing. Plasma spraying produced hollow spheroidized particles with a wall thickness from 1 to 10 μm . The share of spheroidized powder particles in their total volume was determined. It was found that microwave power rising from 1.5 to 5 kW leads to a linear increase in the spheroidization degree of iron powder particles. When working in the hybrid plasmatron mode, microwave radiation conditions are combined with a DC discharge and make it possible to increase the plasma temperature. When the ratio of microwave and DC discharge power is 1 : 1, virtually 100 % iron powder spheroidization is obtained. The metallographic study of spheroidized particles showed that their final size differs from the initial one by about 10 times. It was found that iron powder oxidation occurs regardless of the spheroidization mode. This is due to the insufficient purification degree of

plasma gases. The structure of particle surfaces when using nitrogen or helium as a plasma gas is different. Experiments showed that the use of helium is more preferable, since the particles have only a slight roughness in comparison with the particle structure during nitrogen spheroidization.

Keywords: plasma, microwave, spheroidization, additive technologies, powder, hybrid plasma torch.

Eremin S.A. – Engineer, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNSHTM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: serega21_93@mail.ru.

Anikin V.N. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant professor, Department of FNSHTM, NUST «MISIS». E-mail: anikin47_47@mail.ru.

Kuznetsov D.V. – Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of FNSHTM, NUST «MISIS». E-mail: dk@mis.ru.

Leontiev I.A. – Cand. Sci. (Tech.), General manager, LLC «TWINN» (117216, Russia, Moscow, Feodosiyskaya str. 1, build. 30). E-mail: twinn_plasma@mail.ru.

Stepanov Yu.D. – Engineer, LLC «TWINN».

Dubin V.Z. – Engineer, LLC «TWINN».

Kolesnikova A.M. – Engineer, LLC «TWINN».

Yashnov Yu.M. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Engineer, LLC «TWINN».

Citation: Eremin S.A., Anikin V.N., Kuznetsov D.V., Leontiev I.A., Stepanov Yu.D., Dubin V.Z., Kolesnikova A.M., Yashnov Yu.M. Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-4-12.

Введение

На сегодняшний день большое внимание уделяется аддитивным технологиям, которые постепенно проникают во все сферы производства [1–6]. К порошкам, используемым в аддитивном производстве, предъявляется ряд требований, в частности частицы должны иметь сферическую форму, обеспечивающую высокую «текучесть» [7–9].

Для придания частицам сферической формы используются различные плазмотроны [10–15]. При пролете частицы через плазменный факел ее поверхность оплавляется и за счет сил поверхностного натяжения приобретает сферическую форму. Затем она попадает в уловитель, где остывает, сохраняя сферическую конфигурацию. В зависимости от фазового состава порошка для сфероидизации могут быть использованы различные типы плазмотронов, например дуговой [16–18], высокочастотный [19, 20] или СВЧ.

В работе [21] проводилась сфероидизация с использованием дугового плазмотрона, однако, несмотря на высокие энергетические затраты (мощность до 40 кВт), доля сфероидизированного порошка не превышала 70 %. Сфероидизация порошка Ti–6Al–4V в высокочастотной плазме показала лучшие результаты [22] — практически все ее частицы приобрели сферическую форму. Следует ожидать, что переход на более высокие частоты, например в СВЧ-диапазон, повысит качество сфероидизации вследствие увеличения объемной

плотности энерговыделения и позволит избежать неоправданных затрат энергии.

В настоящей работе проведено исследование сфероидизации железного порошка с использованием гибридного плазмотрона, работающего в режиме как СВЧ-разряда, так и комбинированного — СВЧ + дуговой. При этом порошок вводился непосредственно в плазму через отверстие в центральном электроде (катод гибридного плазмотрона), а не в плазменный факел, как общепринято.

Методика исследований

В качестве исходного материала выбран железный порошок марки ПЖРВ 2.200.26 (состава, мас. %: C < 0,02, Si < 0,05, Mn < 0,15, P < 0,020, S < 0,02, O < 0,25, Fe — остальное), полученный распылением сплава потоком сжатого воздуха. Он был предварительно просеян через сита с размерами ячеек 160, 85 и 40 мкм. Для процесса сфероидизации использовалась фракция от 40 до 160 мкм. Порошок подавался через специальный дозатор с постоянной скоростью 0,2 г/с. В качестве плазмообразующего газа применялся азот (99,5 %) или гелий (99,995 %).

Работа проводилась на установке фирмы ООО «ТВИНН», схема которой представлена на рис. 1.

Гибридный плазмотрон имеет два режима ра-

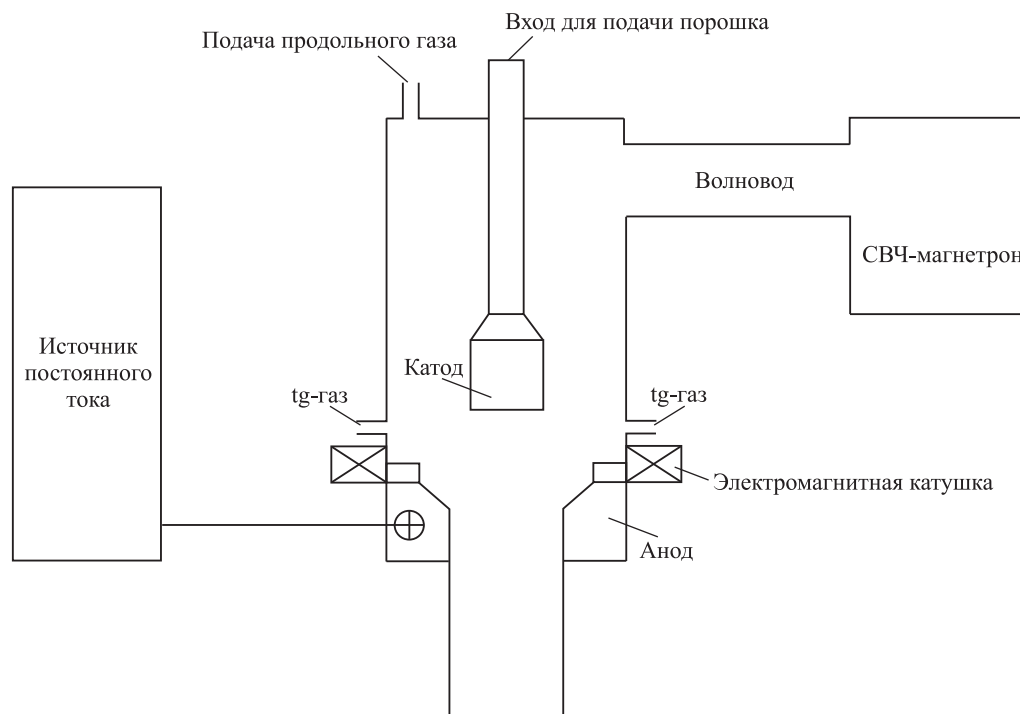


Рис. 1. Схема гибридного плазмотрона

боты: первый — предполагает работу в плазменном СВЧ-разряде при подаче СВЧ-энергии от магнетрона; второй — обеспечивает одновременную работу плазменного СВЧ-разряда и дугового. Плазменный СВЧ-разряд горит в области под катодом, а дуговой — между анодом и катодом. Порошок подается через катод.

Эксперименты проводили при различных мощностях импульсного СВЧ-плазмотрона (1,5, 3 и 5 кВт), а также на гибридном плазмотроне с мощностью СВЧ 3 кВт и такой же постоянной мощностью.

Исследование структуры осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO MA 10 («Carl Zeiss», Германия) с детектором микроэлементного анализа («Oxford Instruments», Великобритания). Фазовый состав определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Дифрей 401 (АО «Научные приборы», Россия). Термогравиметрический анализ проводили в среде водорода на термоанализаторе SDT Q600 («TA Instruments», США). Распределение частиц по размеру строили с использованием FRITCH Analisette 22 («FRITCH», Германия).

Степень сфероидизации оценивали по микрофотографиям, снятым на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), как количество сфероидизированных частиц, отнесенное к их общему числу.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены изображения железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ-излучения ($P_{\text{СВЧ}}$). Видно, что увеличение мощности СВЧ-излучения повышает степень сфероидизации частиц вплоть до полной при $P_{\text{СВЧ}} = 5$ кВт:

$P_{\text{СВЧ}}$	1,5	3	5
Степень сфероидизации, %	40	70	95

На рис. 3 представлены структуры порошков после сфероидизации при использовании различных плазмообразующих газов (азота и гелия) при $P_{\text{СВЧ}} = 5$ кВт. Из приведенных данных следует, что тип плазмообразующего газа не влияет на степень сфероидизации. Однако сравнение поверхности отдельных частиц показало, что их морфология значительно различается.

При использовании азота в качестве плазмообразующего газа поверхность частиц шероховатая. Видно, что часть частицы успела полностью расплавиться и принять округлую форму, а другая часть лишь оплавилась, и ее поверхность представляет собой островки (указаны стрелками на рис. 3, б).

Другая картина наблюдается, когда плазмообразующим газом служит гелий. Здесь частицы

имеют полностью округлую форму, и непроплавленные области отсутствуют. Такая разница в структуре частиц обусловлена большей теплопроводностью гелия и более высокой температурой

его плазмы по сравнению с аналогичными характеристиками для азота.

В ходе исследования сфероидизированных частиц было установлено, что некоторые из них име-

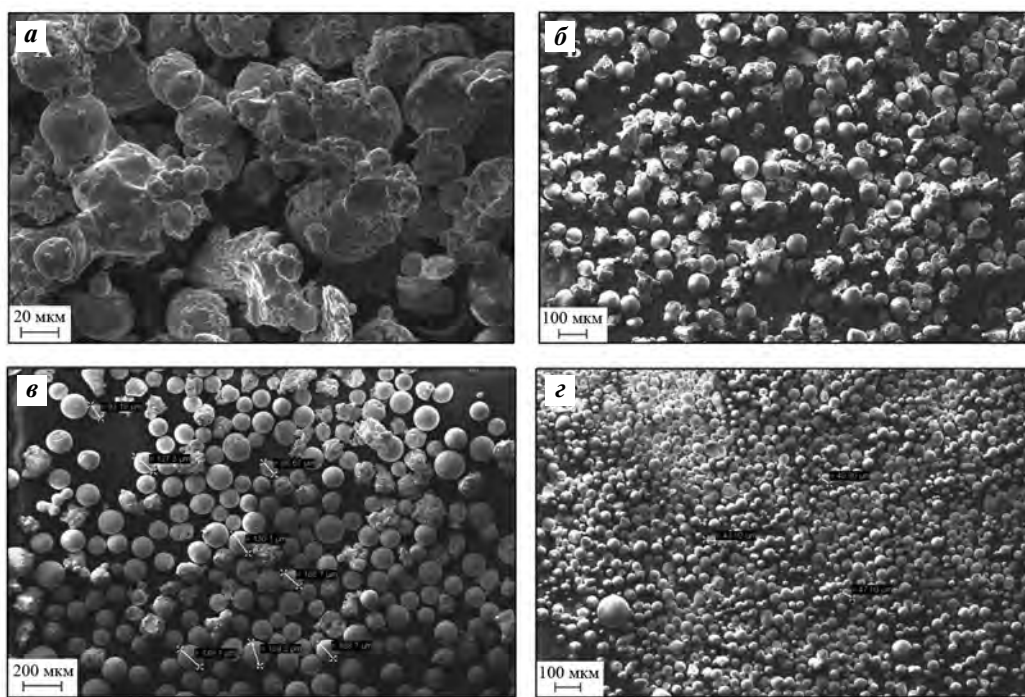


Рис. 2. Изображения железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ-излучения

a — исходный порошок; *б–г* — после воздействия СВЧ-излучения мощностью 1,5 кВт (*б*), 3 кВт (*в*) и 5 кВт (*г*)

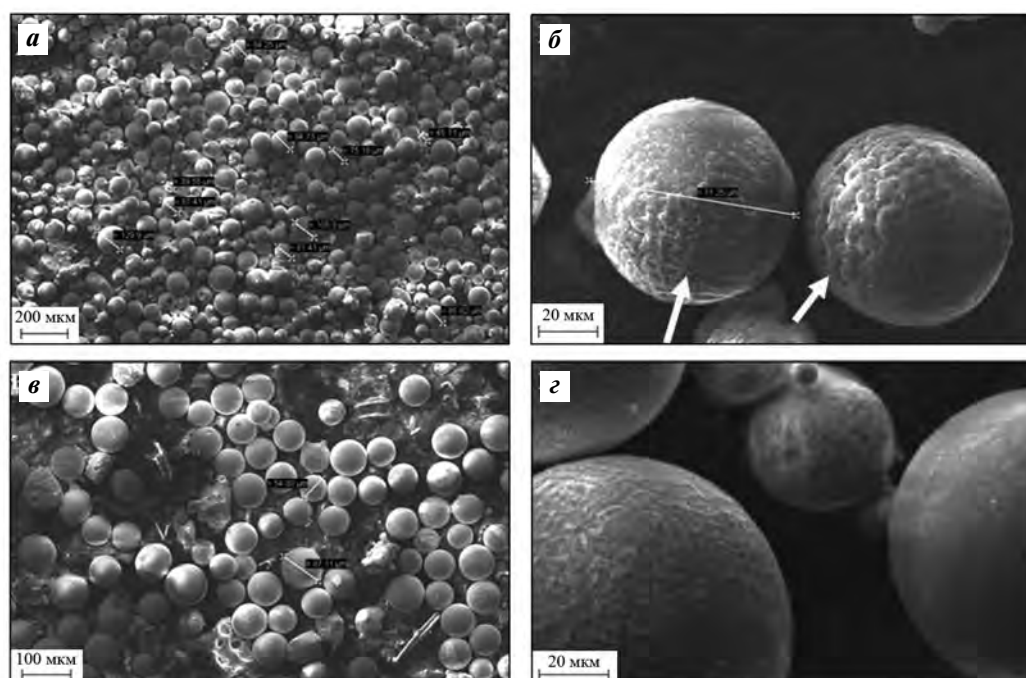


Рис. 3. Структура железного порошка после сфероидизации с использованием азота (*а, б*) и гелия (*в, г*)

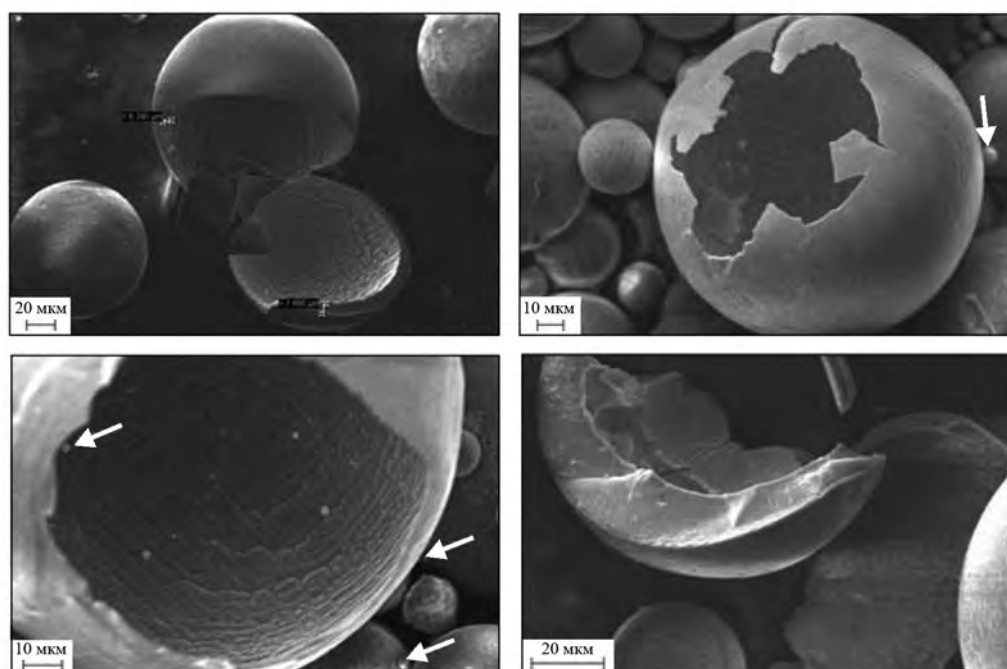


Рис. 4. Структура железного порошка после процесса сфероидизации
Изображения получены с разных областей пробы

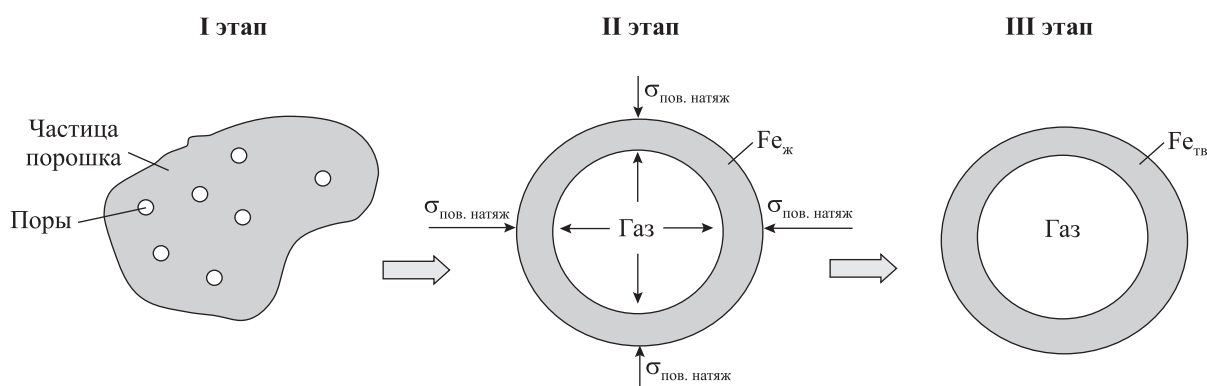


Рис. 5. Схема образования полый структуры частиц при сфероидизации железного порошка

ют полую структуру (рис. 4). Толщина стенки этих частиц различна — от единиц до десятков микрометров. Возможность образования полый структуры в ходе сфероидизации определяется исходной пористостью железного порошка (см. рис. 2, а).

Схема, демонстрирующая механизм образования полых частиц в процессе сфероидизации, представлена на рис. 5. Более подробно механизм формирования полых сфер, а также зависимость между параметрами плазменной обработки и толщиной стенки приводятся в работе [23].

Мы предполагаем, что на первой стадии поверхностный слой частицы оплавляется и становится сплошным, закупоривая газ в порах внутри

частицы. При дальнейшем нагреве происходят расплавление всей частицы и рост температуры газа внутри пор. Образование полый структуры обусловлено действием двух конкурирующих сил: давления нагретого газа изнутри частицы и поверхностного натяжения расплавленного металла. Резкое охлаждение такой частицы фиксирует образовавшуюся структуру.

Отдельно стоит отметить сферические частицы размером менее 1 мкм (на рис. 4 они отмечены стрелками). Предположительно природа их происхождения заключается в том, что при пролете через плазму давление газа внутри частицы превышает силу поверхностного натяжения, в

результате чего они взрываются на более мелкие капли, которые также, застывая, имеют сферическую форму.

На рис. 6 приведена структура частиц после процесса сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне. Большинство частиц приобрели сферическую форму, но их поверхность шероховатая. Кроме того, зафиксированы крупные частицы (более 500 мкм), размеры которых превышают исходные, что указывает на сплавление частиц порошка в плазме, так как температура плазменного разряда в присутствии дугового разряда возрастает в несколько раз.

На рис. 7 представлены более детальные изображения поверхности частиц после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне. В данном случае структура поверхности сфероидизированных частиц очень различна. На одной из них видны следы дендритной кристаллизации, на других имеются трещины (см. рис. 7), напоминающие растрескавшуюся скорлупу. Результаты элементного анализа этой «скорлупы», проведенного по поверхности железной частицы, представлены на рис. 8.

Выявлено, что на длине сканирования от 16 до 26 мкм, где нет чешуек, полностью отсутствует кислород. Предположительно скорлупа на по-

верхности частицы представляет собой оксид железа. Возможно, возникшие внутренние напряжения или удар порошка о стенку сборника привели к растрескиванию оболочки. Для подтверждения выдвинутой гипотезы был проведен фазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 9.

После обработки в режиме СВЧ-излучения на дифрактограммах присутствует лишь одна фаза железа (рис. 9, а), а при воздействии СВЧ совместно с дуговым разрядом появляются фазы оксидов железа — вюстита (FeO) и магнетита (Fe_3O_4).

Результаты термогравиметрии (рис. 10) свидетельствуют о том, что убыль массы порошка (после обработки в водороде), полученного гибридным методом, выше, чем для порошка, сфероидизированного в режиме СВЧ-плазмотрона.

Таким образом, окисление железного порошка происходит в обоих режимах, однако фазовый анализ не смог зарегистрировать оксиды железа в образце после воздействия СВЧ ввиду их малой концентрации.

На рис. 11 представлены гистограммы распределения исследуемого порошка по размеру. Ввиду более высокой температуры комбинированного режима происходит увеличение размера частиц сфероидизированного порошка за счет их сплав-

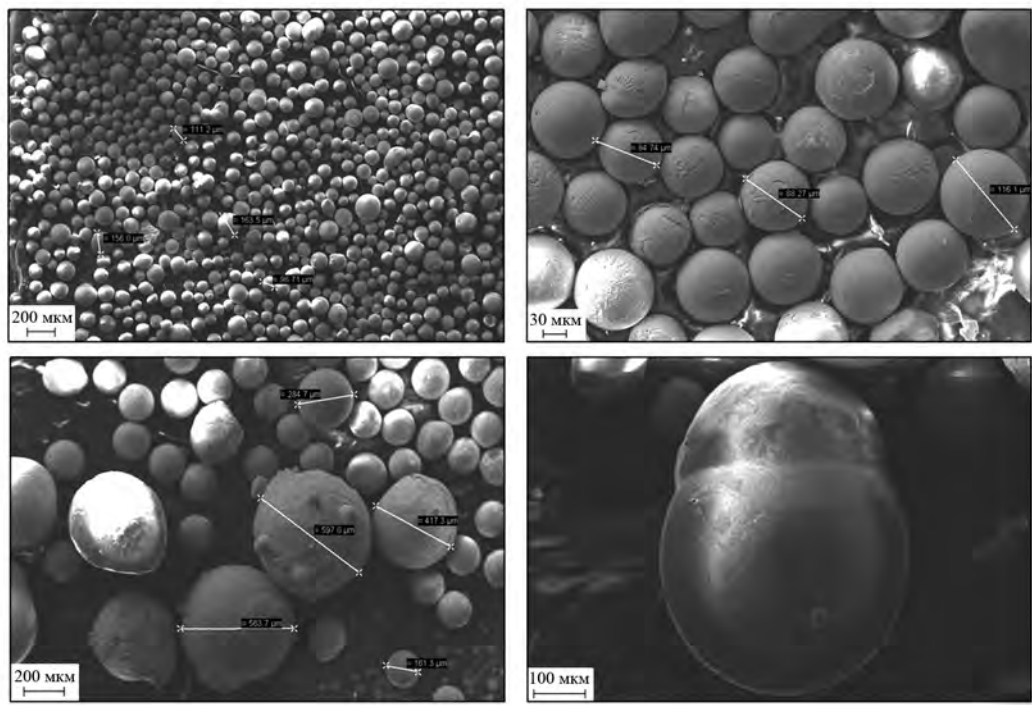


Рис. 6. Внешний вид частиц после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне
Изображения получены с разных областей пробы

ления между собой. Средний размер преобладающей фракции порошка возрастает в 1,5 раза при соотношении СВЧ-разряда к дуговому 1 : 1.

Переход в режим гибридного плазмотрона влечет за собой увеличение степени окисления и размера частиц порошка, так как мощность

плазмы в этом случае значительно выше, чем при воздействии лишь одного СВЧ-разряда. Предположительная причина окисления заключается в использовании газа не достаточно высокой очистки. Так как температура плазменного разряда в комбинированном режиме выше, чем при исполь-

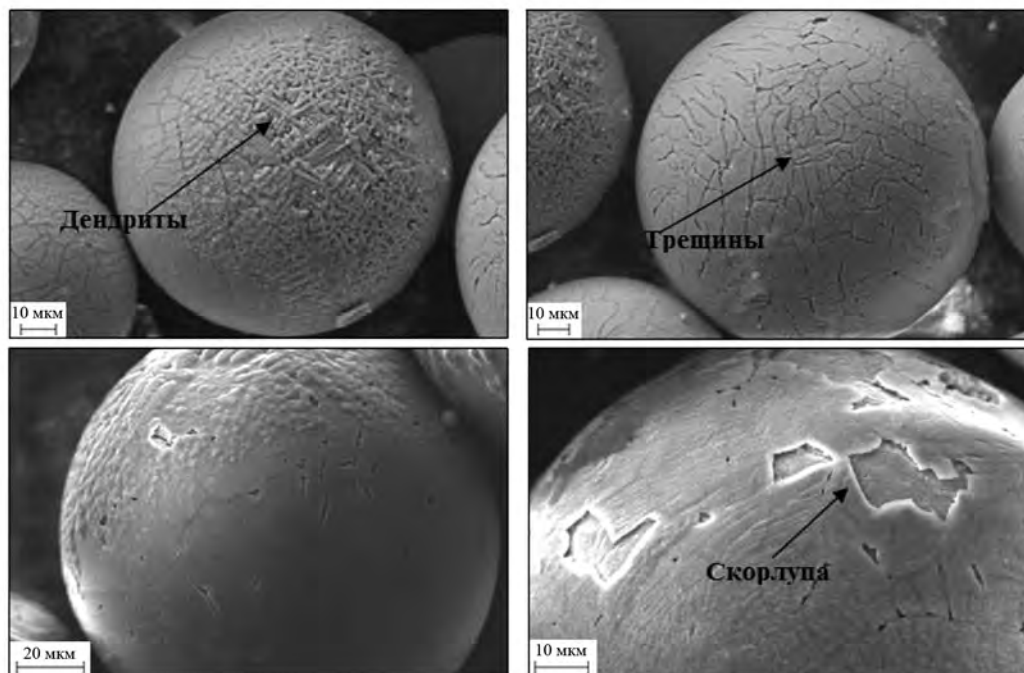


Рис. 7. Рельеф поверхности и форма частиц железа после сфероидизации на гибридном СВЧ-плазмотроне
Изображения получены с разных областей пробы

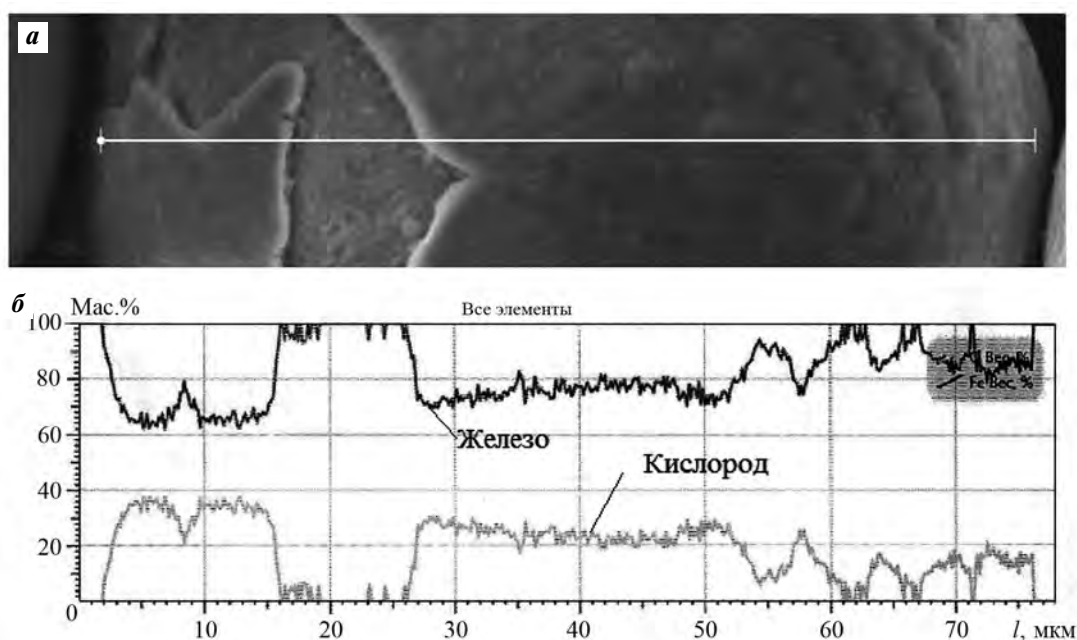


Рис. 8. Результаты элементного анализа

a — область сканирования частицы железного порошка; *б* — карта распределения элементов по частице железного порошка

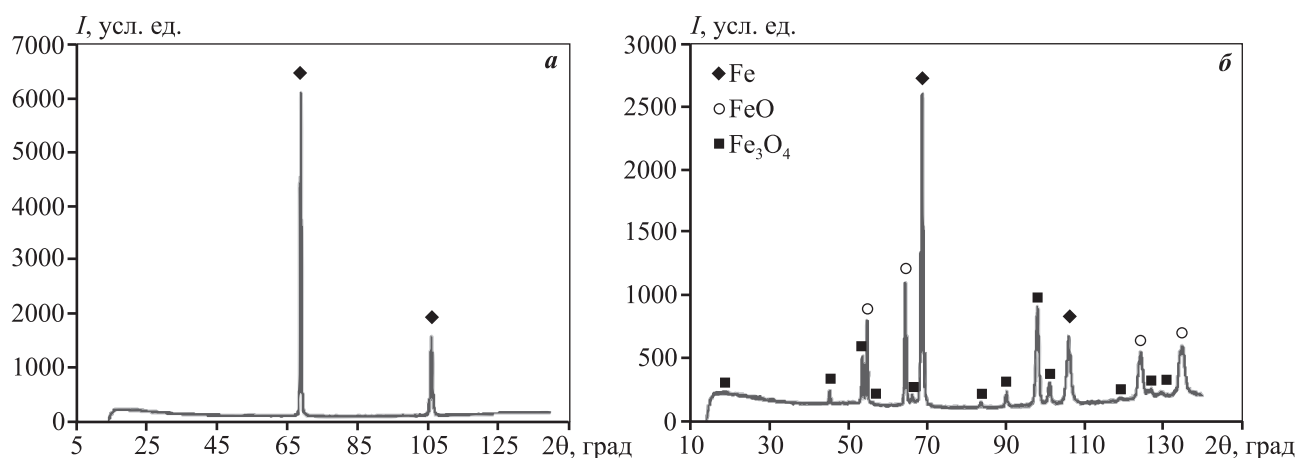


Рис. 9. Дифрактограммы железного порошка после обработки в СВЧ-плазме (а) и в режиме гибридного плазматрона (б)

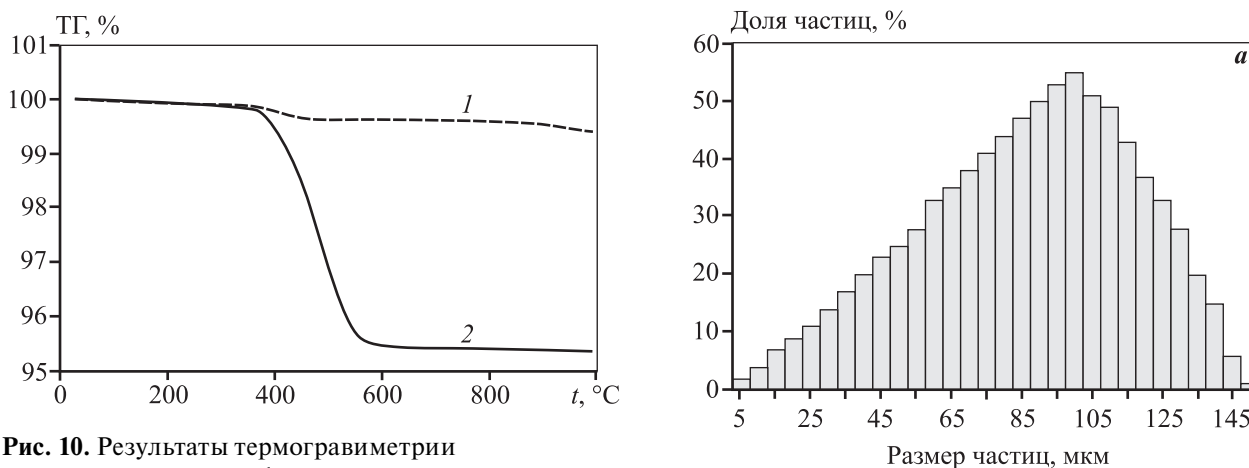


Рис. 10. Результаты термогравиметрии железного порошка, сфероидизированного в режиме СВЧ-плазматрона (1) и при совместном воздействии СВЧ- и дугового разрядов (2)

зовании лишь СВЧ-излучения, то за одинаковое время пролета через плазменный факел железный порошок успевает прореагировать с большим количеством примеси кислорода. Таким образом, режим СВЧ совместно с дуговым разрядом требует использования более чистых газовых сред.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что с увеличением мощности СВЧ-разряда от 1,5 до 5 кВт степень сфероидизации железного порошка растет линейно, достигая 95 %.

2. Показано, что плазмообразующий газ влияет на рельеф сфероидизированного порошка. При использовании гелия он менее шероховатый по

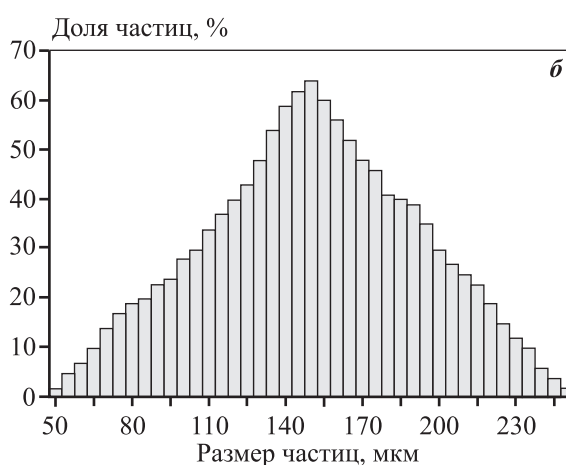


Рис. 11. Распределение по размерам частиц железного порошка, сфероидизированного в режиме СВЧ-плазматрона (а) и при совместном воздействии СВЧ- и дугового разрядов (б)

сравнению с применением азота. Данный аспект, возможно, связан с тем, что гелий имеет теплопроводность на порядок выше, чем у азота.

3. Степень сфероидизации железного порошка приближается к 100 % в гибридном режиме. Происходит спекание отдельных частиц, что увеличивает размеры порошинок в 1,5 раза в сравнении с применением СВЧ-плазматрона. Это связано с большей выделяемой тепловой мощностью в разряде при использовании комбинированного режима.

4. Окисление железного порошка происходит независимо от режима работы плазматрона, что требует дополнительной очистки плазмообразующего газа или использования заведомо чистых газов.

Литература/References

1. Rujuta A., Katkar B., Robert M. 3D volume rendering and 3D printing. *Dental Clinics of North America*. 2018. Vol. 62. P. 393—402.
2. Ben E.S., Fuhrmann G.E. Volumetric covering printpaths for additive manufacturing of 3D models. *Computer Aided Geometric Design*. 2018. Vol. 100. P. 1—13.
3. Hing K., Chan J., Griffin J. The impact of 3D printing technology on the supply chain: Manufacturing and legal perspectives. *Int. J. Prod. Econom.* 2018. Vol. 205. P. 156—162.
4. Sambit G., Aditya B., Soumik S. Learning localized features in 3D CAD models for manufacturability analysis of drilled holes. *Computer Aided Geometric Design*. 2018. Vol. 62. P. 263—275.
5. Tim T., Stoyan S., Jessica B. Design, manufacture and test for reliable 3D printed electronics packaging. *Microelectronics Reliability*. 2018. Vol. 85. P. 109—117.
6. Wu P., Wang X. A critical review of the use of 3D printing in the construction industry. *Automation in Construction*. 2016. Vol. 68. P. 21—31.
7. Asgari H., Baxter C., Hosseinkhani K. On microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi₁₀Mg 200 °C using recycled powder. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 707. P. 148—158.
8. Mercado J.G., Rojas T.W., Fleck B.A. Plasma transferred arc additive manufacturing of nickel metal matrix composites. *Manuf. Lett.* 2018. Vol. 18. P. 31—34.
9. Sonia H., Chris T., Tim F. Selective recrystallization of cellulose composite powders and microstructure creation through 3D binder jetting. *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 200. P. 229—238.
10. Cheon S., Mun K., Lim S. Hydrogen-rich gas production from a biomass pyrolysis gas by using a plasmatron. *Int. J. Hydr. Energy*. 2013. Vol. 38. P. 14458—14466.
11. Shijie S., Zhuang M., Yanbo L. Preparation and characterization of ZrB₂/SiC composite powders by induction plasma spheroidization technology. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45(1). P. 1258—1264.
12. Qijun L., Lin Z., Dongbin W. Porous Nb—Ti based alloy produced from plasma spheroidized powder. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 1289—1298.
13. Shijie S., Zhuang M., Yanbo L. Induction plasma spheroidization of ZrB₂—SiC powders for plasma-spray coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 3073—3082.
14. Tong J. B., Lu X., Liu C.C. Numerical simulation and prediction of radio frequency inductively coupled plasma spheroidization. *Appl. Therm. Eng.* 2016. Vol. 100. P. 1198—1206.
15. Kaplanskii Yu.Yu., Korotitskiy A.V., Levashov E.A. Microstructure and thermomechanical behavior of Heusler phase Ni₂AlHf-strengthened NiAl—Cr(Co) alloy produced by HIP of plasma-spheroidized powder. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 729. P. 398—410.
16. Suresh K., Selvarajan V. Synthesis of nanophase alumina, and spheroidization of alumina particles, and phase transition studies through DC thermal plasma processing. *Vacuum*. 2008. Vol. 82. P. 814—820.
17. Hailong Z., Tong H., Cheng C. Study on behaviors of tungsten powders in radio frequency thermal plasma. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 66. P. 76—82.
18. Rui L., Mingli Q., Hua H. Fabrication of fine-grained spherical tungsten powder by radio frequency (RF) inductively coupled plasma spheroidization combined with jet milling. *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. P. 3158—3163.
19. Zhen D., Yongge C., Chaoyang M. Effect of Main Operating Parameters on Al₂O₃ Spheroidization by Radio Frequency Plasma System. *Rare Met. Mater. Eng.* 2017. Vol. 46. P. 333—338.
20. Yuming W., Junjie H., Yanwei S. Spheroidization of Nd—Fe—B powders by RF induction plasma processing. *Rare Met. Mater. Eng.* 2013. Vol. 42. P. 1810—1813.
21. Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet. *Mater. Characterization*. 2008. Vol. 59. P. 781—785.
22. Wei W., Wang L., Chen T. Study on the flow properties of Ti—6Al—4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization. *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. P. 2431—2437.
23. Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Kondratyuk A.A., Vitske R.E. Fly ash particles spheroidization using low temperature plasma energy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 156. No. 012043.