Процессы получения и свойства порошков
Production Processes and Properties of Powders

УДК 621.762.2

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18

Научная статья
Research article

Синтез дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием примесей

А. Б. Анкудинов, Е. В. Евстратов, М. И. Алымов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

evev@imet.ac.ru

Аннотация. Для синтеза дисперсных вольфрамовых порошков с низким содержанием кислорода использован химико-металлургический метод. Порошок вольфрама получали водородным восстановлением порошков вольфрамового ангидрида WO_3. Водород пропускали через колонну с гидроксидом калия для осушения. В первой серии экспериментов при температурах 650, 800 и 950 °С восстанавливали три фракции порошка вольфрамового ангидрида WO_3 марки Ч: 64–100, 40–50 и менее 25 мкм. Во второй серии экспериментов порошок вольфрама получали водородным восстановлением трех разных порошков вольфрамового ангидрида WO_3 марок Ч, ХЧ, «Тумелом». Получили порошки вольфрама с различным содержанием кислорода (0,043–2,18 мас. %) и средним размером частиц 35–345 нм. Рентгенофазовый анализ показал чистый вольфрам. Минимальное содержание кислорода (0,043 мас. %) в порошке вольфрама получено при восстановлении оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч.

Ключевые слова: синтез, вольфрам, порошок, восстановление, температура

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00320-24-00.

Для цитирования: Анкудинов А.Б., Евстратов Е.В., Алымов М.И. Синтез дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием примесей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(5):13–18. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18

Synthesis of fine tungsten powders with low impurity content

A. B. Ankudinov, E. V. Evstratov, M. I. Alymov

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

evev@imet.ac.ru

Abstract. A chemical-metallurgical method was used to synthesize fine tungsten powders with low oxygen content. The tungsten powders were obtained by hydrogen reduction of tungsten trioxide (WO_3) powders. Hydrogen was passed through a column with potassium hydroxide for drying. In the first series of experiments, three fractions of WO_3 powder of grade "P" 64–100 μm, 40–50 μm, and less than 25 μm were reduced at temperatures of 650, 800, and 950 °C. In the second series of experiments, tungsten powders were obtained by hydrogen reduction of three different WO_3 powders of grades "P", "CP", and "Tumelom". The resulting tungsten powders had varying oxygen contents (0.043–2.18 wt. %) and average particle sizes ranging from 35 to 345 nm. *X*-ray diffraction analysis confirmed the presence of pure tungsten. The minimum oxygen content (0.043 wt. %) in the tungsten powder was achieved by reducing tungsten oxide of grade "CP" at 950 °C for 3 h.

Keywords: synthesis, tungsten, powder, reduction, temperature

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of state assignment 075-00320-24-00.

For citation: Ankudinov A.B., Evstratov E.V., Alymov M.I. Synthesis of fine tungsten powders with low impurity content. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):13–18. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18

© 2024 г. А. Б. Анкудинов, Е. В. Евстратов, М. И. Алымов

Введение

Вольфрамовые порошки широко применяются в различных областях промышленности и науки (как защита от излучения ряда используемых в медицине препаратов, в ядерной энергетике, машиностроении и др.) [1–4].

Вольфрам имеет высокую температуру плавления и теплопроводность, низкое распыление под действием плазмы, поэтому его применяют для изготовления внутренних стенок термоядерных реакторов [5]. Однако известно, что примеси кислорода ослабляют границы зерен и, таким образом, увеличивают риск холодного растрескивания и приводят к более высокой температуре перехода из хрупкого в вязкое состояние [6; 7].

Дисперсные порошки вольфрама получают различными методами. Плазмохимический метод используют для получения нанопорошков тугоплавких металлов W, Mo, Nb, Ta и др. со средним размером частиц от 10 до 100 нм и более [8; 9]. Частицы таких порошков имеют правильную форму [10; 11].

В работах [12; 13] представлены результаты экспериментальных исследований синтеза мелкодисперсного вольфрамового порошка из шеелита ($CaWO_4$) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). После выщелачивания продуктов СВС 20 %-ным водным раствором соляной кислоты получен вольфрамовый порошок чистотой более 99,9 мас. % с размером частиц менее 0,5 мкм.

Авторами [14] проведены экспериментальные исследования водородного восстановления паров вольфрамовой кислоты $WO_2(OH)_2$ при температуре около 1000 °С. Получены порошки, содержащие около 70 мас. % вольфрама, с размером частиц менее 5 нм.

В работе [15] представлены результаты экспериментальных исследований гидротермального синтеза пористых сферических частиц оксида вольфрама с последующим водородным восстановлением их при температуре 600–650 °С. Сферические вольфрамовые частицы величиной в десятки мкм состоят из кристаллитов размером 28–37 нм.

Для получения вольфрама в промышленной практике используется химико-металлургический метод [16; 17], основанный на водородном восстановлении WO_3. Такая технология не требует дорогостоящего специализированного оборудования. Вольфрамовые руды обогащают, получая стандартные концентраты, содержащие 55–65 % триоксида вольфрама WO_3. В промышленной практике применяют различные технологические схемы переработки концентратов с целью получения триоксида вольфрама, служащего исходным материалом для производства вольфрама, карбида вольфрама и других продуктов. Конечными соединениями процессов переработки концентратов обычно являются вольфрамовая кислота H_2WO_4 или паравольфрамат аммония $5(NH_4)_2O{\cdot}12WO_3{\cdot}5H_2O$, при термическом разложении которых при прокаливании получают WO_3. Вольфрамовая кислота полностью теряет воду при t = 500 °С, паравольфрамат аммония разлагается нацело выше 250 °С. Температура прокаливания паравольфрамата аммония зависит от назначения WO_3.

Процесс восстановления проводят в трубчатых печах [18] с большим избытком осушенного водорода, пропуская его над лодочкой с засыпкой высотой около 2–4 см со скоростью, обеспечивающей удаление паров воды, при температуре выше 630 °С. Основная примесь в вольфрамовых порошках – кислород, содержание которого (в зависимости от режима восстановления) составляет 0,05–0,30 мас. % [19; 20].

Развитие технологий выдвигает более высокие требования к характеристикам вольфрамовых порошков, в том числе к дисперсности порошка и содержанию кислорода [21]. Поэтому в настоящее время весьма актуальна практическая задача разработки технологии синтеза дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием кислорода. Цель работы состояла в исследовании влияния дисперсности прекурсоров и температуры восстановления на дисперсность и содержание кислорода в порошках вольфрама.

Материалы и методы исследования

Порошок вольфрама получали водородным восстановлением трех порошков вольфрамового ангидрида WO_3 марок Ч, ХЧ и «Тумелом». Используемый водород имел маркировку ОСТ 11050.003-83. Водород пропускали через колонну с гидроксидом калия для осушения, что обеспечивало точку росы около –60 °С. Расход водорода составлял 1 л/мин.

Все порошки исследовали на содержание кислорода методом инфракрасной адсорбции на установке «Leco TC-600» (США). Метод заключается в помещении образца порошка в графитовый тигель в печь анализатора, где он плавится с образованием насыщенного графитом расплава в потоке гелия. Углерод в жидкой ванне взаимодействует с кислородом образца с образованием оксида углерода, который вымывается из печи потоком гелия. Кислород определяется методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в инфракрасной области.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Дрон-3М» (НПП «Буревестник», Россия) в CuK_α-излучении (λ = 1,54158 Å). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в режиме непрерыв-

ного сканирования в интервале углов 2θ = 20÷80° с шагом съемки 0,02°. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью компьютерной программы «Crystallographica Search Match» на основе базы дифракционных данных «Powder Diffraction File» (PDF-2).

Определение удельной поверхности по методу БЭТ проводили по ГОСТ 2405 на анализаторе удельной поверхности «TriStar 3000» (Micromeritics, США). Электронную микроскопию выполняли на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55» (Carl Zeiss LLC, Германия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Первая серия экспериментов. Порошок WO_3 марки Ч рассеяли на три фракции, мкм: 64–100, 40–50 и менее 25. Проводили восстановление этих трех порошков в трубчатой печи ИМЕТРОН в течение 2 ч в потоке водорода при температурах 650, 800 и 950 °С. Никелевую лодочку, в которую засыпали по 5 г каждого из порошков слоем толщиной около 3 мм, помещали в вакуумно-плотную реторту диаметром 6 см и длиной 80 см. Градиент температуры по длине лодочки составлял не более 5 °С . Схема реторты, которую помещали в печь, представлена на рис. 1. Получили 9 восстановленных порошков вольфрама. В табл. 1 представлены режимы восстановления порошка WO_3 марки Ч и характеристики полученных порошков вольфрама.

Из экспериментальных данных (табл. 1) видно, что, независимо от дисперсности WO_3, при повышении температуры восстановления уменьшается содержание кислорода, а также увеличивается средний размер частиц порошка вольфрама.

Вторая серия экспериментов была выполнена на порошках без рассева на фракции. Проводили восстановление трех марок порошка WO_3 в течение 3 ч в потоке водорода при температуре 950 °С. Получили три восстановленных порошка вольфрама (табл. 2).

При восстановлении из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч получили

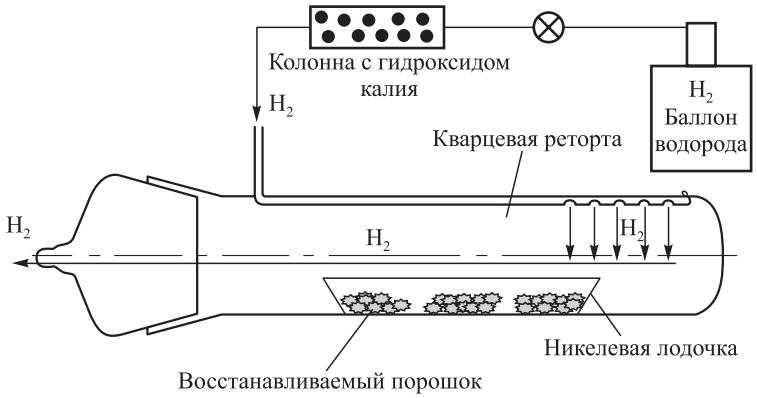

Рис. 1. Схема реторты для восстановления порошков

Fig. 1. Scheme of a retort for the reduction of powders

Таблица 1. **Режимы восстановления порошка WO_3 марки Ч и характеристики порошков вольфрама**

Table 1. **Reduction modes for WO_3 powder grade "P" and characteristics of tungsten powders**

Дисперсность сырья, мкм	Температура восстановления, °С	Содержание кислорода, мас. %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Средний размер частиц, нм
<25	650	2,180	8,9	35
	800	0,390	4,5	69
	950	0,150	1,5	207
40–50	650	1,930	7,8	40
	800	0,270	3,6	86
	950	0,100	1,3	239
64–100	650	2,010	7,0	44
	800	0,230	3,3	94
	950	0,073	1,7	183

Таблица 2. **Характеристики порошков вольфрама, полученных при температуре восстановления 950 °С в течение 3 ч**

Table 2. **Characteristics of tungsten powders obtained at a reduction temperature of 950 °C, 3 h**

Оксид вольфрама	Содержание кислорода, мас. %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Средний размер частиц, нм
Ч	0,091	1,5	207
ХЧ	0,043	0,9	345
Тумелом	0,122	1,1	283

порошок вольфрама, имеющий наименьшее содержание кислорода – 0,043 мас. %.

Расчет среднего размера частиц порошка (d) проводили по формуле $d = 6/(\rho S)$, где ρ – плотность вольфрама 19,3 $г/см^3$, S – удельная поверхность порошка, $м^2/г$.

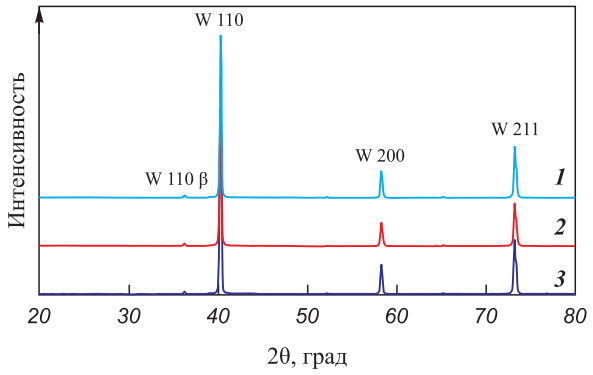

Рис. 2. Рентгенограммы порошков вольфрама
1 – Тумелом; ***2*** – Ч; ***3*** – ХЧ

Fig. 2. *X*-ray patterns of tungsten powders
1 – Tumelom; ***2*** – P; ***3*** – CP

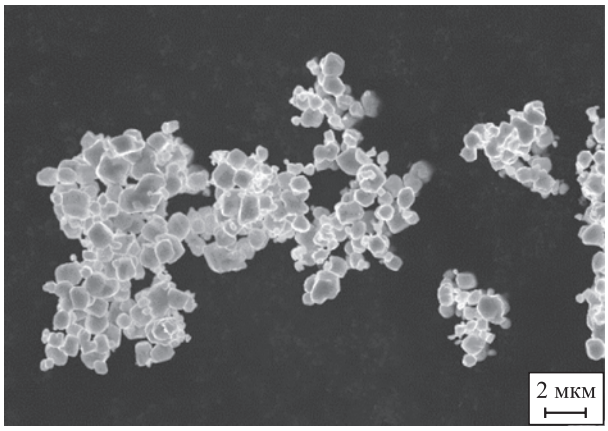

Рис. 3. СЭМ-изображение порошка вольфрама, восстановленного из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч

Fig. 3. SEM image of tungsten powder reduced from tungsten oxide of chemical grade “CP” at 950 °C for 3 h

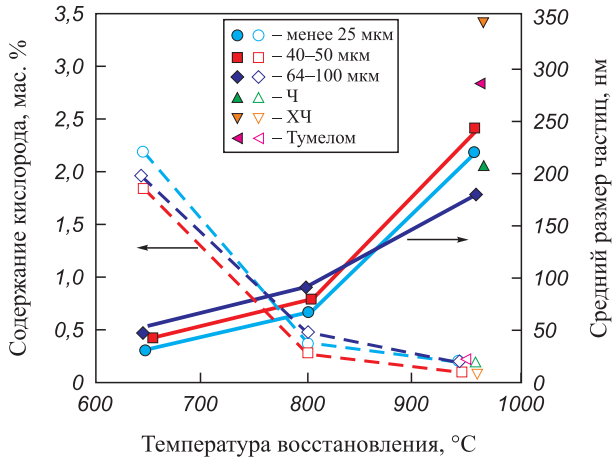

Рис. 4. Зависимость содержания кислорода и среднего размера частиц порошка вольфрама от температуры восстановления для разных порошков оксида вольфрама

Fig. 4. Dependence of oxygen content and average particle size of tungsten powder on reduction temperature for different tungsten oxide powders

Результаты РФА всех порошков показывают чистый вольфрам (рис. 2). На рис. 3 представлено СЭМ-изображение порошка вольфрама, восстановленного из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч. Форма частиц всех полученных порошков имеет схожий характер, независимо от режимов восстановления. Отличие порошков заключается в размере частиц.

Результаты всех экспериментов приведены на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры восстановления происходит существенный рост среднего размера частиц восстановленного порошка вольфрама, независимо от дисперсности прекурсора. Одновременно уменьшается содержание кислорода.

Заключение

Химико-металлургическим методом из вольфрамового ангидрида синтезированы дисперсные вольфрамовые порошки с низким содержанием кислорода. Минимальное количество кислорода в порошке содержится при восстановлении оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч. Получен порошок вольфрама с наименьшим содержанием кислорода 0,043 мас. %. и средним размером частиц 345 нм.

Список литературы / References

1. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. N.Y.: Springer, 1999, 422 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9

2. Povarova K.B. Powder metallurgy of tungsten alloys (Alloying, pretreatment, sintering, TMT, structure, properties). In: *Proceedings of 3rd EURO PM 2004 – Powder metallurgy world congress and exhibition* (Viena, Austria. 17–21 October 2004). Vol. 5. P. 106–112.
3. Sahin Y. Recent progress in processing of tungsten heavy alloys. *Journal of Powder Technology*. 2014:764306. https://doi.org/10.1155/2014/764306
4. Черняк Г.Б., Поварова К.Б. Вольфрам в боеприпасах. М.: ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. 355 p.
5. Haag J.V., Wang J., Kruska K., Olszta M.J., Henager Jr.C.H., Edwards D.J., Setyawan W., Murayama M. Investigation of interfacial strength in nacre-mimicking tungsten heavy alloys for nuclear fusion applications. *Scientific Reports*. 2023;13(1):575. https://doi.org/10.1038/s41598-022-26574-4
6. Braun J., Kaserer L., Stajkovic J., Leitz K.-H., Tabernig B., Singer P., Leibenguth P., Gspan C., Kestler H., Leichtfried G. Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: Analysis of defect structure and solidification mechanisms. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2019;84:104999. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104999
7. Veverka J., Vilémová M., Chlup Z., Hadraba H., Lukáč F., Csáki S., Matějíček J., Vontorová J., Chráska T. Evolution of carbon and oxygen concentration in tungsten prepared by field assisted sintering and its effect on ductility. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;97:105499. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105499
8. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalaev S.K. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: a case study of the W–Ni–Fe ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;750:265–275. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.367
9. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders production and micron-sized powders spheroidization in DC plasma reactors. *Powder Technology*. 2018;1:1–18. http://doi.org/10.5772/intechopen.76262
10. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Malinovskaya O.S. Characterization of surface oxide films and oxygen distribution in α–W nanopowders produced in a DC plasma reactor from an oxide feedstock. *Powder Technology*. 2015;286:144–150. http://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.025
11. Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Дорофеев А.А., Калашников Ю.П., Синайский М.А., Завертяев И.Д. Сфероидизация нанопорошковых микрогранул вольфрама в термической плазме электродугового разряда. *Перспективные материалы*. 2023;(12):71–82. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2023-12-71-82

Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Dorofeev A.A., Kalashnikov Ju.P., Sinaisky M.A., Zavertyaev I.D. Processing of tungsten nanopowder into micropowder consisting of spherical particles. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024;15(2):553–561. https://doi.org/10.1134/S2075113324020369
12. Jung J.C., Ko S.G., Won C.W., Cho S.S., Chun B.S. The self-propagation high-temperature synthesis of ultrafine high purity tungsten powder from scheelite. *Journal of Materials Research*. 1996;11(7):1825–1830. https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0230
13. Živanovič P., Zdujič M., Nikolič Z., Tasič M., Kamberovič Ż. Unconventional methods for preparation of fine tungsten powder from scheelite. In: *Proceedings of 3rd BMC-2003-Ohnd* (R. Macedonia). 2004;10(4):343–353.
14. Ostermann M., Dalbauer V., Schubert W.-D., Haubner R. Preparation of nano-crystalline tungsten powders from gaseous $WO_2(OH)_2$. *Tungsten*. 2022;4:60–66. https://doi.org/10.1007/s42864-021-00118-1
15. Guo J., Wen X., Wu Y., Xu J., Zhou J. Preparation of spherical tungsten particles assisted by hydrothermal method. *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*. 2023;38(6):1457–1462. https://doi.org/10.1007/s11595-023-2842-x
16. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В., Заблоцкий А.А. Синтез нанопорошков на основе вольфрама. *Физика и химия обработки материалов*. 2005;(6):81–82.

Alymov M.I., Ankudinov A.B., Tregubova I.V., Zablotsky A.A. Synthesis of nanopowders on the base of tungsten. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2005;(6):81–82. (In Russ.).
17. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 169 с.
18. Алымов М.И., Трегубова И.В., Поварова К.Б., Анкудинов А.Б., Евстратов Е.В. Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами. *Металлы*. 2006;(3):37–40.

Alymov M.I., Tregubova I.V., Povarova K.B., Ankudinov A.B., Evstratov E.V. Development of physicochemical foundations for the synthesis of tungsten-based nanopowders with controlled properties. *Russian Metallurgy*. 2006;(3):217–220. https://doi.org/10.1134/S0036029506030062
19. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
20. Алымов М.И., Левинский Ю.В., Вершинина Е.В., Набойченко С.С., Касимцев А.В., Панов В.С. Металлические порошки. Изделия из металлических порошков: Справочник. Под ред. М.И. Алымова, Ю.В. Левинского. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 560 с.
21. Wang R., Zhan X., Chen Y., Zhang C., Che Y., He J. Regulation of particle size and morphology of tungsten powders in bottom-blowing hydrogen reduction process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;118:106495. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106495

Сведения об авторах

Алексей Борисович Анкудинов – ст. науч. сотрудник лаборатории «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН
ORCID: 0009-0002-1150-8515
E-mail: a-58@bk.ru

Евгений Викторович Евстратов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» ИМЕТ РАН
ORCID: 0009-0004-5507-7467
E-mail: evev@imet.ac.ru

Михаил Иванович Алымов – д.т.н, профессор, член-корр. РАН, заведующий лабораторией «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» ИМЕТ РАН
ORCID: 0000-0001-6147-5753
E-mail: malymov@imet.ac.ru

Information about the Authors

Aleksey B. Ankudinov – Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS)
ORCID: 0009-0002-1150-8515
E-mail: a-58@bk.ru

Evgeniy V. Evstratov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials of the IMET RAS
ORCID: 0009-0004-5507-7467
E-mail: evev@imet.ac.ru

Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials of the IMET RAS
ORCID: 0000-0001-6147-5753
E-mail: malymov@imet.ac.ru

Вклад авторов

А. Б. Анкудинов – приготовление смесей и исходных образцов, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.
Е. В. Евстратов – исходные образцы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.
М. И. Алымов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Contribution of the Authors

A. B. Ankudinov – prepared mixtures and initial samples, conducted experiments, and participated in the discussion of results.

E. V. Evstratov – prepared initial samples, participated in the discussion of results, and wrote the article.
M. I. Alymov – defined the objectives of the work, participated in the discussion of results, and co-authored the article.

Статья поступила 29.03.2024 г.
Доработана 07.06.2024 г.
Принята к публикации 11.06.2024 г.

Received 29.03.2024
Revised 07.06.2024
Accepted 11.06.2024