



Badania procesu sferoidyzacji proszku wolframu i molibdenu w strumieniu plazmy

TOMASZ MAJEWSKI, ANDRZEJ DĘBSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechatroniki,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań sferoidyzacji proszków wolframu i molibdenu w strumieniu plazmy niskotemperaturowej. Określono wpływ zastosowanych parametrów sferoidyzacji na średnią średnicę cząstek proszków i jej rozkład statystyczny. Na tej podstawie dokonano wstępnej optymalizacji mocy plazmy (mocy elektrycznej dostarczonej do palnika plazmowego) oraz długości drogi lotu cząstek proszku. Wykazano, że zmiana mocy plazmy nie wpływa w zasadniczy sposób na wielkość cząstek wolframu, natomiast (w przypadku proszku molibdenu) jej zwiększanie powoduje początkowo wzrost, a następnie spadek średniej średnicy cząstek. Z kolei zwiększanie długości drogi lotu cząstek w obu przypadkach spowodowało ubytek drobnej frakcji proszku.

Słowa kluczowe: wolfram, sferoidyzacja proszku, metalizacja plazmowa

Symbole UKD: 621.762

1. Wstęp

Bardzo duży wpływ na właściwości części wytwarzanych metodą metalurgii proszków mają kształt, wymiary, struktura i właściwości proszku [1]. Wiele metod wytwarzania proszków (np. metoda redukcji tlenków, parowania i kondensacji) pozwala na uzyskanie proszków o bardzo skomplikowanym kształcie i rozwiniętej powierzchni. Taki materiał charakteryzuje się niską gęstością nasypową i zagęszczalnością, co może powodować obniżenie gęstości ostatecznej spieku. Wykonanie proszku o sferycznym kształcie cząstek w wielu przypadkach poprawia te parametry. Metody, które umożliwiają wytwarzanie proszku o regularnym kształcie cząstek (np. rozpylanie strumieniem cieczy lub gazu) sprawdzają się dla materiałów o średniej i niskiej temperaturze topnienia.

W ostatnich latach rozpoczęto badania nad sferoidyzacją i stopowaniem proszków poprzez działanie na nie plazmy niskotemperaturowej. Tą metodą produkuje się proszki z następujących materiałów: Ni, Co, Cu, Zr, Al, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, WC, WC-Co i in. [2-9]. Ten sposób może być zastosowany do sferoidyzacji i stopowania proszków o wysokiej temperaturze topnienia, takich jak wolfram, molibden i inne.

W trakcie procesu nagrzewania w strumieniu plazmy, a następnie stygnięcia zachodzą charakterystyczne zjawiska, do których należą: topienie, parowanie poszczególnych ziaren proszku, a także sferoidyzacja uprzednio stopionych cząstek. Może przy tym następować ich łączenie oraz kondensacja, której towarzyszy tworzenie się bardzo drobnych cząstek. W wyniku zachodzenia tych procesów obserwuje się znaczne zmniejszenie (nawet 100-krotne!) zawartości zanieczyszczeń (np. tlenu) w wyniku ich odparowania [2].

Oprócz tego w trakcie gwałtownego stygnięcia proszku (np. podczas chłodzenia w wodzie), następuje generowanie dużych naprężeń wewnętrznych, co jest bardzo korzystne przy zastosowaniu takiego materiału do wytwarzania wyrobów z proszków spiekanych. Cząstki proszku stają się aktywne pod względem termodynamicznym, dzięki czemu można skrócić czas spiekania wyprasek, obniżyć temperaturę procesu i uzyskać wyrób o dużej gęstości [2].

Zaobserwowano również zjawisko: przy odpowiednim doborze parametrów technologicznych można uzyskać cząstki proszki puste w środku. Takie proszki odznaczają się bardzo małą gęstością pozorną poszczególnych cząstek, co jest niezwykle istotne przy wytwarzaniu wyrobów z mieszanin proszkowych zawierających składniki znacznie różniące się gęstością (np. materiał stykowy W-Cu). Wpływa to na zmniejszenie niekorzystnego zjawiska, związanego z segregacją składników.

Z uwagi na występowanie przedstawionych powyżej zjawisk, sferoidyzacja proszków metodą plazmową charakteryzuje się następującymi zaletami [2, 9]:

1. Zwiększona zdolność proszków do przemieszczania się np. podczas ich prasowania, co powoduje podwyższenie ich zagęszczalności.
2. Zwiększona rozpiętość frakcji proszku (zwłaszcza obecność drobnych cząstek), co powoduje zwiększenie jego gęstości nasypowej.
3. Zmniejszona zawartość zanieczyszczeń proszku.
4. Możliwość uzyskania cząstek pustych w środku.

Proszki przetworzone w ten sposób są stosowane w różnych obszarach technologii wytwarzania. Przede wszystkim stosuje się je jako produkt wyjściowy w metalurgii proszków, co umożliwia uzyskanie wyrobów o dużej gęstości i wytrzymałości.

W wielu publikacjach można znaleźć informację o korzyściach, jakie daje zastosowanie takich proszków w nowoczesnych technologiach, do których należy formowanie wtryskowe (ang. MIM) — przede wszystkim ze względu na łatwość ich przemieszczania przez dysze o małych przekrojach [4]. Poza tym jest to bardzo

dobry produkt wyjściowy do różnych metod natryskiwania cieplnego, m.in. z powodu możliwości uzyskiwania powłok o większej gęstości niż przy zastosowaniu proszków o kształcie nieregularnym oraz łatwości ich podawania do palnika [9]. Oprócz tego istnieje możliwość wytworzenia tą metodą proszków o bardzo małej średnicy (nanoproszki) [2].

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka urządzenia do natryskiwania plazmowego PN-200

Próbki były otrzymywane przy wykorzystaniu stanowiska do natryskiwania plazmowego PN-200 prod. Instytutu Badań Jądrowych w Świerku. Badania przeprowadzono w Zakładzie Wspomagania Projektowania, Wytwarzania i Eksploatacji Wydziału Mechatroniki Wojskowej Akademii Technicznej.

Parametry urządzenia:

- moc: 90 kW,
- zastosowany palnik plazmowy: PN-200,
- zastosowany podajnik proszku: DW-200,
- zastosowane gazy plazmotwórcze: argon i wodór,
- gaz transportujący proszek: argon,
- maksymalne natężenie prądu 750 A,
- maksymalne napięcie łuku elektrycznego 60 V.

Na rysunku 1 przedstawiono sposób zamocowania palnika plazmowego w sposób umożliwiający kierowanie strumienia rozgrzanego w strumieniu plazmy proszku do pojemnika z wodą destylowaną. Palnik został umieszczony ukośnie, odchylony



Rys. 1. Fragment stanowiska z pistoletem plazmowym i pojemnikiem z wodą

o ok. 30° od pionu. Konstrukcja urządzenia umożliwiła zmianę odległości czoła palnika od lustra wody (długość drogi lotu cząstek proszku).

Proszek po sferoidyzacji był gromadzony w pojemniku z wodą destylowaną, a następnie umieszczany w suszarce KC-65 w temperaturze 150°C, gdzie następowało odparowanie wody.

2.2. Charakterystyka materiałów zastosowanych w badaniach

Do przeprowadzenia badań zastosowano następujące materiały proszkowe:

- proszek wolframu,
- proszek molibdenu.

Badania metalografii ilościowej wykonano przy zastosowaniu specjalistycznego oprogramowania LUCIA 3.52A/95 prod. Laboratory Imaging na mikroskopie optycznym Neophot 21. Pozwoliły one określić średnią średnicę cząstek badanych proszków i ich rozkład według przyjętych klas (tab. 1).

TABELA 1

Zestawienie przyjętych klas średnic obliczeniowych cząstek proszku

Klasa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Średnica obliczeniowa ziarna [μm]	0,28-0,37	0,38-0,5	0,51-0,66	0,67-0,9	0,91-1,22	1,23-1,65	1,66-2,23	2,24-3,02	3,03-4,08	4,09-5,5	5,51-7,43	7,44-9,99	10-13,49	13,5-18,29	18,3-24,69	24,7-33,3	33,31-45,19	45,20-61,33	61,34-83,23	83,24-112,96

Obrazy morfologii proszków wykonano na mikroskopie skaningowym JEOL 5400.

2.2.1. Proszek wolframu o czystości 99,9% produkcji firmy Baildonit

Skład chemiczny zastosowanego proszku przedstawiono w tabeli 2.

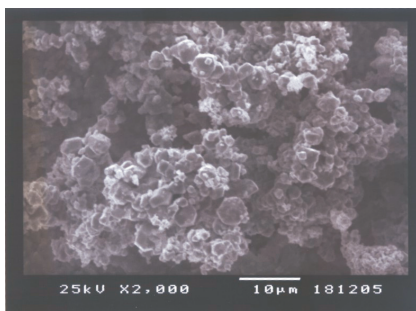
Średnia średnica ziaren proszku wolframu, określona metodą metalografii ilościowej, wynosi 2,9 μm.

TABELA 2

Skład chemiczny proszku wolframu

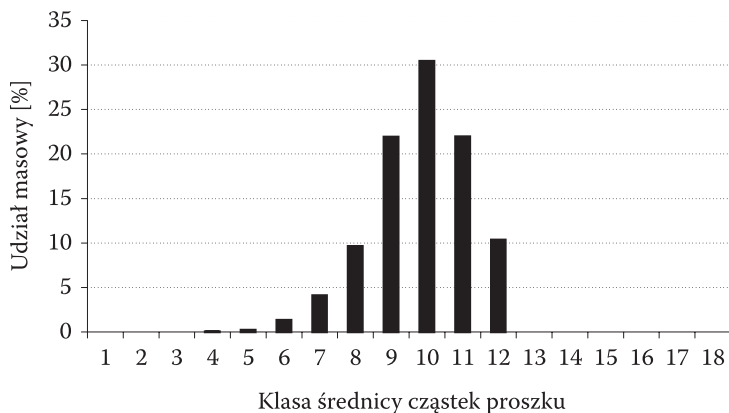
Skład chemiczny (% wag.)																
Fe	Si	S	Mg	Ca	Ni	Mo	K	Na	Al	O ₂	C	Mn	Cr	Co	Cu	W
0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,002	0,09-0,08	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	reszta

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie proszku wolframu w stanie dostawy. Ziarna mają kształt wielościenny, zbliżony do globularnego i są połączone w duże konglomeraty.



Rys. 2. Proszek wolframu w stanie wyjściowym — pow. 2000x

Na rysunku 3 pokazano masowy rozkład granulometryczny ziaren proszku wolframu. Rozkład ten w przybliżeniu odpowiada krzywej Gaussa, a jego maksimum przypada na klasę 10.

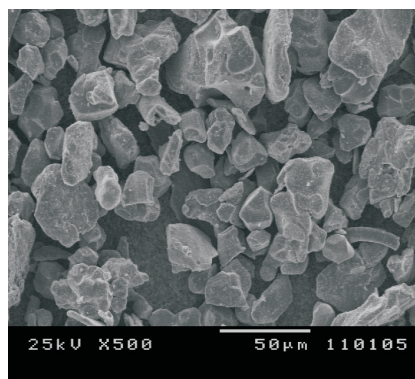


Rys. 3. Rozkład granulometryczny ziaren proszku wolframu

2.2.2. Proszek molibdenu przeznaczony do natryskiwania produkcji firmy Plasma Technik AG (Szwajcaria) o nazwie handlowej KM20

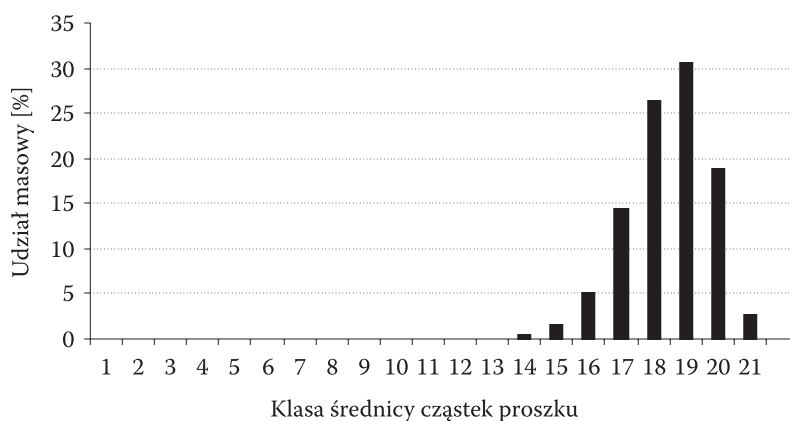
Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcie proszku molibdenu w stanie dostawy.

Wielkość ziaren tego proszku jest wyraźnie większa od proszku wolframu, nie tworzą one konglomeratów i mają kształt nieregularnych wielościanów.



Rys. 4. Proszek molibdenu w stanie wyjściowym — pow. 500x

Na rysunku 5 przedstawiono rozkład udziału masowego cząstek proszku molibdenu. Wykres ten wskazuje na znacznie większą średnicę cząstek molibdenu niż wolframu, a jego maksimum przypada na klasy 18-19.



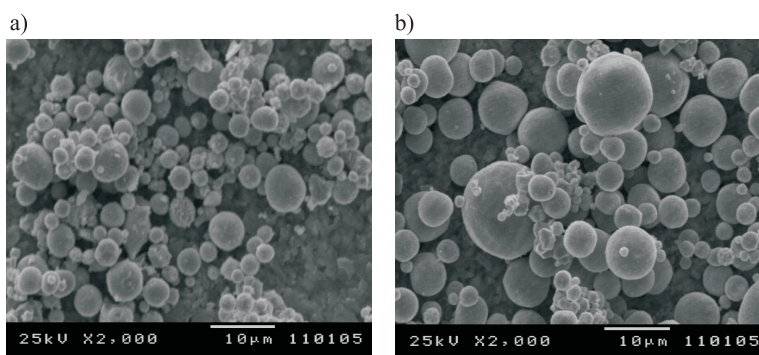
Rys. 5. Rozkład granulometryczny ziaren proszku molibdenu

3. Przebieg i wyniki badań

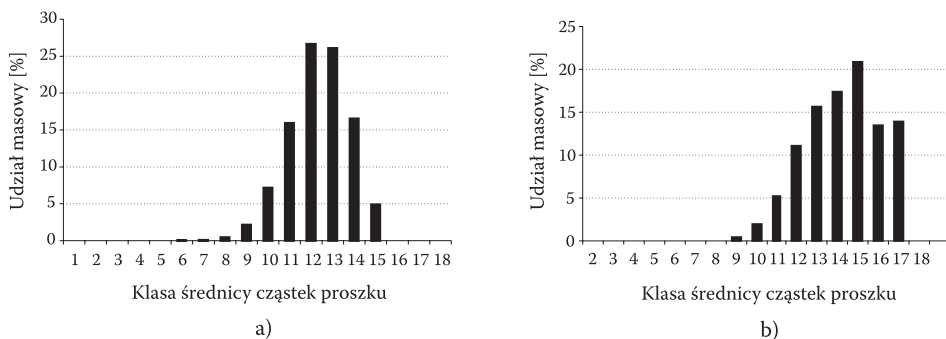
3.1. Badania wpływu mocy plazmy na wielkość cząstek proszku

Parametrem w zasadniczym stopniu wpływającym na zjawiska zachodzące przy przemieszczaniu się proszku w strumieniu plazmy jest jego moc cieplna. Odpowiednią jej wartość uzyskuje się poprzez regulację napięcia pomiędzy anodą i katodą palnika plazmowego oraz wartości płynącego przez niego prądu. Pierwszy z tych parametrów zależy od wydajności i rodzaju gazów plazmotwórczych, zmianę drugiego umożliwiała odpowiedni układ elektrycznej regulacji urządzenia.

W pierwszej fazie badań określono wpływ tego parametru na średnią wielkość cząstek proszków po sferoidyzacji i na ich rozkład granulometryczny. Zastosowano moc plazmy w zakresie 9-30 kW. Badania były przeprowadzone przy zastosowaniu odległości czola palnika od powierzchni ośrodka chłodzącego (którym była woda destylowana) równej 150 mm. Na rysunkach 6-8 przedstawiono wyniki ekspery-



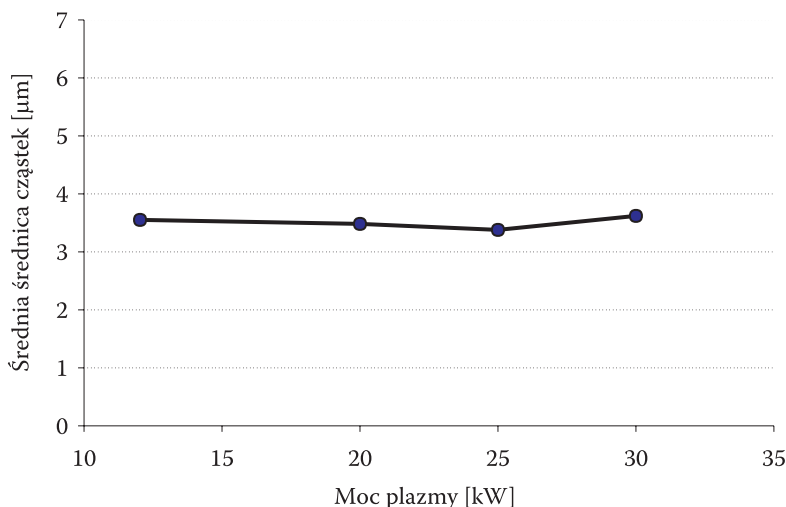
Rys. 6. Proszek wolframu po sferoidyzacji w strumieniu plazmy — moc plazmy: a) 9 kW; b) 27,5 kW — pow. 2000x



Rys. 7. Rozkład granulometryczny ziaren proszku wolframu: a) 9 kW; b) 27,5 kW

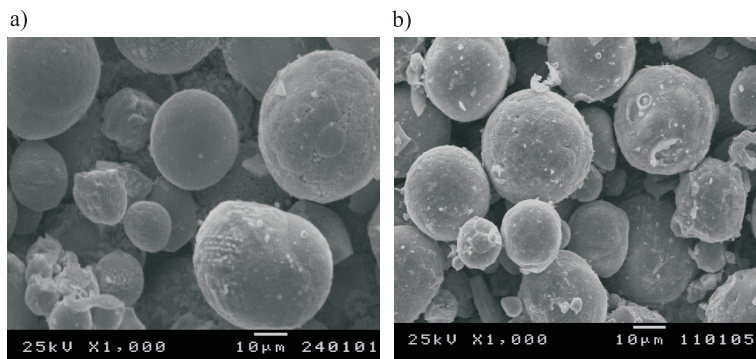
mentów dotyczących proszku wolframu. Dla lepszego porównania pokazano wyniki otrzymane przy minimalnej i maksymalnej zastosowanej mocy plazmy.

Cząstki proszku po przejściu przez strumień plazmy uzyskują prawie idealny okrągły kształt. Stwierdzono, że nawet przy zastosowaniu minimalnej mocy strumienia plazmy uzyskano przetopienie wszystkich cząstek wolframu. Było to spowodowane małą średnicą cząstek i przez to — nawet przy krótkim czasie przebywania ich w strumieniu plazmy — powodowało nagrzanie ich na wskroś powyżej temperatury topnienia. Wykres na rysunku 8 wskazuje na niewielki wpływ mocy plazmy na średnią średnicę cząstek wolframu, jednak ich rozkłady granulometryczne wskazują na występowanie nieznacznej przewagi większej frakcji przy zastosowaniu wyższej mocy, co spowodowane jest prawdopodobnie odparowaniem małych cząstek. Porównanie z parametrami proszku wyjściowego wskazuje na zwiększenie średnicy cząstek w trakcie sferoidyzacji, czego przyczyną może być łączenie poszczególnych cząstek w czasie ich lotu, kiedy pozostawały w stanie ciekłym. Jednak dominującym oddziaływaniem na cząstki proszku w trakcie lotu jest, przy tak małej ich średnicy, napięcie powierzchniowe. Dlatego nie zaobserwowano ich rozdrabniania. Ogólniejszym wnioskiem z tej części badań jest to, że sferoidyzacja drobnego proszku wolframu może być dokonywana przy minimalnej mocy plazmy.

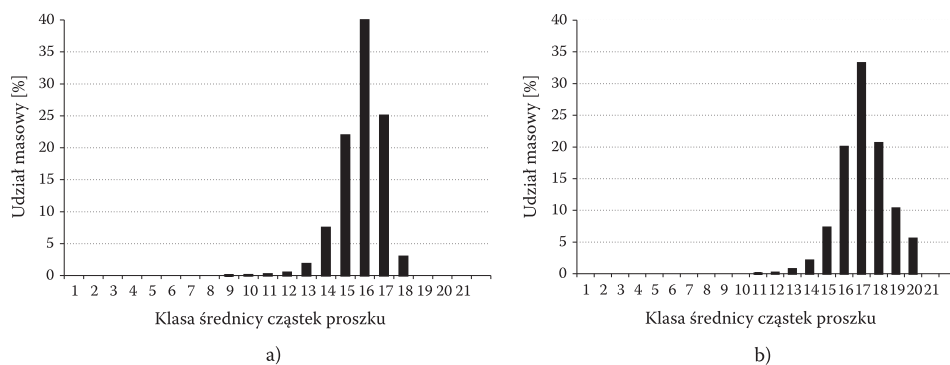


Rys. 8. Wpływ mocy doprowadzonej do palnika plazmowego na średnią średnicę cząstek proszku wolframu

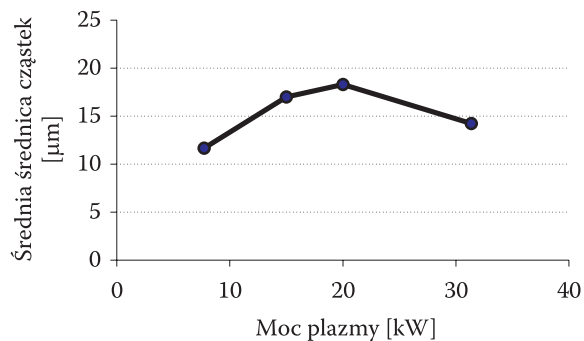
Rysunki 9-11 przedstawiają wpływ mocy plazmy na średnią wielkość cząstek proszku molibdeny po sferoidyzacji i na ich rozkład granulometryczny. Zaprezentowano tu wyniki badań dla przykładowych wartości zastosowanej mocy plazmy.



Rys. 9. Proszek molibdenu po sferoidyzacji w strumieniu plazmy — moc plazmy: a) 9 kW; b) 20 kW — pow. 1000x



Rys. 10. Rozkład granulometryczny ziaren proszku molibdenu: a) 9 kW; b) 20 kW

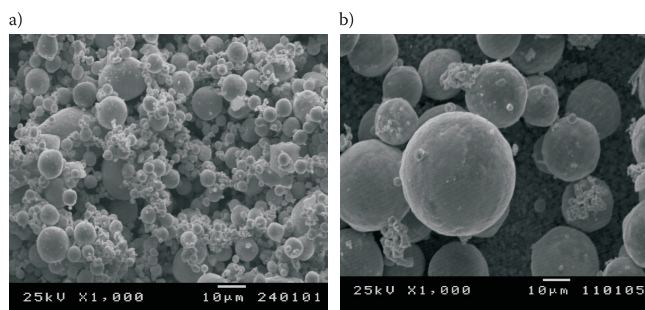


Rys. 11. Wpływ mocy doprowadzonej do palnika plazmowego na średnią średnicę cząstek proszku molibdenu

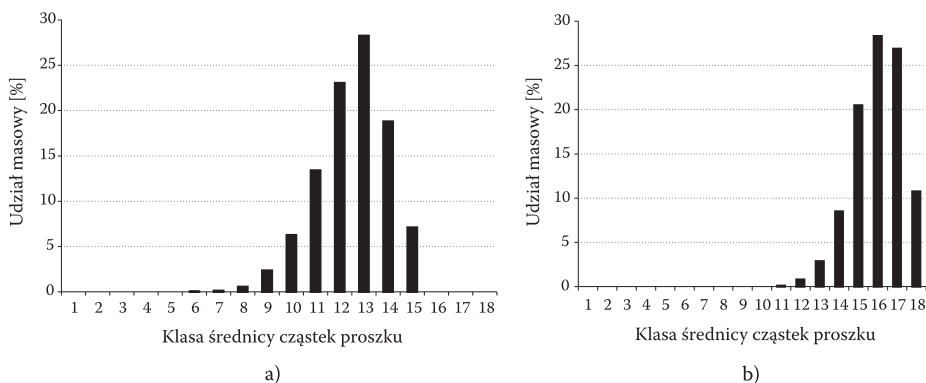
W przypadku zastosowanej małej mocy plazmy (9 kW) zaobserwowano występowanie niezupełnie przetopionych cząstek proszku (rys. 9). Sferoidyzacja spowodowała rozdrobnienie proszku molibdenu, jednak wpływ zastosowanej mocy plazmy na średnią średnicę cząstek molibdenu nie jest monotoniczny (rys. 11). Największą wartość tego parametru otrzymano dla mocy 20 kW, natomiast dalsze jej zwiększanie prawdopodobnie powoduje rozbijanie dużych cząstek w wyniku oporu powietrza.

3.2. Badania wpływu długości drogi lotu cząstek proszków na średnią średnicę cząstek proszku

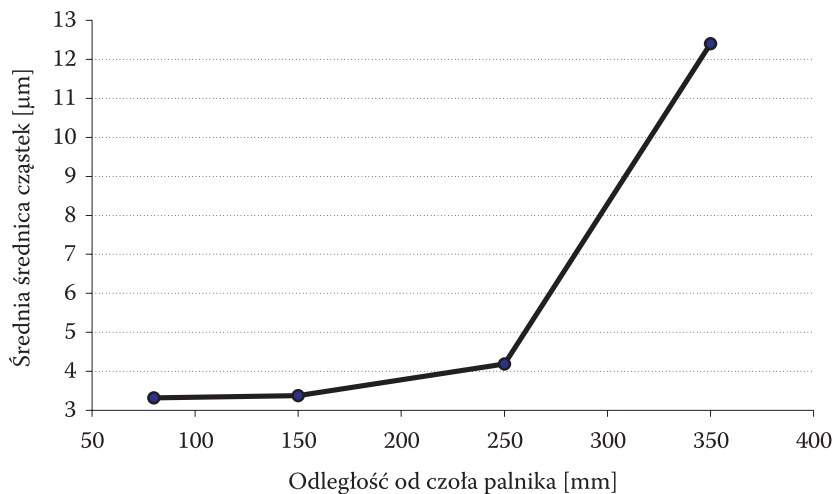
Następny etap badań polegał na określeniu wpływu długości drogi lotu cząstek proszków na parametry ich mikrostruktury. Badania były przeprowadzone przy zastosowaniu odległości czoła palnika od powierzchni ośrodka chłodzącego w przedziale 80-350 mm. Wyniki sferoidyzacji proszku wolframu dla odległości od powierzchni wody 80 i 350 mm przedstawiono na rysunkach 12 i 13, a przebieg badanej zależności pokazany jest na rysunku 14.



Rys. 12. Proszek wolframu po sferoidyzacji w strumieniu plazmy — moc plazmy 20 kW, odległość od powierzchni wody: a) 80 mm; b) 350 mm — pow. 1000x



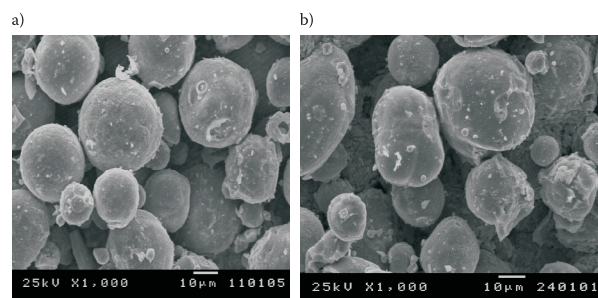
Rys. 13. Rozkład granulometryczny ziaren proszku wolframu — moc plazmy 20 kW, odległość od powierzchni wody: a) 80 mm; b) 350 mm



Rys. 14. Wpływ długości drogi lotu cząstek proszku na średnią średnicę cząstek proszku wolframu

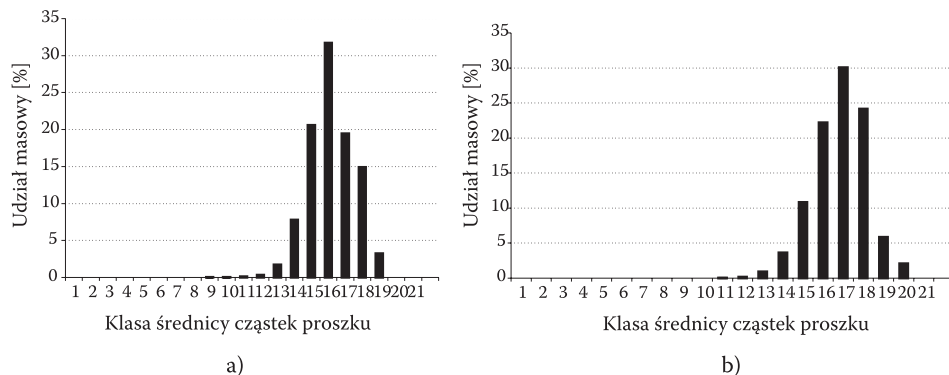
Można stwierdzić, że występuje tutaj znaczny ubytek drobnych frakcji proszku przy oddaleniu palnika na odległość powyżej 250 mm, spowodowany prawdopodobnie gwałtownym wytracaniem prędkości przez drobne cząstki i ich rozpraszaniem w trakcie lotu.

Odpowiednie badania wykonano również dla proszku molibdenu. Przykładowe wyniki dla odległości 300 mm przedstawiono na rysunkach 15 i 16, a badaną zależność na rysunku 17.

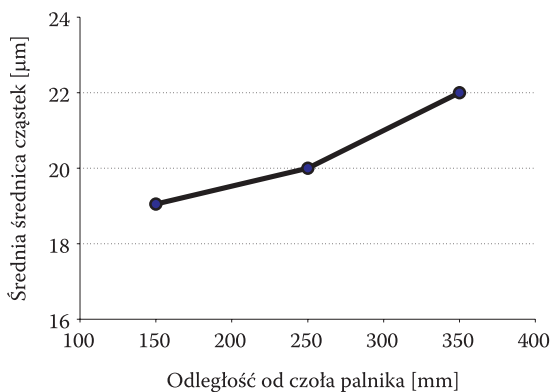


Rys. 15. Proszek molibdenu po sferoidyzacji w strumieniu plazmy — moc plazmy 25 kW, odległość od powierzchni wody: a) 80 mm; b) 350 mm — pow. 1000x

Można tutaj zauważyć nieco mniejszy wpływ długości drogi lotu cząstek proszku na ich wielkość niż w przypadku wolframu, co wynika przede wszystkim z większej energii kinetycznej cząstek molibdenu i przez to mniejszej skłonności do rozpraszania się. Jednak, podobnie jak poprzednio, jest to zależność rosnąca.



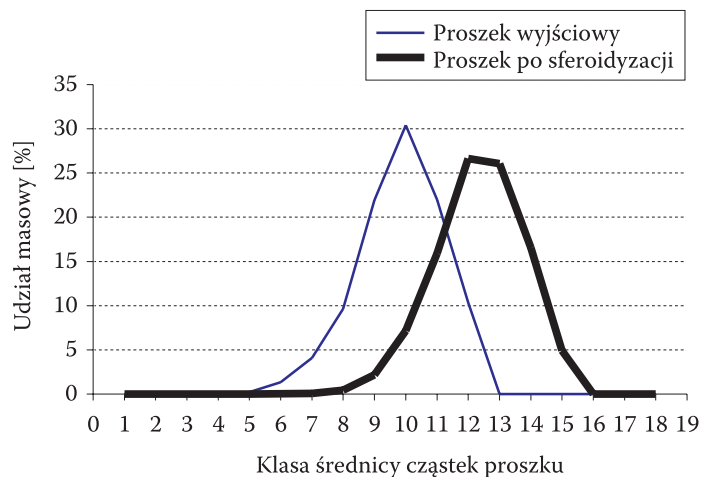
Rys. 16. Rozkład granulometryczny ziaren proszku molibdenu — moc plazmy 25 kW, odległość od powierzchni wody — 350 mm



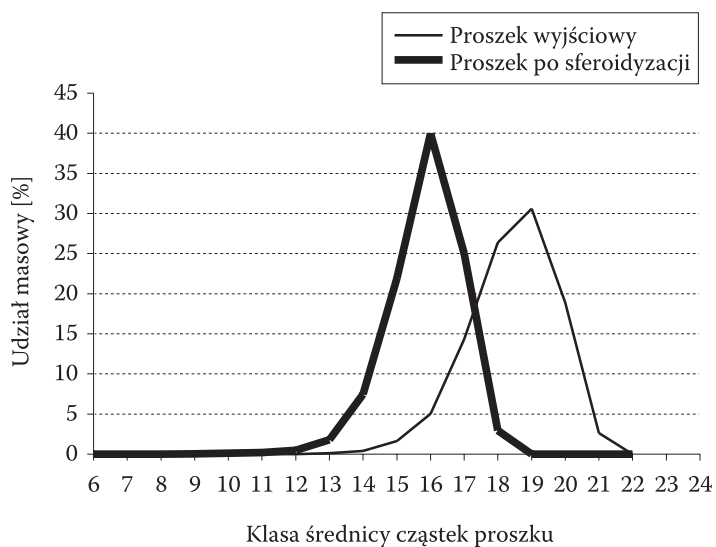
Rys. 17. Wpływ długości drogi lotu cząstek proszku na średnią średnicę cząstek proszku molibdenu

4. Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było opracowanie ogólnych zależności dotyczących technologii sferoidyzacji proszków wolframu i molibdenu, modyfikowanych metodą plazmową. Dokonano analizy wpływu poszczególnych parametrów procesu sferoidyzacji plazmowej, takich jak moc plazmy oraz wielkość drogi lotu cząstek proszku na morfologię cząstek proszku. Wyniki badań wskazują, że przepływ proszku przez strumień plazmy powoduje zmianę średnicy jego cząstek (oprócz zmiany jego kształtu na sferoidalny). Jak pokazują rysunki 18 i 19, w przypadku drobnego proszku wolframu nastąpiło przemieszczenie rozkładu granulometrycznego w stronę cząstek o większej średnicy, natomiast znacznie grubszy proszek molibdenu uległ rozdrobnieniu.



Rys. 18. Rozkład granulometryczny ziaren proszku wolframu dla proszku w stanie wyjściowym i po sferoidyzacji (moc plazmy 12 kW)



Rys. 19. Rozkład granulometryczny ziaren proszku molibdenu dla proszku w stanie wyjściowym i po sferoidyzacji (moc plazmy 9 kW)

Badania wykazały również, że przy tak zdyspergowanym materiale, jakim był proszek wolframu, należy zastosować minimalną moc palnika plazmowego (użytkuje się przy tym przetopienie całego proszku). W przypadku proszku o większej granulacji (molibdenu), należy zastosować moc powyżej 10 kW. Oprócz tego należy prowadzić proces sferoidyzacji przy małej odległości palnika od ośrodka

chłodzącego, co pozwala zwiększyć uzysk, a jednocześnie zachować drobne cząstki proszku, które wypełniając pustki w wypraskach, mogą w rezultacie polepszyć gęstość wyrobu spiekanego.

5. Wnioski

1. W przypadku obu badanych proszków uzyskano zmianę kształtu cząstek na sferoidalny.
2. Przepływ proszku przez strumień plazmy powodował zwiększenie średniej średnicy cząstek drobnego proszku.
3. Regulacja mocy plazmy nie wpływa na średnią średnicę drobnego proszku wolframu.
4. Wydłużenie drogi lotu cząstek proszku powoduje ubytek drobnych frakcji.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy rozwojowy nr R 00 024 02.

Artykuł wpłynął do redakcji 30.07.2007 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2007 r.

LITERATURA

- [1] J. LEŻAŃSKI, *Proszki metali i wysokotopliwych faz*, Metody wytwarzania, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1994.
- [2] M. BOULOS, *Plasma power can make better powders*, MPR, maj 2004, 16-22.
- [3] K. A. KHOR, Y. LI, *Crystallization behaviors in the plasma-spheroidized alumina/zircon mixtures*.
- [4] M. Weber, F. Petzoldt i in., *IFAM advancing MIM technology*, MPR, czerwiec 1997, 22-27.
- [5] J. L. XU, K. A. KHOR i in., *Radio frequency plasma spheroidized HA powders: powder characterization and spark plasma sinter behavior*, *Biomaterials*, 26 2005, 2197-2207.
- [6] L. YA-LI, T. ISHIGAKI, *Incongruent vaporization of titanium carbide in thermal plasma*, *Materials Science and Engineering A345* (2003), s. 301-308.
- [7] Y. W. GU, K. A. KHOR i in., *Functionally graded ZrO₂-NiCrAlY coatings prepared by plasma spraying using pre-mixed, spheroidized powders*, *Surface and Coatings Technology*, 96, 1997, 305-312.
- [8] Y. W. GU, P. CHEANG, *Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements*, *Biomaterials*, 25, 2004, 4029-4035.
- [9] Y. LI, K. A. KHOR, *The effect of plasma condition on the spheroidization of zircon and alumina mixtures*, *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90, 1999, 532-537.

T. MAJEWSKI, A. DĘBSKI

**Investigations of spheroidisation of tungsten and molybdenum powders
in a plasma jet**

Abstract. Investigation results of tungsten and molybdenum powders which were modified in the plasma flame are presented in this paper. The influence of basic parameters applied during spheroidisation on a mean diameter of powders and its statistical distribution was estimated. Plasma power and a distance of powder particles flight were optimised. It was found that a change of plasma power did not influence on a diameter of particles. Moreover increase in the distance of powder particles flight caused the decrease in a fine fraction of powders.

Keywords: tungsten, spheroidisation of powders, metal spraying

Universal Decimal Classification: 621.762