Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2018 Том 20 № 3 с. 109–122
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-109-122

Обработка металлов
(технология • оборудование • инструменты)
Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Оптимизация режимов размола порошка молибдена

Люция Дичкова [1, a*], *Павел Комаров* [1, 3, b, *], *Михаэла Ремешова* [1, c], *Мартин Дичка* [1, d], *Карел Дворжак* [2, e], *Мелита Менелаоу* [1, f], *Ладислав Челко* [1, g]

[1] Технологический университет Брно, Центрально-европейский технологический институт, ул. Пуркинёва, 123, г. Брно, 61200, Чешская Республика
[2] Технологический университет Брно, Строительный факультет, ул. Вевержи, 512/90, г. Брно, 60200, Чешская Республика
[3] Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Российская Федерация

[a] http://orcid.org/0000-0003-1814-059X, lucie.palenikova@ceitec.vutbr.cz, [b] http://orcid.org/0000-0002-6854-4536, pavel.komarov@ceitec.vutbr.cz, [c] http://orcid.org/0000-0003-1678-5618, michaela.remesova@ceitec.vutbr.cz, [d] http://orcid.org/0000-0001-6419-253X, martin.dycka@ceitec.vutbr.cz, [e] http://orcid.org/0000-0003-2111-3357, dvorak.k@fce.vutbr.cz, [f] http://orcid.org/0000-0001-7845-8802, melita.menelaou@ceitec.vutbr.cz , [g] http://orcid.org/0000-0003-0264-3483, ladislav.celko@ceitec.vutbr.cz

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762.02

История статьи:
Поступила: 10 июня 2018
Рецензирование: 28 июня 2018
Принята к печати: 15 августа 2018
Доступно онлайн: 15 сентября 2018

Ключевые слова:
Порошок молибдена
Высокоэнергетическая мельница
Соотношение массы шаров к массе порошка (BPR)
Скорость вращения
Время измельчения
Размер частиц

Финансирование:
Финансовая поддержка данной работе была оказана Министерством образования, молодежи и спорта Чешской Республики по проекту CEITEC2020 (LQ1601).

Благодарности:
Мы выражаем благодарность CEITEC Nano Research Infrastructure (ID LM2015041) за предоставление доступа к растровому электронному микроскопу.

АННОТАЦИЯ

Введение. Тугоплавкие материалы являются привлекательными для высокотемпературных применений в аэрокосмической, ядерной и военной промышленности, поскольку они обладают высокой температурой плавления (> 2000 °C). Молибден (Mo) относится к числу таких материалов, представляющих большой интерес для эксплуатации при высоких температурах благодаря своим уникальным свойствам, таким как хорошая теплопроводность, высокая жесткость и ударная вязкость. Производство молибдена затруднено ввиду его высокой температуры плавления и температуры вязкохрупкого перехода, поэтому при производстве этого металла в основном применяются методы порошковой металлургии. Для этой технологии необходимо иметь порошки молибдена высокого качества, особенно высокую степень чистоты и гомогенность распределения частиц по размеру. Одним из способов обработки, позволяющих получить частицы нано- и микроразмеров, является высококинетическое энергетическое измельчение порошков. Данная экономически эффективная технология основана на трении и высокоэнергетическом столкновении частиц и измельчительных шаров. Поэтому **целью текущей работы** является оптимизация параметров высокоэнергетического кинетического размола порошка молибдена. Оптимизация параметров обработки имеет значительное влияние на ускорение процесса формирования продукта, на последующее спекание и достижение наилучших механических свойств конечного продукта. Оптимизация режимов размола порошка молибдена была достигнута путем изменения параметров обработки: скорости вращения шпинделя, соотношения массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения. В первую очередь была определена скорость вращения шпинделя. Эта величина варьировалась в диапазоне от 600 до 1200 об/мин. После этого была произведена оценка влияния времени измельчения и отношения массы шаров к массе порошка. В ходе проведения исследований время измельчения составляло от 2 до 60 мин, соотношение массы шаров к массе порошка 100:3 и 200:3. После этого **было проведено исследование** влияния измененных параметров обработки на морфологию частиц порошка и их распределение по размеру. В работе был использован порошок молибдена с фракцией ~100 мкм. **Методы исследования:** для оценки распределения частиц по размеру были использованы методы растровой электронной микроскопии и лазерной дифракции. **Результаты и обсуждение.** В результате было выявлено, что размер частиц понизился со 100 до 4 мкм с увеличением времени измельчения с двух до 60 мин. Однако в каждой партии было обнаружено некоторое количество холодносваренных частиц размером 200…400 мкм. Как результат, оптимальными режимами размола были: скорость вращения шпинделя 900 об/мин, BPR (200:3) и время размола 60 мин.

Для цитирования: Оптимизация режимов размола порошка молибдена / Л. Дичкова, П. Комаров, М. Ремешова, М. Дичка, К. Дворжак, М. Менелаоу, Л. Челко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 109–122. – doi:10.17212/1994-6309-2018-20.3-109-122.

***Адрес для переписки**
Комаров Павел, аспирант
Технологический университет г. Брно
ул. Пуркинёва, 123
61200, г. Брно, Чешская Республика
Тел.: 420 777-840-687, **e-mail:** pavel.komarov@ceitec.vutbr.cz

Введение

Молибден является важным тугоплавким металлом ввиду высокой температуры плавления ($T_{пл}$), составляющей 2612 °С, хорошей теплопроводности (138 Вт/(м · К) и низкой удельной теплоемкости (25.1…28.4 Дж/(К · моль) при 400…100 К) [1–2]. Кроме того, металл обладает высокой прочностью и жесткостью: так, например, прочность чистого молибдена составляет 50 МПа при 1000 °С, а прочность легированного – около 900 МПа при той же температуре [3]. Поэтому молибден целесообразно применять для производства деталей и узлов, эксплуатируемых в средах с высокими температурами, например в теплоэнергетике и газотермическом напылении [1, 4].

Как правило, выделяют два основных недостатка, усложняющих производство молибдена: высокая температура плавления и низкая температура вязкохрупкого перехода, которая может быть даже ниже комнатной [5, 6]. В основном этот металл получают путем порошковой металлургии, которая позволяет преодолевать технологические трудности в обработке материала и достигать мелкозернистой структуры [5]. Более того, порошок молибдена со сферическими частицами широко применяется в газотермическом напылении, где именно сферическая форма частиц гарантирует хорошую текучесть и высокую удельную плотность [7]. Покрытия, полученные из порошка Mo с частицами сферической формы, обладают большей плотностью, однородностью и отличаются лучшей износостойкостью. Еще одним возможным способом получения объемных деталей из молибдена является спекание. Как правило, меньший размер частиц порошка облегчает процесс спекания и приводит к достижению лучших механических характеристик [8]. Известно, что границы зерен в молибденовых сплавах влияют на механические свойства, такие как прочность и пластичность, тогда как лучшие механические характеристики достигаются за счет меньшего размера зерна и низкой концентрации вредных примесей (например, кислород и азот) на границах зерен [9]. В производстве необходимо использовать порошки молибдена высокого качества по чистоте, агломерированным частицам и гомогенному распределению частиц порошка по размеру. Продукт, полученный из такого порошка, обладает высокими показателями предела текучести и предела прочности, а также низкой пластичностью при комнатной температуре [10]. Однако, как отмечено в работах [7–14], для порошков Mo, полученных традиционными методами гидро- и пирометаллургии, характерным является наличие большого количества дефектов, к примеру, высокий разброс (неоднородность) по фракции частиц порошка.

Высокоэнергетическое механическое измельчение – это экономически выгодная технология получения субмикронных, нанокристаллических или аморфных материалов, состоящих из равновесных и/или неравновесных фаз [15–19]. Изначально данная технология была разработана для получения дисперсионно-упрочненных сплавов на основе железа и никеля [20]. В ходе процесса измельчения частицы порошка подвергаются высокоэнергетическим столкновениям с размольными шарами, при этом частицы неоднократно подвергаются пластической деформации, свариваются (схватываются) и дробятся [21]. Обработка частиц порошка продолжается до достижения необходимого размера. Процесс измельчения сильно зависит от материала и размера мелющих шаров, также на процесс влияют такие параметры, как время помола, параметры барабана и скорость его вращения, атмосфера и среда измельчения в рабочей области, коэффициент заполнения и температура [22]. Соотношение массы шаров к массе порошка (BPR) является ключевым фактором, который влияет на скорость формирования продукта и на фазовые изменения в порошковой смеси. Для каждого успешного процесса измельчения необходимо определить оптимальное соотношение BPR. Значительную роль в проблеме загрязнения готового продукта играют используемые для помола шары и внутренняя поверхность емкости барабана [22, 23]. Кроме того, критичным является необходимость оптимизации всех параметров процесса измельчения, благодаря которой вместе с последующим спеканием представляется возможным достижение улучшенных механических свойств материла [23].

Таким образом, главной целью работы является исследование и определение оптимизированных параметров размола порошка молибдена на высокоэнергетической кинетической мельнице. Насколько нам известно, такие исследования не были опубликованы, в то время как существует несколько публикаций, которые связаны с определением зависимостей между параметрами размола, микроструктурой и морфологией молибденовых сплавов (например, Co-Cr-Mo-сплав). Было исследовано влияние скорости вращения (*i*), соотношения массы шаров к массе порошка (*ii*) и времени измельчения (*iii*) на размер частиц порошка молибдена.

Методика исследований

Порошок молибдена (30.63.2, *GTV GmbH*, Германия) был поставлен в агломерированном и спеченном состоянии. Химический состав порошка был следующим: 99,0 % (вес.) Mo, 0,1 % (вес.) O и 0,9 % (вес.) примеси. На рис. 1 представлены изображения исходного сырья, полученные посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ). Как видно, морфология частиц несимметричная, а средний размер частиц составляет ~100 мкм с развитой поверхностью частиц, которая сформировалась в ходе процесса получения порошков.

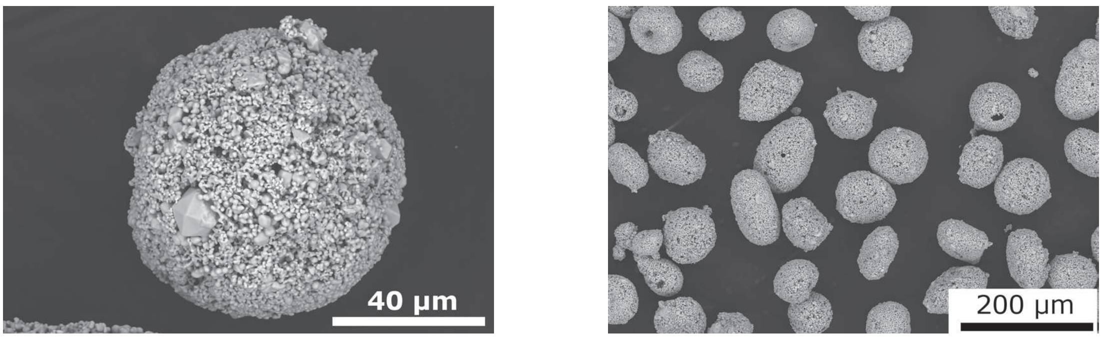
Все эксперименты были проведены на высокоэнергетической кинетической мельнице *Simoloyer CM*-01 (*Zoz GmbH*, Германия), в качестве мелющих тел были использованы стальные шары диаметром 5 мм. Во всех экспериментах исходный вес порошка составлял 30 г. В ходе каждой загрузки полиэтиленгликоль (ПЭГ) (15…20 капель; 0,5 мл) добавлялся в рабочую область. ПЭГ был использован как один из безопасных вспомогательных средств для размола (liquid-assisted grinding), так как является экологически чистым растворителем, который также позволяет поддерживать чистый профиль реакции. Матрица эксперимента представлена в таблице. Первоначальные эксперименты по определению влияния скорости вращения были осуществлены при одних и тех же значениях BPR и времени измельчения 100:3 и 10 мин соответственно. Скорость вращения изменялась от 600 до 1200 об/мин (S1-S3).

В дальнейшем ходе эксперимента такие параметры, как соотношение массы шаров к массе порошка и время измельчения, также изменялись. Влияние времени измельчения оценивалось при значениях в интервале от 2 до 60 мин; в эксперименте применялись размольные шары массой 1000 и 2000 г, таким образом, соотношение массы шаров к массе порошка составляло 100:3 и 200:3 соответственно.

Анализ и оценка измельченного порошка были проведены с применением растровой электронной микроскопии (*Verios, Thermo Fisher Scientific*, Чешская Республика) и лазерной дифракции (*Mastersizer* 2000, *Malvern Instruments Ltd*., Великобритания).

Результаты и их обсуждение

В первую очередь было определено влияние скорости вращения, которая была установлена на (*i*) 600 об/мин, (*ii*) 900 об/мин и (*iii*) 1200 об/мин соответственно. Время измельчения (10 мин) и соотношение массы шаров к массе порошка (100:3) оставались без изменений. Характерная морфология частиц, а также сохранившаяся развитая поверхность из исходного состояния порошка для каждой партии представлена на рис. 2.



а *б*

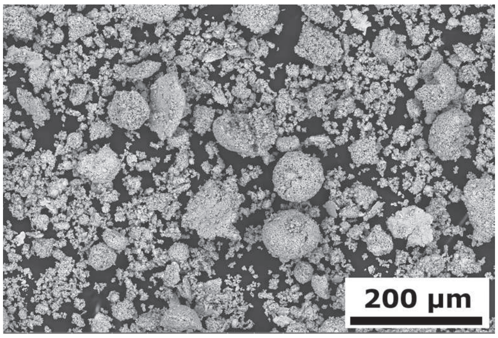
Рис. 1. Морфология порошка молибдена (*а*) и детальное изображение отдельной частицы порошка (*б*)

Fig. 1. Morphology of Mo powder (*a*) and the detailed image of a single Mo particle (*б*)

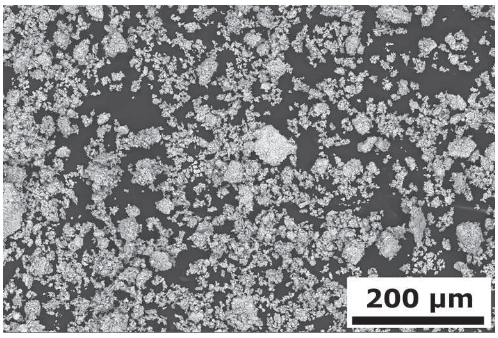
Подробное описание матрицы эксперимента

Detailed description of the milling parameters

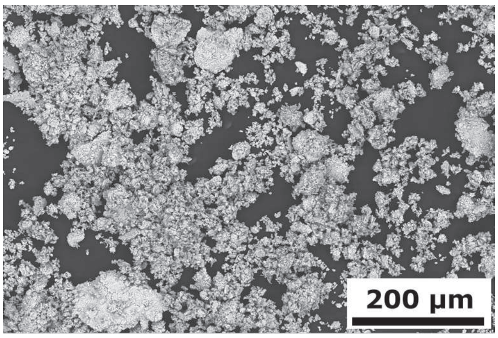
Образец / Specimen	Скорость вращения [об/мин] / Rotational speed [rpm]	Время [мин] / Time [min]	Соотношение массы шаров к массе порошка [–] / BPR [–]
S1	600	10	100:3
S2	900	10	100:3
S3	1200	10	100:3
1A	900	2	100:3
2A	900	5	100:3
3A	900	10	100:3
4A	900	30	100:3
5A	900	60	100:3
6B	900	2	200:3
7B	900	5	200:3
8B	900	10	200:3
9B	900	30	200:3
10B	900	60	200:3



а



б



в

Рис. 2. Высокоэнергетически измельченные порошки молибдена, полученные при различных скоростях вращения:

а – 600 об/мин; *б* – 900 об/мин; *в* – 1200 об/мин

Fig. 2. High energy milled molybdenum powder with variation in rotational speed:

а – 600 rpm; *б* – 900 rpm; *в* – 1200 rpm, SEM-BSE

При наименьшей скорости вращения (600 об/мин) наиболее агломерированные частицы порошка были частично раздроблены из-за повторяющихся нагрузок, в ходе которых происходят деформирование и дробление твердого тела. Однако в этой партии все еще присутствовало некоторое количество (около 32 % об.) агломерированных частиц, которые остались такими же по размеру, как и исходный порошок (рис. 3 и 4). При этих параметрах измельчения не было обнаружено присутствия холодносваренных частиц крупнее, чем в исходном порошке.

При увеличенной скорости вращения до 900 об/мин большая часть исходных частиц была полностью разрушена, при этом некоторые из них были пластически деформированы и холодносварены. Производительность процесса измельчения была выше, чем в предыдущем случае, по этой причине в этой партии присутствовали очень мелкие частицы порошка (рис. 2, *б*). Наибольшее количество (до 60 % об.) таких частиц находилось в интервале от 2 до 20 мкм по размеру (рис. 3). Количество агломерированных частиц с размером аналогичным, как и в исходном состоянии, составляло около 10 % об. (рис. 4). Холодносваренные частицы (13 % об.) размером 200…600 мкм также были сформированы.

Оценка партии порошка при наибольшей скорости вращения (1200 об/мин) показала присутствие мелких частиц с размером от 12 до

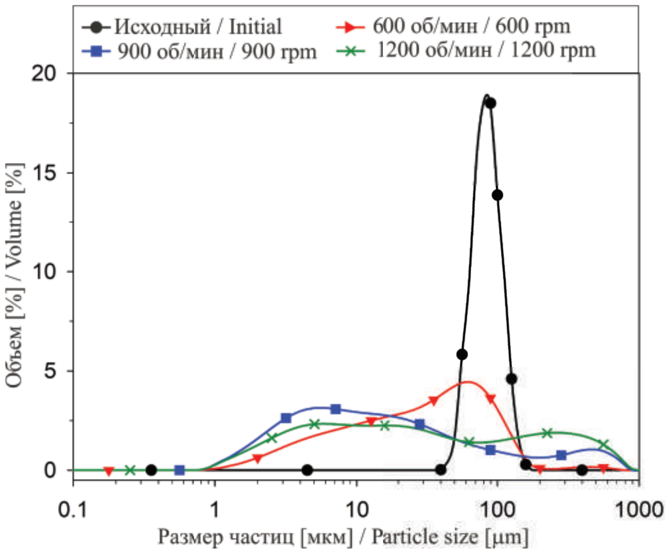


Рис. 3. Распределение частиц порошка по размеру при различных скоростях вращения и соотношении BPR 100:3

Fig. 3. The effect of the rotational speed on the particle size of initial molybdenum powder, BPR = 100:3

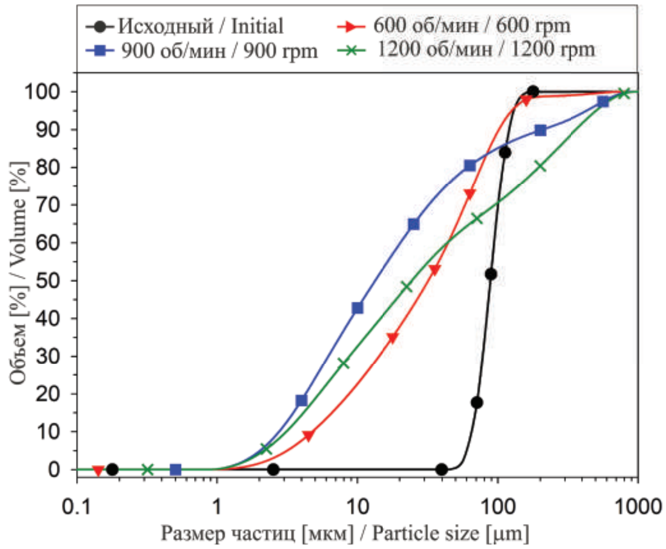


Рис. 4. Кумулятивное распределение размеров частиц порошка в исходном состоянии и после высокоэнергетического измельчения с использованием различных скоростей вращения при соотношении массы шаров к массе порошка (BPR) 100:3

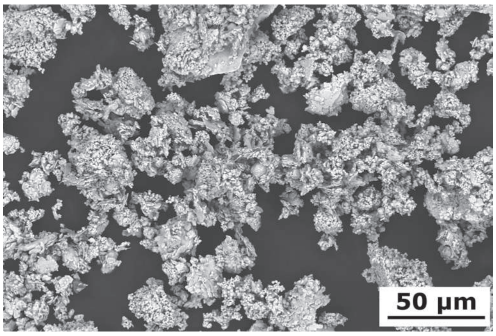
Fig. 4. Cumulative particle size distribution of the powder in the initial state and after high-energy milling using different rotational speed at a mass ratio of balls to the powder mass (BPR) of 100: 3

20 мкм (рис. 2, *в*), но их количество, составляющее до 11 % об., было меньше по сравнению с предыдущей партией, полученной при скорости вращения 900 об/мин. Частицы порошка (35 % об.) подверглись пластической деформации с изменением формы из сферической в хлопьевидную. Предположительно формирование частиц хлопьевидной морфологии привело к минимизации процесса холодной сварки, в результате чего высокоэнергетическое воздействие привело к большей пластической деформации. Более того, в этой партии также присутствовало большее количество холодносваренных и деформированных частиц размером от 200 до 700 мкм (рис. 3). Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее подходящей скоростью вращения для получения гомогенного по размеру частиц порошка является 900 об/мин.

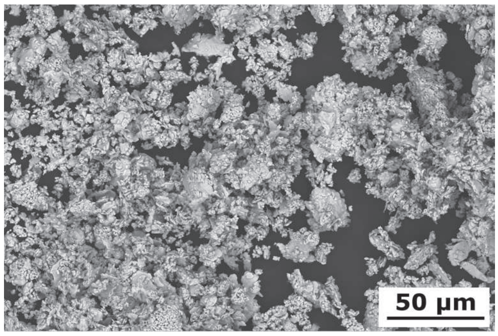
Влияние различного соотношения массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения на размер частиц

На следующем этапе экспериментальных работ было оценено влияние времени помола на морфологию и размер частиц при различном соотношении BPR относительно времени измельчения порошка молибдена. Порошковое сырье подверглось измельчению при скорости вращения в 900 об/мин в течение (*i*) двух минут – для образцов 1А при BPR = 100:3 и 6В при BPR = 200:3; в течение (*ii*) пяти минут – для образцов 2А при BPR = 100:3 и 7В при BPR = = 200:3; и (*iii*) десяти минут – для образца 8В при BPR = 200:3. Изменения в морфологии для каждой партии образцов представлены на рис. 5, где также видна деформированная поверхность частиц порошков.

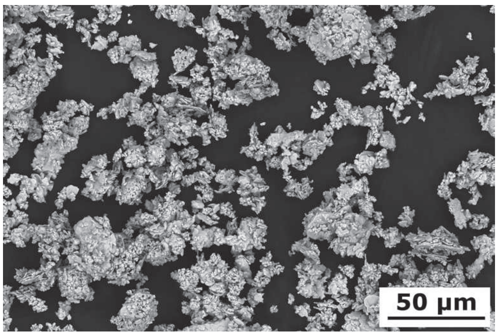
Экспериментальный образец 6В имеет частицы меньшего размера (до 56 % об.) в сравнении с исходным порошком (рис. 6 и 7). Для данного образца также были обнаружены и холодносваренные частицы размером до 550 мкм в количестве до 6, 3% об. Размер частиц, полученных при наибольшей частоте вращения, составлял около 20 мкм. Вместе с тем образец 1А показал большее количество холодносваренных частиц, т. е. разница между частицами, измельченными при наибольшей частоте вращения, с размером около 300 мкм составляет около 10 % об. для



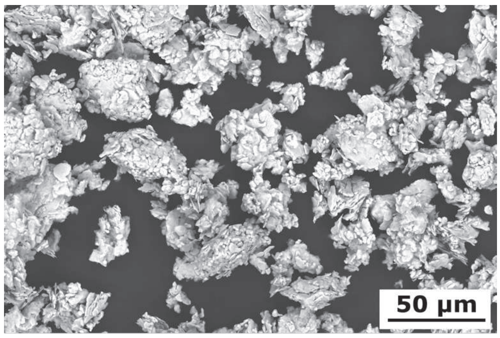
а



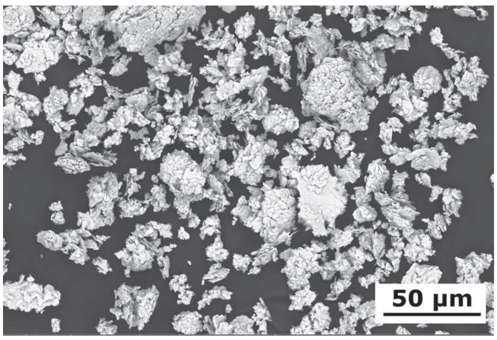
б



в



г



д

Рис. 5. Высокоэнергетически измельченный порошок молибдена с различными значениями соотношения массы шаров к массе порошка и времени измельчения, образцы:
а – 1А (t = 2 мин; BPR = 100:3); *б* – 2А (t = 5 мин; BPR = 100:3); *в* – 6В (t = 2 мин; BPR = 100:3); *г* – 7В (t = 5 мин; BPR = 100:3); *д* – 8В (t = 10 мин; BPR = 200:3)

Fig. 5. High energy milled powder with variation in milling time and BPR, sample:
а – 1А (t = 2 min; BPR = 100:3); *б* – 2А (t = 5 min; BPR = 100:3); *в* – 6В (t = 2 min; BPR = 100:3); *г* – 7В (t = 5 min; BPR = 200:3); *д* – 8В (t = 10 min; BPR = 200:3), SEM-BSE

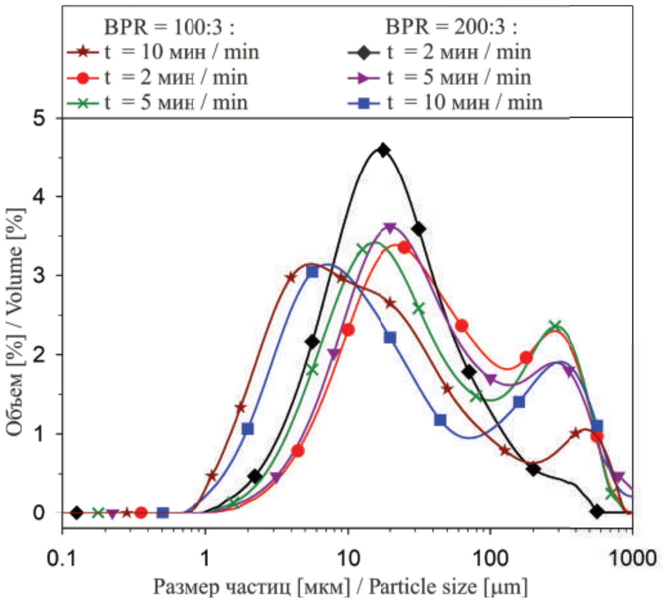


Рис. 6. Влияние соотношения массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения на размер частиц исходного порошка молибдена при 900 об/мин

Fig. 6. The effect of BPR and milling time on the particle size of initial molybdenum powder at 900 rpm

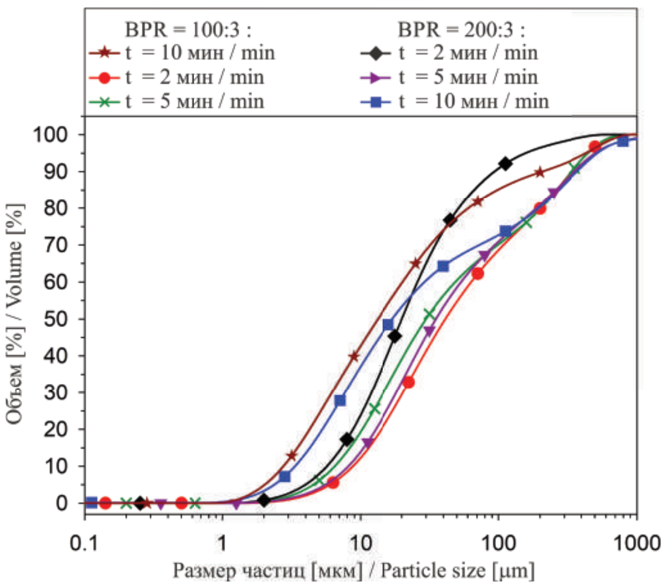


Рис. 7. Кумулятивное распределение размеров частиц высокоэнергетически измельченного порошка при различном соотношении массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения при 900 об/мин

Fig. 7. The cumulative particle size distribution of the high energy milled powder at a different mass ratio of the balls to the powder mass (BPR) and the milling time at 900 rpm

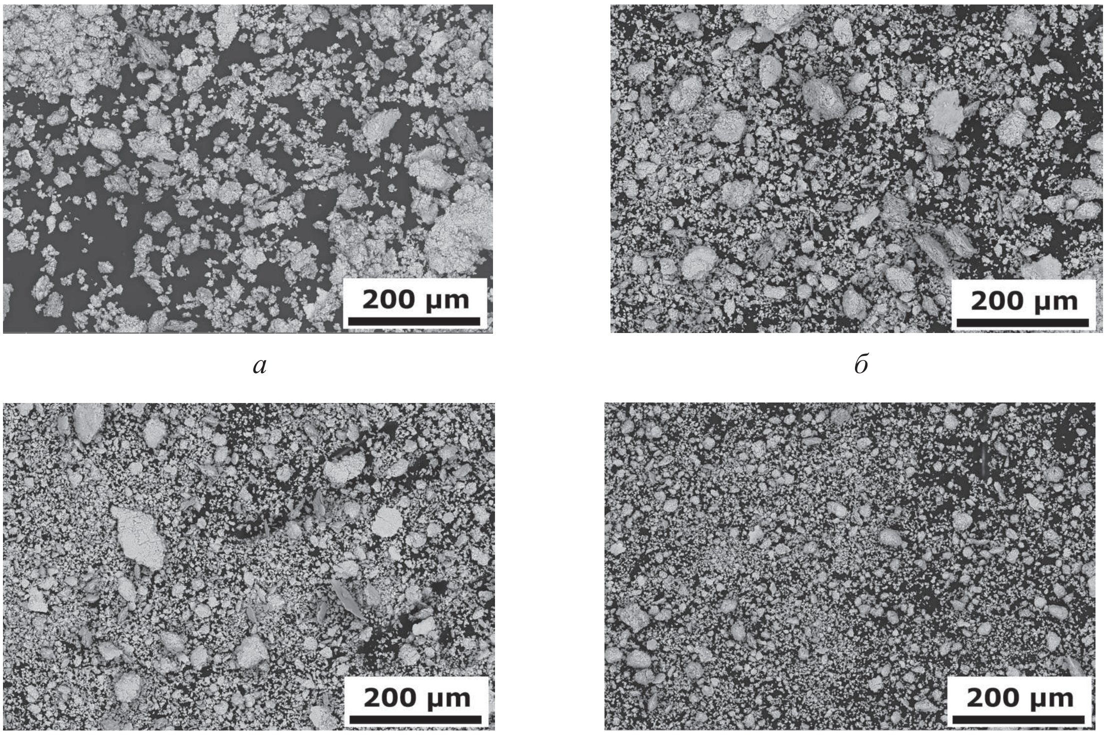
образцов 1A и 6B. Объемная доля мелких частиц образца 1A была меньше по сравнению с образцом 6B и составляла ~33 % об. Поэтому количество холодносваренных частиц в образце 1A было выше, чем в 6B.

Для образцов, обработанных в течение пяти минут, была выявлена практически одинаковая морфология частиц. Количество мелких и холодносваренных частиц было сопоставимо: разница в количестве мелких частиц между образцами 2A (43 % об.) и 7B (34 % об.) составляла около 9 % об. (рис. 6 и 7). Мелкие частицы, полученные при наибольшей частоте вращения мельницы, имели размер около 20 мкм при BPR = = 200:3 (7B) и около 30 мкм при BPR = 100:3 (2A). Наибольшее отличие между этими образцами заключалось в количестве холодносваренных частиц. Низкое количество холодносваренных частиц (менее 6 % об.) было получено при высоком BPR, тогда как высокое количество холодносваренных частиц (около 18 % об.) было выявлено при меньших значениях BPR.

При более длительной обработке порошков (10 мин и BPR = 200:3) распределение частиц изменилось. Частицы исходного порошка были раздроблены до более мелких размеров (см. рис. 5). Размер частиц с наибольшей частотой составлял 6 мкм в интервале от 1 до 65 мкм. Распределение холодносваренных частиц осталось практически неизменным по сравнению с образцом 7B (5 мин и BPR = 200:3). Холодносваренные частицы, сформированные при размоле с наибольшей частотой вращения, имели размер около 350 мкм.

Экспериментальные партии измельченных порошков с большей длительностью обработки: 4A (30 мин), 5A (60 мин), 9B (30 мин) и 10B (60 мин) при значениях BPR = 100:3 для 4A и 5A и при BPR = 200:3 для 9B и 10B. Изображения экспериментальных партий измельченных порошков с растрового электронного микроскопа представлены на рис. 8.

Образцы 4A, 5A и 10B показали широкий спектр мелких частиц с размерами в интервале 1…100 мкм (почти 80 % об.) практически в одинаковом распределении (рис. 9 и 10). Эти образцы (4A, 5A и 10B) состояли на 50 % об. из частиц размером до 20 мкм, как показано на рис. 8. Холодносваренные частицы размером 200…1000 мкм были обнаружены в каждой партии. Изменение кривой для этих образцов практи-



а *б*

в *г*

Рис. 8. Высокоэнергетически измельченный порошок молибдена с различными значениями соотношения массы шаров к массе порошка и времени измельчения, образцы:
а – 4А (t = 30 мин; BPR = 100:3); *б* – 5А (t = 2 мин; BPR = 100:3); *в* – 9B (t = 2 мин; BPR = 100:3); *г* – 10B (t = 2 мин; BPR = 100:3)

Fig. 8. High energy milled molybdenum powder with variation in BPR and milling time, samples:
а – 4А (t = 30 min; BPR = 100:3); *б* – 5А (t = 2 min; BPR = 100:3); *в* – 9B (t = 2 min; BPR = 100:3); *г* – 10B (t = 2 min; BPR = 100:3), SEM-BSE

чески одинаково, однако в партии 10B присутствовали частицы с наименьшим размером субмикронных частиц в интервале от 100 до 300 нм среди всех измельченных порошков.

Наименьшее количество (около 40 % об.) мелких частиц в интервале от 1 до 100 мкм и наибольшее количество (около 50 % об.) холодносваренных частиц размером от 150 до 800 мкм были обнаружены в образце, полученном по параметрам обработки 9B (рис. 8–10). Таким образом, процесс формирования холодносваренных частиц и трение преобладали в пределах этих параметров измельчения.

Образец 10 B (BPR 200:3 и время обработки 60 мин) показал наиболее благоприятную морфологию и гранулометрическое распределение частиц. Порошок с наименьшим размером частиц и с меньшим количеством холодносваренных частиц был получен при BPR 200:3 и наибольшим временем обработки в 60 мин (рис. 8, *г*).

В данной работе была проведена оптимизация нескольких параметров измельчения порошка молибдена, в ходе которой было исследовано влияние скорости вращения, соотношения массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения на размер и морфологию частиц. Было выбрано три скорости вращения: (*i*) 600 об/мин, (*ii*) 900 об/мин и (*iii*) 1200 об/мин. Помол при наименьшей скорости вращения (600 об/мин) привел к частичному разрушению частиц из-за повторяющихся деформаций и дроблений с небольшим количеством мелких частиц. Однако некоторое количество (32 % об.) агломерированных частиц осталось в исходном размере (100 мкм). Эффективность измельчения в данном случае не была достаточной. При повышении скорости вращения до 900 об/мин исходные

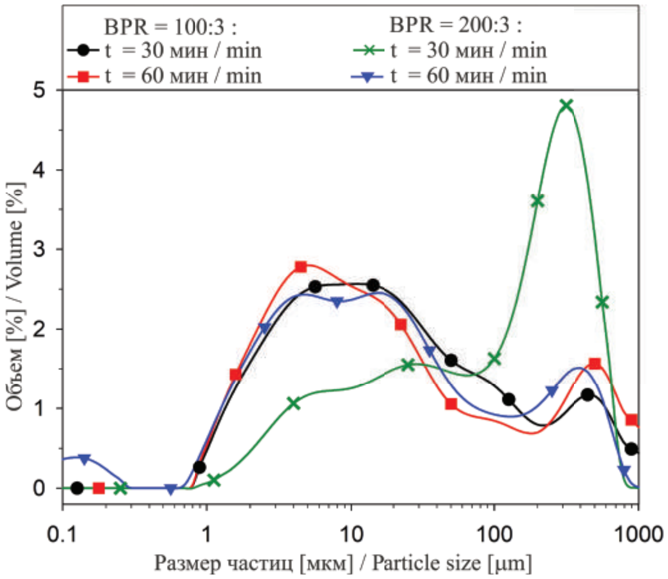


Рис. 9. Влияние соотношения массы шаров к массе порошка и времени измельчения на размер частиц исходного порошка молибдена при 900 об/мин

Fig. 9. The effect of BPR and milling time on the particle size of initial molybdenum powder at 900 rpm

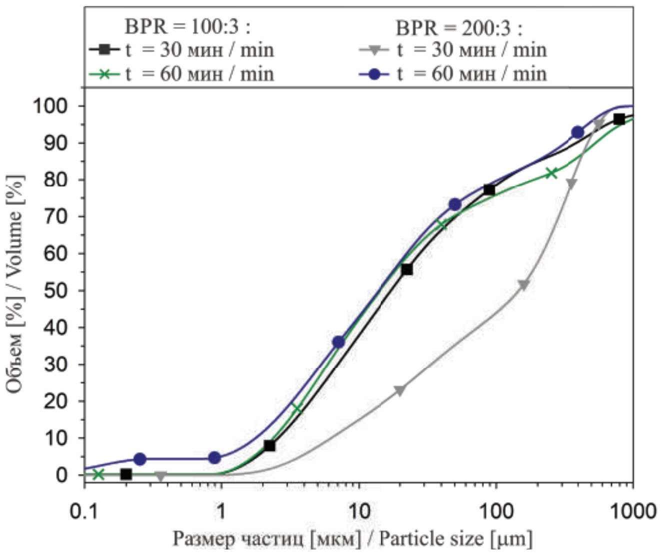


Рис. 10. Кумулятивное распределение размеров частиц порошка после высокоэнергетического измельчения при различном соотношении массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения при 900 об/мин

Fig. 10. Cumulative distribution of particle size of high energy milled powders utilizing different BPR and milling time at 900 rpm

частицы были полностью измельчены таким образом, что итоговый размер частиц варьировался в диапазоне от 12 до 200 мкм. Кроме того, было обнаружено присутствие холодносваренных частиц (около 13 % об. величиной 200…600 мкм). При наибольшей скорости вращения (1200 об/мин) было достигнуто наибольшее количество (до 60 % об.) мелких частиц, что объясняется увеличением процесса деформирования и минимизацией объема холодносваренных частиц. В результате образовались хлопьевидные частицы порошка (до 35 % об.). Размер этих частиц находился в интервале от 200 до 700 мкм. В ходе процесса измельчения с данной скоростью вращения кинетическая энергия поспособствовала возникновению большей пластической деформации и формированию крупных хлопьевидных частиц. Похожая ситуация была обнаружена Бийиком и Айдином [22], которые получили хлопьевидную морфологию порошков меди и вольфрама при наибольшей скорости вращения благодаря большей пластической деформации и меньшему дроблению частиц порошков. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальной скоростью вращения является 900 об/мин.

Дальнейшие эксперименты проводились при скорости вращения 900 об/мин при различных соотношениях массы шаров к массе порошка (BPR) и времени измельчения. Образцы с постоянным BPR и более длительным временем обработки показали, что количество холодносваренных частиц уменьшилось, тогда как их размеры увеличились. Размер частиц уменьшился и их количество возросло, в то время как диапазон размеров этих частиц стал шире, что показывает широкий пик (см. рис. 9). Меньшее количество холодносваренных частиц и большее количество мелких частиц показывает, что в ходе обработки частиц исходного порошка превалировал процесс дробления, нежели формирование холодносваренных частиц. Похожее поведение было обнаружено авторами [18, 23], в работах которых показано, что размеры частиц порошка увеличились в начале процесса измельчения из-за процесса холодной сварки. Вследствие этого с увеличением времени обработки размер частиц уменьшился ввиду превалирующего процесса дробления [18, 23]. Единственное исключение было обнаружено во время обработки порошков при BPR = 200:3 в течение 30 мин, где преобладал процесс холодной сварки. В этом случае количество холодносваренных частиц составляло 50 % об., тогда как количество мелких частиц – около 40% об. Согласно работе [23] такое время измельчения было близко к достижению устойчивого состояния, и увеличение длительности измельчения имело бы незначительный эффект на общую тенденцию изменений частиц порошка. Авторы [23] также предполагают, что изменение условий измельчения влияет на время процесса при достижении системой стабильного состояния. В нашем случае при установке параметров помола изменение соотношения BPR влияло на длительность измельчения, когда система практически достигла необходимого состояния.

Анализ порошков, полученных в процессе измельчения с постоянной длительностью обработки и различным отношением BPR (200:3 и 100:3), показал, что более высокое BPR (200:3) приводило к уменьшению размера частиц и повышению эффективности процесса измельчения. Таким образом, можно предположить, что увеличение эффективности процесса измельчения было основано на большем числе столкновений и трения между частицами порошка. Авторы [24] также получили схожие результат в своей работе, где исследовались параметры измельчения порошка алюминия при различных (*i*) соотношениях массы шаров к массе порошка (BPR) 5:1, 10:1, 20:1 и 40:1; (*ii*) времени измельчения (1, 5, 10 и 15 часов) и (*iii*) скорости вращения (500, 700 и 900 об/мин). Ими было установлено, что с увеличением времени обработки и соотношения массы шаров к массе порошка (BPR) частицы порошка приобретали меньшие размеры. Вместе с тем необходимо отметить, что эффективность BPR не всегда является наилучшей, так как большее количество шаров может влиять отрицательным образом на движение самих размольных тел.

Выводы

В результате исследования была проведена оптимизация некоторых параметров высокоэнергетического размола, таких как скорость вращения, время измельчения и соотношение массы шаров к массе порошка. По результатам работы можно сделать следующие выводы.

- Наиболее оптимальной скоростью вращения является 900 об/мин, при которой было выявлено наибольшее количества (около 60 % об.) дисперсных частиц размером до 20 мкм вместе с некоторым количеством холодносваренных частиц.
- Использование более высокого BPR (200:3) привело к получению более мелких частиц по сравнению с образцами с низким BPR (100:3). Исходя из этого можно предположить, что наибольшая эффективность процесса помола была достигнута при использовании большего значения параметра BPR (200:3), где число высокоэнергетических столкновений частиц порошка и размольных тел было больше.
- Увеличение времени измельчения привело к уменьшению размера частиц порошка и уменьшению числа холодносваренных частиц. Наибольшее измельчение частиц порошка было достигнуто при обработке в течение 10 мин с BPR = 200:3. Размер частиц уменьшился по сравнению с исходным состоянием порошка со 100 мкм до субмикронных размеров в интервале 100…300 нм.
- Наилучшая равномерность измельченных порошков была достигнута при соотношении массы шаров к массе порошка (BPR) 200:3 и времени обработки в 60 мин.

Список литературы

1. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / O. Neikov, S. Naboychenko, I.B. Murashov, A. Yefimov, G. Dowson. – Amsterdam: Elsevier Science, 2009. – P. 464–470.

2. *Dean J.A.* Lange's handbook of chemistry. – New York: McGraw-Hill Professional, 1998.

3. Heat resistant materials / ed. by J.R. Davis. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1997. – P. 361–364. – (ASM Speciality handbook).

4. Densification behavior of pure molybdenum powder by spark plasma sintering / R. Ohser-Wiedemann, U. Martin, H.J. Seifert, A. Müller // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – Vol. 28, iss. 4. – P. 550–557. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.03.003.

5. Rheological and sintering behaviors of nanostructured molybdenum powder / Y. Kim, S. Lee, J.-W. Noh, S.H. Lee, I.-D. Jeong, S.-J. Park // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 442–448. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.06.001.

6. *Sheng Y., Guo Z., Hao J.* Characterization of spherical molybdenum powders prepared by RF plasma processing // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 482–484. – P. 2563–2567. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.482-484.2563.

7. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma / X.-P. Liu, K.-S. Wang, P. Hu, Q. Chen, A. Volinsky // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2015. – Vol. 22, iss. 11. – P. 1212–1218. – doi: 10.1007/s12613-015-1187-7.

8. *Garg P., Park S.-J., German R.M.* Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2007. – Vol. 25, iss. 1. – P. 16–24. – doi: 10.1016/j.jrmhm.2005.10.014.

9. On grain boundary segregation in molybdenum materials / K. Leitner, P.J. Felfer, D. Holec, J. Cairney, W. Knabl, A. Lorich, H. Clemens, S. Primig // Materials & Design. – 2017. – Vol. 135. – P. 204–212. – doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.019.

10. Mechanical properties of molybdenum products prepared by using molybdenum powders with different micro-morphologies / G. An, J. Sun, R.-Z. Liu, J. Li, Y.-J. Sun // Rare Metals. – 2015. – Vol. 34, iss. 4. – P. 276–281. – doi: 10.1007/s12598-013-0194-y.

11. Preparation of molybdenum powder from molybdenite concentrate through vacuum decomposition-acid leaching combination process / Ch. Yang, Y. Zhou, D. Liu, W. Jiang, F. Liu, Z. Liu // Rare Metal Technology. – Cham: Springer, 2017. – P. 235–246.

12. *Bolitschek J., Luidold S., O'Sullivan M.* A study of the impact of reduction conditions on molybdenum morphology // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Vol. 71. – P. 325–329. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.11.037.

13. Rheological and sintering behaviors of nanostructured molybdenum powder / Y. Kim, S. Lee, J.-W. Noh, S.H. Lee, I.-D. Jeong, S.-J. Park // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 442–448. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.06.001.

14. Densification and crack suppression in selective laser melting of pure molybdenum / D. Wang, Ch. Yu, J. Ma, W. Liu, Z. Shen // Materials and Design. – 2017. – Vol. 129. – P. 44–52. – doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.094.

15. *Ghayour H., Abdellhi M., Bahmanpour M.* Optimization of the high energy ball-milling: modeling and parametric study // Powder Technology. – 2016. – Vol. 291. – P. 7–13. – doi: 10.1016/j.powtec.2015.12.004.

16. Microstructure and thermal stability of MoSi2-CoNiCrAlY nanocomposite feedstock prepared by high energy ball milling / M. Liu, X. Zhong, J. Wang, Z. Liu, W. Qui, D. Zeng // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 239. – P. 78–83. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.022.

17. *Harris J.R., Wattis J.A.D., Wood J.V.* A comparison of different models for mechanical alloying // Acta Materialia. – 2001. – Vol. 49, iss. 19. – P. 3991–4003. – doi: 10.1016/S1359-6454(01)00302-0.

18. Analysis of mechanical milling in simoloyer: an energy modeling approach / B. Karthik, G.S. Gautam, N.R. Karthikeyan, B.S. Murty // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – Vol. 43, iss. 4. – P. 1323–1327. – doi: 10.1007/s11661-011-0946-y.

19. Effect of high energy ball milling on structure and properties of 95W-3.5Ni-1.5Fe heavy alloys / M. Debata, T.S. Acharya, P. Sengupta, P.P. Acharya, S. Bajpai, K. Jayasankar // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – Vol. 69. – P. 170–179. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.08.007.

20. *Suryaanarayana C.* Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, iss. 1–2. – P. 1–184. – doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

21. *Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abdellahi M., Bahmanpour M.* Ignition time of nanopowders during milling: a novel simulation // Powder Technology. – 2015. – Vol. 272. – P. 224–234. – doi: 10.1016/j.powtec.2014.12.009.

22. High energy milling on tungsten powders / U.R. Kiran, M.P. Kumar, M. Sankaranarayana, A.K. Singh, T.K. Nandy // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015 – Vol. 48. – P. 74–81. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.06.025.

23. *Abdellahi M., Bhmanpour M., Bahmanpour M.* Optimization of process parameters to maximize hardness of metal/ceramic nanocomposites produced by high energy ball milling // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, iss. 10. – P. 16259–16272. – doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.063.

24. *Biyik S., Aydin M.* The effect of milling speed on particle size and morphology of Cu25W composite powder // Acta Physica Polonica A. – 2014. – Vol. 127. – P. 1255–1260.

25. *Rzavi-Tousi S.S., Szpunar J.A.* Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling // Powder Technology. – 2015. – Vol. 284. – P. 149–158. – doi: 10.1016/j.powtec.2015.06.035.

26. Investigation of milling characteristics of alumina powders milled with a newly designed vibratory horizontal attritor / Y. Kilinc, S. Öztürk, B. Öztürk, I. Uslan // Powder Technology. – 2004. – Vol. 146. – P. 200–205. – doi: 10.1016/j.powtec.2004.09.031.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2018 vol. 20 no. 3 pp. 109–122
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-109-122

Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Optimization of Molybdenum Powder Milling Parameters

Dyčková Lucie [1, a], *Komarov Pavel* [1, 3, b, *], *Remešová Michaela* [1, c], *Dyčka Martin* [1, d], *Dvořák Karel* [2, e], *Menelaou Melita* [1, f], *Čelko Ladislav* [1, g]

[1] Brno University of Technology, Central European Institute of Technology, 123 Purkynova st., Brno, 61200, Czech Republic
[2] Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, 512/95 Veveří st., Brno, 60200, Czech Republic
[3] Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

[a] http://orcid.org/0000-0003-1814-059X, lucie.palenikova@ceitec.vutbr.cz, [b] http://orcid.org/0000-0002-6854-4536, pavel.komarov@ceitec.vutbr.cz, [c] http://orcid.org/0000-0003-1678-5618, michaela.remesova@ceitec.vutbr.cz, [d] http://orcid.org/0000-0001-6419-253X, martin.dycka@ceitec.vutbr.cz, [e] http://orcid.org/0000-0003-2111-3357, dvorak.k@fce.vutbr.cz, [f] http://orcid.org/0000-0001-7845-8802, melita.menelaou@ceitec.vutbr.cz, [g] http://orcid.org/0000-0003-0264-3483, ladislav.celko@ceitec.vutbr.cz

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 10 June 2018
Revised: 28 June 2018
Accepted: 15 August 2018
Available online: 15 September 2018

Keywords:
Molybdenum powder
High energy milling
Ball to powder weight ratio (BPR)
Rotational speed
Milling time
Particle size

Funding:
This research has been financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project CEITEC2020 (LQ1601).

Acknowledgements:
We also acknowledge CEITEC Nano Research Infrastructure (ID LM2015041) for providing us with access to its SEM devices.

ABSTRACT

Introduction. The refractory materials are of interest for high temperature applications in aerospace, nuclear and military industries, since they possess high melting temperature (> 2000 ˚C). Molybdenum (Mo) is among these materials of high interest due to its excellent properties such as good thermal conductivity, high strength and toughness. The production of molybdenum is difficult due to its high melting point and the temperature of the ductile-brittle transition, therefore, in the production of this metal, powder metallurgy methods are mainly used. To implement these methods, it is necessary to have high-quality molybdenum powders, in particular, a high degree of purity and homogeneity of particle size distribution. One of the powder processing methods that is used to produce nano- and microsize powders, is the high energy kinetic milling. This cost-effective method is based on the friction and the high-energy collisions between the balls and the powder particles. And therefore, **the purpose of the current work** is to optimize the parameters of high energy kinetic milling for molybdenum powder. Optimization of processing parameters has a significant influence on the acceleration of the process of product formation, on subsequent sintering and achievement of the best mechanical properties of the final product. Optimization of milling parameters of Mo powder was achieved under different milling parameters including among others the rotation speed, the ball to powder weight ratio (BPR) and the milling time. Initially, the rotational speed was determined; it varied from 600 to 1200 rpm (where rpm are revolutions per minute). After this determination, milling parameters such as the milling time and the BPR were varied. The milling time ranged from 2 to 60 min and the BPR varied from 100:3 to 200:3. After that, influence of variable parameters on morphology and powder particles size distribution was investigated. The initial powder used in these experiments was Mo powder (particle size ~100 μm). **The methods of investigation**. Scanning electron microscopy and laser diffraction methods were used to estimate the particle size distribution. **Results and Discussion**. Particle size was decreased from 100 to 4 μm with increasing grinding time from 2 to 60 min. However, in each batch, a number of cold-welded particles measuring 200-400 μm was detected. These cold-welded particles were about 200-400 μm in size. As the result, the optimal milling parameters were: rotation speed of 900 rpm, BPR (200:3) and milling time of 60 minutes.

For citation: Dyčková L., Komarov P., Remešová M., Dyčka M., Dvořák K., Menelaou M., Čelko L. Optimization of molybdenum powder milling parameters. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 109–122. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-109-122. (In Russian).

*** Corresponding author**
Komarov Pavel, Ph.D. (Engineering) student
Brno University of Technology,
Purkynova 123,
61200, Brno, Czech Republic
Tel.: 420 777-840-687, **e-mail:** pavel.komarov@ceitec.vutbr.cz

References

1. Neikov O., Naboychenko S., Murashov I.B., Yefimov A., Dowson G. *Handbook of Non-ferrous metal powders: technologies and applications.* Amsterdam, Elsevier Science, 2009, pp. 464–470.

2. Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry*. New York, McGraw-Hill Professional, 1998.

3. Davis J.R., ed. *ASM speciality handbook. Heat resistant materials.* Materials Park, Ohio, ASM International, 1997, pp. 361–364.

4. Ohser-Wiedemann R., Martin U., Seifert H.J., Müller A. Densification behavior of pure molybdenum powder by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, vol. 28. iss. 4. pp. 550–557. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.03.003.

5. Kim Y., Lee S., Noh J.-W., Lee S.H., Jeong I.-D., Park S.-J. Rheological and sintering behaviors of nanostructured molybdenum powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 41, pp. 442–448. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.06.001.

6. Sheng Y., Guo Z., Hao J. Characterization of spherical molybdenum powders prepared by RF plasma processing. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 482–484, pp. 2563–2567. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.482-484.2563.

7. Liu X.-P., Wang K.-S., Hu P., Chen Q., Volinsky A. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, vol. 22, iss. 11, pp. 1212–1218. doi: 10.1007/s12613-015-1187-7.

8. Garg P., Park S.-J., German R.M. Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, vol. 25, iss. 1, pp. 16–24. doi: 10.1016/j.jrmhm.2005.10.014.

9. Leitner K., Felfer P.J., Holec D., Cairney J., Knabl W., Lorich A., Clemens H., Primig S. On grain boundary segregation in molybdenum materials. *Materials & Design*, 2017, vol. 135, pp. 204–212. doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.019.

10. An G., Sun J., Liu R.-Z., Li J., Sun Y.-J. Mechanical properties of molybdenum products prepared by using molybdenum powders with different micro-morphologies. *Rare Metals*, 2015, vol. 34, iss. 4, pp. 276–281. doi: 10.1007/s12598-013-0194-y.

11. Yang Ch., Zhou Y., Liu D., Jiang W., Liu F., Liu Z. Preparation of molybdenum powder from molybdenite concentrate through vacuum decomposition-acid leaching combination process. *Rare Metal Technology*. Cham, Springer, 2017, pp. 235–246.

12. Bolitschek J., Luidold S., O'Sullivan M. A study of the impact of reduction conditions on molybdenum morphology. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, vol. 71, pp. 325–329. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.11.037.

13. Kim Y., Lee S., Noh J.-W., Lee S.H., Jeong I.-D., Park S.-J. Rheological and sintering behaviors of nanostructured molybdenum powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 41, pp. 442–448. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.06.001.

14. Wang D., Yu Ch., Ma J., Liu W., Shen Z. Densification and crack suppression in selective laser melting of pure molybdenum. *Materials and Design*, 2017, vol. 129. pp. 44–52. doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.094.

15. Ghayour H., Abdellhi M., Bahmanpour M. Optimization of the high energy ball-milling: modeling and parametric study. *Powder Technology*, 2016, vol. 291, pp. 7–13. doi: 10.1016/j.powtec.2015.12.004.

16. Liu M., Zhong X., Wang J., Liu Z., Qui W., Zeng D. Microstructure and thermal stability of MoSi2-CoNiCrAlY nanocomposite feedstock prepared by high energy ball milling. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 239, pp. 78–83. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.022.

17. Harris J.R., Wattis J.A.D., Wood J.V. A comparison of different models for mechanical alloying. *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, iss. 19, pp. 3991–4003. doi: 10.1016/S1359-6454(01)00302-0.

18. Karthik B., Gautam G.S., Karthikeyan N.R., Murty B.S. Analysis of mechanical milling in simoloyer: an energy modeling approach. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, iss. 4, pp. 1323–1327. doi: 10.1007/s11661-011-0946-y.

19. Debata M., Acharya T.S., Sengupta P., Acharya P.P., Bajpai S., Jayasankar K. Effect of high energy ball milling on structure and properties of 95W-3.5Ni-1.5Fe heavy alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, vol. 69, pp. 170–179. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.08.007.

20. Suryaanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, iss. 1–2, pp. 1–184. doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

21. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abdellahi M., Bahmanpour M. Ignition time of nanopowders during milling: a novel simulation. *Powder Technology*, 2015, vol. 272, pp. 224–234. doi: 10.1016/j.powtec.2014.12.009.

22. Kiran U.R., Kumar M.P., Sankaranarayana M., Singh A.K., Nandy T.K. High energy milling on tungsten powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 48, pp. 74–81. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.06.025.

23. Abdellahi M., Bhmanpour M., Bahmanpour M. Optimization of process parameters to maximize hardness of metal/ceramic nanocomposites produced by high energy ball milling. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, iss. 10, pp. 16259–16272. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.063.

24. Biyik S., Aydin M. The effect of milling speed on particle size and morphology of Cu25W composite powder. *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 127, pp. 1255–1260.

25. Rzavi-Tousi S.S., Szpunar J.A. Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling. *Powder Technology*, 2015, vol. 284, pp. 149–158. doi: 10.1016/j.powtec.2015.06.035.

26. Kilinc Y., Öztürk S., Öztürk B., Uslan I. Investigation of milling characteristics of alumina powders milled with a newly designed vibratory horizontal attritor. *Powder Technology*, 2004, vol. 146, pp. 200–205. doi: 10.1016/j.powtec.2004.09.031.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.