

УДК 537.528 : 621.039.532

**О. Н. Сизоненко, Д. Л. Габунія, О. А. Цагарейшвили, Э. И. Тафтай,
А. С. Торпаков, Н. С. Присташ, А. А. Жданов, А. Г. Микеладзе**

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА ДИСПЕРСНОСТЬ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКА β -В

Вивчено вплив високовольтного електричного розряду в вуглеводневій рідині на подрібнення, зміну форми та фазовий склад порошку β -В. Встановлено умови появи найбільш стійкої модифікації карбиду бору B_4C з ромбодрічною ґраткою, кількість якого пов'язана з енергією одиничного розряду.

Ключові слова: високовольтний електричний розряд, матеріал для захисту від нейтронного випромінювання, диспергування, енергія обробки, фазовий склад.

Введение

Исследования, представленные в работе [1], показали возможность и целесообразность использования как природного бора или его изотопа ^{10}B , так и борсодержащих композиций для изготовления покрытий, обеспечивающих защиту от нейтронного излучения. Использование наноструктурированных покрытий, в том числе многослойных, возможность подбора компонентов и их последовательности в композициях, создание покрытий с многоцелевыми функциональными назначениями открывает новые перспективы применения борсодержащих материалов в ядерной энергетике.

Высокими показателями поглощения нейтронов обладает также карбид бора B_4C [2]. Композиция, состоящая из бора и его карбида, должна обладать высокими механическими и эксплуатационными характеристиками и надежно защищать от нейтронного излучения. В большинстве случаев своего применения β -ромбоэдрический бор (в дальнейшем β -В) используется в виде порошка. Свойства консолидированного материала или покрытия во многом определяются свойствами исходного порошка, в частности, его дисперсностью и фазовым составом [3]. Известны многочисленные способы получения порошков бора в аморфном или кристаллическом состоянии [4]. Порошки кристаллического β -В в промышленных масштабах получают механическим диспергированием слитков или спеченных штабиков [5]. Установлено, что при механическом диспергировании β -В в зависимости от способа измельчения — удар (дробление), истирание (стержевая мельница) или их комбинации (удар и истирание, например шаровая мельница) — наблюдаются изменения структу-

© Сизоненко Ольга Миколаївна, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України; Тафтай Едуард Іванович, Присташ Микола Сергійович, Торпаков Андрій Сергійович, Жданов Олександр Олександрович — співробітники цього ж інституту; Габунія Доментій Львович, головний науковий і співробітник Інституту металургії та матеріалознавства ім. Ф.М. Тавадзе АН Грузії, кандидат технічних наук, Цагарейшвілі Отарі Акакієвич, Микеладзе Арчил Гвієвич — співробітники цього ж інституту.

ры, физико-химических свойств и технологических характеристик фракционированных порошков [6, 7]. Однако механические методы обладают рядом недостатков, к которым следует отнести загрязнение порошка металлом мелких тел (т.н. намол), окисление порошка в процессе обработки, высокие энергозатраты и длительное время обработки [8].

Поэтому в последнее время активно развиваются методы подготовки порошков с использованием физических полей. Одним из таких методов является воздействие высоковольтного электрического разряда (ВЭР). При ВЭР обработке на частицы порошков воздействуют волны сжатия-растяжения с пиковым давлением от 10^6 до 10^8 Па, высокие температуры ($\sim 10^4$ К) и давления ($\sim 10^9$ Па) в плазменном канале разряда, гидропотоки, возникающие при пульсации послеразрядной парогазовой полости, высокие значения силы тока, проходящего через обрабатываемый материал (более 10^4 А), микрокавитация, сильные электромагнитные поля и т. д. [9, 10]. Все это позволяет достигнуть высокой степени дисперсности обработанных порошков с незначительным загрязнением при низких затратах времени, энергии и без ущерба для экологии. Использование в качестве рабочей среды углеводородной жидкости, в частности, керосина, позволяет избежать окисления порошков и способствует инициированию химических реакций между исходными порошками и активным нанокремнеземом, который образуется в результате деструкции углеводородных цепочек под действием плазменного канала разряда. Работы по электроразрядной подготовке исходных порошков твердых сплавов и карбидосталей показали довольно высокую эффективность измельчения и изменения фазового состава [11, 12].

Цель настоящей работы — исследовать влияние высоковольтного электрического разряда в углеводородной жидкости на дисперсность, форму и фазовый состав продуктов измельчения кристаллических порошков β -В.

Объект и методы исследования

Объектом исследования был порошок кристаллического β -В, предметом исследования — влияние ВЭР на средний диаметр, фактор формы, насыпную плотность и фазовый состав порошков β -В.

Для исследований ВЭР-обработки порошков использовался экспериментальный стенд, схема и описание которого приведены в работах [11, 12]. Особенностью экспериментального стенда является низкая индуктивность разрядного контура (менее 1 мкГн), что позволяет достигать скорости нарастания тока до 40 ГА/с. Разрядная камера содержит электродную систему типа “острие–плоскость” с регулируемым межэлектродным промежутком и сменными электродами. Камера сконструирована таким образом, что при заполнении ее суспензией “жидкость–порошок”, порошок находится в зоне разрядного промежутка. В качестве углеводородной жидкости использовался керосин. Объем суспензии в разрядной камере составлял $1,5 \text{ дм}^3$ при концентрации порошка β -В — 1 : 40.

Обработка порошков производилась при трех режимах, параметры которых были подобраны для обеспечения наибольшей эффективности диспергирования и карбидизации согласно подходам, изложенным, в частности, в работах [11, 12]. При этом производилось варьирование энергией единичного разряда W_1 – режим № 1 – 0,5 кДж; № 2 – 1 кДж; № 3 – 2 кДж. Интегральная энергия обработки для всех случаев была одинакова и составляла 2 МДж.

Для оценки степени влияния ВЭР на размеры частиц порошка использовался микроскоп оптический БИОЛАМ-И с максимальным увеличением $\times 1100$ и цифровая фотокамера Canon. Пробы порошка для оптической микроскопии отбирались в соответствии с ГОСТ 23402-78. После получения четкого изображения фиксировали увеличение и делали фотоснимки, которые обрабатывались в графическом редакторе для последующего компьютерного анализа с помощью программы Image Pro Plus. Количество частиц, которые попадали в поле зрения окуляра микроскопа, было не менее 2000 шт., при этом в каждом исследуемом режиме рассматривалось не менее 5 проб. В результате обработки получали значение размеров и фактора формы для каждой частицы, попавшей в поле зрения, что впоследствии позволяет представить данные в виде графиков или гистограмм.

Для оценки эффективности диспергирования использовалось расчетное значение среднего диаметра частиц порошков до и после обработки, полученное на основе анализа кривых распределения частиц по размерам.

Фазовый состав порошка после обработки исследовался с помощью дифрактометра «ДРОН-3». Количество образовавшейся фазы V_4C определялось на дифрактометре «ДРОН-3» методом «подмешивания» [13], основанном на сравнении интенсивности линии определяемой фазы с интенсивностью эталонного вещества, количество которого в смеси точно известно.

Результаты и обсуждение

На основе анализа микрофотографий частиц порошка β -В до и после обработки (для одного из режимов, рис. 1) были построены распределения частиц по размерам (рис. 2), которые свидетельствуют, что все исследуемые режимы обработки приводят к существенному измельчению частиц. В исходном порошке присутствовали 2 основные фракции со средним диаметром частиц порядка ~ 130 и ~ 15 мкм, при этом средний диаметр составлял ~ 86 мкм. После обработки во всех исследуемых режимах распределение сохраняет бимодальный характер, однако его пики смещаются в диапазон со средними диаметрами ~ 70 и ~ 3 мкм.

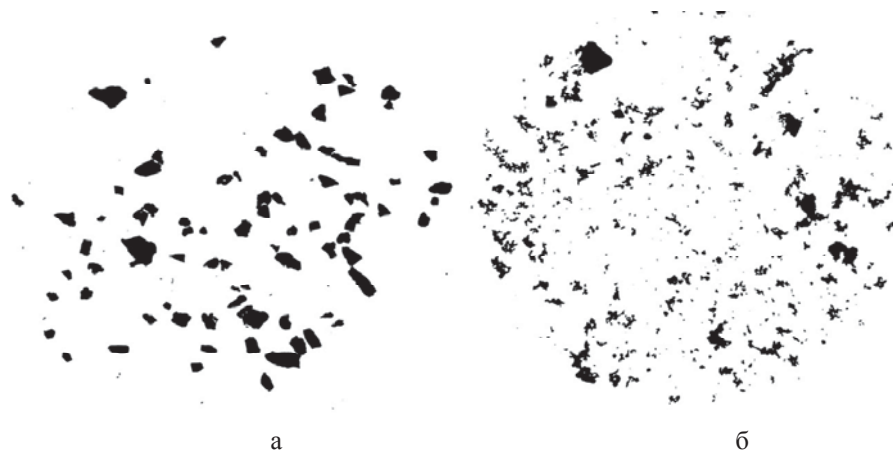


Рис. 1. Микрофотографии частиц порошка β -В: а — до ВЭР-обработки, увеличение $\times 27,5$; б — после ВЭР-обработки в режиме № 3 (отдельные частицы и конгломераты, увеличение $\times 176$)

При этом общий разброс между кривыми распределения во всех рассмотренных режимах находится в пределах статистической погрешности 5%. Близкими были и полученные значения средних диаметров частиц порошка после обработки – они составляли 53,4; 50,9 и 50,5 мкм, соответственно для режимов № 1, 2 и 3. Такие результаты свидетельствуют о том, что диспергирование порошка β -В при воздействии ВЭР происходит преимущественно по механизму хрупкого разрушения частиц порошка под воздействием волн сжатия-растяжения, поскольку в рассмотренных режимах давления на фронте волн сжатия-растяжения отличались незначительно, а интегральная энергия обработки была одинаковой (2 МДж). Размеры частиц порошка в среднем уменьшились в $\sim 1,7$ раз.

Кроме того, такая форма распределения частиц по размерам свидетельствует о том, что для достижения формы распределения по размерам, близкой к нормальной, и повышения степени диспергирования следует увеличивать значение интегральной энергии обработки.

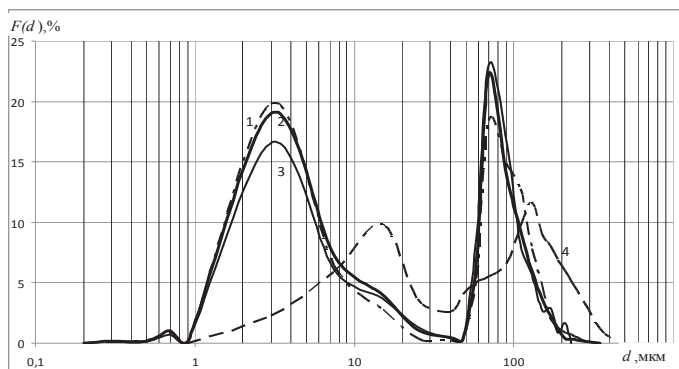


Рис. 2. Распределение частиц порошка β -В по размерам $F(d)$, %: 1 — после ВЭР-обработки в режиме № 1; 2 — в режиме № 2; 3 — в режиме № 3; 4 — исходный порошок

В процессе диспергирования происходит изменение формы частиц порошка, о чем свидетельствуют гистограммы распределения по фактору формы (рис. 3). В ходе обработки уменьшается количество частиц более развитой губчатой формы и увеличивается количество частиц сферической формы. В исходном порошке количество частиц губчатой формы превышало 40%, а сферической было близким к 15%. После обработки во всех рассмотренных режимах количество частиц β -В губчатой формы снизилось до $\sim 30\%$, а сферической — возросло до $\sim 25\%$, что скорее всего связано с попаданием частиц в околосплазменную зону.

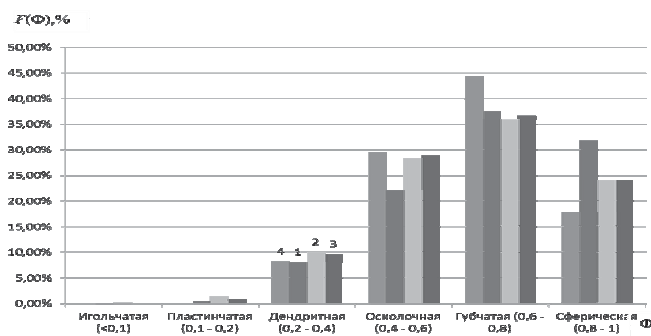


Рис. 3. Распределение частиц порошка β -В по фактору формы $F(\Phi)$, %: 1 — порошок после ВЭР-обработки в режиме № 1; 2 — в режиме № 2; 3 — в режиме № 3; 4 — исходный порошок

Изменение дисперсности, формы частиц и карбидизация порошка β -В приводит к изменению насыпной плотности порошка (рис. 4). Её значения уменьшаются с 1,2 (для исходного порошка) до 0,4 г/см³ по мере повышения энергии единичного разряда.

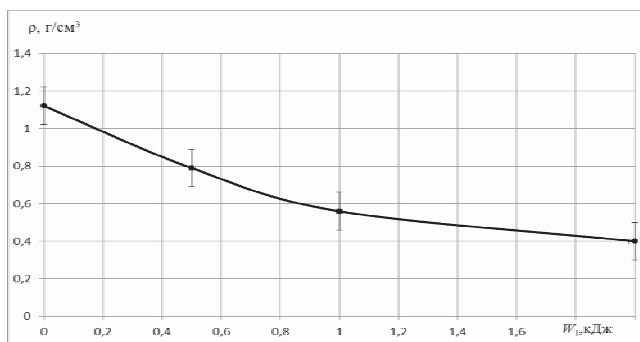


Рис. 4. Зависимость изменения насыпной плотности порошка β -В от энергии единичного разряда W

Рентгенограммы, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что после обработки порошка β -р во всех исследуемых режимах присутствуют пики исходного ромбоэдрического β -В (параметры решетки $a = 10,9251\text{\AA}$, $c = 23,8143\text{\AA}$), а также появляется наиболее устойчивая модификация карбида бора B_4C с ромбоэдрической решеткой. На основании полученных результатов была построена зависимость изменения количества образуемой карбидной фазы от энергии единичного разряда (рис. 6).

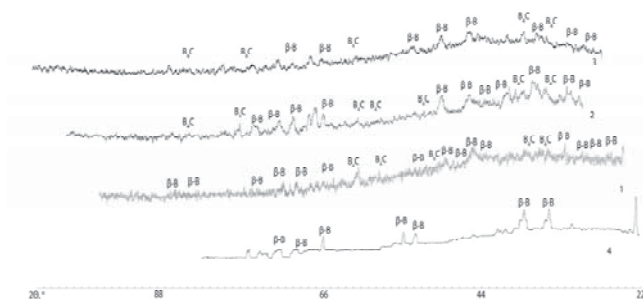


Рис. 5. Рентгенограммы порошка β -В: 1 — порошок после ВЭР-обработки в режиме № 1; 2 — в режиме № 2; 3 — в режиме № 3; 4 — исходный порошок

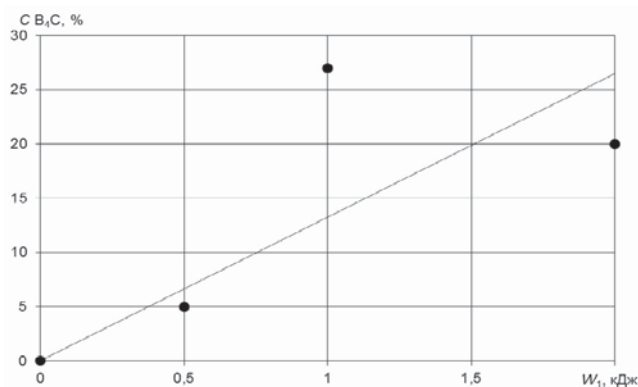


Рис. 6. Изменение концентрации C_{B_4C} в зависимости от энергии единичного разряда W_1 при ВЭР-обработке порошков β -В

Увеличение количества карбидной фазы B_4C (рис. 6) связано с увеличением энергии единичного разряда. Это может быть связано с условиями синтеза наноуглерода, который происходит в узкой области контакта жидкости с каналом разряда, поэтому процессы карбидизации происходят более эффективно в режимах с большей единичной энергией разряда, для которых характерен больший радиус канала разряда и площадь его боковой поверхности [10].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования высоковольтных электрических разрядов для воздействия на кристаллические порошки β -В с целью создания новых материалов для защиты от нейтронного излучения.

Поскольку известно, что добавка бора в количестве до 4% интенсифицирует процесс уплотнения карбида бора при высоких температурах [14], дальнейшие исследования будут направлены на установление закономерностей ВЭР на процессы диспергирования и изменения фазового состава с изменением механических и эксплуатационных свойств консолидированного материала или покрытия из полученных смесей порошков β -В и B_4C .

Выводы

ВЭР-обработка порошков β -В с интегральной энергией 2 МДж независимо от энергии единичного разряда в исследуемом диапазоне приводит к диспергированию в $\sim 1,7$ раз и снижению насыпной плотности с 1,2 (для исходного порошка) до $0,4 \text{ г/см}^3$ по мере повышения энергии единичного разряда.

После ВЭР-обработки во всех исследуемых режимах количество частиц β -В губчатой формы снизилось с ~ 40 до $\sim 30\%$, а сферической — возросло с ~ 15 до $\sim 30\%$.

Установлено появление наиболее устойчивой модификации карбида бора B_4C с ромбоэдрической решеткой, что связано с энергией единичного разряда.

Изучено влияние высоковольтного электрического разряда в углеводородной жидкости на измельчение, изменение формы и фазовый состав порошков β -В. Установлены условия появления наиболее устойчивой модификации карбида бора B_4C с ромбоэдрической решеткой, количество которого связано с энергией единичного разряда.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, материал для защиты от нейтронного излучения, диспергирование, энергия обработки, фазовый состав.

The influence of high voltage electric discharge in hydrocarbon liquid on the grinding, shape change and phase composition of β -B powder is researched. The conditions for the appearance of the most stable boron carbide B_4C with rhombohedral lattice are found out; its quantity is related to the single discharge energy.

Keywords: high voltage electric discharge, material for the protection from neutron radiation, dispersion, processing energy, phase composition.

1. *Габунія Д. Л.* Борсодержашчі матеріали – ефективні засоби захисту від нейтронного облучення / Д. Л. Габунія, Л. С. Чхартишвілі, О. А. Цагарейшвілі і др. // Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів: тез. доповідей 7-ої Міжнарод. конф. (п.г.т. Кацивели, АР Крим, 2012). – Кацивели. – 2012. – С. 57.
2. *Рисованый В. Д.* Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах / В. Д. Рисованый, А. В. Захаров, Е. М. Муралева // Вопросы атомной науки и техники. – № 3. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86), Лыткарино: Изд-во ФГУП “Научно-исслед. ин-т приборов”. – 2005. – С. 87–93.
3. *Неорганічне матеріалознавство. Матеріали і технології: Енциклопедичне видання.* В 2 т. Т. 2. Книга 2. П – Э/ НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства НАН України; під ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. – К.: Наук. думка, 2008. – 893 с.
4. *Самсонов Г. В.* Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. – К., Изд. АН УССР, 1960. – 500 с.
5. *Основы металлургии.* Т. 3, Легкие металлы. – М., Металлургия, 1967. – С. 494–512.
6. *Габунія Д. Л.* Получение порошков β -ромбэдрического бора / Д. Л. Габунія, О. А. Цагарейшвілі, А. А. Гачечиладзе, Г. Ф. Тавадзе // Тез. доповідей V Міжнародної конференції “Матеріали і покриття в екстремальних умовах” (2008, Жуковка, Україна). – Жуковка. – 2008. – С. 115.
7. *Габунія Д. Л.* Получение, структура и свойства порошков β -ромбэдрического бора / Д. Л. Габунія, О. А. Цагарейшвілі, Л. С. Чхартишвілі, З. М. Мириджанашвілі // Порошковая металлургия: её сегодня и завтра (27–30 ноября, 2012, Киев). – К., 2012. – С. 155.
8. *Ходаков, Г. С.* Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 308 с.
9. *Deves R.* Electrical discharge machining and surface alloying. The Process, Parameters and State of Play / R. Deves, D. Aspimvall, J. Simao, H.G. Lee // Materials Word. – 2003. – Vol. 11, No. 5. – P. 16–18.
10. *Наугольных К. А.* Электрические разряды в воде / К. А. Наугольных, Н. А. Рой. – М.: Наука, 1971. – 155 с.
11. *Сизоненко О. Н.* Электроразрядный синтез наноразмерных металл-углеродных композиционных порошков / О. Н. Сизоненко, Г. А. Баглюк, А. И. Райченко и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Сб. научных работ. – К., 2012. – Вып. 1, Т. 10. – С. 135–144.
12. *Sizonenko O. N.* Variation in the particle size of Fe–Ti– B_4C powders induced by high-voltage electrical discharge / O. N. Sizonenko, G. A. Baglyuk, A. I. Raichenko et al. // Powder Met. and Metal Ceram. – 2012. – Vol. 51, No. 3. – P. 129–136.

13. *Горелик С. С.* Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик. – Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 1970. – 336 с.
14. *Кислый П. С.* Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарк, Б. Л. Грабчук. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.