

**О. М. Сизоненко^{1,*}, П. І. Лобода², А. Д. Зайченко¹,
Є. В. Солодкий^{2,**}, А. С. Торпаков¹, М. С. Присташ¹,
В. О. Трегуб¹**

¹Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України,
Миколаїв, Україна

²Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”, м. Київ, Україна

*sizonenko43@rambler.ru

**evgen.solodky@gmail.com

Вплив високовольтного електричного розряду на дисперсність та структуру порошку В₄С

Досліджено вплив високовольтного електричного розряду на дисперсну систему дистильована вода–порошок карбіду бору, що дозволило встановити закономірності зв'язку параметрів розряду з дисперсністю та структурою порошку. Показано, що для ефективного диспергування порошку карбіду бору необхідно забезпечити амплітуду тиску хвилі стиснення не менш ніж ~ 100 МПа при питомій енергії обробки ~ 20 МДж/кг.

Ключові слова: високовольтний електричний розряд, дисперсність, хвиля стиснення, карбід бору.

ВСТУП

Порошок карбіду бору (В₄С) може бути використаний в якості поглинача нейтронів в ядерній енергетиці, абразива для шліфування (спечений – у вигляді різців для обробки твердих матеріалів), хімічно стійкого матеріалу в металургії і хімічній промисловості, легкої броні для захисту військової техніки і в бронежилетах для індивідуального захисту, високоомних резисторів, напівпровідникових термопар і т. п. [1–7].

У більшості випадків свого застосування В₄С використовується у вигляді порошку. Властивості консолідованого матеріалу або покриття багато в чому визначаються властивостями вихідного порошку, зокрема його дисперсністю і фазовим складом. Порошок В₄С в промислових масштабах отримують механічним диспергуванням злитків або спечених штабиків [3]. Встановлено, що при механічному диспергування в залежності від способу подрібнення – удар (дроблення), стирання (стрижневий млин) або їх комбінації (удар і стирання, наприклад кульовий млин) – спостерігаються зміни структури, фізико-хімічних властивостей і технологічних характеристик фракціонованих порошоків. Однак механічні методи мають ряд недоліків, до яких слід віднести забруднення порошку металом тіл, що мелють (так званий намол), окислення порошку в процесі обробки, високі енерговитрати і тривалий час обробки [4].

Останнім часом активно розвиваються методи диспергування порошоків з використанням фізичних полів. Один з таких методів базується на використанні високовольтних електричних розрядів (ВЕР) у дисперсній системі ріди-

на–порошок. Метод диспергування ВЕР відрізняється тим, що на частинки порошоків впливають імпульсні (~ 10 мкс) циклічні комплексні навантаження хвиль стиснення-розтягування з піковим тиском ~ 10⁸ Па, які створюються у середовищі за рахунок високих температур (~ 10⁴ К) і тиску (~ 10⁹ Па) плазмового каналу розряду, гідропотоки, що виникають при пульсації післярозрядної парогазової порожнини; сильні електромагнітні поля і т. п. [8, 9]. Все це дозволяє досягти високого ступеня дисперсності оброблених порошоків з незначним забрудненням при низьких витратах часу, енергії і без шкоди для екології.

Мета даної роботи – дослідження впливу високовольтного електричного розряду на дисперсну систему дистильована вода–порошок карбиду бору для встановлення закономірностей зв'язку параметрів розряду з дисперсністю та структурою порошку.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження ВЕР-обробки порошку карбиду бору марки F100 (виробництва ПАТ “Запорізький абразивний комбінат”, Запоріжжя, Україна) в дистильованій воді (концентрація твердої фази – 130 г на 1 л рідини) було проведено на експериментальному стенді, принципову схему і світліну якого представлено на рис. 1. Вихідний середній розмір частинок мікропорошку карбиду бору складав 147 мкм. Для проведення фракційного аналізу порошки до та після обробки розсіювали на ситах з коміркою 50, 100, 160 мкм.

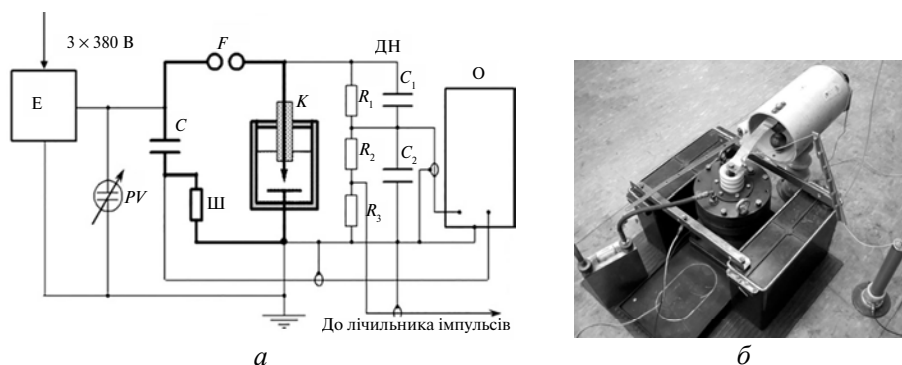


Рис. 1. Принципова схема стенду (а) для ВЕР-обробки та його світліна (б): Е – енергетична частина, PV – кіловольтметр, С – ємнісний накопичувач, Ш – коаксіальний шунт; К – робоча камера; О – запам’ятовуючий осцилограф; F – повітряний розрядник; ДН – дільник напруги та його елементи: R₁, R₂, R₃, C₁, C₂.

В якості дисперсійного середовища у всіх розглянутих експериментах використовували дистильовану воду.

Як відомо з [9], максимум тиску в каналі розряду можна оцінити за формулою

$$p_k = p_a b_0(\eta_1), \quad (1)$$

де p_a – проміжний коефіцієнт тиску, Па; $b_0(\eta_1)$ – проміжна безрозмірна функція. Коефіцієнт тиску p_a визначається за формулою

$$p_a = \left(\frac{\rho_0 U^2}{L l_{II}} \right)^{0,5}, \quad (2)$$

де ρ_0 – густина робочого середовища, кг/м³; U – робоча напруга, В; L – індуктивність розрядного контуру, Гн; l_n – міжелектродний проміжок, м. Проміжна безрозмірна функція $b_0(\eta_1)$ визначається за формулою

$$b_0(\eta_1) = \frac{\gamma - 1}{2\alpha_1\gamma} \frac{\eta_1^{0,3} (1 - 0,85\eta_1) (1 + \eta_1^3)^{2\alpha_1}}{(0,37 + 0,6\eta_1^2)^{2\alpha_1 - 1,5}}, \quad (3)$$

де γ – безрозмірний коефіцієнт адіабати плазми; η_1 – співвідношення енергії, яка виділилася у каналі розряду протягом першого напівперіоду розрядного струму, і загальної енергії розряду; α_1 – безрозмірний коефіцієнт:

$$\alpha_1 = 0,73 + 1,22\eta_1^{2/3} e^{-1,47\eta_1^3}. \quad (4)$$

Значення ρ_0 та γ є табличними. Значення U , L та η_1 визначаються шляхом аналізу осцилограм розрядних струму і напруги.

Для визначення амплітуди тиску на фронті хвилі стиснення у екваторіальній площині каналу розряду використовували модель короткого циліндру [10]:

$$p_m(r) = p_a b_1(\eta) \begin{cases} \frac{r_e}{a_m}, & r_e \leq 2,5l_n; \\ 1,3 \left(\frac{r_e}{a_m}\right)^{-0,5} \left(1 - 0,1\frac{r_e}{l_n}\right), & r_e > 2,5l_n, \end{cases} \quad (5)$$

де r_e – відстань від центру розрядного каналу до точки, яка розглядається на екваторіальній площині, м; $b_1(\eta_1)$ – проміжна безрозмірна функція:

$$b_1(\eta_1) = \eta_1^{0,3} \left(\frac{0,37 + 0,6\eta_1^2}{1 + \eta_1^3}\right)^{0,5\alpha_1} b_0(\eta_1), \quad (6)$$

a_m – масштабний коефіцієнт, м, визначається за формулою

$$a_m = \left(\frac{U^2 C^2 L}{\rho l_n}\right)^{1/4}. \quad (7)$$

Параметри обробки (див. табл. 1) було підібрано так, щоб варіювати амплітудою тиску хвилі стиснення на стінці розрядної камери від 68 до 145 МПа, що перевищує границю міцності при розтягу карбїду бору (74 МПа) [5]. Згідно з [11], робоча напруга у всіх режимах складала $U = 50$ кВ, а ємність варіювали, за рахунок чого енергія одиничного розряду складала $W_1 = 1$ і 2 кДж відповідно. Питому енергію $W_{\text{пит}}$ у режимах з однаковою W_1 варіювали зміною кількості імпульсів.

Для оцінки морфології частинок порошків використовували мікроскоп оптичний БІОЛАМ-И з максимальним збільшенням $\times 1350$, растровий електронний мікроскоп РЕММА-101А (ОАО “Selmi”, Україна). Проби порошку для оптичної та електронної мікроскопії відбиралися згідно ГОСТ 23402–78.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури виконували рентгеноструктурним аналізом за допомогою дифрактометру Rigaku Ultima IV (Японія) в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні при напрузі 30 кВ і силі струму 30 мА. Дифрактограми знімали методом покровкового сканування в інтервалі кутів $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Час експозиції в точці становив 2 с, крок сканування – $0,04^\circ$.

Таблиця 1. Режими ВЕР-обробки мікропорошків В₄С

W_1 , кДж	$W_{\text{пит}}$, МДж/кг	p , МПа
1	10	68
1	20	68
1	40	68
1	10	90
2	10	100
2	20	100
2	20	145

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз оптичних мікрознімків показав, що в процесі ВЕР-обробки порошків В₄С (див. табл. 1) відбувається зменшення середнього діаметру частинок відповідно до розподілів, наведених на рис. 2 і 3.

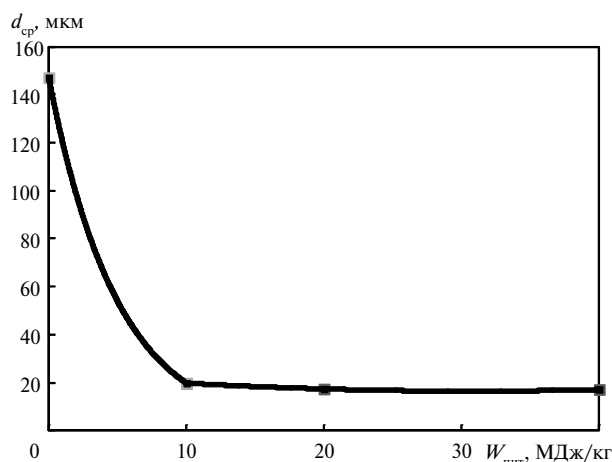


Рис. 2. Зміна середнього діаметру частинок мікропорошку В₄С залежно від питомої інтегральної енергії ВЕР-обробки.

Вихідний середній розмір частинок мікропорошку карбіду бору складав 147,1 мкм, а після ВЕР-обробки з постійним тиском на стінці камери 68 МПа та $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг він зменшується до 19,8 мкм. Подальше збільшення інтегральної енергії обробки призводить до несуттєвого зменшення середнього діаметру частинок – до 17,4 мкм при $W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг і до 17,2 мкм при $W_{\text{пит}} = 40$ МДж/кг (див. рис. 2). При цьому максимальний розмір частинок після ВЕР-обробки з питомою енергією $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг не перевищував ~ 110 мкм, а після обробки з $W_{\text{пит}} = 20$ і 40 МДж/кг не перевищував ~ 70 мкм (див. рис. 2).

Згідно електронних мікрознімків основний відсоток складають частинки розміром від 10 до 30 мкм (див. рис. 3).

Дослідження фазового складу (рис. 4) вихідного порошку карбіду бору, як і очікувалось, показало наявність фази В₄С, а кількість домішок (якщо вони були присутні) не перевищувала 5 %, оскільки рентгенівський аналіз їх не виявив. Після ВЕР-обробки В₄С з питомою енергією $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг у воді інтенсивність піків карбіду бору значно зменшується, натомість з'являються

піки вільного вуглецю (можливе утворення графіту та алмазу) і бору, що може бути пояснено деструкцією порошків B_4C , які могли потрапити у плазмовий канал розряду, температура якого сягає $40000^\circ K$, а тиск – 2 ГПа. Зі збільшенням питомої енергії до $W_{пит} = 20$ МДж/кг інтенсивність піку вільного вуглецю зменшується вдвічі, що можливо при зворотній реакції бору та вуглецю з утворенням фази B_4C , аналогічна ситуація спостерігається при обробці карбіду бору з питомою енергією $W_{пит} = 40$ МДж/кг.

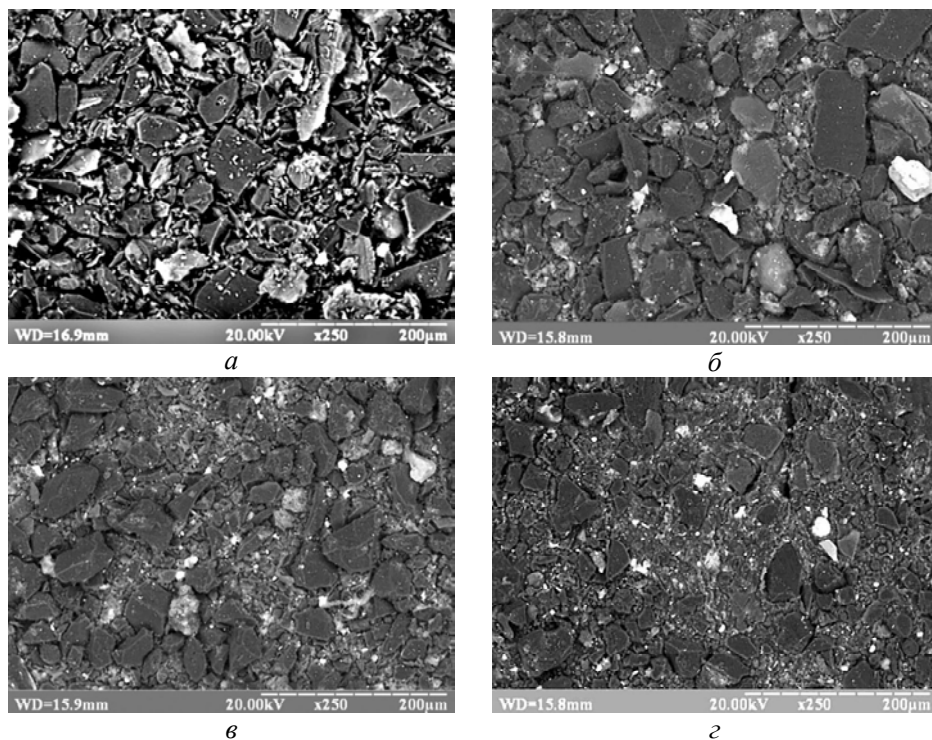


Рис. 3. Електронні мікрознімки частинок порошку карбіду бору до (*a*) і після ВЕР-обробки при $W_{пит} = 10$ (*б*), 20 (*в*), 40 (*г*) МДж/кг.

Розглядаючи стаціонарну систему, можна розрахувати зміну енергії Гіббса та оцінити ймовірність протікання тої чи іншої реакції. Розкладання сполуки B_4C можливе лише починаючи з температури 2500 К, тобто безпосередньо в близькій зоні до каналу розряду, так само починаючи з температури 2700 К можлива реакція карбідазації. З цього можна дійти висновку, що окрім подрібнення, як було зазначено раніше, можливе активне фазоутворення в обох напрямках.

Аналіз кількості вільного вуглецю, що залишився після ВЕР-обробки показав, що зі збільшенням питомої енергії обробки його кількість зменшується з 30 до 4 % (рис. 5). Це пов'язано насамперед з тим що температура утворення та розкладання карбіду бору різняться не більш ніж на 200 град і в процесі обробки відбувається як деструкція, так і утворення карбіду бору. Але зменшення кількості вуглецю може бути пов'язано з утворенням карбідом бору твердого розчину проникнення. Про це свідчать криві зменшення параметрів гратки *a* та *c* в залежності від питомої енергії обробки (рис. 6, *a*, *б*). Проникнення атомів вуглецю призводить до викривлення та стискання

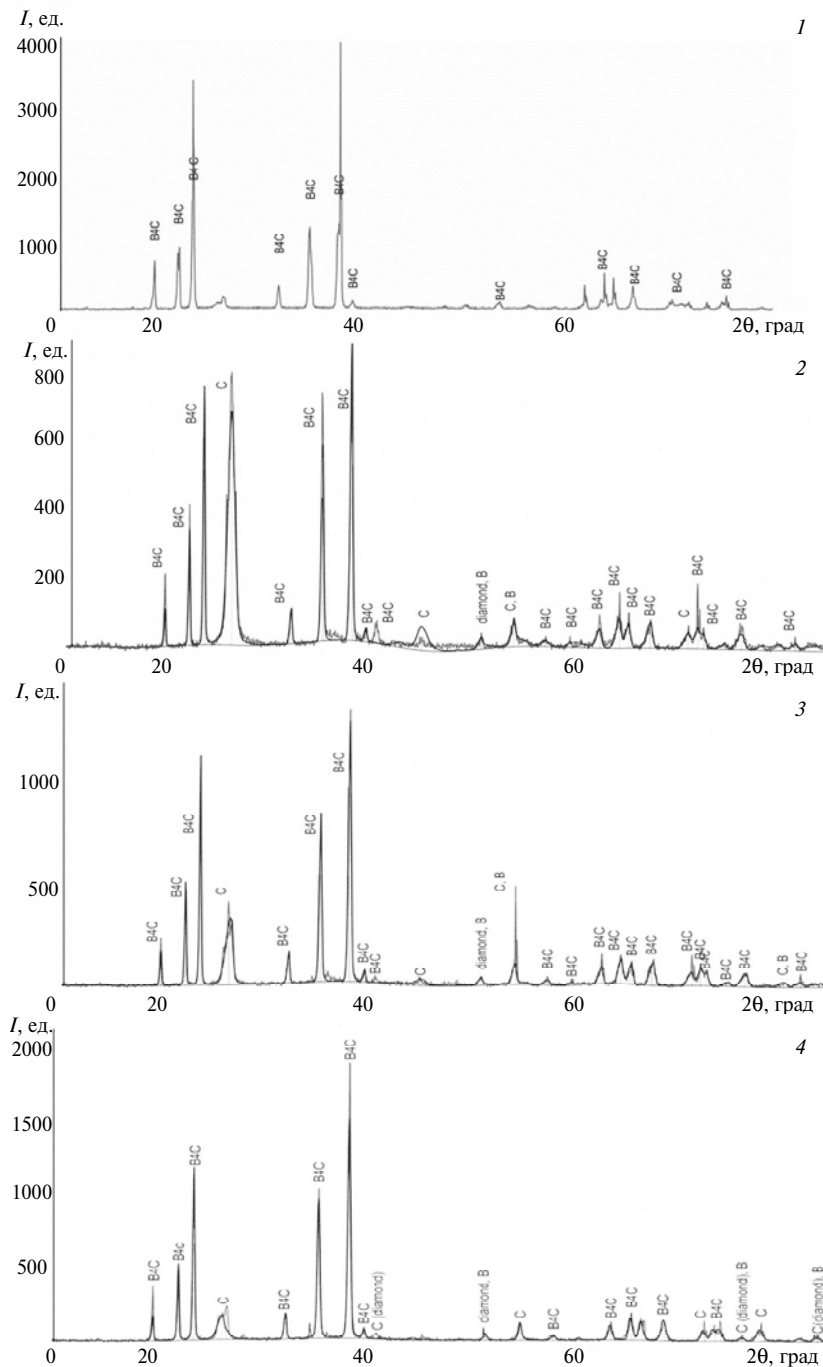


Рис. 4. Дифрактограми порошку V_4C до (1) і після ВЕР-обробки у воді при $W_{\text{пвт}} = 10$ (2), 20 (3), 40 (4) МДж/кг.

гратки і, відповідно, до утворення нових граничних дефектів структури, які при досяганні критичних значень приводять до зменшення розмірів кристалітів (рис. 7). До значень $W_{\text{пвт}} < 20$ МДж/кг відбувається насичення ґратки вуглецем, а при $W_{\text{пвт}} > 20$ МДж/кг – утворення нових границь поділу субструктури (див. рис. 7).

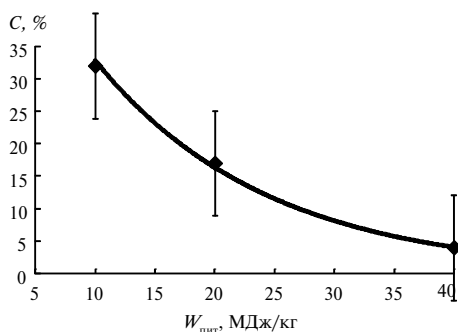


Рис. 5. Кількість залишкового вуглецю після ВЕР-обробки карбіду бору в воді.

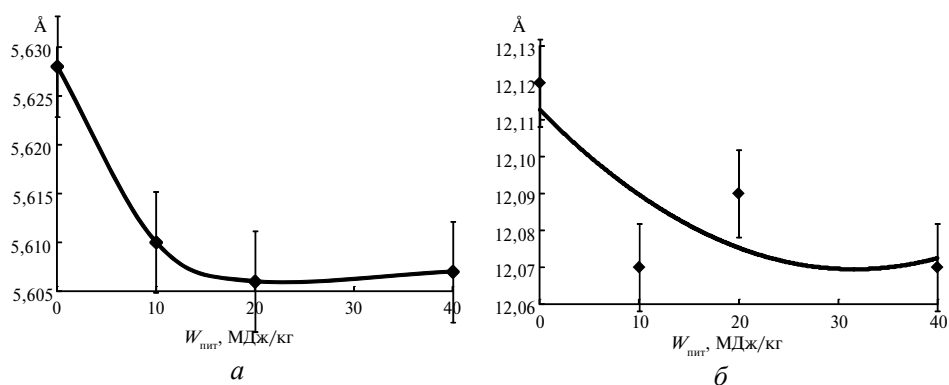


Рис. 6. Зміна параметрів кристалічної ґратки карбіду бору в залежності від питомої енергії обробки: a – параметр a (b); b – параметр c .

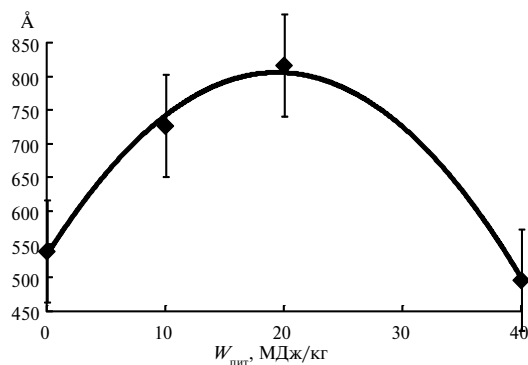


Рис. 7. Зміна розмірів кристалітів карбіду бору в залежності від питомої енергії обробки.

Вочевидь, збільшення питомої енергії обробки більше $W_{\text{пит}} = 20 \text{ МДж/кг}$ не є доцільним, тому що середній діаметр частинок порошку після $W_{\text{пит}} = 20 \text{ МДж/кг}$ майже не зменшується (див. рис. 2).

Відомо, що підвищити ефективність диспергування можна за рахунок збільшення амплітуди тиску хвилі стиснення [4].

Як показали дослідження, збільшення амплітуди тиску з ~ 68 до $\sim 90 \text{ МПа}$ при питомій енергії обробки $W_{\text{пит}} = 10 \text{ МДж/кг}$ привело до зменшення у 2 рази середнього діаметру частинок з ~ 20 до $\sim 9 \text{ мкм}$ (рис. 8). Збільшення амплітуди тиску до $\sim 145 \text{ МПа}$, а питомої енергії обробки до 20 МДж/кг (рис. 9) свідчать, що ефективність диспергування порошку карбіду бору в більшій мірі залежить від амплітуди тиску хвилі стиснення, ніж від питомої

енергії обробки, але обробка з $W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг дозволяє досягнути трохи кращих результатів (середній діаметр частинок після обробки у режимах с близькою амплітудою тиску в середньому на ~ 5 мкм менший при обробці з $W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг).

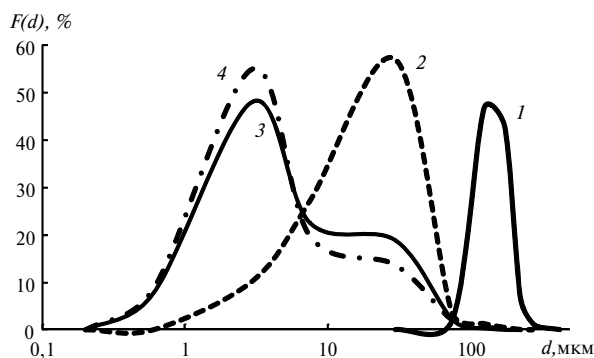


Рис. 8. Вплив амплітуди тиску хвилі стиснення на розподіл частинок карбіду бору за розмірами: вихідний порошок (1), після обробки при амплітуді тиску хвилі стиснення $p = 68$ МПа ($W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг) (2), при $p = 90$ МПа ($W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг) (3), при $p = \sim 145$ МПа ($W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг) (4).

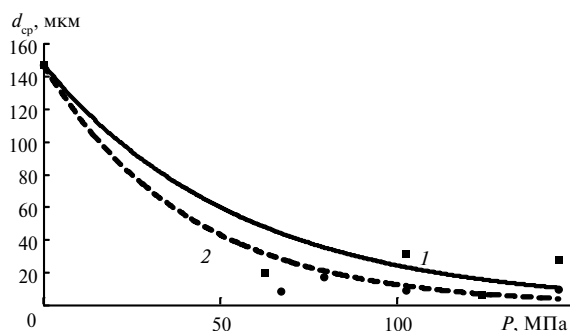


Рис. 9. Зміна середнього діаметру частинки мікропорошку карбіду бору залежно від значень амплітуди тиску при $W_{\text{пит}} = 10$ (1) і 20 (2) МДж/кг.

Економічна ефективність запропонованого методу диспергування вища, ніж у механічних методів розмелу, тому що питома потужність ВЕР-обробки у розглянутих режимах складає від $\sim 0,6$ до 4 Вт/г, тоді як для більшості механічних методів розмелу у млинах вона коливається у межах від 1 до 100 Вт/г [4].

ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності зв'язку параметрів ВЕР з дисперсністю та структурою порошку карбіду бору.

Ефективність диспергування порошку карбіду бору залежить від амплітуди тиску хвилі стиснення, яка повинна бути не менш ніж ~ 100 МПа при питомій енергії обробки ~ 20 МДж/кг.

ВЕР у дисперсній системі дистильована вода–порошок карбіду бору дозволяє значно зменшити дисперсність порошку карбіду бору (з середнього розміру частинок ~ 147 до ~ 9 мкм, при тому, що 55% частинок має розмір 3 мкм).

Исследовано влияние высоковольтного электрического разряда на дисперсную систему дистиллированная вода–порошок карбида бора, что позволило установить закономерности связи параметров разряда с дисперсностью и структурой порошка. Показано, что для эффективного диспергирования порошка карбида бора необходимо обеспечить амплитуду давления волны сжатия не менее ~ 100 МПа при удельной энергии обработки ~ 20 МДж/кг.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, дисперсность, волна сжатия, порошок, карбид бора.

The impact of high voltage electric discharge on disperse system distilled water–boron carbide powder is studied, which allowed establishing laws of connection between discharge parameters and powder dispersity and structure. It is shown that necessary conditions for effective dispersion of boron carbide powder are the amplitude of compression wave pressure no less than ~ 100 MPa and specific processing energy ~ 20 MJ/kg.

Keywords: high voltage electric discharge, dispersity, compression wave, boron carbide.

1. Рисованый В. Д., Захаров А. В., Муралева Е. М. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86). – 2005. – № 3. – С. 87–93.
2. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии: Энциклопедическое издание: В 2 т. Т. 2. Кн. 2 / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода; НАН Украины. Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. – К.: Наук. думка, 2008. – 893 с.
3. Основы металлургии. Т. 3. Легкие металлы. – М.: Металлургия, 1967. – С. 494–512.
4. Ходаков Г. С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 308 с.
5. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Бондарук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
6. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. – 6. – P. 205–225.
7. Ge D., Domnich V., Juliano T. et al. Structural damage in boron carbide under contact loading // Acta Mater. – 2004. – 52, N 13. – P. 3921–3927.
8. Deves R., Aspimvall D., Simao J., Lee H. G. Electrical discharge machining and surface alloying. The process, parameters and state of play // Mater. Word. – 2003. – 11, N 5. – P. 16–18.
9. Наугольных К. А., Рой Н. А. Электрические разряды в воде. – М.: Наука, 1971. – 155 с.
10. Шамко В. В., Кучеренко В. В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. – Николаев: Ин-т импульсных процессов и технологий НАН Украины, 1991. – 51 с. – (Препринт / НАН Украины, Ин-т импульсных процессов и технологий; № 20).
11. Пат. 98520 Україна, МПК В02С 19/18, В22F 9/14. Спосіб одержання тонкодисперсних металевих порошоків / О. М. Сизоненко, Е. І. Тафтай, О. І. Райченко та ін. – Опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.

Надійшла 08.04.16