МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

Володина Полина Андреевна

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОМАТРИЧНОГО РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА АРМИРОВАННОГО W -, B -, C -, Zr - СОДЕРЖАЩИМИ ПОРОШКАМИ

Специальность 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат технических наук, доцент
Божко Галина Геннадьевна

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы определяется возможностью создания конструкционно-функционального алюмоматричного дисперсноупрочнённого материала, способного к ослаблению нескольких видов ионизирующих излучений. Ионизирующее излучение сопровождает многие процессы в энергетике, науке и медицине, обеспечивая, с одной стороны, высокую эффективность процессов и создавая, с другой стороны, значительные проблемы для персонала и электронного оборудования. Источником ионизирующего излучения являются ядерные реакторы, сопутствующее оборудование системы охлаждения, отработавшее ядерное топливо, радиоактивные отходы, рентгеновские установки. Основную опасность представляет нейтронное и гамма-излучение, имеющие наибольшую проникающую и поражающую способность, что предопределяет актуальность разработки радиационно-защитного материала. Для защиты от вредного воздействия ионизирующего излучения используют материалы, работающие на поглощение определенного вида излучения. Базируясь на этом, повсеместно используются защитные материалы и сооружения, разработанные с учетом требований к ослаблению данных излучений.

Для защиты от гамма-излучения применяют материалы с большим атомным номером и высокой плотностью (железо, свинец, вольфрам). В качестве поглотителей для нейтронного излучения применяют бор, кадмий, гадолиний. Одним из развивающихся направлений является создание радиационно-защитных материалов на основе алюминия, включающих в себя в разном соотношении компоненты, содержащие бор и вольфрам.

Анализ опубликованных по данной тематике работ показал, что одним из перспективных направлений развития технологии получения материалов является использование механической активации для исходных компонентов как источника полезного энергетического потенциала, способствующего улучшению процесса получения и качества готовой продукции.

В диссертационной работе использованы и исследованы методы получения радиационно-защитных материалов инфильтрацией под давлением и холодной прокаткой заготовок как наиболее перспективных и простых с точки зрения достижения заданного уровня свойств, экономических затрат на конечную продукцию и внедрения в условиях металлургического предприятия.

Степень разработанности темы исследования

В России производство алюмоматричных радиационно-защитных материалов не налажено в промышленных масштабах. В мировой практике такие материалы

изготавливают методами порошковой металлургии, прокаткой порошков между алюминиевыми листами, замешиванием порошков в расплав. Основными компаниями, присутствующими на рынке и владеющими правами на производство нейтронно-поглощающих материалов являются Ceradyne Canada ULC (Канада), 3M company (США); DWA (США); RioTintoAlcan (Канада); Talon Composites (США); Mitsubishi Heavy Industries (Япония); Hitachi Metals (Япония); Holtec International, Inc (США). Основные недостатки существующих технологий - это недостаточная смачиваемость порошковых частиц расплавом, кластеризация частиц, нежелательное химическое взаимодействие соединений бора с алюминием, повышение вязкости расплава (при замешивании порошков в расплав), использование вакуумных установок, прокатка заготовок в нагретом состоянии.

Актуальность работы подтверждается тем, что выполнялась в рамках государственного контракта № 209/1022-018 плана научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ МЧС России (сроки выполнения 2019-2020 г.).

Цель работы

Разработка способа получения алюмоматричного радиационно-защитного материала, армированного W-, B-, C-, Zr- содержащими порошками, более эффективного по технологическим и экономическим показателям, чем существующие в настоящее время.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1 Выбор состава и определение оптимального соотношения компонентов в разрабатываемом радиационно-защитного материала;

2 Отработка способа и режимов получения радиационно-защитного материала инфильтрацией под давлением;

3 Исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств полученных образцов радиационно-защитного материала;

4 Определение оптимальных режимов предварительной механической активации исходных компонентов и их смесей для изготовления радиационно-защитных материалов;

5 Разработка схемы получения радиационно-защитного материала способом деформационной обработки, определение режимов обработки, исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств;

6 Оценка нейтронно- и гамма - поглощающей способности полученных композиционных материалов;

7 Проведение опытных испытаний по изготовлению партии образцов радиационно-защитных материалов инфильтрацией под давлением и деформационной обработкой (холодной прокаткой), исследование физико-механических свойств полученных образцов.

Научная новизна работы

1 Методом инфильтрации под давлением порошковых смесей B_4C-W и B_4C-WO_3 расплавом алюминия получены композиционные материалы составов 28,6Al - 11,2B_4C - 60,2W и 39,1Al - 20,4B_4C - 40,5WO_3 (масс.%) с равномерно распределенными армирующими компонентами B_4C и W, соотношение которых обеспечивает предел прочности при сжатии ($\sigma_в$) в интервале 116 - 162 МПа, твердость 51-70 НВ, плотность 2,9 – 5,4 г/см^3. При этом расчетное значение толщины изделия (L) для ослабления потока тепловых нейтронов с энергией 0,025 МэВ составило L=0,8 см и для гамма-излучения с энергией 0,6 МэВ – L=1,8 см.

2 Разработаны гибкие радиационно-защитные материалы на основе алюминиевой оболочки, наполненной механически активированными порошками составов 89,2W-10,8B; 87,0W-13B; 27,8Al-59,2W-7,2B-5,8C; 34,0Al-56,8W-6,9B-1,3Zr-1,0C (масс.%), что обеспечивает прочность при растяжени ($\sigma_в$) не менее 125 МПа, плотность не более 6,0 г/см^3. Расчетное значение толщины ленты для ослабления потока тепловых нейтронов с энергией 0,025 МэВ составило L=3,1 см и для гамма-излучения с энергией 0,6 МэВ – L=1,4 см.

Практическая значимость работы

1 Предложен способ получения радиационно-защитного материала путем инфильтрации порошковых смесей W, WO_3, B_4C, включающий операции перемешивания порошков, формирования заготовки, нагрева до 1000 ºС и инфильтрации расплавленным алюминием под давлением 8-10 МПа в течение 3 минут, что обеспечивает равномерное распределение армирующих компонентов и требуемые прочностные и функциональные свойства.

2 Разработан способ получения композиционных материалов из механически активированных порошковых смесей W-B, Al-B-W, Al-B-W-C и Al-B-W-Zr-C с объемным содержанием армирующих компонентов не выше 24 %, включающий операции сборки заготовки, опрессовки и холодной прокатки с получением гибких бездефектных композиционных полос с требуемыми прочностными и функциональными свойствами, что подтверждается патентом РФ № 2776244 от 22.06.2021 «Способ получения композиционного материала и изделия из него».

3 На опытном участке ООО «Наноком» (г. Москва) методами принудительной инфильтрации под давлением и холодной прокатки изготовлена опытная партия

композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы, армированной W-, B-, C-, Zr- содержащими порошками, по результатам испытаний которых на физико-механические свойства, разработанные порошковые смеси могут быть рекомендованы для изготовления радиационно-защитных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Результаты исследований по выбору состава композиционного материала и условий проведения процесса инфильтрации под давлением для получения РЗМ.

2 Результаты исследований фазового состава, микроструктуры и свойств композиционных материалов системы Al-B_4C-W и Al-B_4C-WO_3, полученных способом инфильтрации под давлением.

3 Результаты исследований по влиянию режимов механической активации на перегрев порошков вольфрама и бора, а также систем Al-B-W, Al-B-W-C, Al-B-W-Zr-C.

4 Способ получения и технологические режимы холодной прокатки композиционного материала системы Al-B-W, Al-B-W-C, Al-B-W-Zr-C.

5 Результаты исследований по влиянию механической активации компонентов на микроструктуру и качество плакирования холоднокатаных РЗМ.

6 Результаты испытаний на ООО «Наноком» по получению партии алюмоматричного образцов РЗМ, армированных W-, B-, C-, Zr- содержащими порошками способами инфильтрации под давлением и холодной прокаткой.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция «Eurasiascience», (Россия, Москва, 2017 г. и 2021г.), 71 и 72 дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Россия, Москва, 2017-2018 гг.), XXV Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and Technology», (Россия, Москва, 2019 г.), XI Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной науки», (Россия, Пенза, 2024 г.), XII и XIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные исследования и инновации в науке и технике» », (Россия, Москва, 2024 г.), II International Scientific and Practical Conference «Science and technology: interdisciplinary research», (Melbourne, Australia, 2024 г.). Работа представлена на Международном военно-техническом форуме «АРМИЯ-2018».

Публикации

По теме исследования опубликовано 15 работ, из которых 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 1 статья в международных рецензируемых базах, 1 патент РФ и 11 тезисов, опубликованных в сборниках трудов конференций.

Достоверность научных результатов базируется на применении современных методов исследования (рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 135 страницах формата А4, содержит 65 рисунков, 33 таблицы, 12 формул. Библиографический список включает 144 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, приведена общая характеристика результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор опубликованных работ, в котором рассмотрены виды ионизирующих излучений, критерии выбора компонентов при разработке радиационно-защитных материалов. Для защиты от гамма-излучений в настоящее время применяются железо, вольфрам, свинец и их соединения, для защиты от быстрых нейтронов используют гидриды металлов, воду, тяжелую воду, графит. В качестве защиты от тепловых нейтронов применяют материалы с большим сечением поглощения тепловых нейтронов: кадмий, бор, гадолиний. Алюминий, используемый в качестве матрицы, придает радиационно-защитному материалу высокую пластичность, теплопроводность, коррозионную устойчивость к агрессивным средам, водо- и газонепроницаемость и позволяет обеспечить монолитность конструкции с минимальной усадкой при эксплуатации.

В главе рассмотрены способы получения композиционных материалов, в частности, алюмоматричных радиационно-защитных материалов, армированных бор- и вольфрам-содержащими компонентами. Технические требования, предъявляемые к

радиационно-защитным материалам, зависят от области применения и требований к ослаблению до определенного значения нейтронного и гамма-излучения. Основные требования, предъявляемые к конструкционным радиационно-защитным материалам: предел текучести $\sigma_{0.2}$ не менее 50 МПа; предел прочности $\sigma_в$ не менее 50 МПа; относительное удлинение - не менее 1%. Информация о требованиях к промышленно используемым радиационно-защитным материалам в открытых публикациях не раскрывается.

В настоящее время основными нейтронно-поглощающими материалами, которые выполнены на основе легкой алюминиевой матрицы и применяются в устройствах и сооружениях по перевозке и хранению отработавшего ядерного топлива, дистанцирующих решетках для топливных сборок реакторов, являются следующие сплавы на основе системы Al-B/B_4C: Boraflex, 3M™ Neutron Absorber Composite (ранее - Boral®), 3M™ 10B Enriched Borated Aluminum Bortec, Carborundum, BoroBond. Основными компаниями, владеющие правами на изготовление таких материалов, являются: Ceradyne Canada ULC, a 3M company; DWA; RioTintoAlcan; Talon Composites, Talbor Composites, LLC; Mitsubishi Heavy Industries; Hitachi Metals; Holtec International, Inc. Основными способами производства этих материалов в промышленных объемах являются порошковая металлургия (вакуумное спекание, горячая прокатка, HIP, сендвич-технология, экструзия) и замешивание в расплав как порошков, так и лигатур бора с образованием композиционных материалов или истинных сплавов бора и алюминия (при этом может использоваться как обогащенный, так и естественный бор). По ориентировочным оценкам компании Talon Composites (США) по общему объему мирового рынка стоимость сплавов на основе системы Al-B для применения в атомной промышленности составляет порядка 400 - 700 млн. $ в год. Объем поставок и стоимость материалов не разглашается.

Промышленное производство нейтронно-поглощающих материалов, базирующихся на легкой алюминиевой матрице, в России не налажено, не смотря на высокую в них потребность (применяются борированные нержавеющие сплавы марки SS 304, 33MnB5, 04Х14Т3Р1Ф и т.д.).

В настоящее время ведутся исследования по разработке композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, содержащих в себе бор и вольфрам. Основные способы получения таких композиционных материалов – это холодное одноосное прессование, горячая экструзия, механохимический синтез, спекание.

Для интенсификации способов получения композиционных материалов предлагается использовать предварительную механическую активацию исходных порошков.

Во второй главе приведены исследования по получению образцов радиационно-защитного композиционного материала системы Al-B_4C-WO_3 и Al-B_4C-W методом инфильтрации под давлением. Для изготовления радиационно-защитных материалов в качестве матрицы выбран алюминий марки А99 в чушках. Армирующими компонентами выбраны порошки: карбид бора; вольфрам марки ПВН; оксид вольфрама, полученный прямым окислением порошка вольфрама при температуре 600 °С на воздухе.

Инфильтрация под давлением представляет собой технологию прямого внедрения матричного алюминиевого расплава в объём порошковой пористой заготовки (смесь порошков B_4C+WO_3 и B_4C+W) за счёт избыточного давления на зеркало расплава со стороны пуансона, на который, в свою очередь, воздействует перемещающаяся траверса гидравлического пресса.

Режимы получения образцов композиционного материала: высота засыпки порошковой заготовки - 15 мм; объемное соотношение порошковой заготовки к матрице 1:2; температура нагрева пресс-формы $t_{пф}$ = 600 ºС; температура нагрева алюминия t_{Al} = 1000 ºС; давление инфильтрации 8-10 МПа; продолжительность инфильтрации 3 минуты.

В результате были получены две заготовки диаметром 50 мм и высотой 30 мм (рисунок 1), которые подвергались дальнейшей механической обработке.

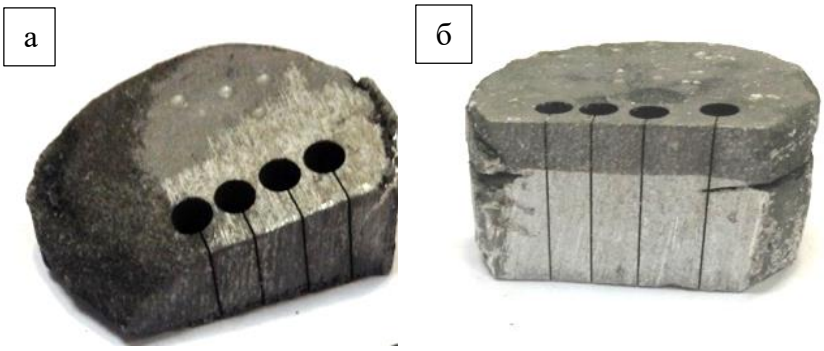


Рисунок 1 − Заготовки полученных композиционных материалов состава (а), об.%: 57,2Al - 25,9B_4C - 16,9W и состава (б), об.%: 54,4Al - 33,0B_4C - 12,6WO_3

Расчетный состав определен, исходя из значений объемных долей и истинных плотностей каждого компонента в смеси, об.%: 54,4Al - 33,0B_4C - 12,6WO_3 и 57,2Al - 25,9B_4C - 16,9W.

Дифрактограммы полученных материалов представлены на рисунке 2. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 ADVANS (BRUKER, США). Рентгенофазовый анализ образца показал соответствие компонентов полученного композиционного материала системы Al-B_4C-W исходному составу шихты и отсутствие новых фаз. В системе Al-B_4C-WO_3 при инфильтрации пористого тела происходит частичное восстановление оксида вольфрама до вольфрама и образование фазы Al_2O_3. Образование новой фазы связано с тем, что сродство алюминия к кислороду больше, чем у вольфрама, поэтому в процессе инфильтрации при высоких температурах частицы оксида вольфрама восстанавливаются в результате алюминотермической реакции.

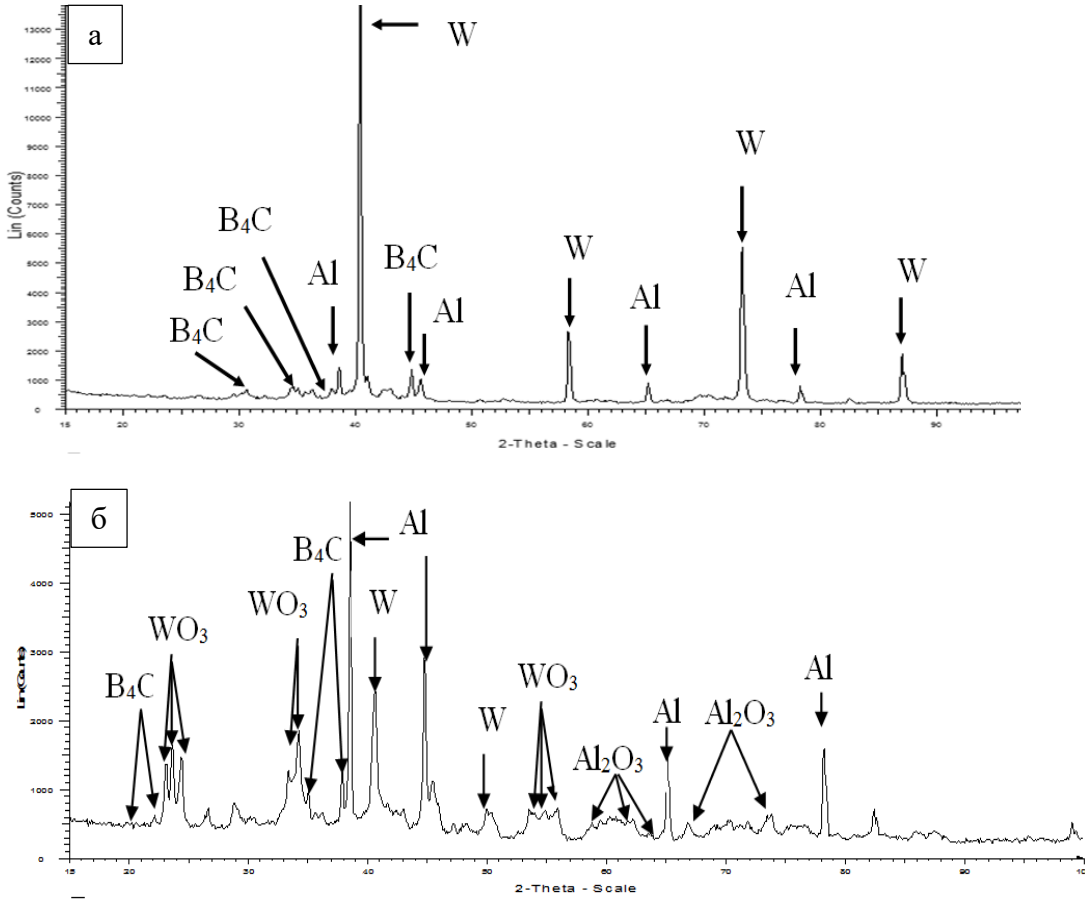
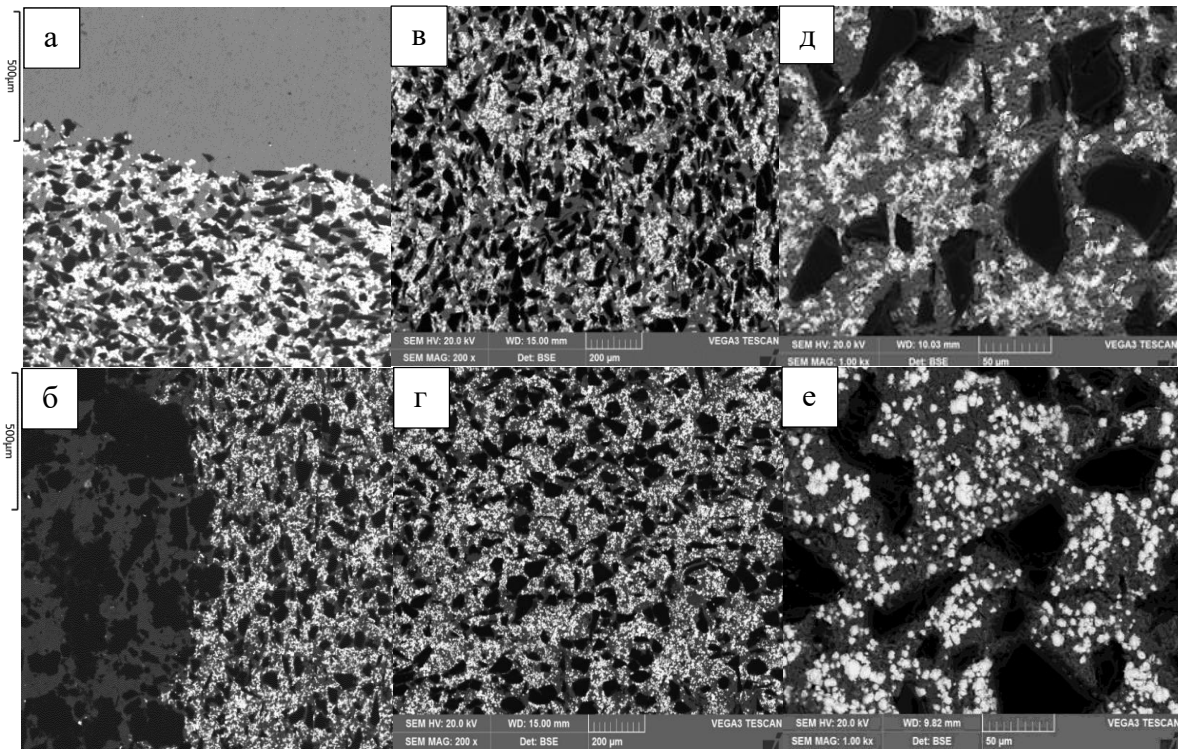


Рисунок 2 – Дифрактограмма композиционного материала системы Al-B_4C-W (а) и Al-B_4C-WO_3 (б)

Структурные исследования образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMH (TESCAN, Чехия).



а, в, д – КМ на основе B_4C и WO_3; б, г, е – КМ на основе B_4C и W

Рисунок 3 – Микроструктура композиционных материалов при разных увеличениях

Микроструктура полученных образцов (рисунок 3) показала равномерное распределение компонентов смеси внутри композиционного материала, равномерное распределение частиц относительно друг друга и отсутствие ярко выраженных крупных дефектов. Видимых следов взаимодействия по границе раздела «матрица - армирующая частица» не наблюдается.

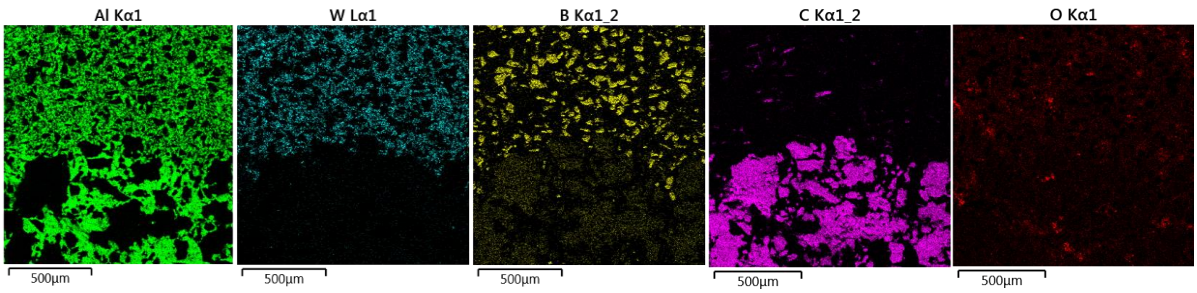
В работе исследованы физико-механические свойства радиационно-защитных КМ, полученных способом инфильтрации под давлением (таблица 1):

Таблица 1 – Физико-механические свойства материалов

Система	Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное укорочение, %	Твердость, НВ	Плотность, г/см^3
Al-B_4C-W	3,70±0,31	87,30±2,68	116,70±2,84	2,90±0,14	51,3±0,12	5,40±0,02
Al-B_4C-WO_3	5,00±0,43	120,70±4,41	162,70±2,49	4,20±0,20	70,2±0,66	2,9±0,17

На рисунке 4 представлено распределение элементов по сечению композиционного материала. В том и другом материале армирующие компоненты равномерно распределены по объёму. Наличие кислорода объясняется частичным окислением алюминия в процессе инфильтрации под давлением.

Al-B_4C-W



Al-B_4C-WO_3

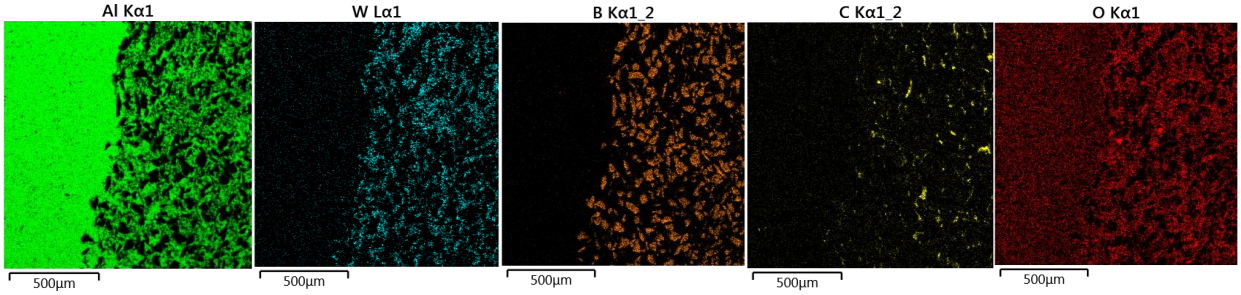


Рисунок 4 – Распределение элементов в композиционном материале об.%: 57,2Al - 25,9B_4C - 16,9W и об.%: 54,4Al - 33,0B_4C - 12,6WO_3

Исследования показали, что физико-механические характеристики полученных КМ позволяют использовать их в качестве конструкционного радиационно-защитного материала для комплексной защиты персонала и оборудования.

Третья глава посвящена интенсификации процесса получения радиационно-защитных материалов с целью снижения энергозатрат за счет использования предварительной механической активации исходных порошков. В ходе исследований был выявлен эффект перегрева механоактивированных порошков W, B и смесей W-B, Al-B-C, Al-W-B-C, Al-W-B-C-Zr при их дальнейшем нагреве.

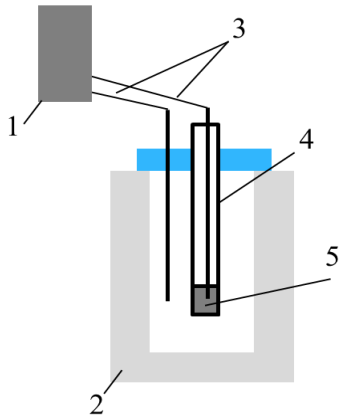
Для проведения исследований использовались следующие материалы: алюминиевый порошок высокой чистоты, дисперсностью 10-50 мкм, марки АСД-1, аморфный бор, дисперсностью 50 мкм, марки Б-99А; вольфрам, дисперсностью 6-11 мкм, марки ПВН; цирконий, марки ПЦрК-1; углерод, дисперсностью 90 мкм, марки ОСЧ. Углерод и цирконий вводились в качестве реакционных добавок для образования B_4C, WC, ZrC.

Механическая активация исходных порошков бора, вольфрама и их смесей с алюминием, цирконием, углеродом проводилась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 (Retsch GmbH, Германия) с четырьмя размольными станциями для размольных стаканов объемом 250 мл. В результате выбран следующий режим обработки: в 1 размольном стакане обрабатывается образец массой 2 г; объем стакана 250 мл; мелющие

тела (стальные шары) Ø 10 мм, массой 10 г, в количестве 20 шт; скорость вращения планетарного диска - 300 об/мин; заполнение не более 20 % от объема размольного стакана; соотношение «мелющие тела: активируемый материал» = 20 : 1; среда - аргон; продолжительность обработки: 10-180 минут, с интервалом 10 минут.

Нагрев образцов в кварцевой колбе проводили в плавильной печи РУТА (Graficarbo, Италия) до температур 450 °С и 1100 °С. Кварцевая колба обеспечивала равномерный нагрев порошковой засыпки. Температуру нагревателя и образцов измеряли двухканальным термометром «Center 306 data» с термопарами точностью 0,2 °С. Термопары устанавливались таким образом, что одна термопара располагалась внутри порошкового образца, а вторая снаружи в камере печи возле кварцевой колбы. Масса засыпки порошка составляла 2-10 г. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 5.

В качестве критерия оценки влияния продолжительности механической активации на перегрев механоактивированных порошков и их смесей, принята разница между температурой порошка после механической активации и без механической активации.



1 - 2-хканальный термометр
2 - печь
3 - термопары
4 - кварцевая колба
5 - засыпка порошка

Рисунок 5 – Схема экспериментальной установки прямого термического анализа для исследования влияния продолжительности механической активации на температуру перегрева

По результатам исследований установлена зависимость перегрева порошков от продолжительности механической активации. Максимальный перегрев порошков достигается при продолжительности механической активации - 80 минут. Результаты представлены на рисунке 6.

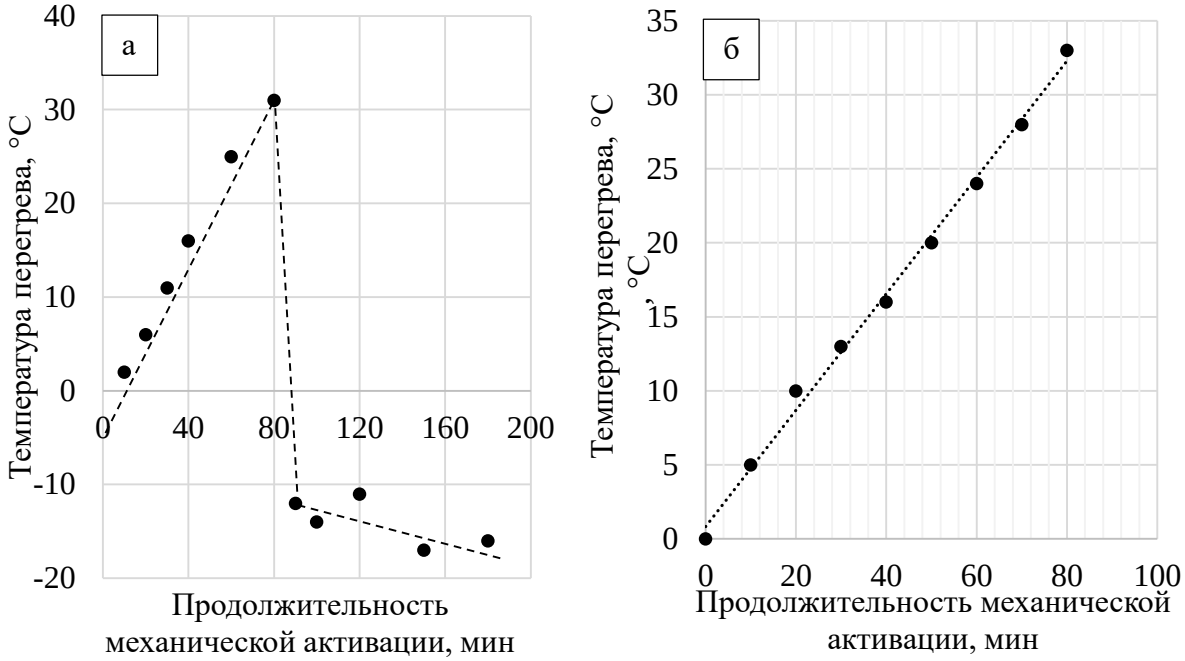
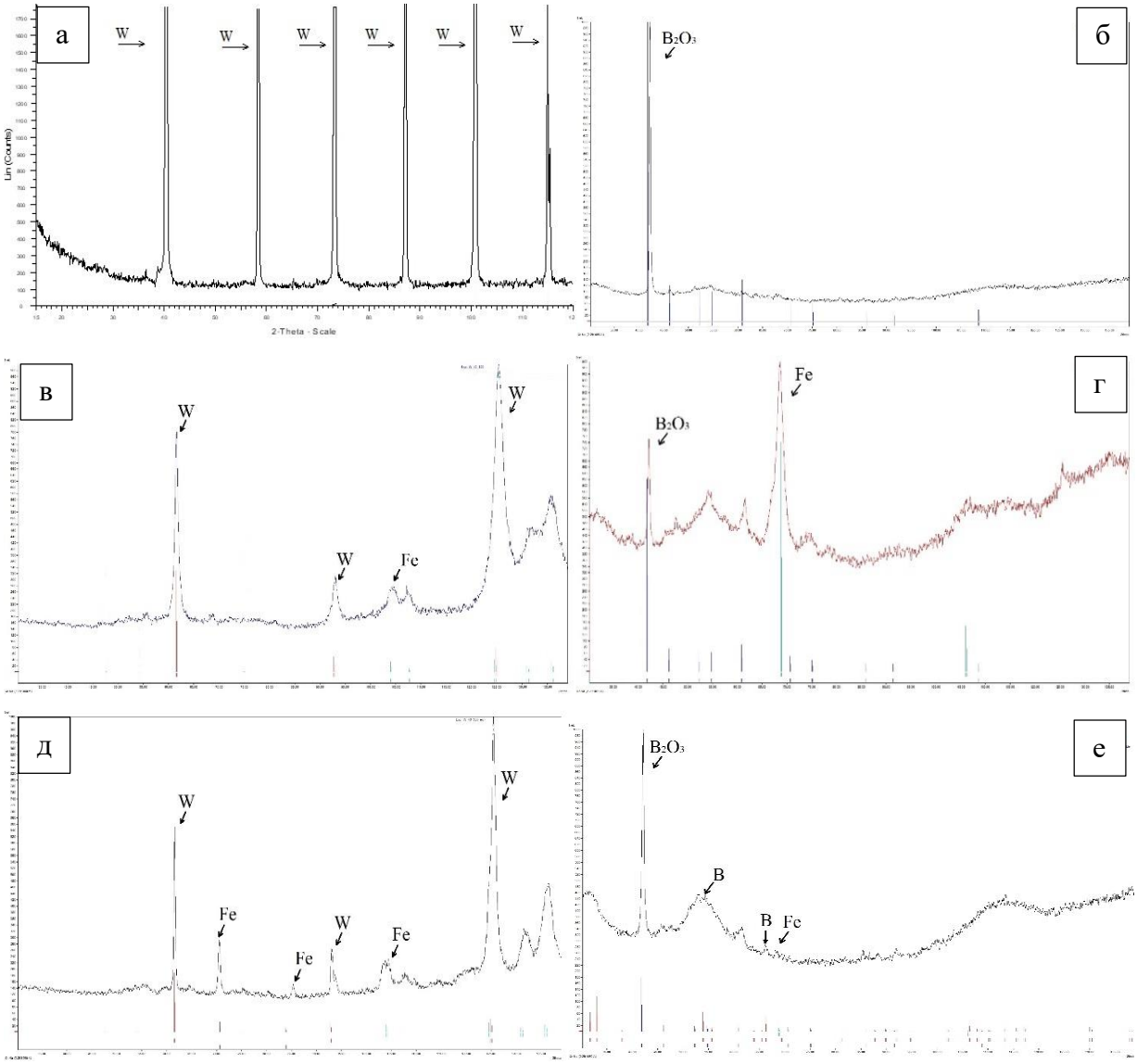


Рисунок 6 – Зависимость температуры перегрева вольфрама (а) и бора (б) от продолжительности механической активации.

Линейный характер зависимости температуры перегрева от продолжительности механической активации предположительно связан с тем, что сначала идёт интенсивный размол порошка с разрушением частиц, в результате чего происходит релаксация накопленных внутренних дефектов структуры. При достижении состояния, когда подводимая внешняя энергия, зависящая от режима обработки, измельчает все исходные частицы до единого среднего размера, размол частиц практически останавливается. На данном этапе подводимая извне энергия идёт на формирование различных по своей природе дефектов структуры обрабатываемого материала, при этом увеличивается плотность дефектов. Процесс достигает своего насыщения, что связано с ограничением подводимой внешней энергии соответствующим режимом обработки. При проведении обработки более 90 минут температура перегрева снижается. Можно предположить, что с увеличением времени обработки порошок набирает критическое количество дефектов, перегревается и, в определенный момент, наступает переактивация и происходит диссипация избыточной энергии.

В работе исследованы дифрактограммы полученных порошков вольфрама и бора. По сравнению с дифрактограммой исходного порошка, после проведенной механической активации в течение 80 минут, наблюдается изменение дифракционной картины. Имеет место изменение положения и ширины рефлексов, микроискажение решеток, повышение интенсивности фона, что свидетельствует о накоплении внутренних дефектов,

возникновении микродеформаций и микронапряжений в структуре материала. После проведенного нагрева механоактивированных порошков, на дифрактограмме заметно уменьшилась интенсивность фона, что объясняется релаксацией внутренних напряжений. Наличие пиков железа связано с накоплением продуктов истирания мелющих тел мельницы. По результатам проведённого рентгенофазового анализа (рисунок 7), следует отметить, что механическая активация и последующий нагрев в среде аргона не приводит исследуемые порошки к явному окислению.



а, б – исходные порошки; в, г – после механической активации течение 80 минут; д, е – после отжига

Рисунок 7 – Дифрактограммы порошков вольфрама и бора

В ходе исследований установлена зависимость продолжительности механической активации на способность к перегреву порошков вольфрама и бора. Определена

оптимальная продолжительность механической активации для данных порошков - 60-80 минут. Максимальный перегрев составил 31 °С для вольфрама и 33 °С для бора относительно температуры порошка в отожжённом состоянии.

В дальнейших исследованиях для определения максимальной температуры перегрева, проведена совместная механическая активация смесей W-B, Al-B-C, Al-W-B-C, Al-W-B-C-Zr. Результаты представлены в таблице 2.

По результатам нагрева системы W-B, максимальная температура перегрева достигается в смеси, за шихтованной на соединение W_2B_5, и составляет 133 °С, при этом механическая активация проводилась в течение 80 минут. Перегрев обусловлен релаксацией накопленных дефектов в результате проведенной механической активации и частичным образованием W_2B_5.

Таблица 2 – Результаты исследований смесей W-B, Al-B-C, Al-W-B-C, Al-W-B-C-Zr на продолжительность механической активации и перегрев относительно нагревателя

Смесь	Состав в масс., %					Продолжительность механической активации, мин	Температура перегрева, °С
	Al	W	B	C	Zr		
W-B (WB)	-	94,4	5,6	-	-	40	3
						60	9
						80	25
W-B (W_2B)	-	97,1	2,9	-	-	40	3
						60	12
						80	26
W-B (W_2B_5)	-	87,0	13,0		-	40	4
						60	23
						80	133
Al-B-C (20 об.% B_4C)	82,3	-	13,9	3,8	-	80	0
Al-B-C (30 об.% B_4C)	73,1	-	21,2	5,7	-	80	31
Al-B-C (40 об.% B_4C)	63,6	-	28,7	7,8	-	80	38
Al-B-C (50 об.% B_4C)	53,8	-	36,4	9,9	-	80	95
Al-B-Zr-C	75,9	-	12,4	1,0	10,7	50	2
						60	41
						70	894
						80	916
Al-W-B-C	27,8	59,2	7,2	5,8	-	50	0
						60	56
						70	160
						80	402
Al-W-B-Zr-C	34,9	56,0	6,8	1,0	1,2	60	313
						80	431

При нагреве смеси Al-B-C максимальный перегрев происходит в смеси, зашихтованной на получение B_4C 50 об.%. Температура перегрева относительно нагревателя составила 95 °С. Начало перегрева связано с образованием карбида бора и происходит при температуре около 600 °С.

Исследования по тепловыделению смеси порошков систем Al-B-Zr-C, Al-W-B-C и Al-W-B-Zr-C позволили установить оптимальное время предварительной механической активации - 80 минут. Максимальная температура перегрева составляет 916 °С, 402 °С и 431 °С соответственно. Сравнительный анализ состава порошковых смесей позволяет сделать вывод о положительном влиянии циркония на величину перегрева.

В четвертой главе приведены результаты исследований по изготовлению опытных образцов радиационно-защитного композиционного материала из механоактивированных смесей системы W-B Al-B-W, Al-B-W-C и Al-B-W-Zr-C методом холодной прокатки. В качестве матрицы применяли трубки из алюминия марки А5 ГОСТ 18475-82 диаметром 6 мм и 8 мм с толщиной стенки 1 мм.

Механоактивированные смеси порошков засыпали в алюминиевые трубки и запрессовывали концы. Полученные трубки-заготовки опрессовывали на ручном прессе для удаления воздуха и уменьшения пористости. Для сравнения изготовлены два образца без предварительной подпрессовки. Для оценки влияния предварительной механической активации на качество изделия, были испытаны образцы №1 со смесью не механоактивированных порошков вольфрама и бора (таблица 3).

Расчетный массовый и объемный составы заготовок представлены в таблице 3 и 4.

Таблица 3 – Массовый состав композиционных полос

№ Образца	Армирующая смесь	Состав в масс., %					Продолжительность механической активации, мин
		Al	W	B	Zr	C	
1	W-B	53,9	41,1	5,0	-	-	0
2	W-B	44,7	49,3	6,0	-	-	60
3	W-B	44,7	49,3	6,0	-	-	80
4	W-B (W_2B_5)	49,3	46,2	4,5	-		80
5	Al-W-B-C	68,0	27,8	3,4	-	0,8	80
6	Al-W-B-Zr-C	67,7	27,8	3,4	0,5	0,6	80

Таблица 4 – Объемный состав композиционных полос

№ Образца	Армирующая смесь	Состав в об.,%					Продолжительность механической активации, мин
		Al	W	B	Zr	C	
1	W-B	82,4	8,8	8,8	-	-	0
2	W-B	76,4	11,8	11,8	-	-	60
3	W-B	76,4	11,8	11,8	-	-	80
4	W-B (W_2B_5)	80,8	10,6	8,6	-	-	80
5	Al-W-B-C	88,6	5,1	5,1	-	1,2	80
6	Al-W-B-Zr-C	88,6	5,1	5,1	0,3	0,9	80

В процессе подготовки образцов под прокат отмечена существенная разница по массе между заготовками с механоактивированными и не механоактивированными порошками, что связанно с увеличением насыпной плотности после активирования.

Холодный прокат осуществляли на лабораторном двухвалковом прокатном стане LM120. Ширина валков 120 мм, диаметр валков 65 мм. Размеры прокатываемых заготовок: толщина не более 16 мм, ширина не более 60 мм. Скорость проката 18 об/мин.

Исходные заготовки не подвергались предварительной термической обработке. Прокат композиционных трубок до толщины 0,1-0,2 мм проводили на двухвалковом прокатном стане LM 120.

Обработка заготовок, без предварительной опрессовки (образец № 1, 2) и механической активации (образец № 1) проведена за 9 проходов по схеме: 6,0 - 1,8 - 1,25 - 0,9 - 0,6 - 0,4 - 0,3 - 0,25 - 0,20 - 0,10 мм. Степень обжатия исходной заготовки составила 97 %. Первый проход проведен с обжатием 70 %. Полученные полосы ≠ 0,2 х 8-11 мм представлены на рисунке 8.

На поверхности образцов полос состава № 1, 2, без предварительной опрессовки, присутствуют множественные поверхностные дефекты. На образце полосы состава № 1 с использованием порошковой смеси без предварительной механической активации присутствуют множественные расслоения, локальные вздутия поверхности и трещины. Поверхность образцов полос состава № 2 с механически активированной в течение 60 минут смесью выявлено существенное снижение вздутия, расслоения и трещин.



Рисунок 8 – Образцы полос композиционного материала, состава № 1, 2, после холодной прокатки

На рисунке 9 представлена структура заготовки под прокатку после предварительной опрессовки. Порошок равномерно распределен в заготовке, отсутствует плакирование между порошковой смесью и алюминием, имеются локальные дефекты в виде пор.

Дальнейшую обработку заготовок состава № 3-6 проводили с предварительной опрессовкой для удаления воздуха в образцах, минимизации вздутий и расслоений в готовых полосах.

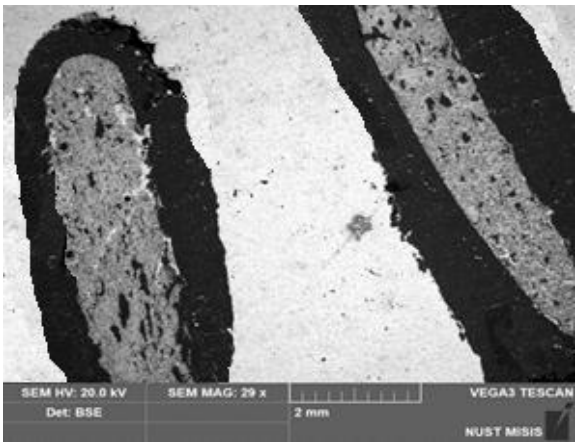


Рисунок 9 – Заготовка состава № 2

Обработка заготовок с составом № 2-6 с предварительной опрессовкой проведена за 10 проходов по схеме: 4,0 - 1,2 - 0,8 - 0,55 - 0,4 - 0,3 - 0,25 - 0,20 - 0,15 - 0,10 мм. Степень обжатия исходной заготовки составила 97,5 %. Первый проход проведен с обжатием 70 %. Полученные полосы ≠ 0,10-0,17 х 8-11 мм представлены на рисунке 10.

Заготовки, состава №3-6, лучше подвергались обработке, что позволило получить полосы толщиной 0,1 мм без промежуточной термической обработки. На полученных полосах отсутствуют видимые дефекты, в виде вздутий, трещин и явных расслоений. Размеры полученных композиционных полос представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Размерные характеристики и предельные отклонения исследуемых образцов

№ Образца	Толщина, мм	Предельное отклонение	Ширина, мм	Предельное отклонение
1	0,18	±0,01	8,8	±0,10
2	0,19	±0,01	8,9	±0,10
3	0,10	±0,01	10,4	±0,20
4	0,10	±0,01	10,3	±0,20
5	0,10	±0,01	10,0	±0,10
6	0,10	±0,01	10,1	±0,10

Все полученные полосы прошли микроструктурный анализ, исследовано качество плакирования слоев, определена плотность материалов, временное сопротивление разрыву, относительное удлинение при растяжении.



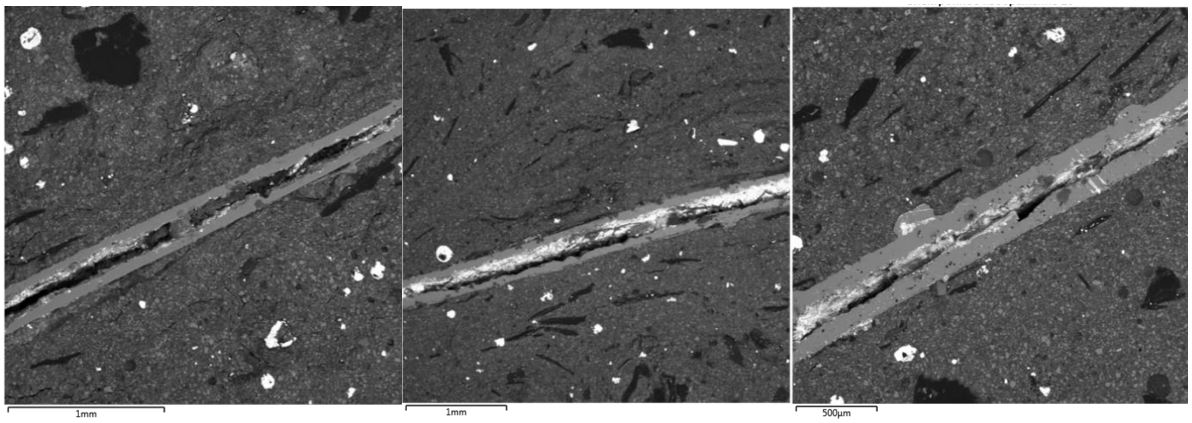
а б в г

а – полоса состава №3; б – полоса состава № 4;

в – полоса состава № 5; г – полоса состава № 6.

Рисунок 10 – Полосы из композиционного материала, состава № 3-6, после холодной прокатки

Структурные исследования образцов полос проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMH (TESCAN, Чехия). На рисунке 11 а,б представлена микроструктура образца полосы состава № 1 в разных точках, состоящей из смеси порошка бора и вольфрама без предварительной опрессовки и механической активации.



а б в

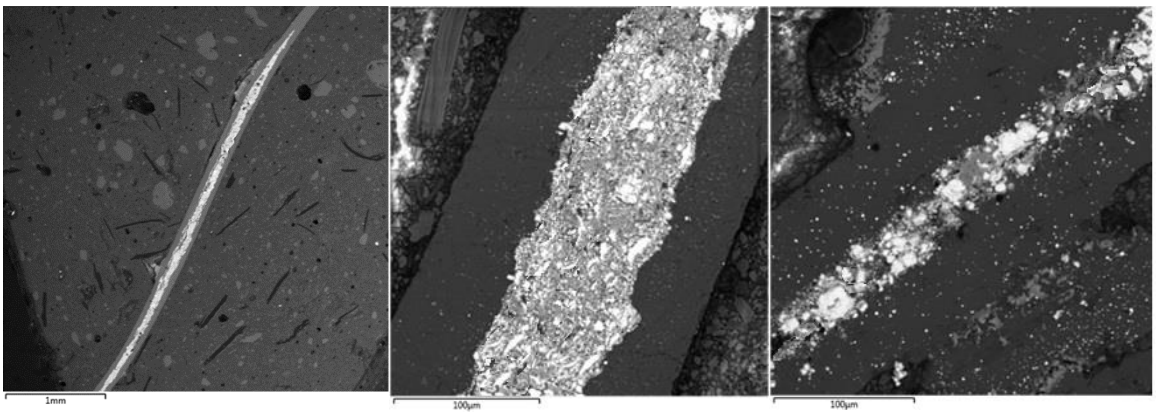
Рисунок 11 – Микроструктура образца полосы состава № 1 (а,б) и № 2 (в)

По полученным результатам выявлено отсутствие плакирования слоев, имеются множественные поры, а также выкрашивание армирующей смеси из полосы. Первый проход с обжатием 70 % не позволяет обеспечить бездефектное плакирование слоев алюминия и армирующих компонентов.

На рисунке 11(в) представлен образец полосы состава № 2 из смеси системы W-B, механоактивированных в течение 60 минут без предварительной опрессовки.

Отмечено уменьшение выкрашивания армирующей смеси из полосы, в то же время в образце выявлены крупные поры и расслоения. Использование механоактивированной в течение 60 минут смеси W-B порошка без предварительной опрессовки заготовки, не позволяет получить бездефектную полосу даже при высокой степени деформации при прокатке.

Заметно улучшение качества готовых полос при проведении опрессовки заготовок и при применении смесей состава № 3-6 с предварительной механической активацией в течение 80 минут.

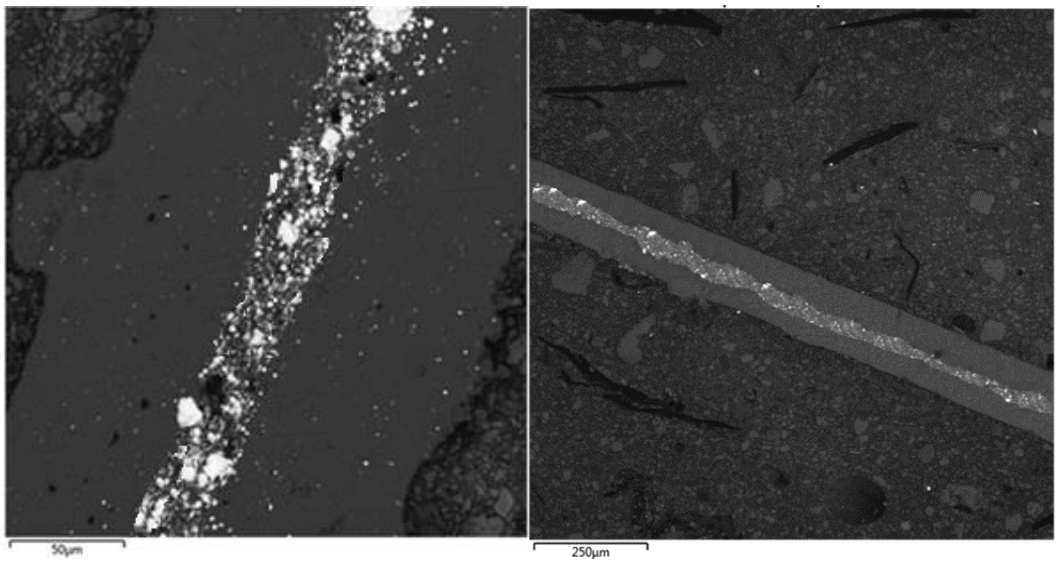


а б в

Рисунок 12 – Микроструктура образца полосы состава № 3 (а,б) и № 4 (в)

Микроструктура образца полосы состава №3 (а,б) показала равномерное распределение компонентов смеси внутри композиционного материала и равномерное распределение частиц относительно друг друга. В образцах полосах отсутствуют ярко выраженные крупные дефекты и расслоения (рисунок 12).

Аналогичная картина наблюдается в образцах № 4, 5, 6. В образцах полос состава № 4 (рисунок 12 в) и 5 (рисунок 13 а) отсутствуют расслоения по границе матрица-армирующие порошки, однако присутствует локальная пористость.



а б

Рисунок 13 – Микроструктура образца полосы состава № 5 (а) и № 6 (б)

Микроструктура образца и полосы материала состава № 6 показала равномерное распределение компонентов смеси внутри композиционного материала и равномерное

распределение частиц относительно друг друга. В полосах отсутствуют ярко выраженные крупные дефекты и расслоения (рисунок 13 б).

По полученным результатам можно сделать вывод, что предварительная механическая активация порошковых смесей оказывает положительное влияние на качество плакирования компонентов и структуру холоднокатанных материалов.

Для каждого состава композиционных полос определена плотность. Широкий интервал показателей плотности в образцах полос состава № 1, 2, 5 связан с наличием пористости. С увеличением объемных долей армирующих компонентов, увеличивается плотность материала. Наиболее стабильными значениями плотности обладают материалы состава № 3, 4, 6.

Все образцы полос подвергались испытаниям на разрыв. Для каждого состава композиционных полос (таблица 3,4) определены основные механические характеристики: модуль упругости, временное сопротивление разрыву, относительное удлинение. Результаты представлены в таблице 6.

По полученным данным видно, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладают образцы полос состава № 3, 4, 5, 6. Все они находятся в нагартованном состоянии (степень деформации 98 %), о чем свидетельствуют значения относительного удлинения и предел прочности материалов.

Таблица 6 – Физико-механические свойства материалов

№ образца	Плотность, г/см^3	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	4,83-4,95	53,42 ± 3,47	96,84 ± 4,26	0,53 ± 0,13
2	5,78-5,91	63,39 ± 3,75	102,93 ± 4,48	0,46 ± 0,13
3	5,93-5,97	69,20 ± 3,38	130,28 ± 4,83	1,05 ± 0,20
4	5,60-5,68	86,82 ± 3,43	138,18 ± 4,73	0,63 ± 0,14
5	4,39-4,46	107,32 ± 4,56	177,16 ± 4,87	0,59 ± 0,14
6	4,32-4,43	27,14 ± 2,35	125,37 ± 5,05	1,33 ± 0,20

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее технологичными для обработки холодной прокаткой являются образцы полос состава № 3, 4, 5, 6.

В пятой главе приведена оценка нейтронно- и гамма-поглощающей способности полученных композиционных материалов как способом инфильтрации под давлением, так и холодной прокаткой. Исходные данные для расчётов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Массовый и объемный состав, плотность композиционных материалов

№	Система	Состав в масс., %						Состав в об.,%						ρ, г/см^3
		Al	W	B	Zr	C	O	Al	W	B	Zr	C	O	
1	Al-B_4C-W	28,6	60,2	8,8	-	2,4	-	57,2	16,9	20,2	-	5,7	-	5,40
2	Al-B_4C-WO_3	39,1	40,5	16,0	-	4,4	0,0	54,4	7,9	25,7	-	7,3	4,7	2,90
3	Al-W-B	53,9	41,1	5,0	-	-	-	82,4	8,8	8,8	-	-	-	4,90
4	Al-W-B	44,7	49,3	6,0	-	-	-	76,4	11,8	11,8	-	-	-	5,85
5	Al-W-B	44,7	49,3	6,0	-	-	-	76,4	11,8	11,8	-	-	-	5,95
6	Al-W_2B_5	49,3	46,2	4,5	-	-	-	80,8	10,6	8,6	-	-	-	5,64
7	Al-B-W-C	68,0	27,8	3,4	-	0,8	-	88,6	5,1	5,1	-	1,2	-	4,43
8	Al-B-W-Zr-C	67,7	27,8	3,4	0,5	0,6	-	88,6	5,1	5,1	0,3	0,9	-	4,38

В расчётах использовались объёмные доли элементов, указанные в таблице 7, а также эффективные поперечные сечения, плотность элементов, молярная масса, указанные в таблице 8.

Таблица 8 – Плотность, молярная масса, эффективное поперечное сечение элементов композиционного материала

Элемент	Плотность, г/см^3	Молярная масса, г/моль	σ, барн (10^{-24} см^2)
Al	2,7	27	0,230
W	19,25	184	18,5
B	2,34	11	769
C	2,25	12	0,0032
Zr	6,5	91	0,18
O	0,001	16	0,00002

Расчёт проводился при использовании двух допущений:

1) поток нейтронов является коллимированным (поток частиц параллелен друг другу);

2) энергия нейтронов составляла 0,025 МэВ - тепловые нейтроны.

В результате проведенных расчетов получена зависимость поглощающей способности при прохождении тепловых нейтронов от толщины защитного слоя L материалов состава №1 - 8 (рисунок 14).

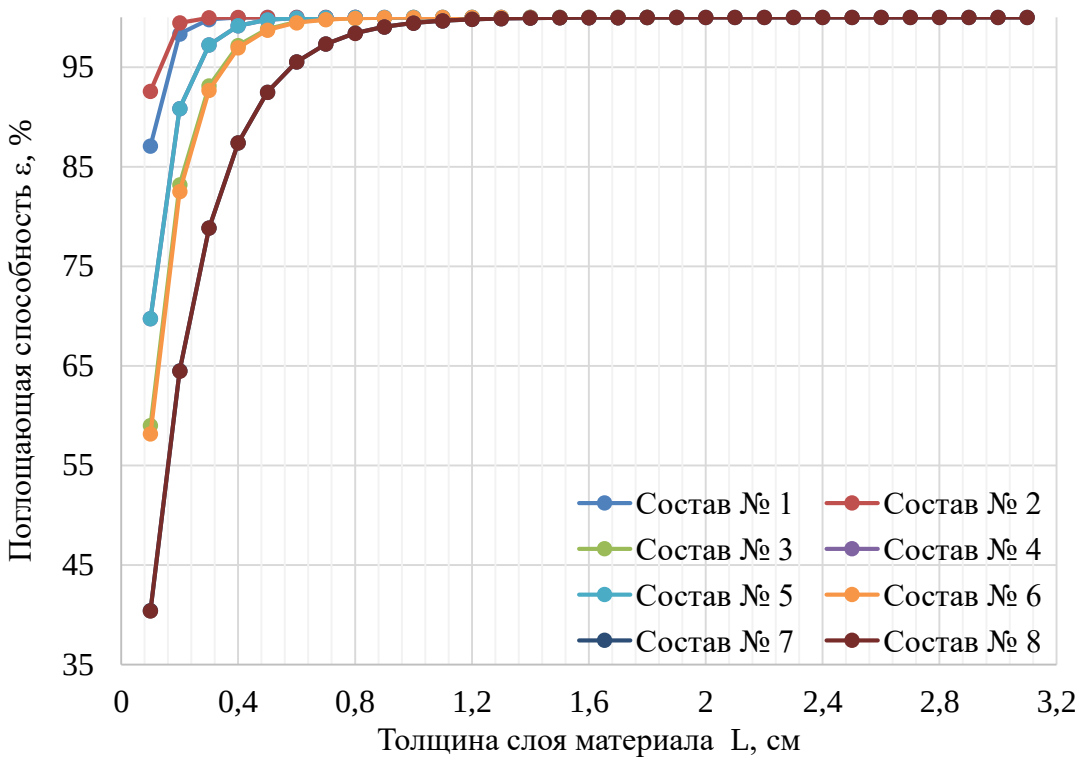


Рисунок 14 – Зависимость поглощающей способности при прохождении тепловых нейтронов от толщины защитного слоя

Нейтронно- и гамма-поглощающая способность зависит от состава и толщины материалов L. Для составов № 1 - 8 рассчитаны следующие значения:

Нейтронно-поглощающая способность материалов, составляющая 99,99999 %, достигается:

- L = 0,8 см для состава № 1, содержание бора - 20,2 об.%;
- L = 0,7 см для состава № 2, содержание бора - 25,7 об.%;
- L = 1,8 см для состава № 3, содержание бора - 8,8 об.%;
- L = 1,4 см для состава № 4,5, содержание бора - 11,8 об.%;
- L = 1,9 см для состава № 6, содержание бора - 8,6 об.%;
- L = 3,1 см для состава № 7, содержание бора - 5,1 об.%;
- L = 3,1 см для состава № 8, содержание бора - 5,1 об.%;

Максимальная гамма-поглощающая способность материалов, составляющая 99,9998 %, достигается:

- L = 1,8 см для состава № 1, содержание вольфрама - 60,2 масс.%;
- L = 2,4 см для состава № 2, содержание вольфрама - 40,5 масс.%;
- L = 2,4 см для состава № 3, содержание вольфрама - 41,1 масс.%;
- L = 2,0 см для состава № 4,5, содержание вольфрама - 49,3 масс.%;
- L = 2,2 см для состава № 6, содержание вольфрама - 46,2 масс.%;

- L = 3,0 см для состава № 7, содержание вольфрама - 27,8 масс.%;

- L = 3,0 см для состава № 8, содержание вольфрама - 27,8 масс.%;

В зависимости от интенсивности излучения и степени необходимой защиты от нейтронного или гамма-излучения, возможен подбор толщины и состава композиционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ опубликованных работ по теме диссертации выявил, что в качестве защиты от нейтронного и гамма-излучения целесообразно применять материалы, содержащие одновременно бор и вольфрам в виде композиционных материалов системы Al-B-C, Al-W-B-C. Алюминий, используемый в качестве матрицы, придает радиационно-защитному материалу высокую пластичность, теплопроводность, коррозионную стойкость, устойчивость к агрессивным средам, водо- и газонепроницаемость и позволяет обеспечить монолитность конструкции с минимальной усадкой при эксплуатации.

2 Для получения материалов систем Al-B_4C-W и Al-B_4C-WO_3 реализован экономически эффективный способ инфильтрации под давлением и установлены технологические режимы процесса, которые позволили изготовить алюмоматричный материал с радиационно-защитными свойствами и высокими физико-механическими характеристиками.

3 Микроструктура полученных образцов состава, об.%: 54,4Al - 33,0B_4C - 12,6WO_3 и 57,2Al - 25,9B_4C - 16,9W показала равномерное распределение армирующих частиц в композиционном материале, отсутствие ярко выраженных крупных дефектов и видимых следов взаимодействия по границе раздела «матрица - армирующая частица». Рентгенофазовый анализ показал образование новых фаз в случае использования в материале смеси B_4C-WO_3: частичное восстановление WO_3 до W и частичное окисление Al до Al_2O_3.

4 Исследованы физико-механические свойства материалов систем Al-B_4C-W и Al-B_4C-WO_3, полученных способом инфильтрации под давлением, которые подтвердили соответствие требованиям, предъявляемым к радиационно-защитным материалам.

5 Предложен метод предварительной оценки оптимальной продолжительности механической активации, основанный на разности температуры порошка после механической активации и температуры порошка в отожжённом состоянии.

6 Установлена зависимость продолжительности механической активации на величину перегрева материалов. Определена оптимальная продолжительность механической активации порошка вольфрама и бора, систем Al-W-B-C и Al-W-B-Zr-C равная 80 минутам.

7 Определен состав порошковых смесей и продолжительность механической активации для получения радиационно-защитного материала холодной прокаткой. Наиболее качественные образцы были получены для состава в масс., % 89,2W - 10,8B; 87,0W - 13B; 27,8Al - 59,2W - 7,2B - 5,8C; 34,0Al - 56,8W - 6,9B - 1,3Zr - 1,0C, при продолжительности механической активации – 80 минут.

8 Разработана схема получения образцов РЗ материала на основе систем Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C методом холодной прокатки, определены их физико-механические свойства. Полученные свойства данных композиционных материалов позволяют рекомендовать их для использования в качестве конструкционного радиационно-защитного материала персонала и оборудования.

9 Проведена оценка нейтронно- и гамма-поглощающей способности полученных композиционных материалов холодной прокаткой:

- нейтронно-поглощающая способность материалов достигается 99,99999% при толщине ленты (L) от 0,7 до 3,1 см с содержанием бора в ней от 25,7 до 5,1 об.% соответственно;

- гамма-поглощающая способность материалов достигается 99,9998 % при толщине ленты (L) от 0,8 до 3,0 см с содержанием вольфрама в ней от 60,2 до 27,8 масс.% соответственно.

10 На опытном участке ООО «Наноком», г. Москва, изготовлена опытная партия композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы, армированной W-, B-, C-, Zr - содержащими материалами методами принудительной инфильтрации под давлением и холодной прокатки.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1 Божко Г.Г., Володина П.А., Абузин Ю.А. Исследование явления саморазогрева при нагреве механоактивированных порошков // Технология легких сплавов, 2019, № 1. с. 55-61.

2 Божко Г.Г., Володина П.А., Абузин Ю.А. Исследование структурообразования и свойств алюмоматричного композиционного материала системы Al - B_4C - W и Al - B_4C - WO_3 // Цветные металлы, 2019, № 4, с. 41-46.

3 Абузин Ю. А., Божко Г. Г., Володина П. А., Калабский И. С. Исследование явления саморазогрева при нагреве механоактивированных порошков вольфрама и бора // Технология металлов, 2022, №6, с. 8-16.

Патент

4 Патент № 2776244 Российская федерация Филиппов Д.А., Неяглов О. С., Абузин Ю. А., Божко Г. Г., Володина П.А. Способ получения композиционного материала и изделия из него. Патентообл. ООО «НАНОКОМ». - № 2021118141 заявл. 22.06.2021; опубл.15.07.2022 , Бюл. № 20.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

5 Володина П.А. Изучение свойств радиационно-защитного алюмоматричного композиционного материала, армированного бор - вольфрамовыми порошками // EURASIASCIENCE Сборник статей X международной научно-практической конференции - 2017. - С.44-45.

6 Володина П.А. Изучение свойств радиационно-защитного алюмоматричного композиционного материала, армированного бор-вольфрамовыми порошками. Сборник тезисов.72-е Дни науки МИСиС. - М.: Издательский дом МИСиС, 2017. - с. 351-352.

7 Володина П.А. Разработка процесса формирования композиционного материала системы Al-B-W-Zr-C. Сборник тезисов.73-е Дни науки МИСиС. - М.: Издательский дом МИСиС, 2018. - с. 384-386.

8 Божко Г. Г., Володина П. А., Абузин Ю. А. Исследование процесса формирования композиционного материала при нагреве механоактивированных порошков системы Al-B-W-Zr-C И Al-B-W-Zr-C // XXV Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and Technology» - 2019. - ч. 1. - С. 93-95.

9 Абузин Ю.А., Божко Г.Г., Володина П.А., Калабский И.С. Разработка технологии получения радиационно-защитного композиционного материала, армированного бор - и вольфрам содержащими порошками // EURASIASCIENCE Сборник статей XXXVIII международной научно-практической конференции - 2021. - С. 40-42.

10 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Оценка гамма-защитных свойств композиционных материалов системы Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C // Актуальные вопросы современной науки: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. -Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024, с. 51-53.

11 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Оценка нейтронно-защитных свойств композиционных материалов системы Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C // Актуальные вопросы современной науки: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. -Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024, с. 54-57.

12 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Метод предварительной оценки оптимальной продолжительности механической активации // Актуальные исследования и инновации в науке и технике: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. - Москва: Международный научно-издательский центр «Твоя наука», 2024, с. 4-11.

13 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Изучение влияния механической активации исходных компонентов на структуру радиационно-защитного материала системы Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C // Актуальные исследования и инновации в науке и технике: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. - Москва: Международный научно-издательский центр «Твоя наука», 2024, с. 11-15.

14 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Способ получения композиционного материала системы Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C //Science and technology: interdisciplinary research: Collection of articles II International Scientific and Practical Conference. - Melbourne: ICSRD «Scientific View», 2024, с. 4-8.

15 Володина П.А., Божко Г.Г., Абузин Ю.А. Изучение структуры и механических свойств радиационно-защитного материала системы Al-W-B, Al-W-B-C, Al-W-B-Zr-C // XIII Международной научно-практической конференции «Актуальные исследования и инновации в науке и технике». - Москва: Международный научно-издательский центр «Твоя наука», 2024, с. 18-22.