

УДК 53.044+53.06+54.74+544/08.82

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НИТРИДА БОРА С ВОЛЬФРАМОМ И С МОЛИБДЕНОМ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ И ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2019 г. А. И. Анчаров^{1,2,*}, Т. Ф. Григорьева¹, Г. Н. Грачев³, М. Ю. Косачев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: ancharov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В современной технике растет доля изделий изготавливаемых по аддитивным методикам. Использование лучевых технологий дает возможность получить материалы, которые соединяли бы в себе лучшие характеристики металлов, оксидов, карбидов и боридов и т.д. привлекает интерес разработчиков новой техники. Борид вольфрама является перспективным материалом для усиления защитных свойств контейнеров, в которых хранятся радиоактивные материалы. Исследовалась возможность синтеза боридов в ходе электронно-лучевой обработки.

DOI: 10.1134/S036767651906005X

ВВЕДЕНИЕ

Все больший вклад в общий объем энергии вносит атомная энергетика. Атомные электростанции позволяют обеспечить дешевой электрической и тепловой энергией большое количество населения и промышленных предприятий. Однако увеличение производства энергии влечет увеличение радиоактивных отходов (РАО), которые получают в результате переработки отработанного ядерного топлива. По этим причинам модернизация контейнеров для транспортировки и хранения РАО является важной задачей. Добавление защитного слоя внутри контейнера значительно уменьшит внутренний объем. Материал защитного покрытия должен ослаблять поток альфа-, бета-, гамма- и нейтронного излучений. Для этой цели хорошо подходят бориды тяжелых металлов. Атомы металла поглощают альфа-, бета- и гамма-излучения, а атомы бора – нейтроны. Кроме этих свойств, бориды обладают высокой температурой плавления и высокой твердостью. Электронно-лучевая обработка позволяет быстро разогреть локальную область образца до высоких температур 4000–5000°C. При этом, если в состав образца входят вещества с сильно различающимся удельным весом, не успевает произойти гравитационное разделение компонентов.

Использование методов аддитивных технологий позволяет наращивать слои материалов с различными концентрациями, или добавлять новые слои с другими компонентами и обеспечивать градиент физико-химических характеристик по толщине образца.

В работе [1] было предсказано существование при комнатной температуре нескольких неизвестных ранее устойчивых кристаллических фаз в бинарной системе вольфрам–бор. Согласно результатам вычислений одно из этих соединений, пентаборид вольфрама WB_5 , по твердости уступает лишь алмазу и кристаллическому нитриду бора. Если такой кристалл удастся синтезировать в реальности, то он может стать заменой другим современным сверхтвердым материалам, таким как победит.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения исследований по получению боридов вольфрама и молибдена использовались системы, состоящие из вольфрама или молибдена и нитрида бора. Нитрид бора является источником бора в реакциях с тяжелыми металлами. Гексагональный нитрид бора имеет высокую температуру плавления, около 3000°C, и выступает в

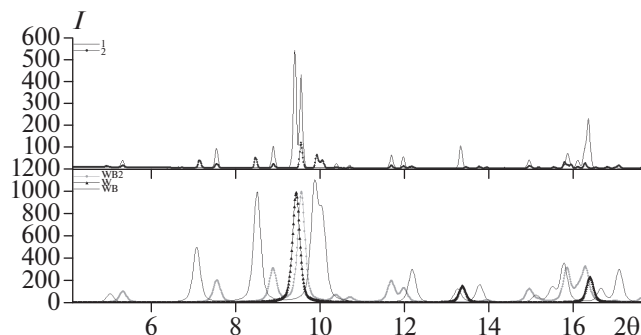


Рис. 1. Дифрактограммы от продуктов электронно-лучевой обработки композитов вольфрама и бора (вверху), в сравнении с эталонными дифрактограммами от WB_2 , WB и W .

качестве твердой смазки при механохимической обработке. При высоких температурах мог быть также получен кубический нитрид бора, известный своей высокой твердостью.

Были подготовлены образцы с разной стехиометрией. Подготовка образцов производилась путем механохимической обработки в шаровой мельнице АГО-2 [2]. Время механохимической обработки составляло 2 мин. Целью мехактивации было получение механокомпозита с увеличенной площадью межфазных границ. Образцы механокомпозитов прессовались под давлением около 1 кбар. Образцы имели форму цилиндра диаметром 9 мм и высотой 1.5 мм и помещались в соответствующие углубления в графитовой пластине толщиной 4 мм.

Дифракционные исследования проводились на станции “Дифрактометрия при энергии квантов 33.7 кэВ” на 4-ом канале СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [3, 4]. По данным дифракционного фазового анализа было обнаружено присутствие только вольфрама и молибдена. Фаза нитрида бора, состоящая из легких элементов, на фоне интенсивных пиков от тяжелых металлов не просматривалась.

Электронно-лучевая обработка уплотненной реакционной смеси проводилась на установке ЭЛС-В-60/500. Ускоряющее напряжение составляло 60 кэВ, ток менялся от 5 до 10 мА, размер фокусного пятна на поверхности образца 1 мм. Образование композита происходило в результате сканирования пучка электронов по поверхности образца, со скоростью $2 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$.

Смеси реагентов для получения механокомпозитов брались из расчета образования следующих соединений бора:

- 1 – WB , 2 – WB_2 , 3 – W_2B_5 ,
4 – Mo_2B , 5 – MoB , 6 – MoB_2 .

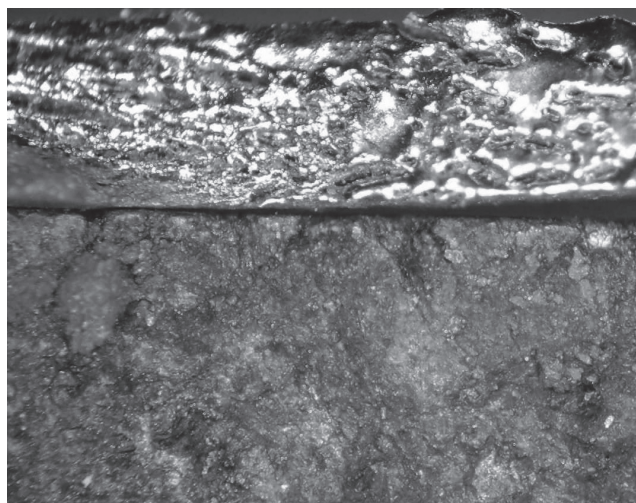


Рис. 2. Микрофотография боковой поверхности образца № 2. Толщина всех образцов 1.5 мм.

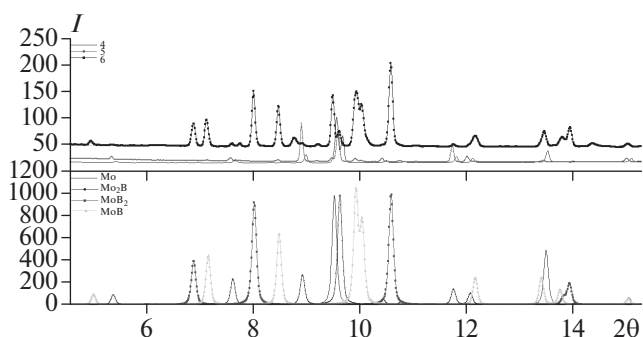


Рис. 3. Дифрактограммы от продуктов электронно-лучевой обработки композитов молибдена и бора (вверху), в сравнении с эталонными дифрактограммами от Mo , Mo_2B , MoB и MoB_2 .

В результате электронно-лучевой обработки на поверхности образца образовывалась борозда глубиной около 0.5–1 мм. Фазовый состав всех образцов, содержащих вольфрам, одинаков и отличается только концентрацией фаз. На рис. 1 представлены дифрактограммы от боковых поверхностей борозд образцов 1 и 2. Как видно из дифрактограмм в образцах присутствуют три фазы: от исходного механокомпозита, и фаз WB и WB_2 . Дифрактограмма от боковой поверхности образца № 3 показывает только наличие исходного механокомпозита. Это может свидетельствовать, что выделяющийся в ходе реакции азот выносит продукты реакции из зоны воздействия электронного пучка. При снижении концентрации нитрида бора в составе механокомпозита в зоне реакции остается пористая смесь боридов вольфрама (рис. 2).

Дифрактограммы от продуктов электронно-лучевой обработки механокомпозита на основе молибдена приведены на рис. 3, 4. Как и в случае с вольфрамом, продукты реакции молибдена и

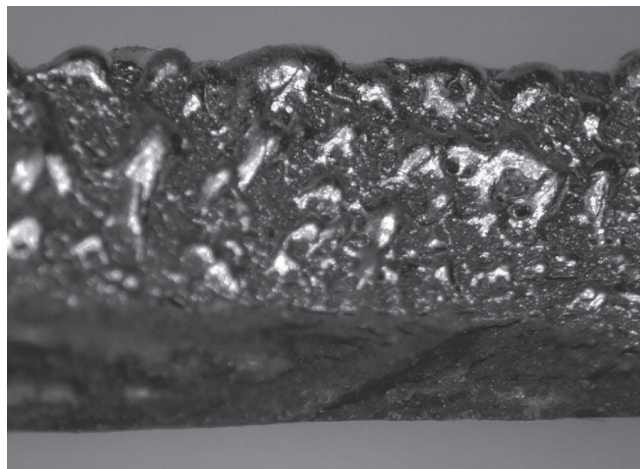


Рис. 4. Микрофотография боковой поверхности образца № 5.

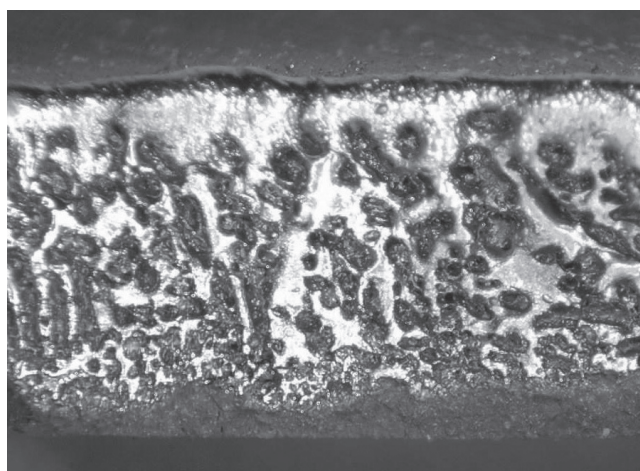


Рис. 5. Микрофотография боковой поверхности образца № 6.

нитрида бора представляют смесь разных боридов. С увеличением концентрации нитрида бора в механокомпозите появляются бориды с более высоким содержанием бора.

Как видно из микрофотографий боковых поверхностей борозд в образцах, глубина проникновения электронного пучка в механокомпозит молибдена и нитрида бора больше, чем в механокомпозите на основе вольфрама. Это связано, по-видимому, с меньшим порядковым молибдена и более низкой температурой плавления, чем у вольфрама. Лазерная обработка механокомпозитов показала присутствие тех же фаз боридов.

ВЫВОДЫ

Как видно из представленных результатов, электронно-лучевая обработка позволяет получать высокотемпературные композиты на основе боридов достаточно просто и с малыми энергозатратами. Регулируя стехиометрический состав можно получать композиты из разных боридов. При использовании нитрида бора, нитриды вольфрама и молибдена обнаружены не были. Несколько малых пиков не удалось идентифицировать. Возможно они относятся к новым фазам боридов или нитридов молибдена и вольфрама.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310280-6). Дифракционные и электронно-микроскопические исследования выполнялись с использованием инфраструктуры и оборудования Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения при ИЯФ СО РАН. Электронно-лучевая и лазерная обработка проводилась на оборудовании ИЯФ СО РАН и ИЛФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kvashnin A.G., Zakaryan H.A., Zhao C. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 12. P. 3470.
2. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 302 с.
3. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2001. V. A470. P. 80.
4. *Zolotare K., Kulipanov G., Levichev E. et al.* // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 4.