

Вплив домішки бору на структуру та механічні властивості гафнію

С.В. Чорнобук, В.А. Макара, А.О. Гончаренко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

(Одержано 04.02.2017, опубліковано online 28.04.2017)

Проведено дослідження впливу малих концентрацій ($\leq 1,5$ ат.%) домішок бору на структуру та фізико-механічні властивості гафнію. Отримано експериментальні зразки сплавів з різним вмістом домішки бору. Виявлено суттєву залежність структури та механічних властивостей отриманих сплавів від їх складу. Показано перспективність використання бору у якості легуючого елемента для підвищення експлуатаційних характеристик гафнію.

Ключові слова: Керамічні композиційні матеріали, Структура, Механічні властивості, Гафній, Бориди гафнію.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02016](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02016)

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.20.Qp

1. ВСТУП

Розробка нових сплавів на основі гафнію та вивчення їх фізико-механічних властивостей представляє важливу задачу сучасного матеріалознавства, що пов'язано, перш за все, з унікальними радіаційними характеристиками цього металу [1, 3, 9]. Завдяки високому поперечному перерізу поглинання теплових нейтронів і чудову корозійну стійкість, гафній використовується у якості матеріалу для виготовлення регулюючих стержнів в ядерних реакторах, охолоджуваних водою. Однак при використанні гафнію в інших типах ядерних реакторів, які працюють в більш жорстких умовах експлуатації, йому повинні бути притаманні більш високі механічні і корозійні властивості. Наприклад, в реакторах, що охолоджуються газом чи рідкими металевими охолоджувачами, при підвищених температурах необхідні стержні із матеріалу з вищою міцністю [8].

Одним із методів підвищення міцнісних характеристик матеріалів є процес легування [2, 4]. У представлений роботі у якості легуючого елемента використовується бор, оскільки бор – один із найбільш широко використовуваних в ядерних реакторах матеріалів-поглиначів. Він знайшов застосування в багатьох малих і великих реакторах в якості вигоряючого поглиначача, матеріалу поглинаючих стержнів і біологічного захисту завдяки високому перерізу поглинання для теплових нейтронів, порівняно відомій поведінці при опроміненні, доступності і відносно низькій вартості [7].

Таким чином, сплав гафнію з бором можна вважати перспективним поглинаючим матеріалом.

Таблиця 1- Склад шихти і вміст елементів у зразках

№ партії	№ зразка	Склад шихти, % ваг.			Вміст елементів, % ат.	
		Hf	B	HfB ₂	Hf	B
0	0	100	0	0	100	0
I	1	99,97	0,03	0	99,5	0,5
	2	99,94	0,06	0	99	1
	3	99,91	0,09	0	98,5	1,5
II	4	99,72	0	0,28	99,5	0,5
	5	99,43	0	0,57	99	1
	6	99,14	0	0,86	98,5	1,5

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для виготовлення експериментальних зразків використовувалась гафнієва стружка та порошки дибориду гафнію та аморфного бору. Стружку гафнію змішували в необхідних пропорціях з порошком дибориду гафнію або аморфного бору. Змішування проводилось в шаровому млині протягом 1 год. Потім отриману суміш компактували при температурі 1200-1400 °С під тиском 100 МПа. Отримані зразки мали форму циліндрів діаметром 15 мм і висотою 10 мм. Отримані заготовки поміщали в дугову піч і піддавали переплавці в середовищі аргону. Струм дуги коливався в межах 700-900 А.

Фазовий склад отриманих матеріалів вивчали методом рентгенофазового аналізу. Рентгенодифракційні дані отримували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 (CuK α – випромінювання, зйомка в дискретно режимі; крок сканування – 0,05 °, експозиція 3 с, кутовий інтервал 20-1400). Інтерпретацію даних здійснювали за допомогою програми фазового аналізу, укомплектованої базою даних дифракційних спектрів еталонних сполук.

Структуру шліфів досліджували за допомогою оптичної мікроскопу AxioObserver A1m; мікротвердість за Віккерсом вимірювали методом індентування на приладі ПМТ- 3 при навантаженні на індентор 100 г.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відомо [5], що границя розчинності бору у гафнії знаходиться на рівні 2 ат. %. Раніше авторами було показано [6], що при сплавленні гафнію з диборидом

гафнію при вмісті бору вище 2 ат. % формується двофазний металокерамічний композиційний матеріал складу Hf – HfB.

У рамках даної роботи досліджено вплив малих концентрацій ($\leq 1,5$ ат.%) домішок бору на структуру та фізико-механічні властивості гафнію. Було виготовлено 2 партії зразків, що відрізнялися складом початкової шихти (таблиця 1).

Після переплавки зразки піддавались шліфуванню та поліруванню алмазними пастами.

3.1 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

За даними рентгенофазового аналізу отримані сплави складаються з чистого гафнію. Інших фаз не виявлено (Див. рис. 1).

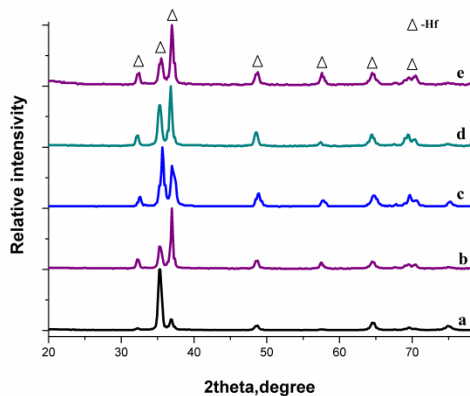
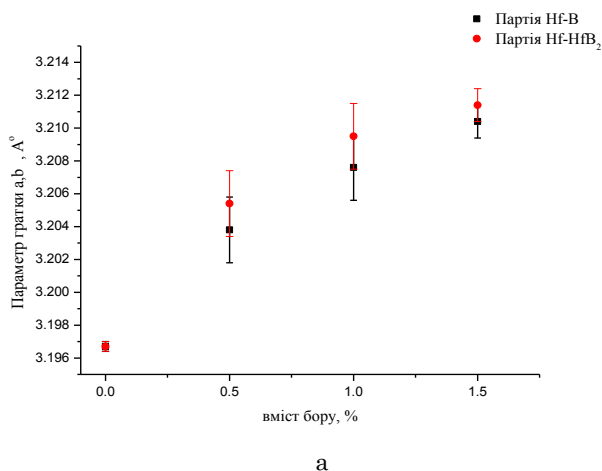


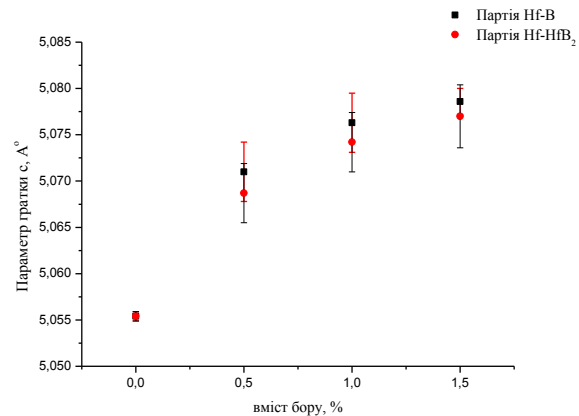
Рис. 1 – Дифрактограми чистого гафнію(а) і зразків партій I(b, c) і II(d, e)

Проте параметри ґратки гафнію змінюються зі збільшенням вмісту бору у зразках (Див. рис. 2). Відмінності у зміні параметрів ґратки для зразків різних партій знаходяться у межах похибки.

Відсутність ліній бору на дифрактограмах та зміна параметрів ґратки гафнію свідчить про утворення в системі Hf – B твердого розчину бору в гафнії Hf(B). Оскільки радіус атома бору ($r_B = 98$ пм) набагато менший за радіус атома гафнію ($r_{Hf} = 167$ пм) і границя розчинності бору у гафнії не перевищує 2 ат. %, можна стверджувати, що у вказаній системі утворюється твердий розчин занурення.



а



б

Рис. 2 – Залежність параметрів ґратки гафнію від вмісту бору: а) – параметри a, b); б) – параметр c

Імовірне положення, яке займають атоми бору в ґратці гафнію, розраховано за допомогою комплексу автоматизованих програм і представлено на рис 3.

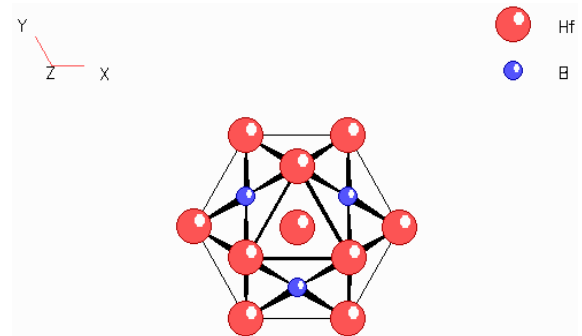


Рис. 3 – Положення атомів бору в кристалічній ґратці гафнію

Внаслідок утворення твердого розчину відбувається спотворення кристалічної ґратки гафнію і в ній виникають напруження, що підтверджується уширенням дифракційних піків (рис. 4).

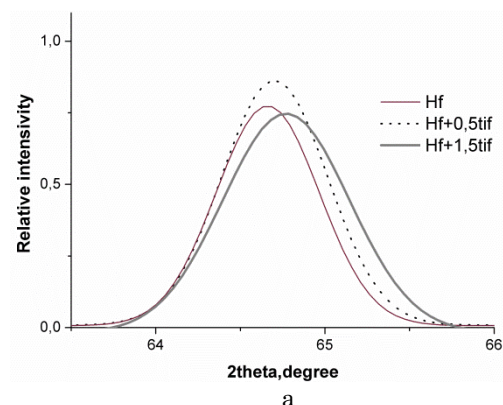


Рис. 4 – Уширення дифракційних піків для зразків партії I

Чисельними методами обчислено ПШПВ для обох партій. Отримано такі значення: для партії 1: Hf-0.7470; Hf + 0.5 % B-0.752; Hf + 1.5 % B-0.766; для партії 2: Hf-0.7470; Hf+0.5 % B-0.756; Hf + 1.5 % B-0.897.

3.2 Оптична мікроскопія

Металографічний аналіз проводили на травлених шліфах. У якості травника використовували суміш гліцерину, азотної та плавикової кислот у співвідношенні 1:1:1. Різний відтінок зерен на фотографіях пов'язаний з різною орієнтацією їх ґраток відносно площини шліфа.

Було встановлено, що мікроструктура досліджуваних матеріалів суттєво залежить від вмісту бору в них. Так, середній розмір зерен зменшується зі збільшенням кількості бору в зразках (див. рис. 5, 6). Зерна стають рівноосними (див. рис. 6). Це пов'язано з тим, що домішки бору виступають центрами кристалізації сплаву. Збільшення кількості таких центрів веде до обмеження росту зерен гафнію.

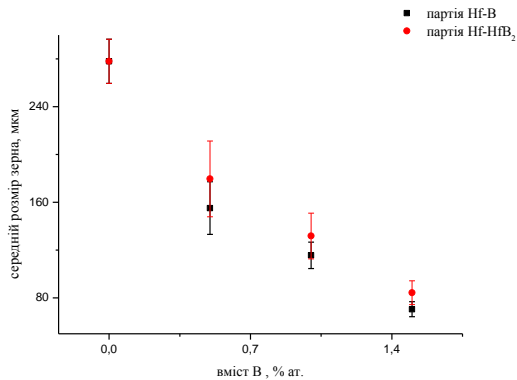
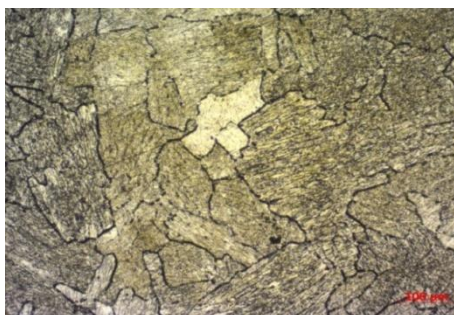


Рис. 5 – Залежність середнього розміру зерен від вмісту бору в сплавах Hf(B)

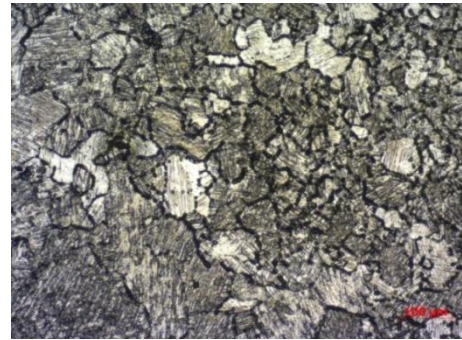
Крім того, відбувається диспергування мозаїчної структури зерен, утворення двійників та дефектів упаковки, причому, чим більший вміст бору в матеріалі, тим яскравіше виражений цей процес. Утворюються кристаліти розмірами 5-10 мкм (рис. 7).



а

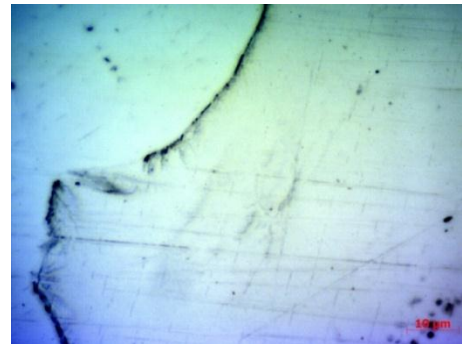


б

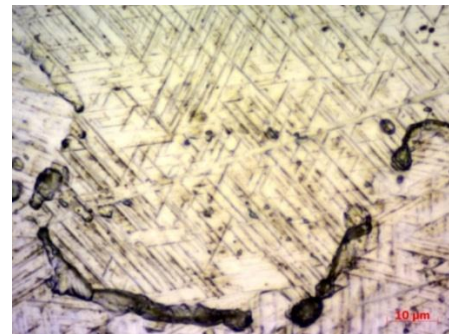


в

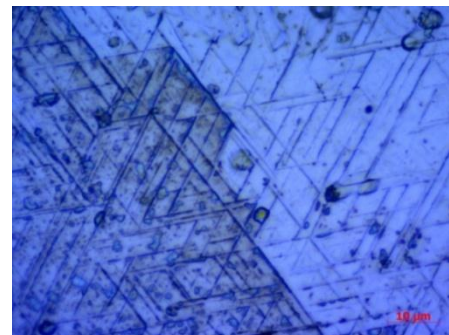
Рис. 6 – Мікроструктура легованих сплавів Hf(B) ($\times 100$): а - чистий гафній; б - зразок партії I (вміст бору 1 % ат.); в - зразок партії II (вміст бору 1 % ат.)



а



б



б

Рис. 7 – Мікроструктура легованих сплавів Hf(B) ($\times 1000$): а – чистий гафній; б – зразок партії I (вміст бору 1,5 % ат.); в – зразок партії II (вміст бору 1,5 % ат.)

3.3 Механічні властивості

Було встановлено, що мікротвердість отриманих сплавів збільшується зі збільшенням вмісту бору в них

(див. рис. 8). Відмінності у зміні мікротвердості для зразків різних партій знаходяться у межах похибки.

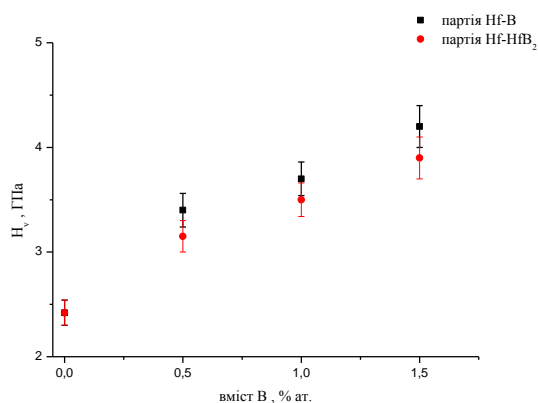


Рис. 8 – Залежність мікротвердості гафнію від вмісту бору

Така поведінка мікротвердості може бути пояснена наступним чином. Як було сказано вище, атоми бору занурюються в решітку гафнію, спотворюючи її, що в свою чергу призводить до виникнення внутрішніх напружень. Внутрішні напруження, як відомо, гальмують ковзання дислокацій, ускладнюють пластичну деформацію металу, тобто підвищують його міцність. Зміцнююча дія розчинених атомів проявляється ще й у тому, що вони накопичуються в розтягнутій області ґратки під дислокацією і, взаємодіючи з нею, роблять її малорухомою. Для руху дислокації необхідний відрив її від домішкової хмари, що потребує додаткових

зусиль і призводить до підвищення міцності.

Крім того, збільшення кількості бору призводить до подрібнення зерен матеріалу і диспергуванню блоків мозаїки, що призводить до реалізації розмірного ефекту зміцнення.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що сплавлення в аргонно-дуговій печі порошкових сумішей Hf – В та Hf – HfB₂ при вмісті бору ≤ 1,5 ат.% призводить до утворення у вказаних системах твердих розчинів занурення Hf(B). Виявлено, що параметри ґратки гафнію зростають при збільшенні вмісту бору в сплав, що призводить до спотворення кристалічної ґратки і виникнення мікронапружень. Середній розмір зерен досліджуваних сплавів монотонно зменшується зі збільшенням кількості бору від 300 мкм для чистого гафнію до 60 мкм для сплаву Hf – 1,5 ат.% В. При цьому також відбувається диспергування внутрішньої структури зерна, утворення двійників та дефектів упаковки. Встановлено, що мікротвердість отриманих сплавів монотонно зростає при збільшенні в них вмісту бору, що пов'язано зі зменшенням розмірів зерен та з наявністю мікронапружень, які гальмують рух дислокацій, і таким чином зміцнюють матеріал. Суттєвої відмінності у структурі та властивостях сплавів, отриманих при сплавленні різних шихт (Hf – В і Hf – HfB₂) не виявлено.

Влияние примеси бора на структуру и механические свойства гафния

С.В. Чорнобук, В.А. Макара, А.О Гончаренко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

Проведено изучение влияния малых концентраций (≤ 1,5 ат. %) примесей бора на структуру и физико-механические свойства гафния. Получено экспериментальные образцы сплавов с разным содержанием примеси бора. Обнаружено существенную зависимость структуры и механических свойств полученных сплавов от их состава. Показано перспективность использования бора как легирующего элемента для повышения эксплуатационных характеристик гафния.

Ключевые слова: Керамические композиционные материалы, Структура, Механические свойства, гафний, Бориды гафния.

The Effect of Boron Impurity on the Structure and Mechanical Properties of Hafnium

S.V. Chornobuk, V.A. Makara, A.O. Goncharenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

In present study the influence of low concentrations (≤ 1.5 at. %) impurities of boron on the structure and mechanical properties of hafnium has been discussed. Experimental specimens of the alloys with different content of impurities of boron have been compacted during reaction hot sintering. Revealed significant dependence of structure and mechanical properties of these alloys on their composition. The prospective use of boron as an alloying element to improve the operational characteristics of hafnium has been shown.

Keywords: Ceramic composites, Structure, Mechanical properties, Hafnium, Hafnium borides.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D.R. Holmes, *Allegheny Technologies* **13B**, 1 (2005).
2. В.І. Дворук, М.В. Кіндрачук, *Проблеми тертя та зношування* **55**, 106 (2011) (V.I. Dvoruk, M.V. Kindrachuk, *Problemy tertya ta znoshuvannya* **55**, 106 (2011)).
3. G. Noguere, E. Rich, C. de Saint Jean, O. Litaize, P. Siegler, V. Avrigeanu, *Nucl. Phys. A* **831**, 106 (2009).
4. J. Zou, G.J. Zhang, Y.M. Kan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** No 12, 2699 (2010).
5. Н.П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Том 1* (М.: Машиностроение: 1996) (N.P. Lyakishev, *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem. Spravochnik. Tom 1* (M.: Mashinostroyeniye: 1996)).
6. V. Makara, S. Chornobuk, I. Pryshchenko, *Visnyk Ky-yivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Fizyka* **14**, 65 (2012).
7. C. Subramanian, A.K. Suri, *IANCAS Bulletin*, 237 (2005).
8. А.В. Никулина, *Металловедение и терм. обработка металлов* **11**, 8 (2004) (A.V. Nikulina, *Metallovedeniye i term. obrabotka metallov* **11**, 8 (2004)).
9. H. Rosenberg, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 3709 (2001).