

Структура и механические свойства гафния легированного оксидом иттрия

С.В. Чернобук*, М.И. Чередник†, А.Ю. Попов‡

Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, пр. академика Глушкова, 2, 03022 Киев, Украина

(Одержано 30.12.2016, у відредагованій формі – 17.02.2017, опубліковано online - 20.02.2017)

Исследовано влияние наночастиц Y_2O_3 на структуру и механические свойства металлического гафния. Сканирующая электронная микроскопия и энерго-дисперсионный анализ показали, что в процессе вакуумно-дуговой плавки наночастицы оксида иттрия растворяются и формируют твердый раствор внедрения $Hf(Y,O)$. Исследование структуры полученных образцов показало повышение уровня внутренних микронапряжений, что вызывает растрескивание материала при концентрации примеси Y_2O_3 выше 0,3 мас. %. Установлен монотонный рост микротвердости с повышением концентрации оксида иттрия.

Ключевые слова: Гафний, Оксид иттрия, Структура, Микрорастрескивание, Микронапряжения, Микротвердость.

DOI: [10.21272/jnep.9\(1\).01031](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01031)

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Y

ВВЕДЕНИЕ

В качестве поглощающих элементов, входящих в тепловыделяющую сборку (ТВС) используются различные металлы и сплавы, например: Nb, Fe, Sn [1], Ag-Cd-In [2], В4С[3]. Последние два на сегодняшний день наиболее широко используются на АЭС. Стоит отметить, что в основном поглощающий элемент засыпается в оболочку в виде порошка, что выдвигает определенные требования к оболочке, удерживающей топливо и поглотитель вместе. Однако, после реакторных исследования сплава Ag-Cd-In в качестве поглотителя, показали, что при распухании, из-за его пластичности, поглотитель оказался выдавлен в открытое пространство между концевой заглушкой и оболочкой. Также распухание приводит к появлению трещин в оболочке, начинающихся на расстоянии около 40...50 мм от нижнего конца стержня [2]. Поэтому, многие исследователи считают перспективным для использования в качестве поглотителя металлический Hf [4] и композит гафния с карбидом бора В4С-Hf [5], который предлагается изготавливать и применять в виде монолитных прутков. Гафний имеет принципиальное преимущество по сравнению с керамиками и другими порошковыми поглотителями: как у химического элемента у него есть ряд изотопов (которые образуются в процессе облучения), каждый из которых обладает хорошей способностью поглощать нейтроны. Данный факт позволяет повысить срок службы поглощающих элементов (ПЭЛов) с гафниевыми поглотителями до 30 лет, по сравнению с 7-8 лет для карбида бора.

Однако, при всех своих положительных качествах: повышенная радиационная стойкость (у композитов на основе гафния меньшее по сравнению с карбидом бора распухание при облучении) [3, 6], высокая размерная и коррозионная стабильность материала при облучении нейтронами до флюенса $0,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E_n > 0,1 \text{ МэВ}$) [7], способность гафния (а также его изотопов и продуктов распада) погло-

щать высокоэнергетические нейтроны [8], доступность металлического гафния в Украине [8] – гафний чрезвычайно пластичен при температурах выше 900 °С [9]. Стоит отметить, что характеристики прочности и пластичности гафния изменяются не монотонно относительно друг друга, что может быть связано со сменой механизмов, контролирующих пластическую деформацию [10]. К тому же, для гафния повышенной чистоты, который рекомендуется использовать в качестве поглотителя, выявлены температурные аномалии механических свойств в области температур 20-1000 °С [1]. Поэтому сложно ожидать стабильных свойств при более высоких температурах. Таким образом, повышение прочности и уменьшение пластичности гафния являются первоочередной задачей с точки зрения возможности использования гафния для реакторных установок.

Существует несколько методов по решению этих проблем: твердорастворное упрочнение [11], зернограничное упрочнение [12], деформационное упрочнение [13, 14], но широкое применение нашел метод дисперсионного упрочнения оксидами [15]. Исследования различных авторов показали [16-18], что добавление 0.01 – 3 мас. % различных оксидов приводит к повышению механических характеристик и чистого железа и стали. Исследования [19] показали, что ДУО-сталь с добавлением 0.3 мас. % Y_2O_3 приводит к повышению стойкости к радиационному распуханию в 2,5 раза по сравнению с обычной сталью.

Оптимальной для многих оксидов является концентрация 0,2-0,3 мас. % – при этом значении материал приобретает наиболее выгодное соотношение свойств прочности-пластичности. Повышение концентрации свыше 1-1,5 мас. % легирующей примеси в ДУО-сталях дает резкое уменьшение прочностных характеристик материала за счет охрупчивания [16].

Авторы [20] исследовали влияние примеси оксида иттрия на цирконий, для гафния подобные исследования не представлены в широком доступе. Но имея в виду, что гафний и цирконий очень схожи по

* chernobuk@ua.fm

† marchella.90@mail.ru

‡ alexey.popov1861@gmail.com

своим химическим свойствам, можно предположить, что результаты экспериментов для Zr будут актуальными и для Hf. Таким образом, в данной статье было решено провести исследования гафния, упрочненного оксидом иттрия, и изучить его структурные и механические свойства.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе исследовали материал полученный из гафниевой стружки смешанной с нанодисперсным порошком оксида иттрия (Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия). Содержание Y_2O_3 в гафнии изменяли от 0 до 0,4 мас. % (Табл. 1).

Таблица 1 – Состав образцов системы Hf- Y_2O_3

№	Состав смеси, вес. %	
	Hf	Y_2O_3
0	100	0
1	99,98	0,02
2	99,95	0,05
3	99,9	0,1
4	99,8	0,2
5	99,7	0,3
6	99,6	0,4

Порошок представляет собой твердый раствор оксида неодима (Nd_2O_3 , 1 мас. %) в моноклинном оксиде иттрия Y_2O_3 с параметрами решетки $a = 13,9303 \text{ \AA}$, $b = 3,4972 \text{ \AA}$, $c = 8,6212 \text{ \AA}$, $\beta = 100,180$. Средний размер частиц оксида иттрия составляет 25-30 нм. Плотность моноклинного порошка составляет $\rho = 5,51 \text{ г/см}^3$.

Для изготовления образцов использовался метод плавления неплавящимся вольфрамовым электродом. Электрод и образцы были расположены в камере, заполненной аргоном, защищающим зону плавления от окисления.

Стружка гафния смешивалась в необходимых пропорциях с порошком оксида иттрия, после чего полученную смесь компактировали при комнатной температуре и давлении 100 МПа. Полученные образцы имели форму цилиндров диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Полученные заготовки помещали в дуговую печь и подвергали переплавке в среде аргона. Ток дуги колебался в пределах 700-900 А.

Микротвердость образцов определялась методом Виккерса на приборе ПМТ-3.

Дифрактограммы компактных образцов снимали с помощью медного фильтрованного излучения на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Для проведения металлографического анализа образцов, их поверхность протравили смесью глицерина, азотной и плавиковой кислоты в соотношении 1:1:1.

Подготовленные шлифы были исследованы методами оптической (Carl Zeiss Axio Observer A1m) и сканирующей электронной (Carl Zeiss, Germany) микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (Рис. 1) по-

казали, что на дифрактограммах образцов присутствуют только пики гафния. Других фаз обнаружено не было.

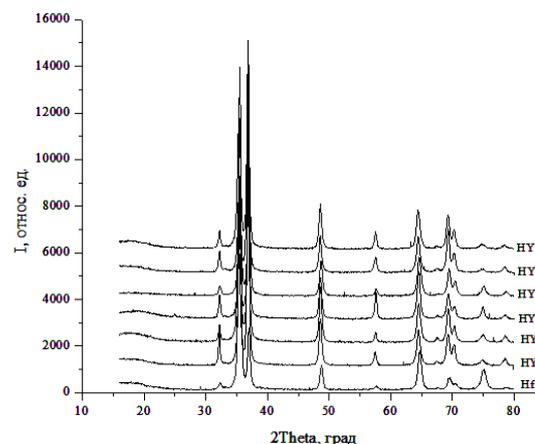


Рис. 1 – Дифрактограммы исследуемых материалов

Но параметры решетки материала изменяются с увеличением содержания оксида иттрия в образцах (Рис. 2).

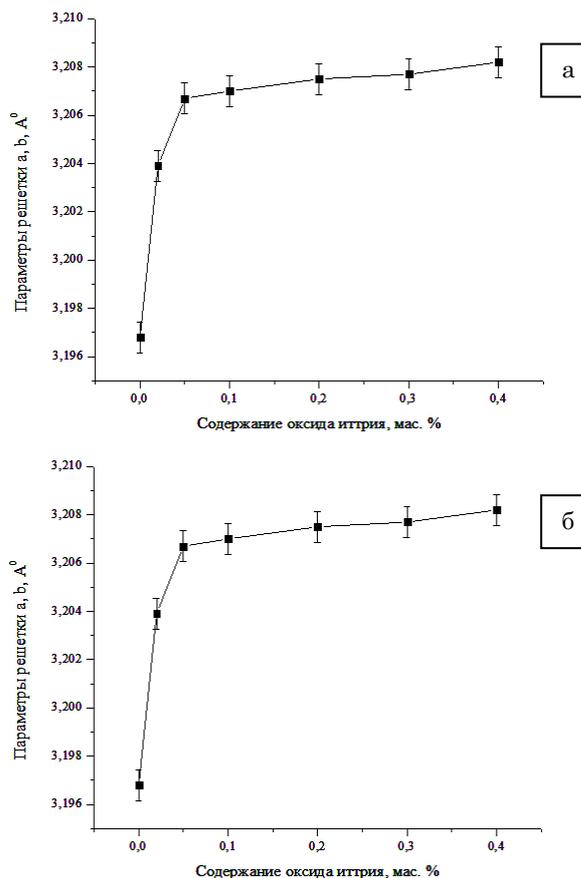


Рис. 2 – Зависимость параметров решетки гафния от содержания оксида иттрия: а) – параметры a , b ; б) – параметр c

Такое изменение параметров решетки может говорить о том, что оксид иттрия образует с гафнием твердый раствор внедрения. Поскольку существенное изменение параметров решетки наблюдается

ся только в диапазоне от 0 до 0,05 мас. %, можно предположить что при содержании оксида больше 0,05% образуется насыщенный твердый раствор.

С помощью оптической микроскопии было показано, что введение даже 0,02 % оксида иттрия приводит к диспергированию зеренной микроструктуры исследуемых образцов (Рис. 3, 4). Вследствие измельчения формируются кристаллиты размером 10-

20 мкм (Рис. 4).

В то же время, исследования образцов, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рис.5) не подтвердили наличие нановключений оксида иттрия. Таким образом, атомы кислорода и иттрия содержатся в гафнии в виде твердого раствора внедрения (что согласуется с данными по параметрам решетки (Рис. 2)).

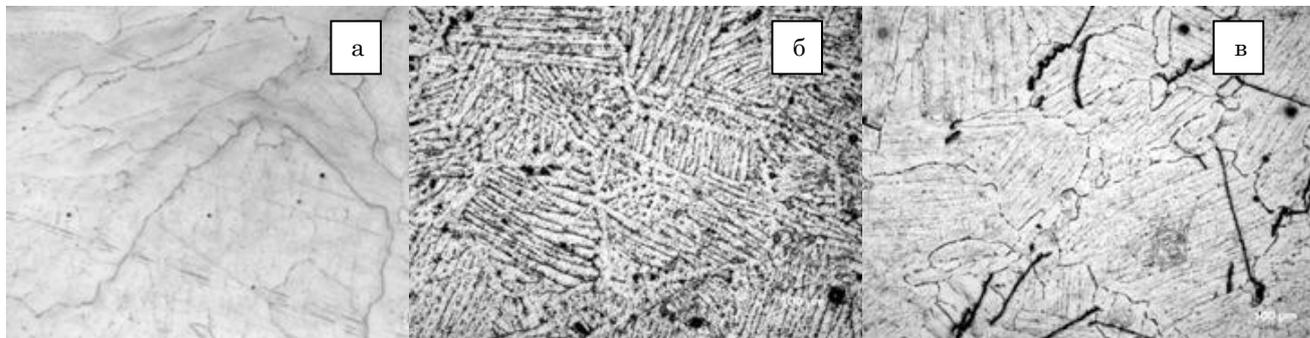


Рис. 3 – Микроструктура сплавов Hf-Y₂O₃ в зависимости от содержания оксида иттрия ($\times 100$): а – Hf; б – 0,1 мас. % Y₂O₃, в – 0,4 мас. % Y₂O₃

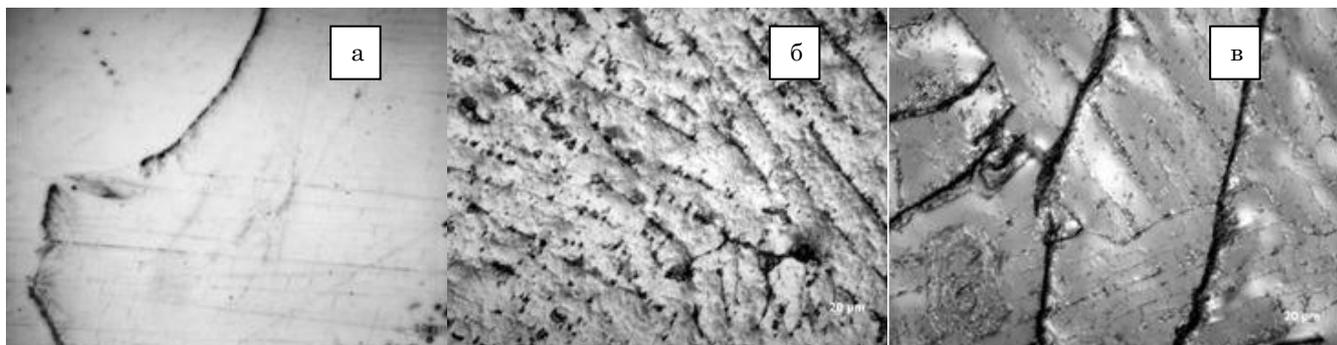


Рис. 4 – Микроструктура сплавов Hf-Y₂O₃ в зависимости от содержания оксида иттрия ($\times 500$): а – Hf; б – 0,1 мас. % Y₂O₃, в – 0,4 мас. % Y₂O₃

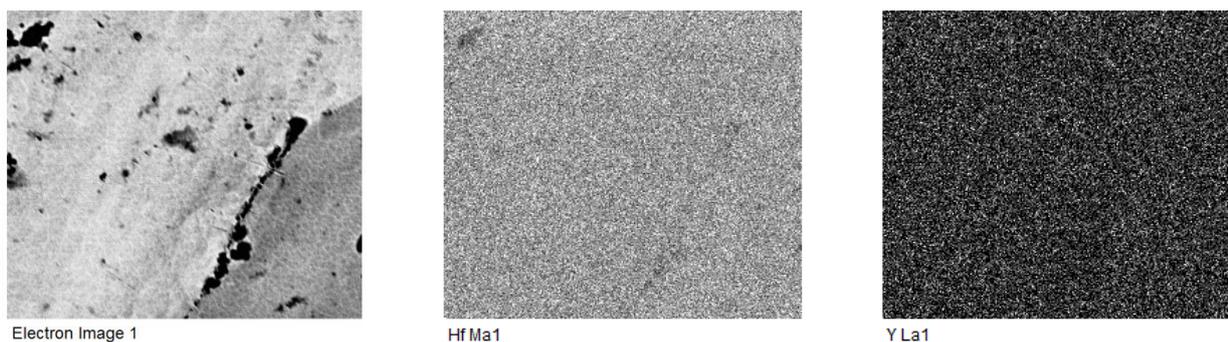


Рис. 5 – Энерго-дисперсионный анализ образца №6 (0,4% Y₂O₃)

Характерной чертой полученных сплавов является изменение ширины дифракционных максимумов на дифрактограммах исследуемых образцов. Известно, что уширение дифракционных пиков на рентгенограммах связано как с наличием в материале микронапряжения II рода, так и с измельчением кристаллитов (уменьшением ОКР). Такое уширение характеризуется величиной $\Delta d/d$, где Δd – максимальное отклонение межплоскостного расстояния для выбранной интерференционной линии от среднего значения d . Поскольку $\Delta d/d = -\text{ctg}\theta\Delta\theta$, то эффект размы-

тия линий, обусловленный микроискажениями решетки, растет с увеличением угла θ . Поэтому, при использовании дифрактометра регистрируются интерференционные линии с максимальным углом θ .

Но в общем случае физическое уширение дифракционных линий связано как с изменением ОКР, так и с наличием микроискажений кристаллической решетки. В таком случае для разделения эффектов дисперсности и микроискажений нужно воспользоваться двумя порядками отражения от одной системы плоскостей и воспользоваться разной зависимостью

дисперсности и микроискажений от $\sin\theta/\lambda$.

Проведя анализ пиков с углами отражения $2\theta = 78,7^\circ$ (202) и $2\theta = 36,85^\circ$ (101) было установлено, что физическое уширение пиков связано с микроискажениями решетки, которые приводят к возникновению микронапряжений.

В нашем случае дифракционные максимумы удовлетворительно описываются функциями Коши. Поэтому расчеты полуширин дифракционных пиков, область когерентного рассеивания и величина микронапряжений рассчитывались по соответствующей формуле:

$$b \cos\Theta = 4 \frac{\Delta d}{d} \sin\Theta, \quad (1)$$

Полученные величины микроискажений кристаллической решетки могут быть использованы для расчета микронапряжений по формуле:

$$\sigma = E \frac{\Delta d}{d}, \quad (2)$$

где E – модуль Юнга материала.

Результаты расчетов представлены на Рис. 6. Для расчета микронапряжений использовали формулу (2), где значение модуля Юнга гафния $E = 137$ ГПа.

Было установлено, что при содержании оксида иттрия в диапазоне 0-0,2 мас. % величина микронапряжений почти не изменяется, при содержании оксида иттрия в диапазоне 0,3-0,4 мас. % существенно растет уровень микронапряжений (Рис. 6).

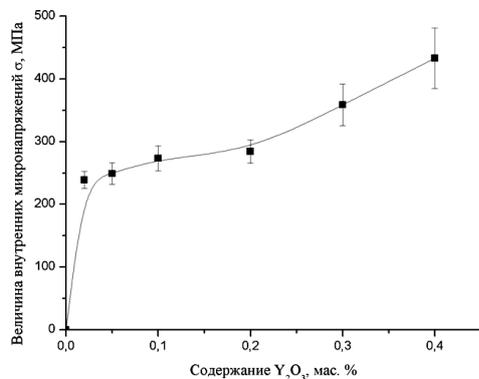


Рис. 6 – Изменение величины микронапряжений в зависимости от содержания оксида иттрия

Такое изменение микронапряжений может быть связано с накоплением атомов внедрения в решетке гафния, вплоть до образования перенасыщенных твердых растворов.

Стоит отметить, что величина микронапряжений при содержании оксида иттрия выше 0,3 мас. % (> 350 МПа) превышает границу прочности на разрыв для гафния ($\sigma_p = 447$ МПа при $T = 20^\circ C$, $\sigma_p = 232$ МПа при $T = 370^\circ C$ [21]). Этим объясняется образование микротрещин в образцах НУ5 и НУ6 (Рис. 3, 4). Микрорастрескивание происходит в процессе охлаждения образцов. Интересен тот факт, что при содержании оксида иттрия более 3,5 мас. % происходит спонтанное разрушение образца при охлаждении. Вероятно, это связано со значительным уве-

личением уровня внутренних микронапряжений.

Также было установлено, что микротвердость полученных сплавов растет с увеличением содержания оксида иттрия в них (Рис. 7).

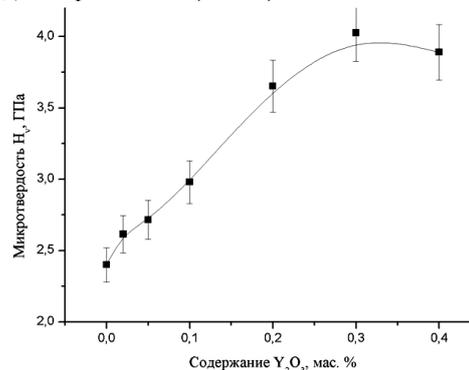


Рис. 7 – Изменение микротвердости гафния в зависимости от содержания оксида иттрия

Такое поведение микротвердости может быть объяснено следующим образом. Как было сказано выше, атомы кислорода и иттрия внедряются в решетку гафния, искажая ее, что в свою очередь приводит к возникновению внутренних напряжений. Внутренние напряжения, как известно, тормозят скольжение дислокаций, усложняя пластическую деформацию металла, то есть повышают его прочность. Упрочняющее действие растворенных атомов проявляется еще и в том, что они накапливаются в растянутой области решетки под дислокацией и, взаимодействуя с ней, делают ее малоподвижной. Для движения дислокаций необходим отрыв ее от примесного облака, что требует дополнительных усилий и приводит к повышению прочности.

Кроме того, увеличение количества оксида иттрия способствует измельчению зерен материала и диспергированию блоков мозаики, что приводит к реализации размерного эффекта упрочнения. Тем не менее, возникновение спонтанного микрорастрескивания при содержании оксида иттрия 0,3 и 0,4 мас. % указывает на то, что оптимальная концентрация Y_2O_3 не превышает 0,2 мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сплавление в аргоно-дуговой печи гафния с нанодисперсным порошком оксида иттрия в количестве от 0,01 до 0,4 мас. % приводит к полному растворению Y_2O_3 в решетке гафния с образованием твердых растворов внедрения $Hf(Y,O)$.

2. Вследствие такого растворения при увеличении содержания оксида иттрия в сплаве возрастают параметры решетки гафния, искажается кристаллическая структура и возникают микронапряжения, величина которых достигает 600 МПа, что, в свою очередь, обуславливает спонтанное микрорастрескивание материала при содержании Y_2O_3 более 0,2 мас. %.

3. Микротвердость полученных сплавов монотонно растет при увеличении в них содержания оксида иттрия, достигая величины $4 \pm 0,2$ ГПа, что на 70 % превышает микротвердость чистого гафния.

Структура та механічні властивості гафнію легованого оксидом ітрію

С.В. Чорнобук, М.І. Чередник, О.Ю. Попов

Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка, пр. академіка Глушкова, 2, 03022 Київ, Україна

Досліджено вплив наночастинок Y_2O_3 на структуру та механічні властивості металічного гафнію. Скануюча електронна мікроскопія та енерго-дисперсійний аналіз показали, що в процесі вакуумно-дугового переплаву наночастинок оксиду ітрію розчиняються та утворюють твердий розчин занурення Hf (Y, O). Дослідження структури отриманих зразків показало зростання рівня внутрішніх мікронапружень, що викликає розтріскування матеріалу при концентрації домішки Y_2O_3 вище 0,3 мас. %. Встановлено монотонний зріст значення мікротвердості із збільшенням концентрації оксиду ітрію.

Ключові слова: Гафній, Оксид ітрію, Структура, Мікророзтріскування, Мікронапруження, Мікротвердість.

Structure and Mechanical Properties of Hafnium Doped with Yttrium Oxide

S.V. Chornobuk, M.I. Cherednyk, O.Yu. Popov

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4, Hlushkov Ave., 03022 Kyiv, Ukraine

The influence of Y_2O_3 nanoparticles on structure and mechanical properties of hafnium is investigated. Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis showed that yttria nanoparticles melt in vacuum arc forming interstitial solution Hf (Y, O). Samples structure investigation showed the growth of internal microstresses which causes material cracking with Y_2O_3 concentration higher than 0.3 wt. %. Hafnium microhardness is shown to be increasing with yttria content.

Keywords: Hafnium, Yttrium oxide, Structure, Microcracking, Microstress, Microhardness.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Н.Н. Пилипенко, *Вісник ХНУ ім. В.Н.Каразіна* **859**, 44 (2009) (N.N. Pylypenko, *Visnyk KhNU im. V.N. Karazina* **859**, 44 (2009)).
2. T. Matsuoka et al., *J. Nucl. Sci. Technol.* **35**, 564 (1998).
3. S.R. Fridman, V.D. Risovanyiy, A.V. Zaharov, V.G. Toporova, *Probl. At. Sci. Tech.* **2 No 79**, 84 (2001).
4. V.S. Okovit, M.B. Lazareva, P.A. Haymovich, L.A. Chirkina, A.S. Bulatov, V.V. Kalinovskiy, V.I. Sokolenko, K.V. Kovtun, R.V. Azhazha, V.F. Dolzhenko, *J. V.N. Karazin KhNU* **794**, 63 (2008).
5. V.S. Krasnorutskiy, N.N. Belash, A.M. Abdullaev, A.I. Zhukov, I.A. Petelguzov, N.A. Mihaylov, E.A. Slabospitskaya, *Probl. At. Sci. Tech.* **2 No 90**, 88 (2007).
6. D.K. Aleshin, V.V. Kartashov, V.N. Ryichkov, *Technical Transactions* **2 No 105**, 7 (2008).
7. V.D. Risovanyiy, A.A. Vasilev, B.A. Shilyaev, R.V. Azhazha, K.V. Kovtun, *Probl. At. Sci. Tech.* **2 No 84**, 118 (2013).
8. A.A. Afanasev, Yu.F. Konotop, N.P. Odeychuk, *Probl. At. Sci. Tech.* **4**, 80 (2000).
9. R.V. Azhazha, M.P. Starolat, A.A. Vasilev, S.P. Stetsenko, V.V. MalYovannyiy, S.V. Hovrich, V.V. Makarenko, S.P. Lyisenko, K.V. Kovtun, *Probl. At. Sci. Tech.* **1 No 17**, 27 (2008).
10. V.S. Okovit, L.A. Chirkina, Ya.D. Starodubov, V.I. Sokolenko, V.V. Kalinovskiy, K.V. Kovtun, R.V. Azhazha, *Probl. At. Sci. Tech.* **6 No 14**, 34 (2004).
11. I.O. Vakulenko, O.O. Chaykovskiy, Yu.L. Nadezhdn, *Metal Science & Treatment of Metals* **4**, 5 (2014).
12. Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, Л.С. Ожигов, А.А. Пархоменко, *Роль границ зерен в радиационном упрочнении и охрупчивании материалов. Учебное пособие* (Харьков: ХНУ: 2008) (N.A. Azarenkov, S.V. Litovchenko, L.S. Ozhigov, A.A. Parkhomenko, *Rol' granits zeren v radiatsionnom uprochnenii i okhrupchivanii materialov. Uchebnoye posobiye* (Khar'kov: KhNU: 2008)).
13. V.E. Gromov, E.N. Nikitina, Yu.F. Ivanov, K.V. AksYonova, E.V. Kornet, *Usp. Fiz. Met.* **16**, 299 (2015).
14. S.K. Grebenkov, A.A. Shatsov, I.V. Ryaposov, *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, Materials science* **3 No 15**, 12 (2013).
15. V.N. Voevodin, V.I. Karas, A.O. Komarov, Yu.E. Kupriyanova, N.N. Pilipenko ml., B.A. Shilyaev, *Probl. At. Sci. Tech.* **6**, 157 (2011).
16. I.I. Ivanova, A.N. Demidik, *Probl. At. Sci. Tech.* **4**, 65 (2001).
17. V.M. Arzhavitin, B.V. Borts, A.F. Vanzha, I.M. Korotkova, V.I. Syitin, *Probl. At. Sci. Tech.* **5**, 58 (2013).
18. Y.C. Cai, R.P. Liu, Y.H. Wei, Z.G. Cheng, *Mater. Design* **62**, 83 (2014).
19. V.V. Bryik, V.N. Voevodin, A.S. Kalchenko, V.V. Melnichenko, I.M. Neklyudov, V.S. Ageev, A.A. Nikitina, *Probl. At. Sci. Tech.* **2**, 23 (2013).
20. A.N. Harlanov, A.O. Turakulova, E.V. Lunina, G.P. Muraveva, V.V. Lunin, *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himiya* **39**, 162 (1998).
21. B.V. Borts, A.F. Vanzha, I.M. Korotkova, V.I. Syitin, V.I. Tkachenko, *Probl. At. Sci. Tech.* **4 No 92**, 117 (2014).