

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ГОРЯЧОПРЕССОВАННЫЙ ИЗОТОПМОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАРБИД БОРА $^{10}\text{B}_4\text{C}$

З. З. Мествиришвили^{1,2}, Ш. Г. Зурабишвили^{1,2}, Т. З. Мествиришвили^{1,2},
Х. Т. Блуашвили¹, А. В. Сичинава³, Н. В. Джалабадзе²

¹ Национальный центр высоких технологий Грузии
Тбилиси, Грузия
zviad.mst@gmail.com

² Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия

³ Сухумский Институт физики и технологии им. Ильи Векуа
Тбилиси, Грузия

Принята 30 июня 2019 года

Аннотация

Образцы керамики $^{10}\text{B}_4\text{C}$ были получены методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 30 МПа. Образцы отжигали в вакууме при 1800 °С. Проведены оптические и растровые микроскопические исследования. Изучены физико-механические свойства керамики. Установлено влияние термической обработки на обрабатываемость, трещиностойкость, твердость, модуль упругости, а также на механическую прочность керамики.

1. Введение

Карбид бора, благодаря своим уникальным свойствам, является важным материалом для различных областей современной техники. Особенно примечательно его использование в ядерной технике, где он занимает лидирующую позицию среди нейтронопоглощающих материалов. $^{10}\text{B}_4\text{C}$ различного обогащения применяется для изготовления нейтронопоглощающих элементов в виде порошка и компактных изделий для стержней системы управления и регулирования ядерных реакторов [1 – 3]. Пленки $^{10}\text{B}_4\text{C}$ используются в качестве датчиков для измерения нейтронного потока [4 – 6].

Высокая твердость карбида бора (30 – 38 ГПа) и малый удельный вес (2.51 г/см³) определяют его использование в элитарной броне [7], из него изготавливают броню для легкой военной техники и вертолетов. Высокая твердость определяет его использование в абразивных материалах, из него изготавливают абразивные порошки, пасты и изделия в виде филеров [2, 3, 8, 9].

Карбид бора характеризуется высокой механической прочностью. Его модуль упругости составляет 296 – 460 ГПа [2, 8, 10]. Эти свойства увеличиваются в пределах гомогенности карбида бора ($\text{B}_{3.5}\text{C}$ – $\text{B}_{6.5}\text{C}$) с увеличением углерода [1]. Карбид бора также обладает высокой прочностью при сжатии и изгибе [2, 11].

Образцы карбида бора высокой плотности и прочности трудно получить из-за его жестких ковалентных связей и низкой пластичности [12]. Для получения высокоплотных изделий из карбида бора применяют горячее прессование при 1800 – 2200 °С и давлении 40 МПа, спекание при высоких давлениях (взрыв) и другие методы [10, 12, 13].

Карбид бора характеризуется ромбической структурой, содержащей икосаэдры и не обладает дальней упорядоченностью, что определяет его малую плотности дефектов решетки. Недостатки структуры карбида бора отражаются на его хрупкости и трещиностойкости. Трещиностойкость – одна из главных характеристик и для карбида бора составляет 2 – 3 МПа·м^{1/2}. По этому показателю карбид бора отстает от передовых керамик [2].

Низкая трещиностойкость отрицательно влияет на обрабатываемость, а также на его устойчивость против тепловых и механических ударов. Высокая хрупкость карбида бора определяют низкую устойчивость против напряжений, образующихся в нейтронном поле активной зоны ядерных реакторов. По мнению авторов [14], распухания карбида бора ($V/\Delta V$, где V – объем, а ΔV – его приращение) прямо пропорциональны числу атомов гелия, образующихся в результате (n,α)-реакции. Авторы работы [15] обнаружили, на примере облученных образцов $^{10}\text{B}_4\text{C}$ и $^{11}\text{B}_4\text{C}$ в быстром реакторе, что 25 % распухания $^{11}\text{B}_4\text{C}$ является результатом (n,α)-реакций, остальные 75 % вызваны радиационными дефектами. По работе [4], дефекты кристаллической решетки вызваны бомбардировкой α-частицами с энергией 2.79 МэВ, а также остаточным фоном быстрых нейтронов. По мнению авторов [10], нейтронное облучение образует термические и механические напряжения. Последнее вызвано образованием пузырьков гелия в виде пор, которые образуют цепи и вызывают микро- и макротрещины.

Высокая трещиностойкость необходима для изделия из $^{11}\text{B}_4\text{C}$, который считается одним из перспективных материалов для работы в узлах трения в нейтронном поле [16].

Большая часть работ, выполненных на карбиде бора, посвящена повышению трещиностойкости, которое достигается различными методами: легирование, использование нанопорошков и нановолокон, разработка композитов на основе карбида бора и др. [2, 8, 9, 17, 18].

Кроме вышеперечисленных, при исследовании области в технологии производства карбидных изделий применяется термическая обработка с целью улучшения его свойств, хотя научное обоснование этого метода очень скудное [2].

Целью наших исследований является изучение влияния термической обработки на физико-механические свойства на высокообогащенном изделии карбида бора $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

2. Экспериментальная часть

2.1. Изготовление образцов

При изготовлении образцов использовался порошок карбида бора, изготовленный в Национальном центре высоких технологий Грузии со следующими характеристиками: ^{10}B – 85.3 ат. %; В – 77.5, С – 22.3, Fe – 0.1 и Si – 0.05 мас. %; и D90 – 7.5, D50 – 3.2 и D10 – 0.8 мкм.

Цилиндрические образцы размерами D24 × 27 мм изготовили горячим прессованием со следующими параметрами: температура 2100 °С, усилие прессования 30

МПа. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 и 20 °С/мин., соответственно. Часть образцов была обработана в вакуумной печи ($T = 1800$ °С) термически для снятия натяжения. Обе группы образцов (термически обработанные и без обработки) обрабатывали механически алмазом до доведения размеров до $D23.5 \times 25$ мм.

2.2. Исследование образцов

Удельный вес образцов и относительная плотность были определены на основе геометрического измерения после механической обработки.

Керамография состояла из шлифования поверхностей образцов на полировочном аппарате с помощью шкурки SiC марки P180–220 и электрохимическим травлением 1 % водным раствором NaOH в условиях напряжения 5 – 10 В и силы тока 0.2 – 0.3 А.

Электрохимическое травление образцов было затруднено из-за высокой пористости. Лучший результат был достигнут при термической обработке образцов (термическое травление). Поверхностные микроскопические исследования были проведены на инверсионном металлургическом оптическом микроскопе IM7100 фирмы MEIJI TECHNO, а также на электронном микроскопе JSM–6510LV фирмы JEOL. Статическая / динамическая микротвердость и модуль упругости были определены стандартным методом на приборе DUH–211S фирмы SHIMADZU [2]. Испытания провели при десяти разных условиях нагрузки. На каждой загрузке были взяты 10 – 20 отпечатков.

Трещиностойкость определяли также стандартной формулой [19]

$$K_{IC} = 0.016 P \sqrt{\frac{E}{\pi C^3}} \quad (1)$$

с использованием данных, полученных на приборе DUH–211S. Испытания на сжатие образцов были проведены на гидравлическом давлении типа MC–1000.

3. Результаты и их обсуждение

После термической обработки размер образцов не изменился. Вес снизился на 0.1 %. Изменение веса вызвано высокотемпературным рафинированием.

На **Рисунке 1** представлена поверхность термически необработанного образца (TUHS) после полированной электрохимического травления (а); излом образца TUHS (б); поверхность полированного, термически обработанного образца (в); поверхность полированного, электрохимически травленного с последующей термической обработкой (г).

Очевидно, что термическое травление является лучшим методом для керамографии пористых керамических материалов. На **Рисунках 1а** и **б** границы зерен не просматриваются, хотя по пористости можно судить о том, что размер зерна в большинстве случаев не превышает 5 мкм. Поры равномерно распределены. Их средний размер составляет 2 – 4 мкм. На снимке видно, что размер основных зерен составляют 3 – 5 мкм, хотя есть и относительно крупные зерна размером 7 – 9 мкм. На **Рисунках 1в** и **г** хорошо видны границы зерен, размер большинства зерен не превышает 5 мкм. В редких случаях встречаются зерна размерами 10 мкм. Термическая обработка не влияет на размер зерна. В обоих случаях средние зерна в керамике примерно в два раза больше исходного порошка. Наблюдается большое количество двойниковых зерен.

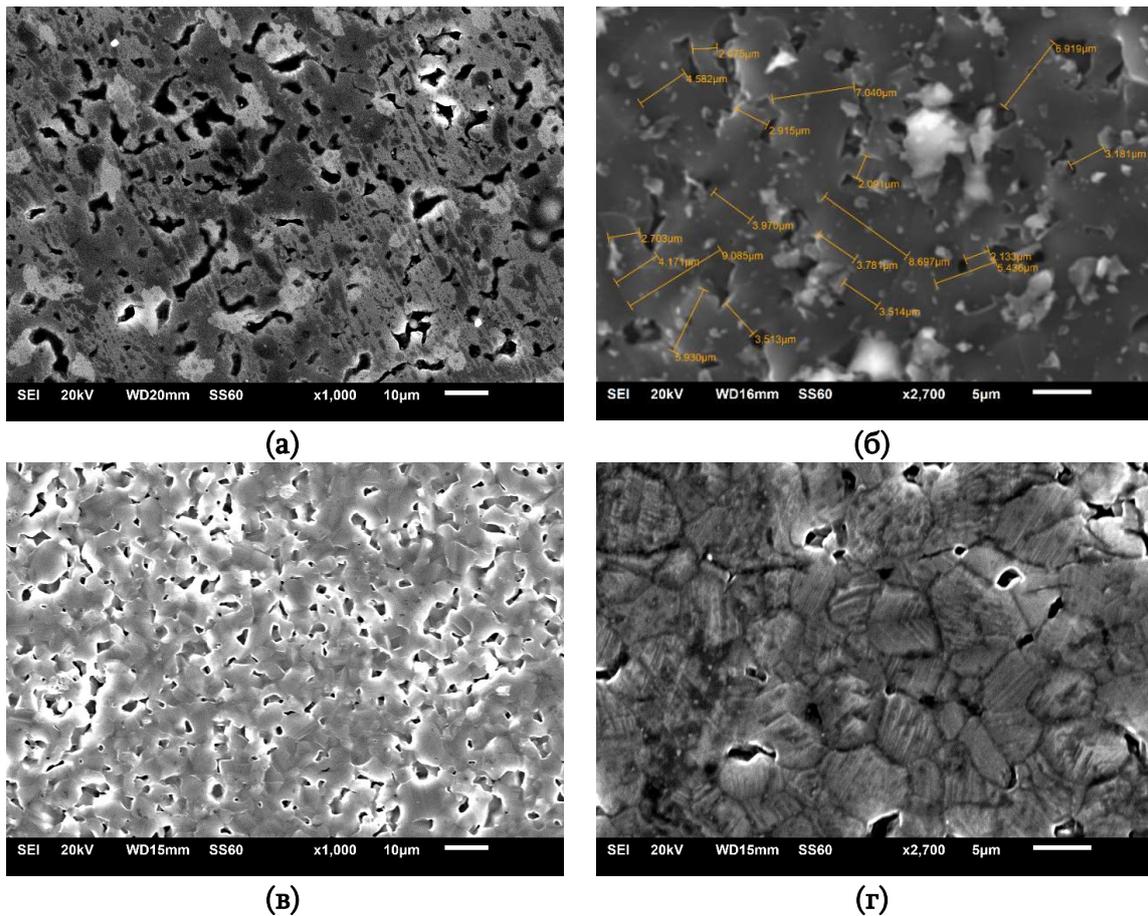


Рисунок 1. TUHS и THS поверхности и излом.

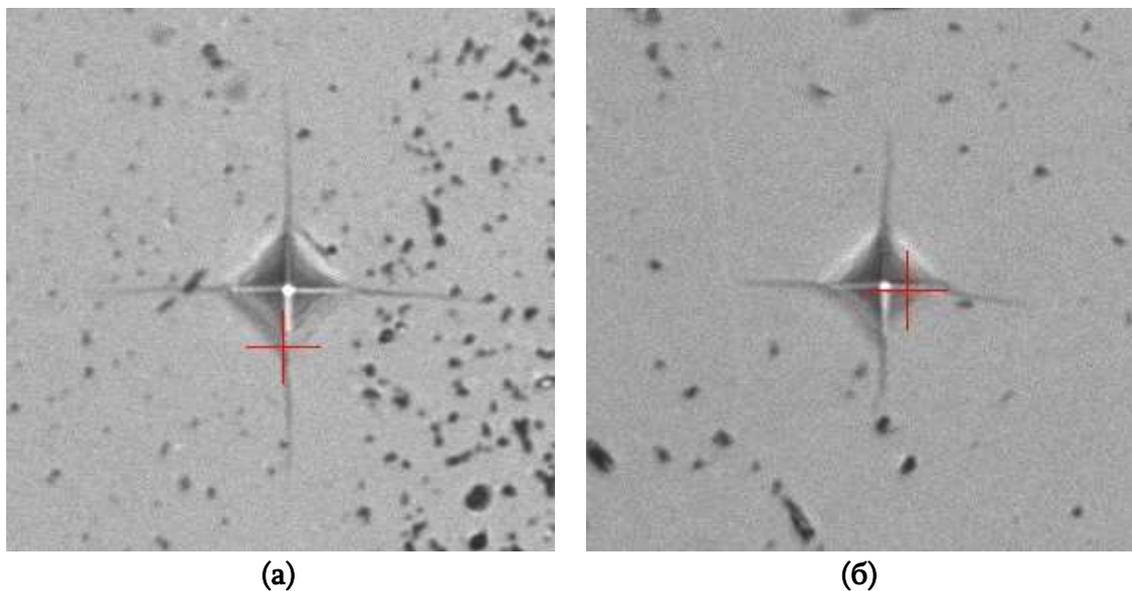


Рисунок 2. Отпечатки индентора на полированных поверхностях TUHS (а) и THS (б).

На **Рисунке 2** приведены отпечатки индентора Викерса на образцах TUHS (а) и THS (б) при 150 г нагрузке. Размер и форма отпечатков одинаковы, на обоих рисунках видны трещины, характерные для карбида бора. В случае THS длина трещин намного меньше по сравнению с TUHS, что может быть объяснено более высокой трещиностойкостью THS.

На **Рисунке 3** показаны графики, полученные с помощью программ прибора DUN-211S.

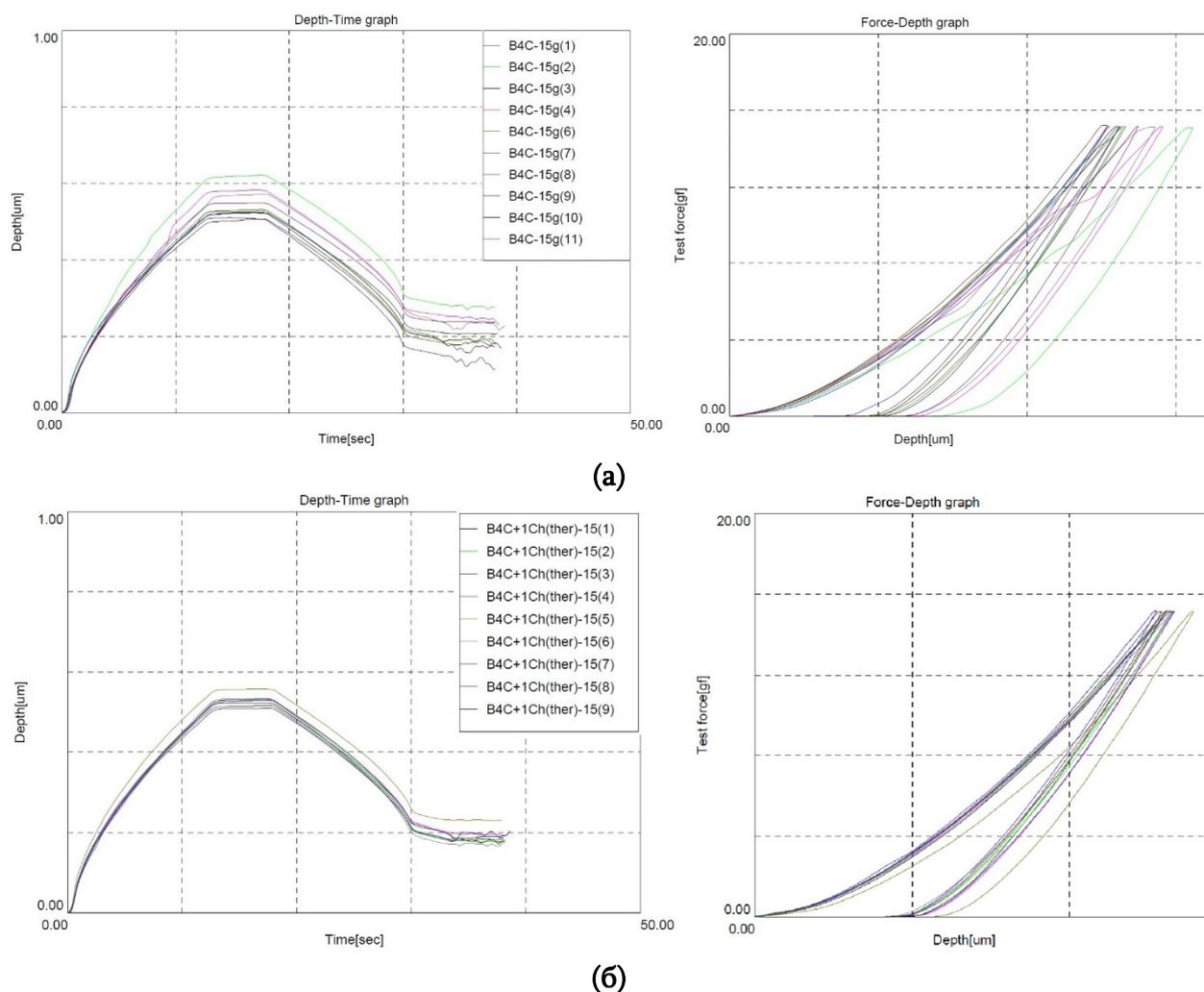


Рисунок 3. Графики зависимости параметров измерения на приборе DUN-211S: TUHS (а) и TNS (б) при нагрузке 15 г.

Графики слева иллюстрируют глубину отпечатка в зависимости от времени теста. Графики справа иллюстрируют глубину отпечатка в зависимости от нагрузки. Графики TUHS разбросаны и нестабильны. Есть несколько мест, где проваливается индентор. Графики же TNS стабильны. Средняя глубина отпечатка как под нагрузкой, так и после снятия нагрузки низка по сравнению с TUHS. Следовательно, высока как динамическая, так и статическая твердости (последняя не измерена из-за малого размера отпечатка).

В **Таблице 1** приведены основные результаты измерения физико-механических характеристик. Относительная плотность 85 – 90 % необходима для поглощающего элемента из карбида бора с целью увеличения ресурса, уменьшения распухания и фрагментация. В порах размещается часть атомов гелия, который выделяется за счет n, α -реакции, другая часть гелия выделяется, и этому способствуют поры карбида бора. Следующее увеличение пористости резко снижает прочностные свойства. Показатели прочности образца TUHS близки к показателям, приведенным в литературных данных [10]. Необходимо отметить заметное увеличение прочностных свойств после термической обработки.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов.

№	Характеристики	Результаты измерений	
		TUHS	THS
1	Относительная плотность, %	88 – 89	89 – 90
2	Прочность на сжатие, МПа	700	930
3	Динамическая твердость DHV, ГПа (0.1 Н)	19.2	19.6
4	Статическая твердость HV, ГПа (0.1 Н)	25.6	27.6
5	Модуль упругости E , ГПа (0.1 Н)	380	411
6	Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2} (0.1 Н)	2.12	2.64

Остальные показатели, приведенные в таблице, соответствует одной той же нагрузке (100 г). Все характеристики вышеуказанной нагрузке улучшаются после термической обработки. Характеристики измерений на каждой нагрузке представлены в виде графиков на Рисунках 4 и 5.

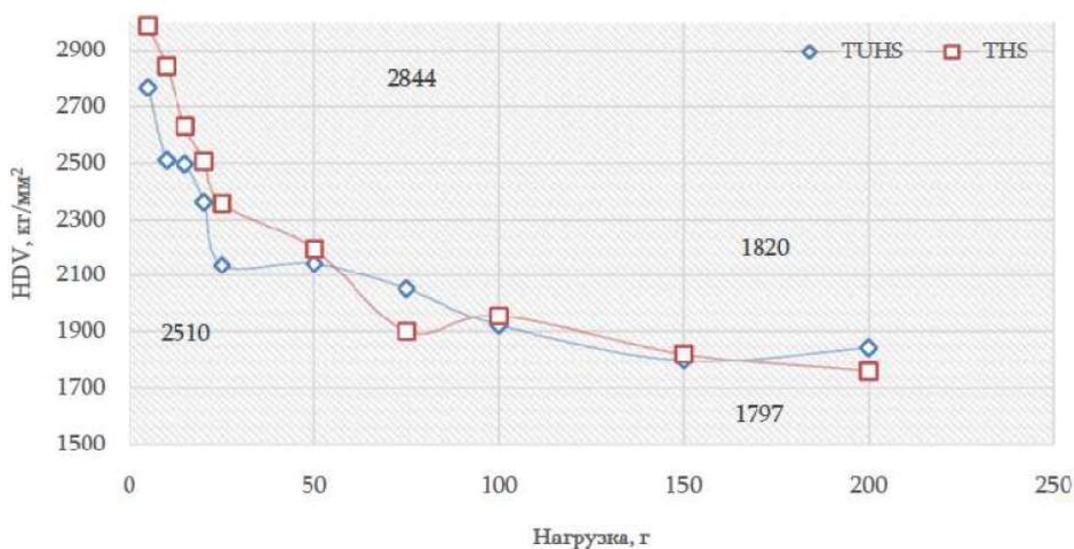


Рисунок 4. Зависимость динамической твердости от нагрузки.

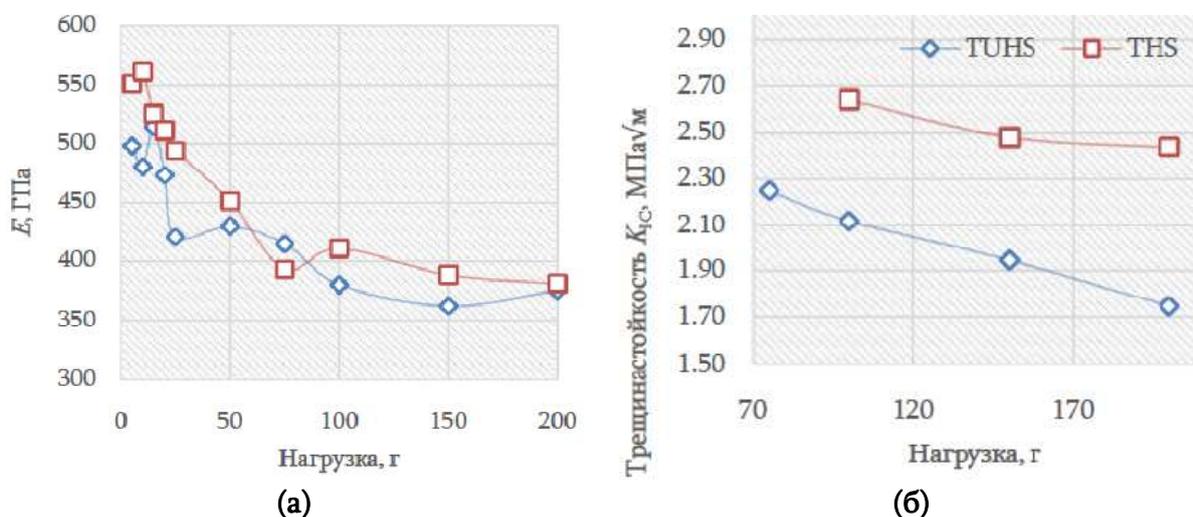


Рисунок 5. Зависимость модуля упругости (а) и трещиностойкости (б) от нагрузки.

Микротвердость TNS на 10 % превышает микротвердость TUNS при низких нагрузках (5 – 25 г). По сравнению с более высокими нагрузками (50 – 200 г) разница уменьшается.

Зависимость модуля упругости от нагрузки аналогична зависимости нагрузка-твердость. С увеличением нагрузки модуль упругости уменьшается. После термической обработки модуль упругости значительно увеличен. Разница между модулем упругости TUNS и TNS при различных нагрузках практически не меняется.

Что касается трещиностойкости, после термической обработки она увеличилась на 25 – 40 %. Увеличение трещиностойкости, по все вероятности, вызвано снятием теплового напряжения, что, как мы отмечали раньше, является большой проблемой для керамических изделий, полученных горячим прессованием.

4. Заключение

Изготовлены образцы $^{10}\text{B}_4\text{C}$ горячим прессованием при температуре 2100 °С и давлении 30 МПа после следующей термообработкой в вакууме при температуре 1800 °С.

Изучено влияние термической обработки на обрабатываемость и физико-механические свойства $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

Термическая обработка не повлияла на изменение размеров образцов. Не изменился также и размер зерен – один из функциональных характеристик керамики.

Термическая обработка благоприятно влияет на механическую обработку, уменьшает размер и количество сколов. Прочность на сжатие увеличилась на 33 %.

Твердость и модуль упругости, измеренные микроинденторами при низких нагрузках после термической обработки, резко улучшились. Эта тенденция уменьшается при высоких нагрузках и, наконец, исчезает.

Термическая обработка благоприятно влияет на снятие термических натяжений, стабилизирует и гомогенизирует микроструктуру. Наподобие металла наблюдается процесс «отпуска» – снижение твердости и увеличение трещиностойкости.

Ссылки

1. V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, M. Chhowalla. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94, 11, 3605-3628.
2. Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, N. Rekhviashvili. Thermal and mechanical properties of $\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$ ceramic composite. *J. Mater. Sci. & Eng. B*, 2015, 5, 9-10, 385-393.
3. K. Gillet, G. Roma, J.-P. Crocombette, D. Gosset. The influence of irradiation induced vacancies on the mobility of helium in boron carbide. *J. Nucl. Mater.*, 2018, 512, 288-296.
4. Yu. A. Bykovskii, K. N. Zaitsev, P. J. Kervalishvili, I. N. Nikolaev, A. A. Portnov, S. O. Shalamberidze. Neutron fluence sensor based on boron carbide. *Tech. Phys. Lett.*, 1993, 19, 7, 457-458.
5. P. J. Kervalishvili, G. S. Karumidze, Sh. Sh. Shavelashvili, G. I. Kalandadze, S. O. Shalamberidze. Semiconductor sensor for neutrons. *Sensors & Actuators A*, 1993, 36, 43-45.

6. P. J. Kervalishvili, S. O. Shalamberidze Yu. A. Bykovskii. Oriented boron carbide films produced by laser spraying. *Proc. Am. Inst. Phys.*, 1991, 524-527.
7. H. Werheit, M. H. Manghnani, U. Kuhlmann, A. Hushur, S. Shalamberidze. Mode Gruneisen parameters of boron carbide. *Solid State Sci.*, 2017, 72, 80-93.
8. A. Nino, A. Tanaka, Sh. Sugiyama, H. Taimatsu. Indentation size effect for the hardness of refractory carbides. *Mater. Trans.*, 2010, 51, 9, 1621-1626.
9. A. U. Khan, V. Domnich, R. A. Haber. Boron carbide-based armors: Problems and possible solutions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2017, 96, 6, 30-36.
10. В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Клочков, В. Б. Пономаренко, Е. М. Муралева, Т. М. Гусева. Поглощающие материалы стержней управления ядерных реакторов, 2012, Ульяновск, 57-95.
11. T. G. Abzianidze, A. M. Eristavi, S. O. Shalamberidze. Strength and creep in boron carbide (B_4C) and aluminum dodecaboride ($\alpha\text{-AlB}_{12}$). *J. Solid State Chem.*, 2000, 154, 1, 191-193.
12. G. I. Kalandadze, S. O. Shalamberidze, A. B. Peikrishvili. Sintering of boron and boron carbide. *J. Solid State Chem.*, 2000, 154, 1, 194-198.
13. H. Werheit, S. Shalamberidze. Advanced microstructure of boron carbide. *J. Phys. Cond. Matter*, 2012, 24, 38, 385-406.
14. T. Maruyama, Sh. Onose, T. Kaito, H. Horiuchi. Effect of fast neutron irradiation on the properties of boron carbide pellet. *J. Nucl. Sci. & Technol.*, 1997, 34, 10, 1006-1014.
15. Y. Morohashi, T. Maruyama, T. Donomae, Y. Tachi, Sh. Onose. Neutron irradiation effect on isotopically tailored $^{11}\text{B}_4\text{C}$. *J. Nucl. Sci. & Technol.*, 2008, 45, 9, 867-872.
16. I. A. Bairamashvili, M. V. Galustashvili, J. Sh. Jobava, V. G. Kvatchadze, Z. Z. Mestvirishvili. Composite ceramics based on boron carbide enriched in isotope ^{11}B as a promising radiation resistant structural material. *Nano Studies*, 2013, 8, 305-310.
17. T. Jianga, H. Jinb, Zh. Jina, J. Yanga, G. Qiaoa. An investigation of the mechanical property and thermal shock behavior of machinable $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$ ceramic composites. *J. Ceram. Proc. Res.*, 2009, 10, 1, 113-116.
18. B. M. Moshtaghioun, A. L. Ortiz, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez. Toughening of super-hard ultra-fine grained B_4C densified by spark-plasma sintering via SiC addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, 1395-1401.
19. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness – I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, 533-538.