

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГАФНИЯ

*О.Е. Кожевников, Н.Н. Пилипенко, А.С. Булатов, П.Н. Вьюгов,
В.С. Клочко, А.В. Корниец*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: kozhevnikov@kipt.kharkov.ua

Разработана комплексная методика получения высокочистого поликристаллического гафния с размером зерна, достаточным для огранки ориентированного полноразмерного монокристалла. Проведены структурные и низкотемпературные ультразвуковые исследования моно- и поликристаллических образцов в диапазоне 78...300 К. По данным скорости распространения ультразвуковых волн частотой 50 МГц определены независимые адиабатические константы тензора упругости c_{11} и c_{33} монокристалла гафния. Исследовано влияние структурного совершенства кристалла и примесной чистоты на величину констант. Показано, что резонансные и релаксационные особенности в поведении коэффициента поглощения ультразвука в моно- и поликристаллическом гафнии обусловлены дислокациями.

ВВЕДЕНИЕ

Гафний (Hf) является элементом IVB подгруппы периодической системы Менделеева наряду с титаном и цирконием. Физические и химические свойства этих металлов очень схожи, однако основные применения в реакторостроении принципиально различны вследствие нейтронно-физических характеристик. Гафний обладает хорошими механическими и коррозионно-стойкими свойствами, что позволяет использовать его для изготовления органов регулирования систем управления и защиты реакторов, боксов для хранения радиоактивных материалов.

Физические свойства гафния в большой степени зависят от содержания примесей и структурного состояния. Учет влияния этих факторов требует постановки задачи проведения исследований на монокристаллических образцах. Получение монокристаллов затруднено способностью металла образовывать две аллотропические формы – с кубической объемно-центрированной решеткой (ОЦК) в высокотемпературной области $T_{пл} > T > T_S$ (β -фаза) и гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) при $T < T_S$ (α -фаза), где $T_{пл}$ – температура плавления гафния (2500 К), T_S – температура фазового превращения (2033 К). Полиморфный переход $\beta \rightarrow \alpha$ при T_S сопровождается значительной величиной «скачка» атомного объема элементарной ячейки, что сказывается на возможности получения крупноразмерных ориентированных монокристаллов α -Hf. Изучение монокристаллов дает возможность более правильно оценить истинные физико-механические свойства, связанные с собственной природой металла, что невозможно сделать при исследованиях на поликристаллических образцах в присутствии границ зерен.

Целью представляемой работы являлись разработка методов получения крупных высокочистых ориентированных монокристаллов гафния, высокочистого поликристаллического гафния и исследование их свойств.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Зонная перекристаллизация является одним из наиболее эффективных способов рафинирования металлов и получения их в монокристаллическом виде. Метод основан на практическом использовании явления различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах основного компонента.

Полиморфные превращения имеют большое практическое значение, так как вследствие различной растворимости легирующих элементов в высоко- и низкотемпературных модификациях вещества можно путем термической обработки получать желаемую структуру и изменять в значительном диапазоне физико-химические свойства металлов и сплавов. Структурные превращения характерны более чем для 50 металлов, в том числе и для металлов IVB подгруппы – титана (при 1155 К), циркония (1138 К) и гафния (2033 К).

Одна из наиболее широко применяемых классификаций ГПУ-металлов основана на значении отношения c/a (a и c – параметры решетки), точнее на величине отклонения c/a от характерного для идеальной ГПУ-решетки значения 1,633. По величине c/a ГПУ-металлы можно разделить на три класса: 1) $c/a < 1,633$ (Ti, Zr, Hf, V и др.); 2) $c/a \approx 1,633$ (Mg, Co); 3) $c/a > 1,633$ (Zn, Cd). От величины c/a зависит соотношение плотности атомов в различных направлениях и плотности упаковки атомов в плоскостях, а это предопределяет плоскость первичного скольжения, систему двойникования, плоскость залегания дислокационных петель.

Схематическое изображение основных плоскостей решетки α -структуры (базисной (0001), призматической ($10\bar{1}0$) и пирамидальной ($10\bar{1}1$)) приведено на рис. 1.

В ГПУ-металлах с $c/a < 1,633$ длина связей в базисных плоскостях больше, чем в плоскостях призмы $\{10\bar{1}0\}$. Вследствие этого скольжение

преимущественно происходит вдоль более прочных призматических плоскостей. Главному направлению скольжения отвечает минимальный вектор Бюргерса $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$. С повышением температуры отношение c/a возрастает и появляется тенденция к базисному скольжению. Металлы с $c/a < 1,633$ характеризуются достаточно высокими температурами плавления и полиморфного превращения [1, 2].

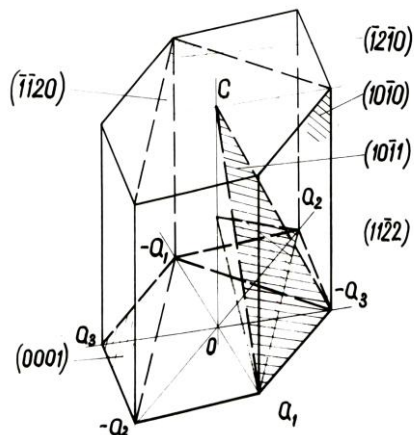


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической решетки ГПУ-структуры и индексы плоскостей

Атом гафния ($z = 72$) имеет внешнюю электронную конфигурацию $5p^6 - 5d^2 6s^2$. В твердом состоянии четыре внешних валентных $d^2 s^2$ -электрона коллективизированы. Подвалентная оболочка имеет внешнюю p^6 -конфигурацию. При сближении атомов вначале перекрываются только внешние сферически-симметричные s^2 - и d^2 -орбитали, это приводит к плотной упаковке α -Нф. Отношение c/a у гафния меньше идеального, что свидетельствует о несколько меньшем перекрытии s -орбиталей и менее сильных связях в области базиса.

Расположение атомов в решетке низкотемпературной ГПУ-структуры гафния показано на рис. 2.

МЕТОДИКА, МАТЕРИАЛЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения высокочистых образцов гафния был выбран метод вертикальной бестигельной зонной плавки (ЗП) круглых стержней в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па с электронно-лучевым нагревом. Метод

получения высокочистых образцов гафния достаточно подробно описан в работах [3–5]. К преимуществам этой методики можно отнести: возможность проводить выращивание монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов с температурой плавления свыше 2200 К; отсутствие тигля; создание узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов; высокую удельную концентрацию мощности.

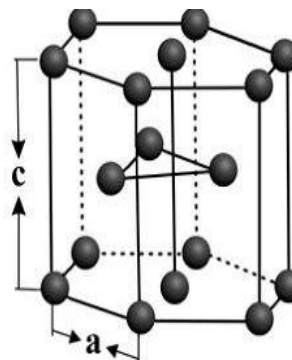


Рис. 2. Расположение атомов в ГПУ-решетке гафния

Как исходный материал использовался йодидный гафний промышленного производства марки ГФИ. Процесс рафинирования проводился в несколько этапов. После выполнения прогрева исходной заготовки с целью обезгаживания и проведения последующих этапов ЗП с различными скоростями (от 16 до 1 мм/мин) были получены образцы в виде стержней длиной 200...300 мм с круглым сечением диаметром 8...10 мм (рис. 3).

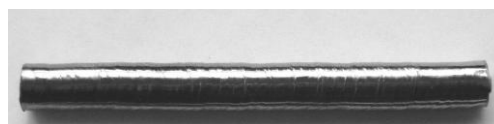


Рис. 3. Образец высокочистого гафния

Эксперименты с целью получения крупных зерен металла проводились с применением методики медленного нагрева и охлаждения слитка в области температуры полиморфного превращения T_S (так называемый этап термоциклирования). Эксперимент проводился при нескольких циклических проходах в течение 4...6 ч. Металлографические исследования показали наличие крупных зерен гафния длиной до 25 мм, вытянутых вдоль стержня [3]. Результаты элементного анализа рафинированных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов гафния

Гафний	Концентрация химического элемента, мас. %									
	Hf	Zr	O	N	C	Mo	Fe	Al	Ti	Nb
Нф йодидный	99,58	0,23	0,03	0,003	0,04	0,07	0,007	0,003	0,003	0,006
Нф после ЗП	99,86	0,12	0,02	0,0004	0,024	0,012	0,00004	<0,00001	0,0002	0,004

Перед проведением рентгеноструктурных и металлографических исследований слиток гафния методом электроэрозионной резки разделялся на цилиндрические столбики длиной 10...12 мм и диаметром 8...10 мм. Торцы образцов шлифовались и подвергались травлению для выявления микроструктуры. Морфология поверхности изучалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,0. Оптическим методом при использовании микроскопа ММР-4 проводилось визуальное изучение шлифов и фотографирование зеренной структуры.

Ориентация монокристаллов с выделением направлений $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ ГПУ-решетки выполнялась на дифрактометре ДРОН-1,0. Точность ориентации находилась в пределах $\pm 1,5^\circ$, мозаичность кристаллов была $\pm 4'..5'$. Монокристаллические образцы имели произвольную форму толщиной ~ 3 мм вдоль выделенных кристаллографических направлений.

По рентгеноструктурным данным определены параметры кристаллической решетки гафния: $a = (0,31950 \pm 5 \cdot 10^{-5})$ нм и $c = (0,50542 \pm 5 \cdot 10^{-5})$ нм (при 298 К), что отвечало плотности $\rho = 13,263$ г/см³ и осевому соотношению $c/a = 1,5819$. Выполнена

оценка плотности дислокаций при использовании выражения Вассамиле и Смолуховского [6]:

$$\Lambda = \frac{\beta}{\sqrt{\langle b^2 \rangle} L_1 L_2}, \quad (1)$$

где β – уширение дифракционной линии («кривая качания») за счет наличия дислокаций; L_1 – площадь освещаемого участка; L_2 – глубина освещаемой области; $\langle b^2 \rangle$ – среднее значение квадрата проекции вектора Бюргера на отражающую поверхность. В качестве отражающей плоскости в Cu-K β -излучении использовали плоскость (0001). При $\beta = 2,4 \cdot 10^{-3}$ рад для монокристалла, полученного в ходе зонного рафинирования, плотность дислокаций составила $\sim 1,1 \cdot 10^6$ см⁻². Значение $L_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ см², $L_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ см, $\langle b^2 \rangle = c^2 = 25,545 \cdot 10^{-16}$ см (где c – параметр ГПУ-решетки кристалла).

Полученные значения параметров a и c позволили рассчитать основные геометрические характеристики решетки α -Hf: расстояние до ближайших атомов в первой координационной сфере решетки гафния; расстояние между основными плоскостями; плотность атомов на плоскостях. Расчеты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные геометрические характеристики ГПУ-решетки монокристалла гафния

Характеристика	Формула расчета	Значение
Первая координационная сфера (расстояние до ближайших атомов, нм)		
6 атомов на расстоянии $1/3 [11\bar{2}0]$	a	0,31950
6 атомов на расстоянии $1/6 [20\bar{2}3]$	$\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$	0,31287
Расстояние между плоскостями, нм		
базисными $\{0001\}$	$c/2$	0,25271
призматическими $\{10\bar{1}0\}$	$\frac{a}{\sqrt{3/2}}$	0,26087
пирамидальными $\{10\bar{1}1\}$	$\frac{ac\sqrt{3}}{\sqrt{3a^2 + 4c^2}}$	0,24270
Плотность атомов на плоскостях, нм ⁻²		
базисных $\{0001\}$	$2/(a^2\sqrt{3})$	11,229
призматических $\{10\bar{1}0\}$	$2/(ac)$	12,385
пирамидальных $\{10\bar{1}1\}$	$\frac{4}{a\sqrt{3a^2 + 4c^2}}$	10,864

Плоскостями наиболее плотной упаковки в гафнии являются призматические плоскости $\{10\bar{1}0\}$ (с плотностью 12,385 нм⁻²), далее следуют базисные $\{0001\}$ и пирамидальные $\{10\bar{1}1\}$.

Для гафния длина связей в базисных плоскостях больше, чем длина связей в плоскостях призмы $\{10\bar{1}0\}$, поэтому скольжение преимущественно происходит вдоль более прочных призматических плоскостей. Система базисного скольжения начинает активно действовать только при высоких температурах [1, 2].

На фотографии микроструктуры полученного поликристаллического образца (рис. 4) можно увидеть длинные отрезки линий скольжения по призматическим плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ и короткие отрезки линий скольжения по базисным плоскостям $\{0001\}$.

На моно- и поликристаллических образцах высокочистого гафния изучалось влияние чистоты и совершенства структуры на температурную зависимость (в интервале 78...300 К) акустических и упругих свойств металла.

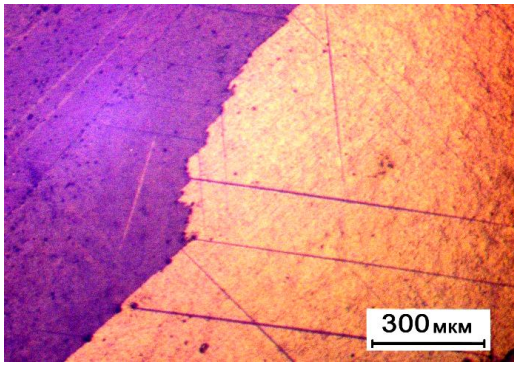


Рис. 4. Микроструктура зонноплавленного гафния с линиями систем скольжения

Применялась импульсная ультразвуковая техника, позволяющая при проведении эксперимента одновременно получать данные о скоростях распространения ($V_{L,S}$) и поглощения ($\alpha_{L,S}$) энергии ультразвуковых волн. Возбуждение продольных (L) и сдвиговых (S) плоскополяризованных волн в образцах создавалось пьезопреобразователями из ниобата лития с собственной резонансной частотой 50 МГц. Акустический контакт «пьезопреобразователь – образец» достигался при использовании силиконового масла и меда. Более подробно принципиальная схема методики описана в работе [7]. Исследования выполнялись в азотном сосуде Дьюара в режиме отогрева со скоростью 40 К/ч и температурным шагом 0,2 К. Точность определения относительных изменений составляла $V_{L,S} \sim 10^{-6}$ и $\alpha_{L,S} \sim 10^{-3}$, что позволило прецизионно изучить динамические свойства материала.

Полученные данные о скорости распространения продольного V_L ультразвука в монокристаллических образцах гафния позволили определить независимые адиабатические константы тензора упругости c_{11} и c_{33} согласно общепринятому уравнению:

$$\rho V_{L,S}^2 = f(c_{i,j}), \quad (2)$$

где ρ – плотность гафния, определенная по рентгеноструктурным данным. Константы упругости c_{11} , c_{33} определялись непосредственно при прямых измерениях скорости V_L в направлении распространения $[0001]$ (c_{33}) и $[10\bar{1}0]$ (c_{11}). Суммарная оценка погрешности, включая плотность и геометрические отклонения, в абсолютных значениях констант упругости c_{11} , c_{33} составила $\sim 0,5\%$.

Упругие характеристики поликристаллических образцов гафния определялись по экспериментальным данным величин скорости распространения продольных V_L и сдвиговых V_S ультразвуковых волн и плотности ρ . Упругие модули и коэффициент Пуассона для поликристаллических образцов определялись согласно известным соотношениям:

$$E = \rho V_S^2 \left(\frac{3V_L^2 - 4V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \right); \quad (3)$$

$$B = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right); \quad (4)$$

$$G = \rho V_S^2; \quad (5)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{2(V_L^2 - V_S^2)}, \quad (6)$$

где E – модуль Юнга; B – объемный модуль всестороннего сжатия; G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона. На погрешность определения упругих модулей влияла степень анизотропии крупнозернистых поликристаллических образцов.

Результаты исследования скорости распространения продольных ультразвуковых волн частотой 50 МГц в направлениях $[10\bar{1}0]$ (V_{11}) и $[0001]$ (V_{33}) в монокристалле зонноплавленного гафния представлены на рис. 5. Для сравнения приведены данные для монокристалла йодидного гафния [8]. Видно, что для монокристалла высокочистого гафния характерны более высокие значения скорости распространения V_L по сравнению с йодидным. При этом более заметно различие наблюдается при распространении ультразвуковых волн в направлении $[10\bar{1}0]$ (упругоизотропная базисная плоскость). При температуре 300 К эта разница в значениях достигает $\sim 6\%$. Это можно объяснить влиянием более высокого структурного совершенства на упругость монокристаллов зонноплавленного гафния.

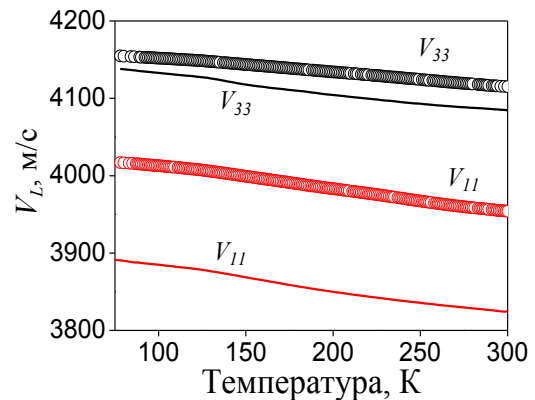


Рис. 5. Температурная зависимость скорости распространения продольных ультразвуковых волн V_L частотой 50 МГц в монокристаллах зонноплавленного гафния. V_{11} , V_{33} – распространение волн вдоль направлений $[10\bar{1}0]$ и $[0001]$ соответственно. Сплошная тонкая линия – данные V_{11} и V_{33} для монокристалла йодидного гафния [8]

На рис. 6 показана температурная зависимость адиабатических постоянных $c_{11} = \rho V_{11}^2$ и $c_{33} = \rho V_{33}^2$ тензора упругости высокочистого зонноплавленного гафния в сравнении со значениями для йодидного гафния (отмечены сплошными тонкими линиями). Можно увидеть незначительный для c_{33} и заметный для c_{11} ($\sim 6\%$ при $T = 300$ К) рост величины константы в случае зонноплавленного образца.

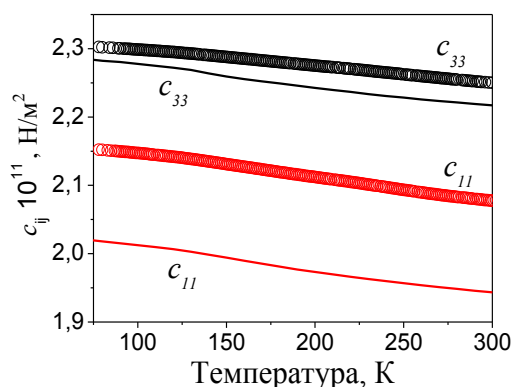


Рис. 6. Температурная зависимость адиабатических постоянных тензора упругости для монокристалла зонноплавленного гафния. Сплошной тонкой линией отмечены данные c_{11} и c_{33} для монокристалла йодидного гафния [8]

Поскольку величина упругих характеристик определяется силами межатомной связи, которая зависит от расстояния между ближайшими соседними атомами, то можно предположить, что рафинирование гафния более заметно сказалось на состоянии базисных плоскостей кристалла. Также можно выделить и более заметное снижение искажений, приносимых, с одной стороны, примесями, с другой стороны, дислокациями роста, плотность которых заметно выше у йодидного монокристалла ($\Lambda \sim 4,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ в сравнении с $\Lambda \sim 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ для зонноплавленного монокристалла). Это предположение подтверждается тем, что гафний имеет относительно низкую плотность упаковки атомов именно по базисным плоскостям.

Более существенно влияние чистоты отразилось на динамических свойствах монокристаллического гафния, что наглядно продемонстрировано на примере температурной зависимости коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн мегагерцового диапазона частот (20, 50 и 150 МГц) при их распространении вдоль направления [0001] кристалла (рис. 7).

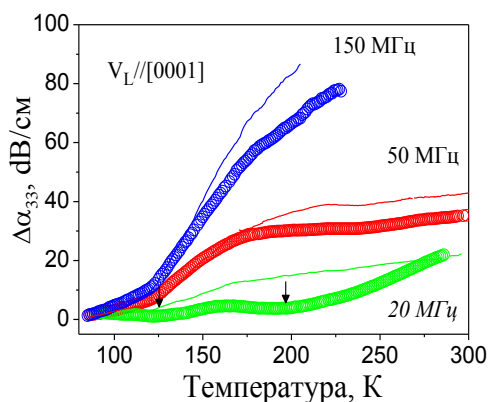


Рис. 7. Температурная зависимость изменения поглощения продольных ультразвуковых волн в монокристалле зонноплавленного гафния. Сплошные линии – данные для монокристалла йодидного гафния. Распространение ультразвука в направлении [0001] кристалла

Значения коэффициента поглощения ультразвука для наглядности сведены к единому значению при $T = 78 \text{ К}$, равному для всех кривых, что позволило проследить за изменением величины коэффициента поглощения с ростом температуры. Также приведены данные и для йодидного монокристалла гафния, отмеченные на рисунке тонкими сплошными линиями.

Как видно из рис. 7, кривые $\Delta\alpha_{33}(T)$ демонстрируют менее заметное изменение коэффициента с ростом температуры в сравнении с йодидным монокристаллом, обусловленное вкладом дислокаций, плотность которых в рафинированном монокристалле гафния ниже. На графике зависимости $\Delta\alpha_{33}(T)$ в монокристалле высокочистого гафния выявлены резонансные максимумы, отмеченные на рис. 7 стрелками. Источником резонанса являются участки дислокации, закрепленные примесями и вибрирующие подобно струне в пределах потенциальной ямы Пайерлса-Набарро.

В рамках струнной модели Гранато-Люкке [9] поглощение ультразвуковых волн вызвано наличием сил торможения, демпфирующих колебание дислокаций. При некоторой определенной частоте коэффициент поглощения ультразвуковых волн должен иметь максимум, величина которого будет определяться соотношением величин собственной резонансной частоты дислокационного отрезка и сил торможения, демпфирующих его колебание. Очевидным является то, что обе величины чувствительны к температуре.

Потери энергии ультразвуковой волны, вызванные такими колебаниями дислокационных отрезков, в рамках струнной модели можно количественно оценить выражением

$$\alpha = N \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) F(\omega) d \Lambda L^2, \quad (7)$$

где $\omega_0 = \frac{1}{L} \left(\frac{2G}{\rho(1-\nu)} \right)^{\frac{1}{2}}$; $N = \frac{2(1-\nu)}{V\pi^3}$; $d = \frac{B}{2\pi\rho b^2}$;

$F(\omega) = \left\{ \left[1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right)^2 \right] + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left(\frac{d}{\omega_0} \right)^2 \right\}^{-1}$, d – величина демпфи-

рования; B – коэффициент динамического торможения; b – вектор Бюргерса; ρ – плотность; ω – круговая частота; Λ – плотность дислокаций; ω_0 – собственная частота колебаний дислокационных сегментов; L – длина дислокационных сегментов; G – модуль сдвига; V – скорость звука.

В обычных материалах такая особенность температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука наблюдается при частотах в сотни мегагерц и более наглядно проявляется на механическом спектре внутреннего трения. Снижение концентрации примесных атомов («мягких» стопоров дислокаций) привело к увеличению длины дислокационных сегментов, ограниченных примесями, а поскольку от длины сегментов зависит их собственная частота колебаний ($\omega_0 \sim \frac{1}{L}$), то наблюдаемые резонансные

эффекты на зависимости $\Delta\alpha_{33}(T)$ при частоте 20 МГц являются следствием достаточного количества участков дислокаций, колеблющихся с $\omega_0 \sim 20$ МГц.

Также следует отметить, что заметную роль в дислокационном поглощении ультразвука играет длина дислокационных сегментов, приближающаяся к длине источников Франка-Рида.

При исследовании влияния чистоты на скорость распространения продольных V_L и сдвиговых V_S ультразвуковых волн частотой 50 МГц в поликристаллических образцах гафния, вырезанных из различных участков зонноплавленного прутка и незначительно отличающихся содержанием примесей (99,88% Hf против 99,86% Hf), была обнаружена заметная разница (~5%) по величине скорости во всем интервале температур исследования (рис. 8 и 9). Это обусловлено различной ориентацией зерен на пути распространения волн в образцах. Следовательно, это – особенность крупнозернистых анизотропных материалов, а не влияние концентрации примесей. Вместе с тем на зависимости $V_L(T)$ для 99,86% Hf (см. рис. 8) можно заметить прогиб в сочетании с протяженной экстремальной зависимостью коэффициента поглощения, предполагающий развитие термоактивированных релаксационных процессов, вызванных дислокационным трением (по типу Бордони) (рис. 10).

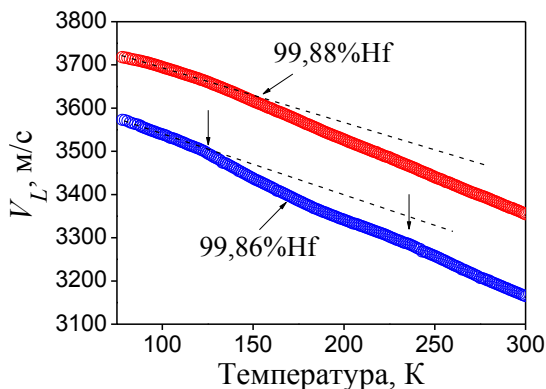


Рис. 8. Температурная зависимость скорости распространения продольных ультразвуковых волн частотой 50 МГц в поликристаллическом зонноплавленном гафнии

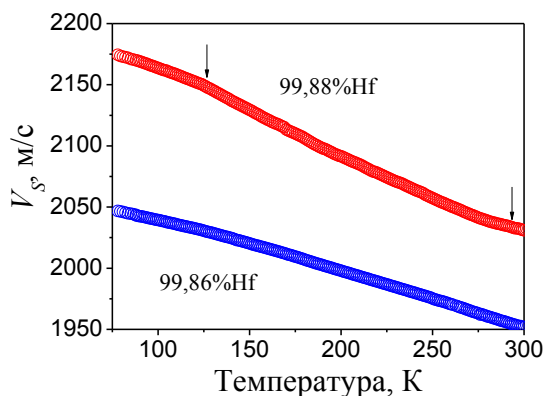


Рис. 9. Температурная зависимость скорости распространения сдвиговых ультразвуковых волн частотой 50 МГц в поликристаллическом зонноплавленном гафнии

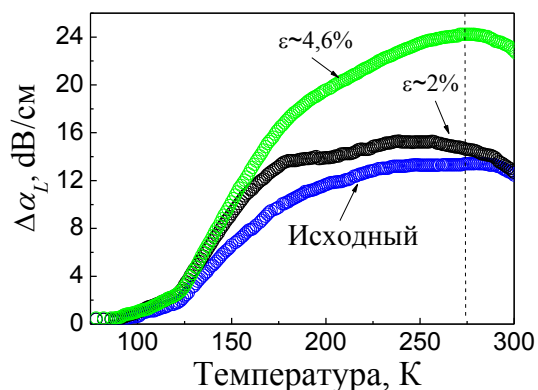


Рис. 10. Влияние деформации (одноосное сжатие) на температурную зависимость поглощения продольных ультразвуковых волн частотой 50 МГц в поликристаллическом образце зонноплавленного гафния чистой 99,86%

Такой тип релаксации, как известно, более заметно проявляется в слабдеформированных (до $\epsilon \sim 5\%$) моно- и поликристаллических образцах. Действительно, с ростом деформации наблюдается заметное усиление экстремальной зависимости, вызванное увеличением плотности «релаксирующих» дислокаций (см. рис. 10). Надо заметить, что протяженность максимума $\Delta\alpha_L(T)$ не позволила точно определить активационные параметры выявленного релаксационного процесса при использовании модели Дебая. Однако возможность разложения максимума на спектральные составляющие позволяет определить их на качественном уровне. Таким образом, была определена энергии активации пика Бордони с температурой локализации ~ 270 К при использовании известного выражения [10]

$$E_a = \frac{2,63RT_1T_2}{T_2 - T_1}, \quad (8)$$

где $R = 5,19 \cdot 10^{19}$ эВ/(моль·К) – молярная газовая постоянная; $T_1 \sim 210$ К и $T_2 \sim 350$ К – температуры, соответствующие ширине максимума поглощения на половине его высоты.

Ее величина составила $\sim 0,12$ эВ, что близко к энергии активации α -пика Бордони, обусловленного образованием двойных перегибов (через потенциальный барьер Пайерлса-Набарро) на краевых дислокациях. Следует отметить, что определение энергии активации по сдвигу температуры локализации протяженного максимума, который наблюдался при частоте ультразвука 60 МГц, дало величину $\sim 0,007$ эВ. Это ближе всего к релаксационному процессу, вызывающему δ -пика Бордони, которые связаны с образованием двойных перегибов на невинтовых (71°) дислокациях. Вместе с тем столь низкая величина энергии активации указывает на то, что этот релаксационный процесс может быть обусловлен движением двойных перегибов вдоль винтовой дислокации. На релаксационном спектре внутреннего трения эти пики расположены при более низких температурах.

Таким образом, однозначно определить, на каких дислокациях в поликристалле зонноплавленного гафния происходит образование двойных перегибов через потенциальный барьер Пайерлса-Набарро не представляется возможным.

По мнению авторов работы [11], подобная протяженность максимума внутреннего трения вызвана суперпозицией системы релаксантов со значительным статистическим разбросом параметров релаксации, обусловленным случайным распределением дислокаций и внутренних напряжений, создаваемых структурными дефектами в кристалле. Иными словами, в нашем случае это может быть результатом образования двойных перегибов на дислокационных сегментах, расположенных в различных системах скольжения гафния. Следовательно, важными параметрами становятся величина сдвиговых напряжений, создаваемых «ультразвуковой» деформацией в плоскостях легкого скольжения дислокаций (эта величина чувствительна к направлению вектора поляризации ультразвуковой волны), и поле упругих напряжений, создаваемое примесями в кристалле (так называемые «мягкие» стопоры дислокаций). Присутствием таких факторов можно объяснить отсутствие характерной «ступеньки» на зависимости $V_{L,S}(T)$ в сочетании с ярко выраженным дебаевским максимумом на зависимости $\Delta\alpha_L(T)$.

Результаты вычисления упругих характеристик образцов поликристаллического зонноплавленного гафния, выполненные при $T = 300$ К по экспериментальным данным скорости распространения ультразвуковых волн, подтверждают влияние упругой анизотропии на акустические свойства материала (табл. 3). Сравнение этих величин с известными данными из работ [12, 13] (140 ГПа для модуля Юнга, 54,2 ГПа для модуля сдвига и 0,29 для коэффициента Пуассона) свидетельствует об отсутствии изотропного распределения кристаллитов в исследуемых поликристаллических образцах высококчистого гафния.

Таблица 3

Упругие характеристики образцов поликристаллического зонноплавленного гафния при $T = 300$ К

Образец	Упругие характеристики			
	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	ν
99,86% Hf	115,6	51,4	69,1	0,19
99,88% Hf	133,3	55,1	76,2	0,21

ВЫВОДЫ

Разработана и реализована комплексная методика получения высококчистых полно-размерных монокристаллических образцов полиморфных материалов, включающая вакуумную зонную плавку и термоциклирование в области температуры полиморфного превращения. Исследованы ориентированные монокристаллы гафния, определены параметры кристаллической

решетки, выполнена оценка плотности дислокаций. Приведены новые сведения о прецизионных низкотемпературных (78...300 К) исследованиях акустических и упругих свойств высококчистых образцов моно- и поликристаллического гафния. Представлены данные независимых констант тензора упругости c_{11} , c_{33} . Показан незначительный рост их величины в сравнении с исходным йодидным гафнием, обусловленный структурным совершенством рафинированного материала. Впервые получены данные о температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука (20...150 МГц), которые демонстрируют наличие резонансного и релаксационного дислокационного трения (по типу Бордони), вызванного ростом подвижности дислокаций вследствие уменьшения количества их «мягких» стопоров – примесных атомов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.К. Григорович. *Металлическая связь и структура металлов*. М.: «Наука», 1988, 296 с.
2. Т.П. Черняева, В.М. Грицина. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном воздействии // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2008, №2, с. 15-27.
3. П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева. Получение высококчистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* (18). 2009, №6, с. 19-24.
4. О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, В.Д. Вирич. Рафинирование гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фіз. «Ядра, частинки, поля»*, 2013, №1069, в. 4 (60), с. 81-86.
5. О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко. Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2015, №2, с. 89-94.
6. L.F. Vassamillet, R. Smoluchovski. Measurement of dislocation densities by the hambot method // *Journal of Applied Physics*. 1959, v. 30, p. 418-425.
7. В.Д. Филь, П.А. Безуглый, Е.А. Масалитин, В.И. Денисенко. Установка для изучения изменений поглощения и скорости ультразвука // *ПТЭ*. 1973, №3, с. 210-213.
8. А.В. Корниец, А.С. Булатов. Упругие и акустические свойства монокристаллического гафния в интервале температур 78...300 К // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (110). 2017, №4, с. 47-53.
9. Р. Труэл, Ч. Эльбаум, Б. Чик. *Ультразвуковые методы в физике твердого тела*. М.: «Мир», 1972, 142 с.
10. В.С. Постников. *Внутреннее трение в металлах*. М.: «Металлургия», 1974. 304 с.

11. Е.Н. Ватажук, В.Д. Нацик. Статистический анализ низкотемпературного дислокационного пика внутреннего трения (пик Бордони) в наноструктурной меди // *Физика низких температур*. 2011, т. 37, №7, с. 792-799.

12. R. Tricot. The metallurgy and functional

properties of hafnium // *J. of Nuclear Materials*. 1992, v. 189, N 3, p. 277-288.

13. В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, В.Б. Пономаренко. *Гафний в ядерной технике*. Димитровград: НИИАР, 1993, 142 с.

Статья поступила в редакцию 26.12.2017 г.

ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОЧИСТОГО МОНО- ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО ГАФНІЮ

О.Є. Кожевніков, М.М. Пилипенко, О.С. Булатов, П.М. В'югов, В.С. Клочко, А.В. Корнієць

Розроблено комплексну методику отримання високочистого полікристалічного гафнію з розміром зерна, достатнім для огранки орієнтованого повнорозмірного монокристала. Проведено структурні та низькотемпературні ультразвукові дослідження моно- та полікристалічних зразків у діапазоні 78...300 К. За даними швидкості поширення ультразвукових хвиль частотою 50 МГц визначено незалежні адіабатичні константи тензора пружності c_{11} і c_{33} монокристала гафнію. Досліджено вплив структурної досконалості кристала та домішкової чистоти на величину констант. Показано, що резонансні і релаксаційні особливості в поведінці коефіцієнта поглинання ультразвуку в моно- та полікристалічному гафнію обумовлено дислокаціями.

OBTAINING AND RESEARCH OF HIGH-PURITY SINGLE CRYSTALS AND POLYCRYSTALS OF HAFNIUM

O.E. Kozhevnikov, M.M. Pylypenko, A.S. Bulatov, P.N. Vjugov, V.S. Klochko, A.V. Korniets

A complex technique for obtaining high-purity polycrystalline hafnium with a grain size sufficient to cut an oriented full-size single crystal has been developed. Structural and low-temperature ultrasonic studies of mono- and polycrystalline samples at the range 78...300 K were carried out. According to the propagation velocity of ultrasonic waves with a frequency of 50 MHz, independent adiabatic constants of the elasticity tensor c_{11} and c_{33} of a hafnium single crystal were determined. The influence of the structural perfection of the crystal and impurity cleanness on the value of the constants was studied. It is shown that resonance and relaxation features in the behavior of the ultrasonic absorption coefficient in mono- and polycrystalline hafnium are caused by dislocations.