

## СВОЙСТВА ГАФНИЕВЫХ ПРУТКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОВКИ

*Г.И.Волокита, Э.А.Резниченко, В.П.Чернуха, В.И.Савченко\**

*НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ, \*ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г.Харьков*

Вивчені структура і механічні властивості злитків і прутків з гафнію марки ГФЭ-1, деформованих з різними ступенями обтиснення при температурах від кімнатної до 980 °С, у вихідному і відпаленому стані. Визначені середній розмір зерна, твердість і мікротвердість прутків в подовжньому і поперечному напрямі, а також властивості при розтягненні і корозійна стійкість матеріалу після різних умов температурно-деформаційної обробки. Показано, що у разі кування при високих температурах із зменшенням діаметра прутків від 20 до 9,5 мм середній розмір зерен практично не міняється. Більший вплив на структуру і властивості прутка надає температура деформації. При її пониженні до кімнатної середній розмір зерен меншає до 10...20 мкм, а міцність зростає. Корозійна стійкість прутків після випробувань протягом 1000 годин задовільна.

Изучены структура и механические свойства слитков и прутков из гафния марки ГФЭ-1, деформированных с разными степенями обжатия при температурах от комнатной до 980°С, в исходном и отожженном состоянии. Определены средний размер зерна, твердость и микротвердость прутков в продольном и поперечном направлении, а также свойства при растяжении и коррозионная стойкость материала после разных условий температурно-деформационной обработки. Показано, что в случаековки при высоких температурах с уменьшением диаметра прутков от 20 до 9,5 мм средний размер зерен практически не меняется. Большее влияние на структуру и свойства прутка оказывает температура деформации. При ее понижении до комнатной средний размер зерен уменьшается до 10...20 мкм, а прочность возрастает. Коррозионная стойкость прутков после испытаний в течение 1000 ч удовлетворительная.

Structure and mechanical properties of ingots and bars from GFE-1 hafnium, deformed with by different degrees of reduction at temperatures from room up to 9800,°C in the initial and annealed conditions are studied. Mean grain size, hardness and microhardness of bars in longitudinal and transverse direction, and also property at stretching and corrosion resistance of a material after different conditions of temperature-deformation processing are determined. In a case of forging at heats the diameter of bars are reduce from 20 up to 9,5 μm, aggregate size of grain practically does not vary. The greater influencing on structure and properties of bar is influenced temperature of deformation. At its reduction up to room aggregate size of grain decreases up to 10 ... 20 microns, and the strength increases. Corrosion resistance of bars after tests during 1000 hours is satisfactory.

### Введение

Специалисты в области атомного реакторостроения считают гафний одним из наиболее перспективных материалов для ПС СУЗ [1,2]. Поскольку Украина обладает большими запасами металлического гафния задача изготовления поглощающих стержней для АЭС является особенно актуальной. В последние годы как за рубежом так и на Украине проводятся работы в этом направлении [3,4]. Для получения прутков с заданными свойствами необходимо знать влияние на них разных факторов, таких как схема, степень и температура деформации, условия термообработки и др. Однако имеющиеся в литературе сведения не дают четкого представления по данному вопросу, тем более, что выполнены они главным образом на листовом йодидном гафнии. В работе [5], выполненной на кальциетермическом гафнии, прокатанном при комнатной температуре с обжатиями до 35% и отожженном при разных температурах, показано, что для него характерны две

кристаллизации составляет 800°С, а при температуре отжига свыше 850°С происходит существенный рост зерен, образуются двойники отжига, снижается пластичность. Прочностные свойства и твердость по Виккерсу с увеличением степени деформации до 35% возрастают, а относительное удлинение почти линейно снижается. Предел прочности слабо зависит от температуры отжига, тогда как предел текучести при  $T_{отж}$  свыше 800°С резко снижается, а относительное удлинение максимально при  $T_{отж} = 800...850$ °С. Твердость с увеличением температуры отжига снижается вплоть до 900°С и слабо зависит от дальнейшего повышения температуры. Свойства кованных прутков из кальциетермического гафния ранее не изучались.

Цель настоящей работы – изучить влияние температуры и степени деформации, а также отжига на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость кованных гафниевых прутков.

### Материал и методы исследования

В качестве материала для исследований использовали прутки диаметром  $(20 \pm 0,5)$  мм и  $(9 \pm 0,5)$  мм, полученные ковкой и ковкой с последующим волочением слитков гафния марки ГФЭ-1 двойного электронно-лучевого переплава. Ковку осуществляли при 20, 150, 500 и 950°C, а волочение при комнатной температуре с промежуточным отжигом. Более подробно схемы получения прутков изложены в работе [6].

Структуру прутков изучали с помощью металлографического микроскопа ММР-4 в поляризованном свете в продольном и поперечном направлении. Средний размер зерен определяли методом подсчета пересечений зерен по ГОСТ 21073.3-75.

Механические свойства при растяжении слитков и прутков в осевом направлении определяли при комнатной температуре на аттестованной испытательной машине 1246 Р-2/2300 усилием 2000 кг. Скорость перемещения штока составляла 2 мм/мин. Испытания проводили на образцах гагаринского типа с диаметром рабочей части 3,0 и 4,0 мм. Размеры образцов и методики испытаний по ГОСТ 1497-87.

Твердость и микротвердость деформированных и отожженных прутков из гафния определяли в меридиональном и радиальном направлении на твердомере Супер-Роквелл и на микротвердомере ПМТ-3 при комнатной температуре по стандартным методикам.

Коррозионные испытания образцов гафния с различной предысторией проводили в автоклавах, изготовленных из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с рабочим объемом 1000 см<sup>3</sup>, в статическом режиме. В качестве рабочей среды использовали бидистиллированную воду, не содержащую ингибиторов, применяемых в реакторных установках. Режим испытаний: температура 350°C, давление 16,8 МПа. Исследования проводили на цилиндрических образцах двух типоразмеров:  $\varnothing 8,2 \times 30$  мм и  $\varnothing 7,0 \times 30$  мм с обработанной по указанной ниже схеме поверхностью:

- травление в водном растворе азотной и плавиковой кислот;
- промывка в проточной воде;
- комплексобразование в растворе, близком по составу к принятому для циркония, в течение 15 мин;
- двукратная промывка в проточной и в нагретой дистиллированной воде.

Оценку коррозионной стойкости образцов производили по виду оксидной пленки (качественная оценка), а также по привесу и расчетной толщине оксидов за выбранный промежуток времени (количественная оценка) согласно ГОСТ 13819 - 68.

### Результаты исследования и их обсуждение

В табл.1 представлены экспериментальные данные о структуре слитка и прутков из гафния разного диаметра, полученных по различным технологиче-

ским схемам. Практически при всех опробованных режимах структура прутков в неотожженном состоянии характеризуется неоднородностью размеров зерен, наличием следов скольжения, двойников и фрагментированных крупных зерен.

Режимыковки при 950 и 20°C обеспечивали деформационную проработку металла по всему сечению, в то время как ковка при 500°C и волочение при  $T_{\text{комн.}}$  способствовали деформации лишь в приповерхностных слоях прутков толщиной до 2 мм. Поэтому при отжиге в наклепанных слоях рекристаллизация происходила более интенсивно, средний размер зерен по сечению выравнивался и структура становилась более однородной

В слабодеформированных областях рост зерен при заданных режимах отжига незначителен.

Изготовленные при  $T_{\text{ков}}=150^\circ\text{C}$  прутки положительно отличаются тем, что режимы деформации обеспечивают даже в деформированном состоянии структуру, близкую к рекристаллизованной: зерна мало отличаются по размерам и достаточно равноосные, деформированные зоны и следы деформации (полосы скольжения, двойники, полигоны) встречаются редко. Отжиг прутков с такой структурой приводит к слабому росту зерен. Происходит выравнивание зерен по размерам и формирование однородной мелкозернистой структуры.

Вытянутость зерен в продольном направлении после волочения характерна для данного вида деформации. Устранить такую структуру, видимо, возможно путем варьирования степени и температурой деформации и режимами отжига для чего при необходимости следует провести более широкие и углубленные исследования.

В целом, ковка слитка при температуре 950°C в пруток диаметром 20,0 мм приводит к уменьшению размера зерен до 50 мкм. Дальнейшая деформация при такой же температуре и заданных обжатиях до диаметра 9,5 мм, а это вытяжка почти в 4,5 раза, не позволила существенно уменьшить размер зерна. Более сильное влияние на структуру прутка при одинаковой степени деформации оказывает температура деформации (рис.1). При ее понижении до комнатной средний размер зерен в прутках уменьшается с 50 до 10...15 мкм. Включения более дисперсны и располагаются как по границам зерен, так и внутри них. Возможно из-за их мелкодисперсности не все включения выявляются методами металлографии.

### Механические свойства

Механические свойства прутков, полученных по различным технологическим схемам, представлены в табл. 2. и на рис. 2-3. Для сравнения приведены свойства типичные для йодидного гафния и экструдированного гафния марки ГФЭ-1.

Таблица 1

### Структура и средний размер зерна в слитке и прутках из гафния марки ГФЭ-1 до и после отжига 800°Cx1,5 ч

Материал	Состояние	Средний размер зерна, мм		Характеристика структуры
		вдоль оси	поперек оси	
Слиток Ø 81 мм	После ЭЛП	8,5 (2...15)	8,0 (1...15)	Структура неоднородная по диаметру и высоте слитка
Пруток Ø 19,5 мм T <sub>ковки</sub> =950°C	Деформ.	0,055*	0,042*	Неоднородная. Следы деформации. Наряду с мелкими имеются крупные фрагментированные зерна
	Отж.	0,054	0,050	Более однородная. Зерна близки к равноосным
Пруток Ø 9,5 мм T <sub>ковки</sub> =950°C	Деформ.	0,037*	0,036*	По всему сечению следы деформации: полосы скольжения, двойники, фрагментация зерен
	Отж.	0,040	0,039	Рекристаллизована. Полосы, двойники отсутствуют
Пруток Ø 9,5 мм T <sub>ковки</sub> ≈500°C	Деформ.	0,022	0,018*	Неоднородная по диаметру. Размер зерен отличается в 3-4 раза. В продольном сечении зерна одинаковые
	Отж.	0,028	0,029	Однородная. Зерна равноосные
Пруток Ø 9,5 мм T <sub>ковки</sub> =20°C	Деформ.	-	≤ 0,01*	Сильно деформирована. Встречаются группы зерен размером до 10 мкм
	Отж.	0,014	0,015	Однородная, мелкозернистая
Пруток Ø 8,5 мм T <sub>ковки</sub> ≈150°C	Деформ.	<0,018*	<0,016*	Близка к рекристаллизованной
	Отж.	0,02	0,02	Мелкозернистая, однородная. Зерна равноосны
Пруток Ø 8,5 мм T <sub>волоч.</sub> =20°C послековки при T=950°C	Деформ.	0,045*	0,015- 0,050*	Неоднородная по сечению. Деформация в приповерхностном слое глубиной около 2 мм
	Отж.	0,045	0,037	Зерна вытянуты. В приповерхностном слое рост зерен

\* Данные оценочные

Таблица 2

**Механические свойства слитка и прутков из гафния марки ГФЭ-1 при T<sub>комб.</sub>**

Материал	Состояние	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>B</sub> , МПа	δ, %	H <sub>ц</sub> , МПа
Слиток ГФЭ-1, Ø 81 мм	после ЭЛП	200...290	200...300	<1,5	вдоль/попер.
Пруток, Ø 9,5 мм T <sub>ковки</sub> =950°C	Деформир. Отжиг 800°C, 1,5 ч	488	602	16	2140 / 2360
		450	585	19	2050 / 2330
Пруток, Ø 9,5 мм T <sub>ковки</sub> =500°C	Деформир. Отжиг 800°C, 1,5 ч	530	650	11,5	2520 / 2650
		425	580	22	2170 / 2350
Пруток, Ø 8,5 мм T <sub>ковки</sub> =20°C	Деформир. Отжиг 800°C, 1,5 ч	670	785	8,5	2600 / 2990
		440	570	28	2260 / 2020
Пруток, Ø 8,5 мм T <sub>волоч.</sub> =20°C	Деформир. Отжиг 800°C, 1,5 ч	533	643	7,5	2120 / 2515
		425	580	18,7	2020 / 2100
Гафний йодидный [1]	Отжиг 925°C, 15 мин	215±20	317±31	3,5±0,5	1700...1900

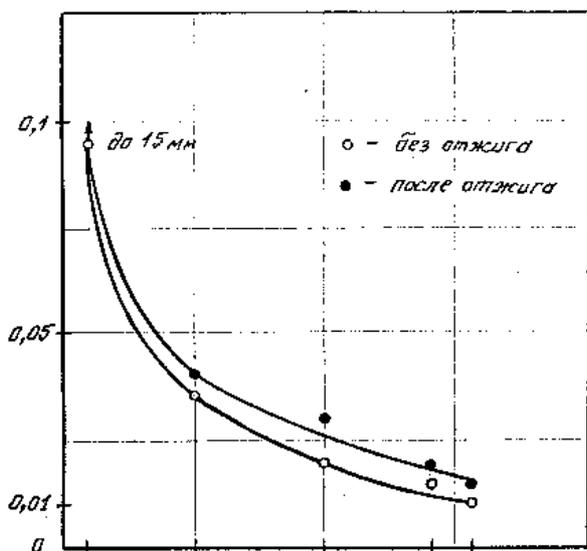


Рис. 1. Влияние температуры ковки на размер зерна в прутках ГФЭ-1 диаметром 9,5 мм

### Микротвердость

Микротвердость прутков, измеряемая в радиальном направлении, возрастает почти до 3000 МПа с понижением температуры деформации. В продольном направлении ее рост несколько слабее и максимальное значение составляет 2600 МПа. После отжига зависимость  $H_u$  от температуры деформации гораздо слабее. Ее значения находятся в пределах 2000...2300 МПа, что на уровне и даже ниже значений, приведенных в работе [1]. Более высокие значения микротвердости в радиальном направлении вероятно связаны с особенностями схемы деформации и текстуры. Обращает на себя внимание тот факт, что микротвердость прутков, кованных при 950°C, близка к значениям для ГФЭ-1 [1] и ниже, чем у прессованных при близких температурах [4], что вероятно связано с низкой степенью наклепа, а, следовательно, и уровнем микроискажений. Это подтверждается результатами измерений на деформированных с меньшим обжатием прутках диаметром 20 мм, микротвердость которых находится на уровне типичном для ГФИ-1:  $\leq 1880$  МПа. Столь низкие значения микротвердости также косвенно указывают на то, что в процессе получения прутков сколь-нибудь значительного насыщения металла кислородом и азотом, приводящего к повышению микротвердости, не происходит. Микротвердость слитков не определяли, так как отсутствовали данные о кристаллографической ориентации зерен, на которых производятся измерения. Сравнительно невысокие значения микротвердости проволоченных прутков обусловлены тем, что в качестве заготовки брались отожженные прутки диаметром 9,5 мм, полученные ковкой при 950°C, обладающие довольно низкой микротвердостью. К тому же степень суммарного обжатия при волочении составляла всего 25...30%. Характерными особенностями исследуемых кованных прутков из гафния марки ГФЭ-1 являются:

- снижение  $H_u$  с ростом  $T_{\text{деф}}$ ;
- увеличение  $H_u$  с увеличением степени обжатия;
- слабая зависимость микротвердости отожженных прутков от температуры и степени предшествующей деформации;
- более высокие значения  $H_u$  в радиальном направлении;
- микротвердость отожженных и кованных при высоких температурах прутков равна или ниже указанной для ГФЭ-1 [1] и ниже, чем у прессованных при 1000°C из практически одинаковых слитков.

### Твердость по Виккерсу

Результаты измерения твердости прутков в деформированном и отожженном состоянии представлены на рис. 2.

В исходном состоянии твердость по Виккерсу (HV) вначале возрастает с понижением температуры ковки, а затем, достигнув уровня порядка 2330 МПа в осевом направлении и 2600...2620 МПа в радиальном, практически не меняется. После отжига наблюдается слабое отличие твердости прутков, полученных в разных условиях, ее величина составляет  $(1830 \pm 20)$  МПа вдоль оси прутка и  $(1900 \pm 20)$  МПа поперек его оси. Твердость в радиальном направлении выше как в наклепанных, так и в отожженных образцах, что видимо связано с тем, что прутки обладают аксиальной текстурой, которая слабо меняется в результате применяемого отжига [8]. Эта особенность также наблюдалась нами при измерении микротвердости и при механических испытаниях прокатанного гафния [1]. Сравнительно небольшое отличие значений твердости прутков, кованных при 950°C, в деформированном и отожженном состоянии является следствием малого наклепа, а также более слабой текстурой. Со снижением температуры деформации возрастает степень наклепа и усиливается текстура, в результате этого возрастает различие твердости вдоль и поперек оси прутков в наклепанных образцах, а также между твердостью до и после отжига. Влияние температуры деформации, предшествующей отжигу, на твердость отожженных прутков незначительно. Ее значения практически совпадают с указанными в работе [1] для слитка ГФЭ-1 и ниже приведенных в работе [5], вероятно, вследствие более высокой чистоты исследуемого нами металла. Несколько большее значение HV отожженных образцов, кованных при пониженных температурах, обусловлены неполным снятием наклепа, так как, судя по данным авторов работ [5, 8], при заданных режимах отжига процесс первичной рекристаллизации может быть незакончен.

### Свойства при растяжении

Тенденции изменения механических свойств при растяжении с температурой деформационной обработки хорошо просматриваются на рис.3. Пределы прочности и текучести деформированных прутков почти линейно возрастают со снижением темпера-

турыковки из-за уменьшения размера зерна, наклепа и совершенствования текстуры, а относительное удлинение снижается с 16 до 7,5 %, так как структура нерекристаллизована. Видно, что прочностные характеристики прутков как в исходном, так и в отожженном состоянии достаточно высокие, тогда как пластичность неотожженных прутков довольно низкая. После отжига в вакууме относительное удлинение возрастает до 19...28%, а прочностные характеристики слабо зависят от температурыковки. Рост пластичности отожженных прутков с понижением температуры деформации видимо, обусловлен уменьшением размера зерна и усилением текстуры. У экструдированного гафния прочность и пластичность несколько выше, видимо по той же причине. Механические свойства деформированных при комнатной температуре прутков находятся на уровне свойств кальциетермического гафния, прокатанного на холоду с суммарной деформацией до 70%. После отжига при сходных режимах различие в свойствах тоже небольшое, хотя прочность кованых прутков несколько выше, а пластичность ниже на несколько процентов. Возможно это связано с тем, что холодная прокатка чередовалась с глубоким отжигом в вакууме (950°C, 1ч). У прокатанного на холоду с обжатием 30% йодидного гафния [9] прочностные свойства в направлении прокатки несколько ниже:  $\sigma_{0,2} = 520$  МПа;  $\sigma_B = 710$  МПа, а пластичность находится на том же уровне.

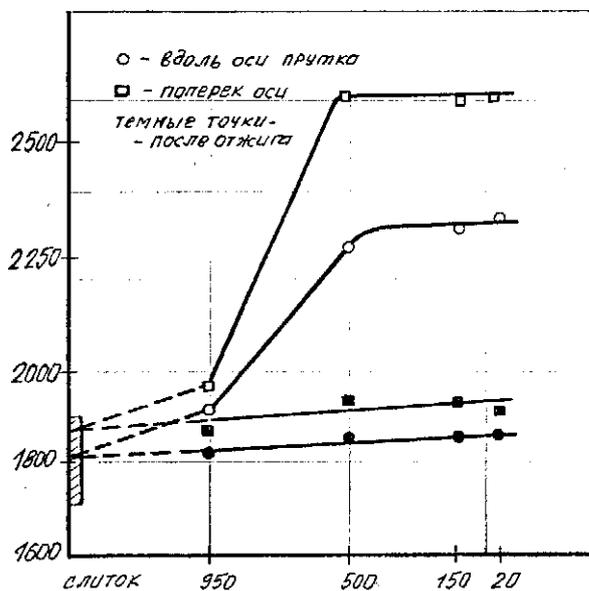


Рис. 2. Влияние температурыковки на твердость по Виккерсу прутков из гафния марки ГФЭ-1

После отжига пластичность кованого на холоду прутка ГФЭ-1 и прокатанного йодидного гафния составляет соответственно 28 и 30%. Аналогичная картина наблюдается при сравнении свойств горячекатанного ГФИ-1 (930°C) со свойствами горячекованного ГФЭ-1 (950°C), отожженных при одинаковых температурах. В целом механические свойства при комнатной температуре кованых прутков находятся на уровне свойств кальциетермического, так и йодидного гафния в направлении про-

катки и несколько уступают свойствам более текстурированных прутков ГФЭ-1, прессованных при 1000°C.

Таким образом, меняя схемы и режимы механико-термической обработки, можно добиваться изменения механических свойств прутков в широком интервале.

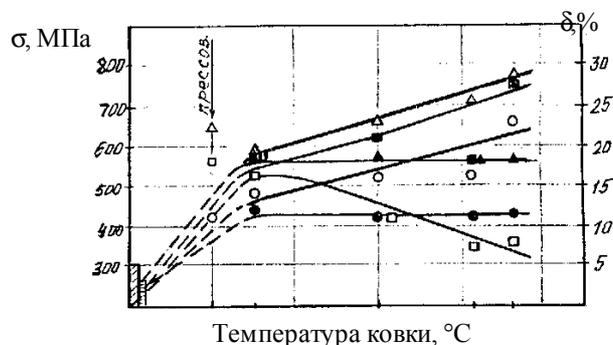


Рис. 3. Механические свойства прутков ГФЭ-1 при комнатной температуре: о, - предел текучести,  $\sigma_{0,2}$ ;  $\Delta$  - предел прочности,  $\sigma_B$ ; - относительное удлинение,  $\delta$ . Темные точки для отожженных в вакууме прутков, 800°C, 1,5 ч

### Результаты коррозионных испытаний

На рис. 4 представлены граничные данные о коррозионной стойкости прутков из гафния марки ГФЭ-1, полученных по разным технологическим схемам, после испытаний в воде (350°C; 16,8 МПа) в течение 1000 ч.

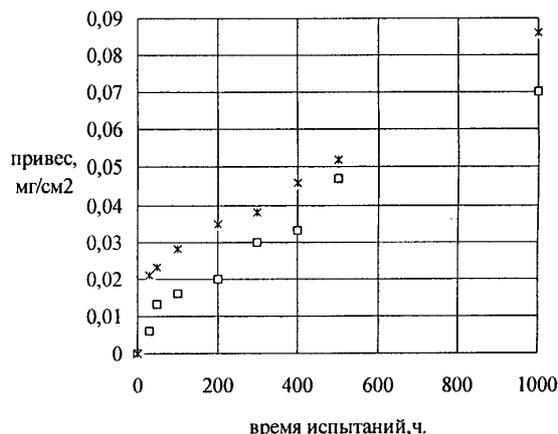


Рис. 4 Коррозионная стойкость гафния в воде при температуре 350°C, давлении 16,8 МПа: - температура деформации 950°C, x - 150°C

Видно, что при данных режимах и времени испытаний коррозионная стойкость прутков весьма удовлетворительная и практически не зависит от особенностей их изготовления. Привес составляет 7...8 мг/дм², что вполне согласуется с литературны-

ми данными. Величина привеса остальных партий прутков находится в пределах значений, указанных на графике. На поверхности цилиндрических образцов формируется равномерная сплошная оксидная пленка темно-фиолетового цвета, расчетная толщина которой составляет около 0,3 мкм. Сколь-нибудь существенного отличия от коррозионной стойкости йодидного гафния не наблюдается. В настоящее время коррозионные испытания продолжаются с тем, чтобы достичь суммарной экспозиции образцов в 10000 ч.

### Выводы

В результате выполненных исследований впервые изучено влияние условий деформации на комплекс физико-механических свойств кованных прутков из гафния марки ГФЭ-1 и проведен сравнительный анализ. Показано, что:

- путем изменения температуры и схемы деформации возможно формирование структуры с разным размером зерна, который с увеличением степени обжатия и снижением температурыковки в исследуемых диапазонах снижается до 10...15 мкм, причем влияние температуры сильнее;

- механические свойства кованных прутков в отожженном и наклепанном состоянии сопоставимы со свойствами прокатанного гафния и несколько уступают свойствам прутков, экструдированных при почти таких же температурах;

- с понижением температуры деформации прочностные свойства и микротвердость возрастают, а твердость, достигнув определенного уровня, в дальнейшем меняется слабо;

- в результате отжига механические свойства в общем снижаются, за исключением относительного удлинения, которое имеет тенденцию к росту;

- твердость и микротвердость кованных прутков в радиальном направлении выше, чем вдоль оси. В отожженных прутках они находятся на уровне значений для слитка ГФЭ-1;

- показано, что коррозионная стойкость прутков из кальциетермического гафния практически не отличается от стойкости йодидного гафния. Величина привеса после 1000-часовой выдержки составляет 7...8 мг/дм<sup>2</sup> и слабо зависит от условий получения прутков.

### Литература

1. В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, В.Б. Пономаренко. *Гафний в ядерной технике*. Димитровград: НИИАР, 1993, 143 с.
2. Ю.Ф.Конотоп, Н.П.Одейчук, В.С.Красноруцкий. *Современное состояние проблемы поглощающих нейтроны материалов и изделий на их основе для реакторов типа ВВЭР-1000*: Аналитический обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 68 с.
3. *IAEA Technical Committee Meeting on "Control Assembly Materials for Water Reactors: Experience, Performance and Perspectives"*. Vienna, Austria, 12-15<sup>th</sup> October, 1998.
4. В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов и др. Свойства и структура выдавленного гафния. // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1998, вып.3 (69), 4 (70), с.82.
5. П.В. Шебалдов, А.Н. Иванов, Д.Л. Крысанов и др. Структура и свойства кальциетермического гафния в зависимости от режимов холодной деформации и термообработки. // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1991, вып.2 (42), с. 72-77.
6. Г.И.Волокита, В.С. Красноруцкий, Э.А. Резниченко и др. Разработка опытной технологии изготовления прутков из гафния для ПЭЛОВ // *Тр. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»*. Алушта, Крым, 14-19 июня 1999г., с. 59.
7. В.С. Вахрушева, Н.В. Ярошенко. *Влияние технологических параметров производства на структурообразование и свойства прутков из гафния* // *Тр. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»*. Алушта, Крым, 14-19 июня 1999г., с. 64.
8. Н.М. Роеико, Г.И. Волокита, Э.А. Резниченко и др. Эволюция текстуры гафниевых прутков в процессе деформации // *Тр. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»*. Алушта, Крым, 14-19 июня 1999г., с. 62.
9. О.В. Бочаров, В.А. Зудилин, Н.Г. Решетников и др. Структура и механические свойства холоднодеформированного и отожженного йодидного гафния. // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1994, вып.2, с. 27.