

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ГАФНИЯ

*Л.С. Ожигов, П.Н. Вьюгов, В.И. Савченко, О.Е. Кожевников, А.Г. Руденко*  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*  
*Харьков, Украина*  
*E-mail: pvjugov@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты исследования температурной зависимости механических свойств высокочистого гафния, полученного зонной плавкой, в температурном интервале 20...800 °С. Обнаружены значительные отличия в характеристиках прочности и пластичности, а также в особенностях температурной зависимости этих характеристик в сравнении с известными аналогами для технического гафния. Проведено обсуждение полученных результатов.

Повышенный интерес к изучению механических свойств гафния обусловлен возрастающими требованиями к безопасности и надежности эксплуатации органов регулирования реакторов АЭС и необходимости увеличения их срока службы. Структура и механические свойства гафния в значительной мере зависят от содержания примесей и вида механико-термической обработки.

В настоящей работе для получения высокочистых образцов гафния был выбран метод бестигельной зонной плавки в высоком вакууме с электронно-лучевым нагревом. К преимуществам этого вида плавки можно отнести возможность проводить очистку и выращивание монокристаллов образцов тугоплавких металлов и сплавов с температурой плавления свыше 2000 °С, отсутствие тигля (и возможных загрязнений при его наличии), создание узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов, высокую удельную концентрацию мощности.

Эффективность зонной очистки зависит от количества проходов, ширины и скорости перемещения зоны. При зонной плавке необходимо, чтобы скорость кристаллизации была больше скорости диффузии примеси в твердой фазе основного материала, но и не слишком большой. В этом случае движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, чем она успевает равномерно распределиться в расплаве, и перед фронтом кристаллизации возникает обогащенный примесью слой. В работе [1] приведено выражение для эффективного коэффициента  $k_{эф}$ :

$$k_{эф} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{k_0} - 1 \right) e^{-\frac{v\delta}{d}}}, \quad (1)$$

где  $k_0$  – равновесный коэффициент распределения;  $v$  – скорость перемещения зоны;  $\delta$  – ширина диффузионного слоя;  $d$  – коэффициент диффузии в жидкости.

У поверхности раздела фаз скорость движения жидкости близка к нулю, и перенос примесей от твердой части в расплав происходит вследствие диффузии. Эту область называют диффузионным слоем, вне которого перенос осуществляется в результате движения жидкости, а концентрация при-

меси в расплаве приближается к среднему значению концентрации примеси в расплаве. Ширина диффузионного слоя  $\delta$  зависит от диффузионной способности примеси, вязкости расплава, характера движения жидкости, скорости роста кристаллизации.

Самая эффективная очистка материала от примесей происходит при малых скоростях движения зоны, поэтому в данной работе осуществляли зонную перекристаллизацию при скоростях движения зоны 2 мм/мин и, по возможности, 1 мм/мин [2].

При зонной плавке в высоком вакууме происходит также очистка вследствие испарения примесей, имеющих высокое давление пара при температуре плавления основного материала. Так, при температуре плавления гафния (2220 °С) можно ожидать уменьшения концентрации некоторых примесей (Al, Cu, Sn, Mn, Pb, Ba, Ca, Fe, Co, Ni) (рис. 1).

Проведение многоэтапного зонного переплава позволяет получить высокочистый образец гафния. Содержание примесей в образцах стержня после плавки при скорости 2 мм/мин можно увидеть из таблицы.

Электросопротивление полученных образцов измеряли по стандартной четырёхзондовой методике. Теплопроводность измеряли методом одноосного стационарного теплового потока. Датчиками температуры служили два железородиевых термометра сопротивления. Для уменьшения тепловых потерь измерения проводили в высоком вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Торр). При температурах выше 80 К использовали активный антирадиационный экран.

Ранее [3] был исследован гафний ядерной чистоты, полученный методом йодидного процесса Ван Аркеля. При проведении этого процесса был получен металл высокой чистоты, содержащий 99,7 ат.% Hf и 0,3 ат.% Zr. Концентрация других элементов, включая железо, кислород и азот, была ниже 50 ppm. Чистота образца характеризовалась отношением электросопротивлений  $\rho(300 \text{ K})/\rho(4,2 \text{ K}) \approx 22$  (Hf-22).

На образцах гафния, полученных в результате проведения бестигельной зонной плавки, измерение электросопротивлений показало, что  $\rho(300 \text{ K})/\rho(4,2 \text{ K}) \approx 35$  (Hf-35). Отметим, что наибольшую трудность представляет очистка гафния от весьма близкого по химическим свойствам циркония. Бестигельная зонная плавка позволила снизить концентрацию циркония до 0,08 ат.% [2].

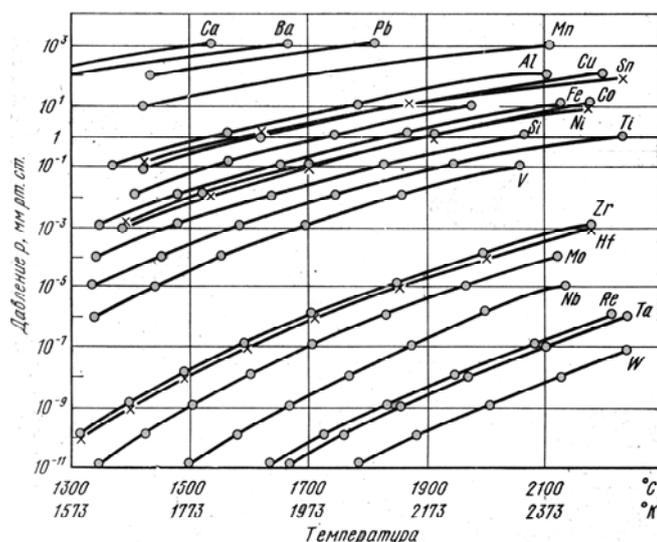


Рис. 1. Зависимость давления пара различных металлов от температуры

Содержание примесей в исходном йодидном гафнии и в образцах, вырезанных из разных частей стержня после зонной плавки при скорости 2 мм/мин

Элемент	Содержание примесей, мас.%			
	Исходный йодидный гафний	1 образец (из начала стержня)	2 образец (из средней части стержня)	3 образец (из части стержня, близкой к концу)
1. Гафний	99,72	99,86	99,87	99,88
2. Цирконий	0,1	0,08	0,08	0,065
3. Азот	0,003	0,0011	0,001	0,0012
4. Алюминий	0,003	0,000014	0,00001	0,000025
5. Вольфрам	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
6. Железо	0,007	0,000063	0,00006	0,000067
7. Кальций	0,01	0,000026	0,000008	0,000007
8. Кислород	0,028	0,023	0,020	0,021
9. Кремний	0,004	0,0007	0,0004	0,00068
10. Магний	0,0003	0,000005	0,000005	0,000005
11. Марганец	0,0003	0,00002	0,00001	0,00001
12. Медь	0,0002	0,000035	0,000020	0,000020
13. Молибден	0,07	0,00017	0,00010	0,00010
14. Никель	0,01	0,00036	0,00010	0,00015
15. Ниобий	0,006	0,000074	0,00004	0,00004
16. Титан	0,003	0,000025	0,000020	0,00003
17. Углерод	0,03	0,028	0,027	0,027
18. Хром	0,003	0,00016	0,00020	0,00025

Высокочистый гафний получали рафинированием йодидного гафния методом зонной плавки в высоком вакууме. Испытания на растяжение проводились на установке «Instron-5581» при температуре 20 °С и на установке 1246Р-2/2300 в интервале температур 20...800 °С в высоком вакууме в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9551-84. Плоские образцы высокочистого гафния имели размеры рабочей части 2,2х0,9х8,0 мм с расчетной длиной  $l_0 = 8,0$  мм. Вид образцов до и после испытаний показан на рис. 2; полученные результаты испытаний – на рис. 3.

Температурная зависимость механических характеристик предела прочности  $\sigma_B$ , предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и относительного удлинения  $\delta_5$  для высокочистого гафния характеризуется следующими осо-

бенностями: температурная зависимость прочностных характеристик  $\sigma_B(T)$  и  $\sigma_{0,2}(T)$  описывается кривыми, плавно снижающимися с ростом температуры от значений  $\sigma_B = 230$  МПа и  $\sigma_{0,2} = 180$  МПа при 20 °С до значений  $\sigma_B = 40$  МПа и  $\sigma_{0,2} = 30$  МПа при 800 °С. Температурная зависимость относительного удлинения  $\delta_5(T)$  характеризуется плавно возрастающей кривой со значениями  $\delta_5 = 50\%$  при 20 °С и  $\delta_5 = 110\%$  при 800 °С. В области температур 300...500 °С наблюдается плато со слабым ростом  $\delta_5(T)$ . Область температур 500...800 °С характеризуется более интенсивным ростом  $\delta_5(T)$ .

При оценке и сравнении полученных результатов для высокочистого и технического йодидного гафния необходимо учитывать многие факторы, кото-

рые могут оказывать влияние на сравниваемые характеристики. Кроме технологических факторов, таких как влияние примесей, газов, механико-термической обработки (степени обжатия, направления прокатки и вырезки образцов) и др., необходимо также учитывать особенности проведения испытаний (размеры и форму образцов, методику испытаний и др.).



Рис. 2. Образцы гафния до и после испытаний

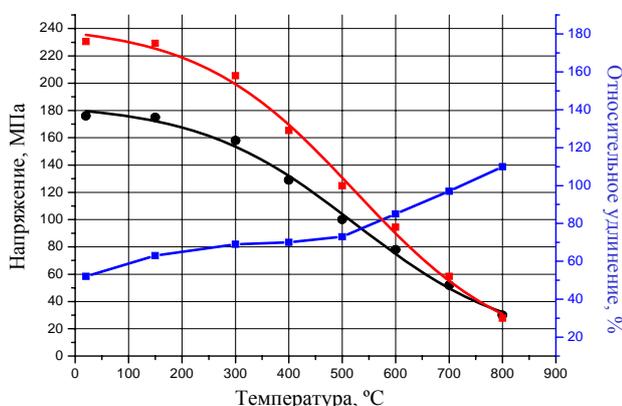


Рис. 3. Температурная зависимость механических свойств высококчистого гафния

Например, в работах [4, 6] изучалась температурная зависимость прочностных и пластических характеристик йодидного гафния, отличающегося технологическими особенностями, направлением вырезки, размерами и формой образцов. Результаты испытаний в этих работах имеют некоторые отличия, например, в работе [4] отмечены аномалии в температурных зависимостях  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma_{0,2}(T)$  и  $\delta_5(T)$ , где наблюдаются «провалы» пластичности  $\delta_5(T)$  и рост прочностных свойств в интервале температур 600...750 °C. В работе [9] таких эффектов не обнаружено. Объяснения имеющихся аномалий на температурной зависимости механических свойств йодидного гафния, в основном, сводятся к перечислению факторов, которые гипотетически могут быть ответственными за наличие «аномалий», это такие, как определенные изменения внутри зерен, процессы упорядочения-разупорядочения, рекристаллизация, старение, распад твердого раствора.

Другая гипотеза предполагает, что это обусловлено характеристиками и особенностями тепловых колебаний атомов решетки. В работе [4] наличие аномалий объясняется деформационным старением закрепленных дислокаций примесями. С учетом перечисленных факторов можно отметить, что для высококчистого гафния многие факторы могут зна-

чительно снизить свое влияние или вообще не проявляться, что может способствовать снижению или исключению аномальных эффектов типа «провалов» пластичности или роста прочности в некоторых температурных интервалах.

Таким образом, для сверхчистого гафния отсутствие таких «аномалий» может быть обусловлено снижением влияния перечисленных факторов, приводящих к появлению «аномалий», проявляющихся в йодидном гафнии.

Наличие плато в зависимости  $\delta_5(T)$  для высококчистого гафния может быть обусловлено активизацией окислительных процессов в температурной области 300...500 °C. Интенсивный рост пластичности в высокотемпературной области 500...800 °C во многом обусловлен процессами зернограничного проскальзывания при этих температурах, которые оказывают значительное влияние на развитие сверхпластичности.

Анализ полученных результатов механических свойств высококчистого гафния в интервале температур 20...800 °C показывает, что значения прочностных свойств  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$  в этом температурном интервале значительно ниже, чем для технического йодидного гафния. На кривых температурной зависимости  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma_{0,2}(T)$  для высококчистого гафния нет выраженных «аномалий» в виде «провалов» пластичности или роста прочности в некоторых температурных интервалах, характерных для йодидного гафния. Температурная зависимость пластичности  $\delta_5(T)$  высококчистого гафния характеризуется отсутствием «провалов» и отличается наличием плато в температурном интервале 300...500 °C.

На диаграмме растяжения для высококчистого гафния не проявляется «зубчатость», характерная для технического гафния.

Таким образом, очистка гафния вносит значительный вклад в повышение пластичности, снижение прочностных характеристик и устранение «аномалий», характерных для технического гафния в температурном интервале 20...800 °C.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
2. П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева. Получение высококчистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, №6(18), с. 19-24.
3. Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун. Электро- и теплопроводность чистого гафния при низких температурах // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2007, т. 29, №3, с. 419-426.
4. Р.В. Ажажа, И.Б. Доля, Н.Н. Пилипенко, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Механические свойства гафния // *Неорганические материалы*. 2006, т. 42, №6, с. 684-688.
5. В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов и др. Структура и свойства выдавленного гафния // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и ра-*

диационное материаловедение». 1998, в. 3(69), 4(70), с. 82-83.

6. А.А. Афанасьев, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов и др. Изучение свойств кальциетермического гафния // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, №2, с. 19-20.

7. В.С. Вахрушева, Г.М. Воробьев, Н.В. Ярошенко. Влияние технологических параметров производства на структурообразование и свойства прутков из гафния // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2000, №2, с. 59-61.

8. Г.И. Волокита, Э.А. Резниченко, В.П. Чернуха, В.И. Савченко. Свойства гафниевых прутков, полученных методомковки // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2002, №1, с. 127-132.

9. Р.В. Ажажа, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, Л.Н. Чепурная, В.В. Макаренко, Л.С. Ожигов, В.И. Савченко, А.Г. Руденко, И.Н. Бутенко, К.В. Ковтун, А.В. Теруков. Исследование микроструктуры, текстуры и механических свойств прокатанного гафния // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, №6(18), с. 25-31.

*Статья поступила в редакцию 19.11.2013 г.*

## **МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЧИСТОГО ГАФНІЮ**

*Л.С. Ожигов, П.Н. В'югов, В.І. Савченко, О.Є. Кожевников, О.Г. Руденко*

Представлено результати дослідження температурної залежності механічних властивостей високочистого гафнію, отриманого зонною плавкою, в температурному інтервалі 20...800 °С. Виявлено значні відмінності в характеристиках міцності і пластичності, а також в особливостях температурної залежності цих характеристик у порівнянні з відомими аналогами для технічного гафнію. Проведено обговорення отриманих результатів.

## **MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGH-PURITY HAFNIUM**

*L.S. Ozhigov, P.N. Vjugov, V.I. Savchenko, O.E. Kozhevnikov, A.G. Rudenko*

Here are presented the results of investigations of temperature dependence of mechanical properties of a high-purity hafnium, produced by zone melting, in temperature range of 20...800 °C. The significant differences in strength and plasticity characteristics, and also in peculiarities of temperature dependence of those characteristics in comparison with known analogues for technical hafnium are revealed. Discussion of obtained results is presented.