

УДК 669.297:621.785.061

ОПТИМІЗУВАННЯ СЕРЕДОВИЩА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ГАФНІЄВОГО СПЛАВУ ГФЕ-1

В. С. ТРУШ¹, В. М. ФЕДІРКО¹, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, К. В. КОВТУН²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
ННЦ "ХФТ" НАН України, Харків

Оптимізовано умови хіміко-термічної обробки (ХТО) пластин (~ 1 mm) гафнієвого сплаву ГФЕ-1 після пластичного деформування за впливом на твердорозчинне зміцнення приповерхневого шару елементами втілення (киснем) та втомною довговічністю зразків зі сплаву гафнію за симетричного чистого згину. Виявлено, що за тиску $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кисневмісного газового середовища під час ХТО ($T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h) на зразках гафнієвого сплаву ГФЕ-1 формується дифузійно зміцнений приповерхневий шар, який підвищує їх втомну довговічність за амплітуди деформації $\pm \epsilon_a = 0,6\%$ порівняно з іншими тисками такого середовища. Досліджено руйнування зразків гафнієвого сплаву ГФЕ-1 після ХТО за різного тиску кисневмісного розрідженого газового середовища.

Ключові слова: гафнієвий сплав, хіміко-термічна обробка, кисневмісне газове середовище, приповерхневий шар, втомна довговічність, фрактографія.

Однією із заперук підвищення безпеки експлуатації, ефективності використання ядерного палива та економічності АЕС є виготовлення поглинальних матеріалів для елементів регулювання та захисту ядерних реакторів. Помітного збільшення терміну служби систем управління і захисту АЕС можна досягнути, використовуючи матеріал для регулювальних стрижнів не лише з високою поглинальною здатністю, а ще й з хорошими механічними властивостями, радіаційною та корозійною стійкістю. Кандидатним конструкційним матеріалом для роботи в активній зоні реакторів на теплових нейтронах є гафній [1–5], оскільки він характеризується хорошим комплексом ядерно-фізичних характеристик. Крім того, у перспективі він одночасно може бути і поглиначем нейтронів, і конструкційним матеріалом. На фізико-механічні властивості гафнію істотно впливає наявність домішок, тому для підвищення його якості виконано комплекс науково-дослідних робіт з удосконалення отримання гафнію ядерної чистоти [6, 7]. Враховуючи високу його спорідненість до елементів втілення (водень, кисень, азот, вуглець), необхідно відмітити, що розчинення газоподібних домішок істотно впливає на функціональні властивості виробів з гафнію [8, 9]. Згідно з аналізом науково-технічної літератури, властивості гафнію переважно вивчали за різного об'ємного вмісту кисню, проте інформації про вплив дифузійного зміцнення приповерхневого шару киснем – обмаль, хоча більшість фізико-механічних характеристик виробів за різних видів навантаження визначає саме структурно-фазовий стан приповерхневих шарів. Ефективним способом формування приповерхневого шару з певними характеристиками (структурою, градієнтним розподілом елемента втілення тощо) є вакуумна обробка, яка є обов'язковою після пластичного деформування гафнієвого сплаву.

Мета роботи – встановити вплив розрідження газового середовища під час відпалу гафнієвого сплаву ГФЕ-1 на твердорозчинне зміцнення приповерхневого шару та втомну довговічність за симетричного чистого згину.

Матеріал та методика. Об'єкт дослідження – тонколистовий матеріал (~ 1 mm) з гафнію марки ГФЕ-1 [10] після гарячого пластичного деформування. Для випробувань чистим згином використали плоскі зразки із шириною робочої частини 3 mm, товщиною 1 mm [11]. Зразки випробували на втому за умов симетричного чистого згину на машині УМДУ-01, розробленій та виготовленій у Фізико-механічному інституті НАН України [11]. Для фізичних досліджень (металографічних і дюрOMETричних) використали зразки розміром 10×20 mm, товщиною ~ 1 mm. Дефектний приповерхневий шар, сформований під час гарячого вальцювання, видаляли шліфуванням по 50 μm з кожної сторони зразка. Зразки гафнію термічно обробляли на лабораторному термічному обладнанні без надходження повітря в реакційну камеру печі. Приповерхневий газонасичений шар формували хіміко-термічною обробкою (ХТО) у контрольованому кисневмісному газовому середовищі за різного розрідження (табл. 1).

Таблиця 1. Режими хіміко-термічної обробки зразків гафнію

Умовне позначення режиму обробки	Режими ХТО	
P1	$T = 850^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$	$P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$
P2		$P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$
P3		$P = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$

Приріст маси ΔM ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$) зразків з гафнію оцінювали зважуванням їх до і після ХТО на електронній прецизійній вазі фірми “Voyager” з точністю $\pm 0,0001 \text{ g}$. Для вимірювання шорсткості поверхні до і після обробки використовували профілометр моделі 176021, який відповідає типу II зі ступенем точності 2 за ГОСТ 19300-86. Мікротвердість зразків визначали приладом ПМТ-3М за навантаження 0,49 N на скісних шліфах. Металографічні та фрактографічні дослідження гафнію виконували на оптичному (“Eriquant”, “Neophot-2”) та сканувальному електронному мікроскопі з визначенням хімічного складу (мікроскоп EVO 40XVP виробництва фірм Carl Zeiss (Німеччина) зі системою мікроаналізу INCA Energy Oxford Instruments (Англія)).

Результати та їх обговорення. Поверхня зразків гафнію після обробки не зазнає істотних змін. Лише обробка у високому вакуумі (режим P1) призводить до незначного розтравлення поверхні. Мікроструктура матриці металу та приповерхневого шару внаслідок обробок не зазнає видимих змін. Після обробки за режимами P1, P2, P3 у структурі рівномірно розподілені поліедричні зерна, їх середній розмір 10...20 μm.

Під час ХТО за режимами P1, P2, P3 сформувався дифузійний приповерхневий шар із певними параметрами зміцнення по перерізу (табл. 2, рис. 1). У вихідному стані (без обробки) практично не зафіксовано підвищення мікротвердості у приповерхневому шарі. На зразках після ХТО виявлено, що градієнт твердості у приповерхневому шарі металу монотонно зменшується від поверхні до середини зразка, а твердість серцевини металу знизилась порівняно з вихідним станом в результаті зняття залишкових напружень від вальцювання.

Зі зменшенням розрідження газового середовища твердість поверхні зразків та питомий приріст маси зростають (табл. 2, рис. 1), що свідчить про відсутність тонких захисних фазових (оксидних) плівок за всіх режимів. Як і очікували, най-

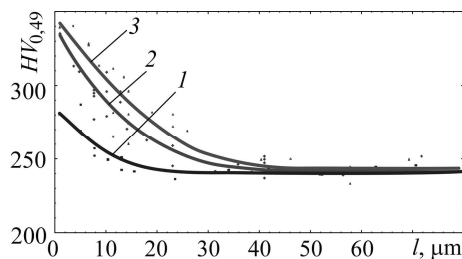
більшу твердість спостерігаємо за найменшого розрідження (режим P3). Шорсткість поверхні зразків у результаті ХТО не змінилася, а отже, на втомну довговічність вона не впливає.

Таблиця 2. Характеристики поверхні та приповерхневого шару, втомна довговічність та питомий приріст маси зразків гафнію після різних режимів ХТО

Режим ХТО	Мікротвердість $HV_{0,49}$			Розмір зміцненого шару, μm	Шорсткість поверхні R_a , μm		Довговічність за амплітуди деформації чистого згину $\pm\varepsilon_a = 0,6\%$, cycles	Приріст маси ΔM , $\mu\text{g}/\text{mm}^2$
	поверхні		серцевини		до ХТО	після ХТО		
	до ХТО	після ХТО						
P1		270±22	240±15	15...20	0,04	0,04	580 830,0	0,116
P2	275±20	340±10		30...35	0,04	0,04	978 686,0	0,226
P3		345±12			0,03	0,03	740 012,0	0,282

Рис. 1. Розподіл мікротвердості по перерізу зразків гафнію після ХТО за режимами: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3.

Fig. 1. Microhardness distribution over the cross-section of hafnium specimens after thermochemical treatments (TChT) by regimes: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3.



Випробовуючи зразки гафнію чистим згином з амплітудою деформації $\pm\varepsilon_a = 0,6\%$, виявили вплив розрідження газового середовища під час ХТО на їх втомну довговічність (рис. 2).

Порівняння отриманих результатів довговічності (табл. 2, рис. 2) показує, що зі збільшенням розміру дифузійного шару з 15...20 μm (режим P1) до $\sim 30 \mu\text{m}$ (режим P2) та приросту твердості поверхні з $\Delta HV \approx 30$ (режим P1) до $\Delta HV \approx 100$ (режим P2) зростає довговічність у $\sim 1,7$ рази (з ~ 580 тис. до ~ 978 тис. циклів до руйнування). Водночас незначний приріст твердості поверхні до $\Delta HV \approx 105$ (режим P3) та розміру зміцненого шару до $\sim 35 \mu\text{m}$ зменшує втомну довговічність порівняно з режимом P2, але не менше ніж після режиму P1. Таким чином, підтверджується позитивний вплив нормованого твердорозчинного зміцнення приповерхневого шару металу на опір утомі за чистого згину.

Досліджений матеріал в об'ємі (режими P1, P2, P3) руйнується за змішаним в'язко-крихким механізмом, де характерна строката структура зламу пов'язана з анізотропією структури вальцьованого

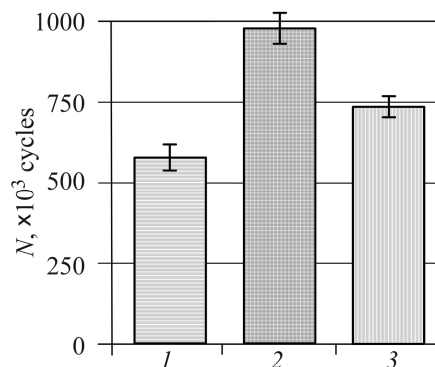


Рис. 2. Втомна довговічність зразків гафнію за чистого згину при деформації $\pm\varepsilon_a = 0,6\%$ після ХТО за різними режимами: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3.

Fig. 2. Fatigue durability of hafnium specimens under pure bending at deformation $\pm\varepsilon_a = 0,6\%$ after TChT by regimes: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3.

матеріалу. Про мікров'язкий характер руйнування свідчать ділянки з утомними борозенками (рис. 3).

Структура зламів приповерхневих зон суттєво відрізняється.

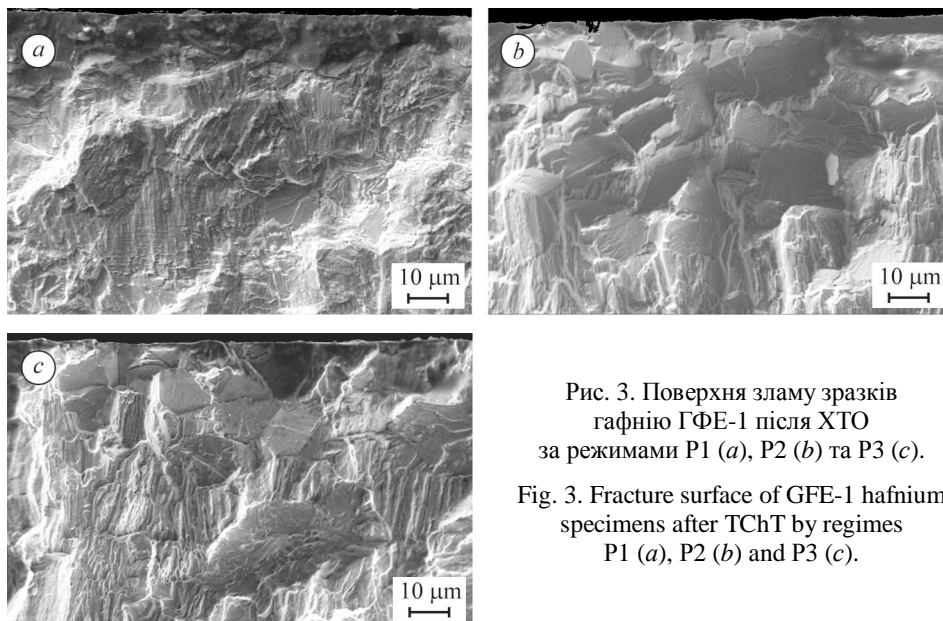


Рис. 3. Поверхня зламу зразків гафнію ГФЕ-1 після ХТО за режимами P1 (a), P2 (b) та P3 (c).

Fig. 3. Fracture surface of GFE-1 hafnium specimens after TChT by regimes P1 (a), P2 (b) and P3 (c).

Після ХТО у високому вакуумі (режим P1) насичений киснем приповерхневий шар на віддалі $\sim 15 \mu\text{m}$ від поверхні руйнується за механізмом утомного квазівідколу з появою окремих крихких міжзеренних фасеток (рис. 3a). Зі зменшенням розрідження середовища ХТО (режим P2) приповерхнева зона розміром до $\sim 30 \mu\text{m}$ руйнується переважно крихко, спостерігаємо чітко виражені відколи міжзеренних фасеток (рис. 3b). За низького вакууму ХТО (режим P3) розмір насиченого киснем шару вже практично не змінюється ($\sim 35 \mu\text{m}$), але інтенсивність крихкого міжзеренного руйнування зростає, про що свідчить помітна кількість вторинних міжзеренних мікротріщин (рис. 3c).

Таким чином, отримані результати свідчать, що під час ХТО ($T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$) пластично деформованого гафнієвого сплаву ГФЕ-1 за розрідження $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ формується оптимальний приповерхневий шар металу.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що хіміко-термічна обробка зразків гафнієвого сплаву ГФЕ-1 ($\sim 1 \text{ mm}$) за режимом P2 ($T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$) призводить до формування дифузійного шару розміром $\sim 30 \mu\text{m}$ із приростом твердості поверхні $\Delta HV = 100$, який забезпечує підвищення довговічності зразків у $\sim 1,7$ рази (з 580800 ± 15000 до 978700 ± 2500 cycles) за амплітуди деформації чистого згину $\pm \epsilon_a = 0,6\%$, порівняно з ХТО за вищого розрідження газового середовища (режим P1). Виявлено різницю в зламах зміцнених приповерхневих шарів, сформованих на зразках сплаву ГФЕ-1 за різного розрідження газового середовища під час ХТО.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты оптимизации среды химико-термической обработки (ХТО) пластин ($\sim 1 \text{ mm}$) сплава гафния ГФЭ-1 после пластического деформирования по влиянию на твердорастворное упрочнение приповерхностного слоя элементами внедрения (кислородом) и по усталостной долговечности при испытании симметричным чистым изгибом. Выявлено, что ХТО ($T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$) при давлении кислородосодержащей газовой среды $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ сопровождается формированием приповерхностного диффузионного упрочненного слоя, наличие которого повышает усталостную долговеч-

ность образцов при испытании чистым изгибом с амплитудой деформации $\pm \varepsilon_a = 0,6\%$ по сравнению с образцами после ХТО при других разрежениях. Исследовано разрушение образцов из сплава гафния ГФЭ-1 после насыщения в кислородсодержащих разреженных газовых средах.

SUMMARY. The results of optimization of the environment of thermochemical treated (TChT) plates (~ 1 mm) of GFE-1 hafnium alloy after plastic deformation on the effect of interstitial elements (oxygen) solid-solution hardening of near-surface layers and on the fatigue life of hafnium alloy samples under symmetric pure bending are presented. The TChT ($T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h) in oxygen containing gas environment at $P = 1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa was accompanied by the formation of diffusion hardening of subsurface layers and led to increased fatigue durability ($\pm \varepsilon_a = 0.6\%$) compared to other pressures of processing. Fracture of hafnium alloy samples after the saturation in oxygen containing rarefied gaseous atmospheres was investigated.

1. *Development* of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials / Н. W. Keller, J. M. Ballenberger, D. A. Hollein, C. Hott // Nuclear Technology. – 1982. – **59**, Iss. 3. – P. 476–482.
2. *Рисованый В. Д., Захаров А. В., Муралева Е. М.* Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах // *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* – 2005. – № 3. – С. 87–93.
3. *Афанасьев А. А., Конотон Ю. Ф., Одейчук Н. П.* Гафний перспективный поглотитель для ПЭЛОВ, СУЗ реакторов ВВЭР-1000 АЭС Украины // *Вопр. атомной науки и техники.* – 2000. – № 4. – С. 80–84.
4. *Варлашова Е. Е., Фридман С. Р., Захаров А. В.* Материаловедческое исследование органа регулирования из гафния реактора РБТ-6 // *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* – 2006. – № 4 (89). – С. 84–89.
5. *Конотон Ю. Ф., Одейчук Н. П., Красноруцкий В. С.* Современное состояние проблемы поглощающих нейтроны материалов и изделий на их основе для реакторов типа ВВЭР-1000: Аналитический обзор. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. – С. 68–78.
6. *Йодидный гафний.* Получение, состав, свойства и применение в материалах органов регулирования ядерных реакторов / М. Л. Коцарь, С. А. Лавриков, А. О. Липидус, М. Г. Штуца, А. В. Александров, С. Г. Ахтонов, В. В. Антипов // *Вопр. атомной науки и техники.* – 2014. – № 2 (90). – С. 78–84.
7. *Электронно-лучевая* плавка титана, циркония и гафния / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко, А. Ф. Болков, А. М. Лахов, К. А. Линдт, А. П. Мухачев, В. И. Попов // *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* – 2002. – № 6 (82). – С. 95–99.
8. *Peculiarities of mechanical properties of high-purity, iodide and hafnium GFE-1 on temperature rang 20...900°C* / L. S. Ozhigov, N. N. Pilipenko, P. N. V'jugov, V. I. Savchenko, A. G. Rudenko, Y. A. Krainyuk, R. V. Azhazha, O. E. Kozhevnikov // *East European J. of Physics.* – 2015. – **2**, № 1. – P. 60–62.
9. *Изучение* свойств кальцийтермического гафния / А. А. Афанасьев, К. В. Ковтун, П. Н. Вьюгов, И. М. Неклюдов // *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* – 1999. – № 2 (77). – С. 19–20.
10. *Новая* технология производства гафния ядерной чистоты / И. М. Неклюдов, В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, М. Л. Коцарь, А. П. Мухачев // *Научные ведомости. Сер.: Физика.* – 2001. – № 1 (14). – С. 127–132.
11. *Максимович Г. Г.* Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 244 с.

Одержано 11.10.2016