УДК 669.296:621.785.062 DOI 10.31891/2307-5732-2020-285-3-21

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

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

²Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ «ХФТІ» НАН України

ДО ПИТАННЯ ПРО ВПЛИВ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ ГФЕ-1

Гафній та сплави на його основі є важливим конструкційним матеріалом для активної зони ядерних реакторів. Основною особливістю гафнію є те, що він характеризується високою здатністю поглинати нейтрони. Тому він служить основою для виготовлення регулювальних стержнів. Вище згадані вироби досить широко виготовляють з тонколистового матеріалу. Одним із кінцевих технологічних операцій виготовлення листа є гаряче пластичне деформування з наступним проведенням кінцевої штатної термічної обробки. У даній роботі показано властивості гафнієвого сплаву ГФЕ-1 після різних режимів хіміко-термічної обробки без зняття (шліфування) поверхневого шару після гарячого пластичного деформування. Обробку здійснювали за однакових температурно-часових параметрів ($T = 850^{\circ}$ С, $\tau = 2$ год), але за різного розрідження ($P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ ² Па, **Р** = 1,33·10⁻¹ Па). Температурно-часові параметри обробки відповідають параметрам штатній фінішній обробці гафнієвого сплаву. У статті показано відмінності поверхні в залежності від режиму обробки робочого середовище. Відповідно до отриманих результатів досліджень хіміко-термічна обробка не призводить до істотних змін стану поверхні гафнію. Наведено хімічний склад приповерхневого шару досліджуваних зразків у вихідному стані (без хіміко-термічної обробки). Зокрема, виявлено, що у приповерхневому шарі завтовшки ~5 мкм від поверхні зафіксовано різний вміст кисню і металевих елементів Fe, Zr й Cr. Вміст гафнію спочатку є мінімальний (до глибини ~5 мкм від поверхні), а потім різко зростає до сталого значення. Тому зроблено припущення, що у вихідному стані гафнію приповерхневий шар ~5 мкм можна умовно класифікувати як «дефектний». Ймовірно, наявність такого шару зумовлена технологією виготовлення листа гафнію. Згідно з розподілом мікротвердості у приповерхневому шарі після різних хіміко-термічних обробок мікротвердість спочатку зростає від поверхні до глибини ~5 мкм, а потім поступово зменшується до значення матриці. Таким чином дюрометричним методом також фіксується певний «дефектний» шар з розміром 5...7 мкм.

Ключові слова: гафнієвий сплав, хіміко-термічна обробка, приповерхневий шар, кисень, мікротвердість.

V. TRUSH¹, K. KOVTUN², V. FEDIRKO¹, A. LUK'YANENKO¹

¹Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine ²Institute of Solid State Physics Materials and Technologies, NSC «Kharkov Institute of Physics and Technology» of the NAS of Ukraine

TO THE QUESTION OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL-THERMAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF THE HFE-1 ALLOY

Hafnium and alloys based on it is an important structural material for the core of nuclear reactors. The main feature of hafnium is that it has a high ability to absorb neutrons. Therefore, it serves as the basis for the manufacture of control rods. The aforementioned products are widely enough made of sheet material. One of the final technological operations of sheet production is hot plastic deformation followed by the final standard heat treatment. This paper shows the properties of the GFE-1 hafnium alloy after various modes of chemicalthermal treatment without removing (grinding) the surface layer after hot plastic deformation. The treatment was carried out at the same temperature and time parameters ($T = 850^{\circ}$ C, t = 2 h), but in different rarefaction ($P = 1.33 \cdot 10-3$ Pa, $P = 1.33 \cdot 10-2$ Pa, P = 1, 33 $\cdot 10-1$ Pa). Temperature-time parameters of processing correspond to the parameters of standard finishing of hafnium alloy. The article shows the differences in the surface depending on the processing mode of the working environment. According to the research results, chemicalthermal treatment does not lead to significant changes in the surface state The chemical composition of the near-surface layer of the studied samples in the initial state (without chemical-thermal treatment) is given. In particular, it is revealed that in the near-surface layer $\sim 5 \ \mu m$ thick from the surface, different contents of oxygen and metal elements Fe, Zr and Cr are recorded. The hafnium content is initially minimal (to a depth of $\sim 5 \,\mu m$ from the surface), and then sharply increases to a steady value. Therefore, it was assumed that in the initial. In the state of hafnium, the near-surface layer ~ 5 μm can be conditionally classified as «defective». Probably the presence of such a layer is due to the manufacturing technology of the letter hafnium. According to the distribution of microhardness in the near-surface layer after various chemical-thermal treatments, the microhardness first increases from the surface to a depth of ~ 5 μ m, and then gradually decreases to the value of the matrix. Thus, the durometric method also fixes a certain «defective» layer with a size of 5 ... 7 µm.

Key words: hafnium alloy, chemical-thermal treatment, near-surface layer, oxygen, microhardness.

Вступ. Враховуючи, що гафній поглинає нейтрони, тому він служить основою для створення регулювальних стержнів та аварійного захисту ядерних реакторів [1-4]. Його функціональні властивості залежать, зокрема, від кількості поглинутих елементів проникнення (кисню, азоту вуглецю) [5-7]. Ефективним та екологічно чистим методом керуванні вмістом елементів проникнення, а відтак і регулюванням структурою та фізико-механічними властивостями є хіміко-термічна обробка (ХТО). Тому змінюючи параметри обробки (зокрема, тиск газового середовище), можна змінювати і кількість кисню, азоту, вуглецю, тощо, що проникають у метал. Перед фінішною термічною обробкою гафнієвий тонколистовий матеріал зазнає гарячого пластичного деформування [8]. Тому викликає інтерес з наукової точки зору, які властивості зразка, вирізаного з гафнієвого листа буде володіти, якщо після гарячого пластичного деформування не видаляти (не зішліфовувати) приповерхневий шар, а зразу ж піддати хімікотермічній обробці.

Постановка завдання. Встановити вплив стану поверхневого шару перед хіміко-термічною обробкою на властивості гафнієвого сплаву ГФЕ-1.

Технічні науки

Виклад основного матеріалу. Для досліджень обрано тонколистовий (~1 мм) матеріал з гафнієвого сплаву ГФЕ-1 після пластичного гарячого деформування. З листа вирізали зразки розміром 10х15 мм. Після вирізки не видаляли поверхневий шар (мається на увазі, що після гарячого пластичного деформування з гафнієвого листа виготовляли зразки без додаткового зняття поверхневого шару).

Досліджували властивості як зразка у вихідному стані **R1** (без ХТО), так і після ХТО. ХТО гафнієвого сплаву ГФЕ-1 здійснювали за $T = 850^{\circ}$ С впродовж $\tau = 2$ год, за різного розрідження **R2** – $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па (відпал у вакуумі), **R3** – $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, **R4** – $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па. Термічну обробку гафнієвого матеріалу виконували на лабораторному термічному обладнанні без натікання у реакційну камеру печі

Мікротвердість зразків визначали приладом ПМТ–3М за навантаження 50 г. Глибину зміцненого шару визначали металографічно та за допомогою методу мікротвердості. Металографічні дослідження гафнію у вихідному та після обробки проводили методами оптичної ("Epiquant", "Neophot–2") та сканувальної електронної мікроскопії (SEM – "JEOL Superprobe 733.

Згідно з отриманими результатами досліджень XTO не призводить до істотних змін стану поверхні гафнію (рис. 1).



Рисунок 1 – Поверхня зразків гафнію отриманих за допомогою світлового мікроскопа у вихідному стані Р1 (а) після обробок за режимами: б – Р2, в – Р3, г – Р4.

Виявлено, що ХТО зумовлює зміну на хімічний склад поверхні гафнію (табл. 1). Згідно з експериментальними результатами (табл. 3.1) обробка як у високому вакуумі $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па (режим P2), так і за нижчих ступенів розрідження $P=1,33 \cdot 10^{-2}$ Па $P=1,33 \cdot 10^{-1}$ Па (відповідно режими P3 та P4) зумовлює зменшення вмісту кисню на поверхні (аналіз поверхні площею ~0,25 мм²).

Слід відмітити, що при аналізі хімічного складу поверхні серцевини (матриці) гафнію у вихідному стані (режим *P1*) площею ~0,25мм² було виявлено, що її хімічний склад відмінний від поверхні (табл.1): матриця металу і не містить низку елементів, а саме Cr, Fe, Zr Серцевина металу, при аналізі площі площею ~0,25 мм² містить лише гафній, вуглець та кисень, а саме: Hf – 96,23% мас. (65,87% ат.), O – 1,65% мас. (12,57% ат.),

С - 2,12% мас. (21,55% ат.).

Таблиця 1

	<i>R1</i> (вихідний стан)		R2		R3		R4	
Елемент	Вміст елементів, %							
	Масовий	Атомний	Масовий	Атомний	Масовий	Атомний	Масовий	Атомний
С	2,40	7,24	2,06	8,18	6,19	26,36	2,82	11,52
Ν	0,89	2,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,41
0	28,02	63,36	17,48	52,20	11,08	35,44	15,07	46,30
Cr	0,75	0,52	0,60	0,56	0,57	0,56	1,09	1,03
Fe	24,43	15,83	30,12	25,76	22,36	20,50	30,53	26,87
Zr	10,01	3,97	-	-	-	-	-	-
Hf	33,49	6,79	49,74	13,31	59,81	17,15	50,38	13,87
Разом	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Хімічний склад поверхні гафнію після обробок

При дослідженні розподілу хімічних елементів по перерізу гафнію у вихідному стані (режим *R1*) по лінії отримано, що у приповерхневому шарі завтовшки ~5...7 мкм від поверхні зафіксовано різний вміст кисню і металевих елементів Fe, Zr й Cr (рис. 2). Вміст гафнію спочатку є мінімальний (до глибини ~5 мкм від поверхні), а потім різко зростає до сталого значення. Отже, у вихідному стані гафнію приповерхневий шар ~5 мкм можна умовно класифікувати як «дефектний». Ймовірно, наявність такого шару зумовлена технологією виготовлення листа гафнію.



Твердість поверхні після різних режимів обробок змінюється. Після режиму *R1* твердість поверхні становить $HV_{0,49}=290\pm25$, а після обробки у кисневмісній суміші $HV_{0,49}=540\pm40$, а розмір зміцненого шару становить 15 мкм і 35 мкм відповідно. Твердість серцевини матеріалу $HV_{0,49}=220\pm30$.

Найбільший приріст твердості поверхні $\Delta HV = 260$ зафіксовано після обробки у вакуумі $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па (режим **R4**), а найменший приріст $\Delta HV = 80$ – після обробки у високому вакуумі (режим **R2**). При обробці за режимом **R3** (ступінь розрідження технологічного середовища становив $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) приріст твердості поверхні $\Delta HV = 255$. Глибина зміцненої зони після різних обробок майже однакова і становить 40...45 мкм.

Варто відмітити, що навіть у вихідному стані (перед XTO) у приповерхневому шарі є наявний зміцнений шар товщиною ~15 мкм, приріст твердості поверхні по відношенню до серцевини становить Δ HV = 80.

Поряд з тим характер зміни мікротвердості у приповерхневому шарі (рис. 3) викликає певні питання. Зокрема, у випадку утворення дифузійного шару твердість поверхні повинна бути більша або на рівні твердості приповерхневого шару, але як слідує із кривих твердість після різних обробок зростає від поверхні до глибини ~5 мкм, а потім поступово зменшується до значення матриці. Таким чином дюрометричним методом також фіксується певний «дефектний» шар з розміром 5...7 мкм.



Рисунок 3 – Розподіл мікротвердості по перерізу зразків гафнію після обробок за режимами:

1 - R1 2 - R2, 3 - R3, 4 - R4

Висновки. У роботі наведено результати впливу обробки за $T = 850^{\circ}$ С впродовж $\tau = 2$ год за різного розрідження $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па (відпал у вакуумі), $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па на стан поверхні, твердість поверхні та розподіл твердості по перерізу зразків гафнієвого сплаву ГФЕ-1. Слід акцентувати, що зразки було вирізано з гафнієвого листа після гарячого пластичного деформування і не видалено (не зішліфовано) приповерхневий шар, а одразу ж піддано хіміко-термічній обробці. Отже, можна констатувати наступне.

1. Виявлено, що хіміко-термічна обробка за досліджуваних режимів обробок не призводить до істотних змін поверхні зразків.

2. Досліджено хімічний склад приповерхневого шару зразків у вихідному стані (без хімікотермічної обробки) та встановлено, що у приповерхневому шарі завтовшки ~5 мкм від поверхні зафіксовано різний вміст кисню і металевих елементів Fe, Zr й Cr, а вміст гафнію спочатку є мінімальний (до глибини ~5 мкм від поверхні), а потім різко зростає до сталого значення. Тому зроблено припущення, що у вихідному стані приповерхневий шар гафнію ~5 мкм можна умовно класифікувати як «дефектний».

3. Показано, що мікротвердість як поверхні, так і приповерхневого шару після різних режимів обробки спочатку зростає від поверхні до глибини ~5 мкм, а потім поступово зменшується до значення матриці. Таким чином дюрометричним методом також фіксується певний «дефектний» шар з розміром 5…7 мкм.

Література

1. Азаренков Н. А., Булавин Л. А., Залюбовский И.И., Кириченко В. Г., Неклюдов И. М., Шиляев Б. А Ядерная энергетика: учебное пособие, – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. 535 с.

2. Keller W. H., Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials / Herbert Keller W. // Nuclear Technology. 1982, Vol. 59, P. 476-482..

3. Pylypenko M.M. Pure metals for nuclear power / M.M. Pylypenko, S.D. Lavrimenki, P.N. V'yugov // Problems of Atomic Science and Technology, 2014 92(4). P. 72-81

4. Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П. и др. Поглощающие материалы стержней управления и защиты ядерных реакторов. Ульяновск, 2012, 442 с.

5. Yamaka Sh., Ogawa H. and Miyaka M. Effect of interstitial oxygen on hydrogen solubility in titanium, zirconium an hafnium / Sh.Yamaka, H. Ogawa, and M Miyaka // Journal of the less-common metalsm 1991, 172-174, P 85-94.

6. Trush V.S., Fedirko V.M., O.H. Luk'yanenko, and K.V. Kovtun Optimization of the medium of thermal treatment of GFE-1 hafnium alloy / V.S. Trush, V.M. Fedirko, O.H. Luk'yanenko, and K.V. Kovtun // Materials Science, Vol. 53, No. 2, September, 2017.

7. O'Hara, A., & Demkov, A. A. Oxygen and nitrogen diffusion in α -hafnium from first principles. Applied Physics Letters, 2014. 104(21), 211909

8. Неклюдов И.М., Ажажа В.М., Ковтун К.В., и др. А.А. Васильев Подготовка производства конструкционных материалов из гафния / И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, К.В., Ковтун и др // Наука та інновації. 2009. Т.5. № 2. С. 23–31.

Referencse

1. Azarenkov N. A., Bulavin L. A., Zalyubovskiy I.I., Kirichenko V. G., Neklyudov I. M., Shilyayev B. A Yadernaya energetika: uchebnoye posobiye, .- KH.: KHNU imeni V. N. Karazina, 2012. P. 535.

2. Keller W. H., Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials / Herbert Keller W. // Nuclear Technology. 1982, Vol. 59, P. 476-482..

3. Pylypenko M.M. Pure metals for nuclear power / M.M. Pylypenko, S.D. Lavrimenki, P.N. V'yugov // Problems of Atomic Science and Technology, 2014 92(4). P. 72-81

4. Risovanyye V.D., Zakharov A.V., Klochkov Ye.P. and. Etc. Pogloshchayushchiye materialy sterzhney upravleniya i zashchity yadernykh reaktorov. 2012. P 442.

5. Yamaka Sh., Ogawa H. and Miyaka M. Effect of interstitial oxygen on hydrogen solubility in titanium, zirconium an hafnium / Sh.Yamaka, H. Ogawa, and M Miyaka // Journal of the less-common metalsm 1991, 172-174, P 85-94.

6. Trush V.S., Fedirko V.M., O.H. Luk'yanenko, and K.V. Kovtun Optimization of the medium of thermal treatment of GFE-1 hafnium alloy / V.S. Trush, V.M. Fedirko, O.H. Luk'yanenko, and K.V. Kovtun // Materials Science, Vol. 53, No. 2, September, 2017.

7. O'Hara, A., & Demkov, A. A. Oxygen and nitrogen diffusion in α -hafnium from first principles. Applied Physics Letters, 2014. 104 (21), 211909.

8. Neklyudov I.M., Azhazha V.M., Kovtun K.V., i dr. A.A. Vasil'yev Podgotovka proizvodstva konstruktsionnykh materialov iz gafniya / I.M. Neklyudov, V.M. Azhazha, K.V., Kovtun i dr // Nauka i innovatsii. 2009. T.5. № 2. P. 23-31.

Надійшла / Paper received: 15.05.2020

Надрукована / Paper Printed : 05.06.2020