

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Зуйок Валерій Анатолійович

УДК 621.039:534

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА РАДІАЦІЙНУ І КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ
МЕТАЛЕВОГО ГАФНІЮ**

01.04.21 – радіаційна фізика і ядерна безпека

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Науковий керівник: Красноруцький Володимир Семенович, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ

Харків - 2020

АНОТАЦІЯ

Зуйок В.А. «Вплив термомеханічної обробки на фізико-механічні властивості та радіаційну і корозійну стійкість металевго гафнію». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертації на здобуття наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.21 – радіаційна фізика і ядерна безпека. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут». – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут». – Харків, 2020.

У дисертаційній роботі встановлено вплив термомеханічної обробки на структуру та текстуру гафнію, а також виявлений їх зв'язок з основними характеристиками гафнію які впливають на ресурс експлуатації виробів в активній зоні реактора ВВЕР-1000. Це дозволило, виготовляючи їх шляхом комбінації деформації з відпалом, отримати вироби з гафнію в різному структурно-текстурному стані, а отже, і з різними структурно-чутливими властивостями.

В роботі досліджено вплив різних видів (кування, прокатка) і типів (гаряча, тепла, холодна) деформації на зміну структури і текстури прутків гафнію. Отримано і проаналізовано основні явища перетворення структури і зміну властивостей, які виникають при холодній, теплій і гарячій деформації прутків металевго гафнію марки ГФЕ-1. Підтверджено, що деформація гафнію проходить як шляхом ковзання, так і шляхом двійникування. Крім того, при проходженні деформації крізь тіло зерна, відбувається проковзування по границях. При високому ступені деформації відбувається зміна форми зерен (вони витягуються в напрямку, перпендикулярному напрямку стиснення) та диспергування зеренної структури. В роботі показано прояви всіх цих видів

деформації. Визначено залежність зміни середнього розміру зерна (з урахуванням фрагментів) від ступеню та температури деформації. Як холодна, так і гаряча деформація спричиняють дроблення зерен, однак ступінь диспергування при холодній деформації значно вище. Визначено чисельні значення гранично допустимого ступеню деформації, перевищення якого супроводжується утворенням макротріщин. Для гафнію, який пройшов бінелювання, ступінь одиночного обтиску не повинен перевищувати 36%.

Отримано експериментальні дані щодо впливу відпалів при температурах в інтервалі 550...1100 °С на структуру деформованих прутків з різним наклепом (виготовлених за різними технологічними схемами). По отриманим експериментальним результатам побудовано тривимірні діаграми, які відображують залежність середнього розміру зерна від температури і часу відпалу, на які нанесено температурно-часові інтервали первинної й збиральної рекристалізації. Визначено, що: критичний ступінь деформації складає всього ~2,5...3%, відпал прутків після якого супроводжується аномальним ростом зерен зі ступенем укрупнення 9,6 разів; температура початку первинної рекристалізації для прутків з різним вихідним наклепом різна і знаходиться в певному співвідношенні з температурою плавлення (в межах 0,35...0,39). Ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації складає 250 кДж/моль для гафнію деформованого при 150 °С. Для прутків, деформованих при більш високій температурі (менший ступінь наклепу), енергія активації вище і її можна розглядати як характеристику схильності деформованого гафнію до рекристалізації; визначено температурно-часові інтервали збиральної й вторинної рекристалізації, а також визначено енергію активації росту зерен.

Досліджено зміну текстури прутків гафнію на різних етапах їх виготовлення, з різними температурними режимами деформації і подальшими рекристалізаційними відпалами. Побудовано залежності зміни характеристик текстури від ступеню деформації, температури відпалу і температури деформації.

В роботі подаються й розглядаються результати дослідження залежності механічних властивостей, корозійної та радіаційної стійкості стрижнів гафнію від їх структури. Встановлено, що оптимальні механічні властивості (високу міцність та пластичність) мають стрижні в повністю рекристалізованому стані з дрібнозернистою структурою. Межа міцності цих стрижнів при кімнатній температурі складає ~ 575 МПа, а відносне подовження – 27...28%.

За результатами автоклавних корозійних випробувань й аналізу анодних поляризаційних кривих, найбільш захисними є оксидні плівки, які утворюються на зразках гафнію в повністю рекристалізованому стані, що обумовлено низькою поверхневою активністю на межі поділу середовище-метал. Швидкість корозії таких стрижнів гафнію в початковий період окиснення (до настання «перелому») добре описується емпіричним рівнянням з показником степеня $0,242 \pm 0,015$. Після настання «перелому» (~ 6000 год), кінетика корозії описується лінійною залежністю зі швидкістю $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год).

Корозійна стійкість прутків гафнію з рекристалізованою структурою, більш висока в порівнянні з другими перспективними нейтрон-поглинаючими матеріалами: таблетками гафнату диспрозію високої щільності, йодидним гафнієм, а також іншими конструкційними матеріалами, які широко застосовуються в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такими як Zr-1%Nb, 06X18H10T та 08X18H10T. Це дозволяє використати гафній в а.з. реактора без захисної оболонки.

За результатами радіаційних випробувань зразків прутків гафнію, в ДНЦ РФ НДІАР, і структурно-текстурних досліджень цих прутків в різному текстурному стані, проведених у даній роботі, показано, що існує кореляція між радіаційним ростом стрижнів гафнію та їх текстурним коефіцієнтом (параметром Кернса). Наведені в даній роботі результати свідчать про те, що коефіцієнт радіаційного росту лінійно зменшується зі збільшенням параметра Кернса до 0,33. Це вказує на те, що зразки стрижнів гафнію з більш ізотропною текстурою менш схильні до радіаційного росту. При опроміненні за

температури 260...300 °С до флюенсу швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, деформація радіаційного росту стрижнів з рекристалізованою структурою, параметром Кернса $\sim 0,1$ і середнім розміром зерен менше 20 мкм практично дорівнює нулю.

Отримані комплексні результати розрахункових, фізичних, експериментальних досліджень і випробувань, дозволяють створювати в виробках із гафнію, при заданих параметрах термомеханічної обробки, структурно-фазовий стан з регульованими характеристиками радіаційної і корозійної стійкості і необхідними показниками ресурсу роботи виробів в складі елементів СУЗ, призначених до роботи в умовах а.з. реакторів типу ВВЕР.

За результатами проведених досліджень показано, що поєднання деформації з процесами, які відбуваються при відпалі, дозволяє отримати вироби з гафнію в різному структурно-текстурному стані, а, відповідно, і з різними структурно-чутливими властивостями. Згідно з узагальненими результатами позареакторних випробувань, наведеними в даній роботі, безтекстурні ($F_L = \sim 0,33$) зразки прутків гафнію з дрібнозернистою (до 20 мкм) рекристалізованою структурою мають найбільш оптимальне поєднання механічних та корозійних характеристик, а також характеризуються високою розмірною стабільністю під опроміненням.

Ключові слова: гафній, корозія, механічні характеристики, радіаційне зростання, структура, текстура.

Список публікацій, у яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Красноруцкий В.С., Зуёк В.А., Роенко Н.М. Влияние деформации и отжига на структуру и текстуру прутков из кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86). 2005. №3. С. 108 - 114.

2. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Корнеева В.В. Влияние термомеханической обработки на текстуру прутков гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (94). 2009. №4 (62). С. 218 - 225.

3. **Zuyok V. A.**, Krasnorutsky V. S., Chernyayeva T. P., Tretyakov M. V., and Rud R. O. Influence of Structure of Hafnium Rods on Their Mechanical Properties, Corrosion and Radiation Resistances // Progress in Physics of Metals. 2020. V. 21. P. 46 - 72.

4. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Петельгузов И.А., Третьяков М.В., Рудь Р.А., Дикий И.В., Свичкарь Н.В. Кинетика коррозии кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). 2011. №2 (72). С. 66 - 71.

5. **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Петельгузов И.А., Третьяков М.В. Методология исследования коррозионных пленок аустенитных нержавеющей сталей // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (95). 2010. №1 (65). С. 141 - 149.

6. Белаш Н.Н., Чернов И.А., Зигунов В.В., **Зуёк В.А.**, Пасенов Ф.А., Березняк Е.П. Исследование коррозионной стойкости и механических свойств таблеток гафната диспрозия // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (21). 2016. №1(101). С. 167 - 170.

7. Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М., **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В., Рудь Р.А., Свичкарь Н.В., Слабоспицкая Е.А., Ищенко Н.И. Коррозия нержавеющей сталей в условиях, имитирующих теплоноситель первого контура реакторов ВВЭР-1000. Коррозионное поведение смешанных загрузок топлива. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). 2011. №2 (72). С.80 - 87.

8. **Зуёк В.**, Штефан В., Рудь Р., Третьяков М. Влияние структурного состояния гафния на его коррозионную стойкость // Спецвыпуск журнала «Фізико-хімічна механіка матеріалів» Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2016. №11. С. 30-35.

9. Красноручкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М., Слабоспицкая Е.А., **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В, Рудь Р.А, Ищенко Н.И. Исследование процессов коррозии материалов активной зоны реакторов типа ВВЭР // Спецвыпуск журнала «Фізико-хімічна механіка матеріалів» Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2010. №8. С. 667 - 674.

10. Krasnorutskyy V., Petelguzov I., Grytsyna V., **Zuyok V.**, Tretyakov M., Rud R., Slabospyska O., Ishchenko N., Svichkar N. Corrosion of Stainless Steels and Zirconium Alloys in WWER-1000 Model Coolant with Addition of Zn and Al // Journal of Materials Sciences and Applications. 2016. V.2, №2. P. 10 - 17.

11. Муфель Ю.А., **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А. Влияние процесса деформации на структуру гафния // Ядерні та радіаційні технології. 2005. Т.5, № 3 - 4. С. 40 - 48.

12. Петельгузов И.А., **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Третьяков М.В. Окисление конструкционных материалов в воде высоких параметров // Вісник НТУ ХП. «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2008. №32. С. 133 - 143.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Третьяков М.В., Рудь Р.А. Закономерности коррозии гафния при использовании его в качестве материала ПЭЛ в активной зоне реактора ВВЭР // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 10-15 (2012). С. 146 – 147, (доповідач).

14. Красноручкий В.С., **Зуёк В.А.**, Роечко Н.М. Влияние параметров деформации и отжига на структуру и текстуру прутков из кальциетермического гафния // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных

явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 6-11 (2004). С. 187 - 188, (доповідач).

15. Вьюгов П.Н., Петельгузов И.А., **Зуек В.А.**, Кожевников О.Е., Пасенов Ф.А. Коррозия гафния различной чистоты // Материалы докладов 4ой Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства», Украина, Харьков, Сентябрь 12-15 (2017). С. 16, (участь в обговорені).

16. **Зуёк В.А.**, Красноруцкий В.С., Муфель Ю.А., Рудь Р.А. Кинетика рекристаллизации гафния // Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 4-9 (2006). С. 129 - 130, (доповідач).

17. **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Петельгузов И.А., Третьяков М.В. Методология исследования коррозионных пленок аустенитных нержавеющей сталей // Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 8-13 (2008). С. 172 - 173, (доповідач).

18. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Корнеева В.В. Влияние термомеханической обработки на текстуру прутков гафния // Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 8-13 (2008). С. 174 - 175, (доповідач).

19. Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., В.М. Грицина, **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В., Рудь Р.А., Свичкарь Н.В., Слабоспицкая Е.А., Ищенко Н.И. Исследование оксидных пленок на нержавеющей сталях и циркониевых сплавах при коррозии в условиях, имитирующих состав теплоносителя первого контура реакторов ВВЭР-1000 // Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 6-11 (2010). С. 141 - 142, (доповідач).

ABSTRACT

Zuyok V.A. «Influence of thermomechanical treatment on physical and mechanical properties and radiation and corrosion resistance of metallic hafnium». – Research Project. Manuscript copyright.

Thesis for the scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.21 - radiation physics and nuclear safety. – National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology». – National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology». – Kharkiv, 2020.

An important scientific problem was solved in the dissertation research – the influence of thermomechanical processing on the structure and texture of hafnium was established, as well as their relationship to the main characteristics of hafnium, which affect the service life of the products in the VVER-1000 reactor core, was determined. This made it possible, in the manufacturing process, by combining deformation with annealing, to obtain hafnium products with various structural and textural states, and, therefore, with various structurally sensitive properties.

The influence of various methods (forging, rolling) and types (hot, warm, cold) of deformation on the change in the structure and texture of hafnium rods is investigated. The main phenomena of structure transformation and change of properties that occur during cold, warm and hot deformation of metal nuclear grade HFE-1 hafnium rods are obtained and analyzed. It is confirmed that the deformation of hafnium takes place both by sliding and by twinning. In addition, when the deformation passes through the grain body, there is slippage along the boundaries. At a high degree of deformation there is a change in the shape of the grains (they are elongated in the direction perpendicular to the direction of compression) and dispersion of the grain structure. The manifestation of all these deformation types are

shown in the dissertation. The dependence of the change in the average grain size (including fragments) on the degree and temperature of deformation is determined. Both cold and hot deformation cause grain crushing, but the degree of dispersion during cold deformation is much higher. Numerical values of the maximum allowable degree of deformation, the excess of which is accompanied by the formation of macrocracks, are determined. For hafnium that was undergone binelling, the degree of single compression should not exceed 36%.

Experimental data on the effect of annealing at temperatures in the range of 550...1100 °C on the structure of deformed rods with different hardening (produced according to different technological schemes) were obtained. Based on the obtained experimental results, three-dimensional diagrams were plotted, that shows the dependence of the average grain size on the temperature and annealing time, on which the temperature-time intervals of primary and collective recrystallization are plotted. It was determined that: the critical degree of deformation is only ~2.5...3%, annealing of rods after which is accompanied by anomalous growth of grains with an enlargement of 9.6 times; the onset temperature of the primary recrystallization for rods with different initial hardening is different and is in a certain relationship with the melting point (within the range 0.35...0.39). The effective activation energy of the initial recrystallization is 250 kJ/mol for hafnium deformed at 150 °C. For rods deformed at a higher temperature (lower degree of hardening), the activation energy is higher and can be considered as a characteristic of the tendency of deformed hafnium to recrystallize. The temperature-time intervals of collective and secondary recrystallization, and the energy of grain growth activation were also determined.

The change in the texture of hafnium rods at different stages of their manufacture, with different temperature modes of deformation and subsequent recrystallization annealing was studied. The dependences of the change of texture characteristics on the degree of deformation, annealing temperature and deformation temperature were plotted.

The results of studying the dependence of mechanical properties, corrosion and radiation resistances of hafnium rods on their structure are presented and reviewed in the dissertation. As observed, the rods in a fully recrystallized state with a fine-grained structure possess optimal mechanical properties (high strength and ductility). Tensile strength of these rods at room temperature is ~ 575 MPa, percentage elongation is 27...28%.

Autoclave corrosion tests and anode polarization curves revealed that oxide films formed on hafnium samples in a fully recrystallized state are the most protective, which is due to the low surface activity at the medium–metal interface. The corrosion rate of such hafnium rods in the initial period of oxidation (before the pre-transition period) is well described by the empirical power equation with the power coefficient 0.242 ± 0.015 . After the transition point (~ 6000 h), the corrosion kinetics is described by a linear dependence with the oxidation rate $3.12 \cdot 10^{-4} \pm 2.07 \cdot 10^{-5}$ mg/(dm²·h).

The corrosion resistance of hafnium rods with recrystallized structure is higher compared to other promising neutron-absorbing materials: pellets of high-density dysprosium hafnate, hafnium iodide, as well as other construction materials that are widely used in the core WWER-1000 reactors, such as Zr-1%Nb, 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti. This allows the use of hafnium in the reactor core without a protective cladding.

As shown, there is a correlation between the radiation growth of hafnium rods and their texture coefficient (Kearns parameter) according to the results of radiation tests carried out at the JSC “SSC RIAR” (RF), and structural-textural studies of the same samples of hafnium rods in various structural states, performed in this work. The results presented in this paper, revealed that the coefficient of radiation growth linearly decreases with an increase in the Kearns parameter to a value of 0.33. While Kearns parameters were similar, the hafnium rods with a coarse-grained structure showed a higher rate of radiation growth. The deformation of the radiation growth of rods with a recrystallized structure, the Kearns parameter of ~ 0.1 , and an average

grain size of less than 20 μm is almost equals to zero when the rods are irradiated at a temperature of 260...300 $^{\circ}\text{C}$ up to a fast neutron fluence of $7.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$.

The obtained complex results of calculation, physical, experimental researches and tests allow to create in hafnium products, at the set parameters of thermomechanical processing, the structural-phase condition with adjustable characteristics of radiation and corrosion resistance and necessary indicators of service life of products as a part of RCCA elements intended for perform in conditions of VVER type reactors core.

According to the results of the studies, it is shown that the combination of deformation with the processes that occur during annealing, allows to obtain hafnium products with different structural and textural state, and, accordingly, with various structurally sensitive properties. From the generalized results presented in this work, it follows that non-textured ($F_L = \sim 0.33$) samples of hafnium rods with a fine-grained (up to 20 μm) recrystallized structure have the most optimal combination of mechanical and corrosion characteristics during out-of-pile testing, and are also characterized by high dimensional stability under irradiation.

Keywords: corrosion, hafnium, mechanical properties, radiation growth, structure, texture.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД (ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ)	27
1.1 Способи формування структури виробів з металевого гафнію	27
1.2 Процеси структуроутворення при деформації	28
1.2.1 Еволюція структури при деформації ГЩУ-металів.....	28
1.2.2 Текстура деформації ГЩУ-металів.....	29
1.3 Процеси, що відбуваються при відпалі деформованих металів	31
1.3.1 Стадії зміни структури при відпалі	31
1.3.2 Температура рекристалізації гафнію складу ГФЕ-1	33
1.3.3 Текстури відпалу гафнію.....	34
1.4 Основні характеристики виробів з гафнію щодо застосування в активній зоні водоводяних реакторів	35
1.4.2 Корозійна стійкість гафнію	41
1.4.3 Радіаційний ріст	45
1.5 Умови експлуатації ПС СУЗ	49
1.5.1 Умови експлуатації ПС СУЗ в активній зоні реакторів ВВЕР-1000 ..	49
1.5.2 Дозове навантаження на нижню частину ПЕЛа при роботі в режимі АЗ в реакторі ВВЕР-1000	50
1.6 Висновки по розділу 1 та обґрунтування досліджень	51
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ	53
2.1 Матеріал для досліджень (гафній складу ГФЕ-1).....	53
2.2 Характеристики структури вихідної заготовки (злитку) гафнію ...	54
2.2.1 Макроструктура злитку	54
2.2.2 Мікроструктура злитку.....	55
2.3 Методики дослідження	57
2.4 Висновки по розділу 2.....	62
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРУТКІВ ГАФНІЮ ДЛЯ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ПРУТКІВ ЗІ ЗЛИТКУ МЕТАЛЕВОГО ГАФНІЮ	63

3.1	Закономірності зміни структури та текстури прутків гафнію при деформації.....	63
3.1.1	Холодна деформація	64
3.2	Закономірності зміни структури та текстури прутків гафнію при відпалі.....	72
3.2.1	Первинна рекристалізація	73
3.2.1.1	Зародження центрів рекристалізації	73
3.2.1.2	Критичний ступінь деформації для холоднодеформованих прутків гафнію	74
3.2.1.4	Температурний інтервал рекристалізації.....	79
3.2.1.5	Ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації як критерій схильності виробів з гафнію до рекристалізації	80
3.2.2	Збиральна рекристалізація	83
3.2.3	Вторинна рекристалізація	86
3.2.4	Вплив тривалості відпалу на зміну зеренної структури	89
3.2.5	Кінетика збиральної рекристалізації.....	90
3.2.6	Зміна текстури холоднодеформованих прутків гафнію при відпалі ..	92
3.3	Вплив температури деформації на структуру та текстуру прутків гафнію.....	96
3.3.1	Вплив температури деформації на структуру прутків гафнію.....	96
3.3.2	Вплив температури деформації на зміну текстури прутків гафнію ...	99
3.4	Діаграми рекристалізації	103
3.5	Висновки за розділом 3.....	105
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ СТРУКТУРИ І ТЕКСТУРИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, КІНЕТИКУ КОРОЗІЇ І РАДІАЦІЙНУ СТАБІЛЬНІСТЬ ПРУТКІВ ГАФНІЮ.....		
4.1	Механічні властивості	108
4.1.1	Механічні характеристики на розтягування	108
4.1.2	Мікротвердість	111
4.2	Корозія кальцієстермічного гафнію у водному середовищі.....	114
4.2.1	Тривалі корозійні випробування зразків гафнію	114
4.2.2	Вплив стану структури прутків гафнію на кінетику корозії	122
4.2.3	Порівняння корозійної стійкості гафнію з іншими нейтронно-поглинаючими матеріалами	128

4.2.4	Порівняння корозійної стійкості зразків гафнію з іншими конструкційними матеріалами активної зони	130
4.2.5	Корозія гафнію у водяній парі	134
4.2.6	Опис кінетики окиснення гафнію у водяній парі	138
4.3	Радіаційні випробування зразків гафнію	141
4.4	Висновки за розділом 4.....	144
ВИСНОВКИ		148
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		151
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....		164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АЕС	– атомна електрична станція
АЗ	– аварійний захист
а.з.	– активна зона
АР	– автоматичне регулювання
ВВЕР-1000	– водо-водяний енергетичний реактор потужністю 1000 МВт ел.
ВХР	– водно-хімічний режим
ГФЕ-1	– кальцієтермічний гафній, який використаний у роботі (марка)
ГФІ	– гафній йодидний (його марка)
ГЩУ	– гексагональна щільноупакована гратка
Е110	– сплав Zr-1%Nb на основі електролітичного цирконію
ПЕЛ	– поглинаючий елемент
ПС СУЗ	– поглинаючі стрижні системи управління і захисту
T	– температура, °C
T_p^n і T_p^k	– температура початку й кінця рекристалізації; °C (K)
твел	– тепловиділяючий елемент
Q_ϵ	– ефективна енергія початку рекристалізації
Q_p	– енергія росту зерен, кДж/моль
S_0 і S_k	– початкова й кінцева площа перетину, мм ² , см ²
ϵ	– ступінь деформації, визначена по зменшенню площі перетину; у відносних одиницях або %
σ_B	– межа міцності, МПа
$\sigma_{0,2}$	– умовна межа плинності, МПа
δ	– відносне подовження, %
ψ	– відносне звуження, %

ВСТУП

Актуальність теми. Ядерна енергетика, як джерело макроенергетичного забезпечення людства, є передовим досягненням науки і техніки. Ядерна енергетика робить істотний внесок у покриття світових потреб в електроенергії. Конкурентоспроможність АЕС в умовах зростаючих вимог до безпеки, зниження радіаційного впливу на навколишнє середовище та надійність функціонування визначаються, в першу чергу, надійністю елементів конструкції а.з. реакторів. Основні елементи якої – це ядерне паливо і нейтронно-поглинаючі стрижні регулювання, управління і захисту реакторів (ПС СУЗ). Підвищення техніко-економічних характеристик, таких як надійність, безпека та ресурс органів регулювання – одне з пріоритетних завдань при експлуатації діючих і створенні ядерних реакторів нового покоління. Цей процес чітко простежується на прикладі застосування поглинаючих елементів (ПЕЛів) для реакторів ВВЕР.

Працездатність ПЕЛ в значній мірі визначається радіаційною і корозійною стійкістю поглинаючих і конструкційних матеріалів, збереженням герметичності оболонки в процесі тривалої експлуатації в реакторі, стабільністю геометричних параметрів впродовж всього терміну експлуатації, мінімальними змінами початкових геометричних розмірів до кінця терміну експлуатації.

На початковому етапі ресурс штатних ПЕЛів з поглинаючим матеріалом В₄С, встановлений заводом-виробником, як гарантований календарний термін служби виробів у реакторі, становив 1...2 роки в режимі автоматичного регулювання (АР), або 5...7 років у режимі аварійного захисту (АЗ) [1]. За останні 35 років у Російській Федерації проведено комплекс наукових досліджень і технологічних розробок в обґрунтування нових матеріалів у складі твелів, що дозволяють з повною підставою рекомендувати застосування титанату диспрозію в серійних ПЕЛах енергетичних реакторів. Впровадження вдосконалених конструкцій та матеріалів ПССУЗ дозволило збільшити термін їх служби до 10 років (10 років у групі АЗ або 3 роки в групі АР).

Удосконалювання полягало у використанні комбінованого по висоті поглинача у вигляді титанату диспрозію $Du_2O_3 \cdot TiO_2$ і карбїду бору B_4C та оболонки зі сплаву 42ХНМ. Основний недолїк $Du_2O_3 \cdot TiO_2$ – бїльш низька, нїж у B_4C , вихїдна ефективнїсть (~20 %).

Одним з перспективних нейтронно-поглинаючих матерїалїв є металевий гафнїй. Завдяки комплексу фізико-хімічних й механїчних властивостей металевого гафнїю перспективним є його використання в якостї нейтронно-поглинаючого та конструкційного матерїалу ПЕЛ СУЗ [2], в тому числі й легководних реакторїв. Серед основних властивостей, якї дозволяють використовувати його в якостї ПЕЛ, можна видїлити [3]:

- прийнятна (висока) ефективнїсть поглинання теплових нейтронїв (можна порївняти з ефективнїстю штатних ПС СУЗ), що незначно змїнюється в процесї тривалої експлуатацїї [4; 5; 6] в а.з. реактора;
- висока корозійна стїйкїсть (вища нїж у цирконїєвого сплаву Zr-1%Nb (E110) [7]), що дозволяє використовувати його без захисної оболонки в контактї з водним теплоносїєм і водяною парою в а.з. реактора;
- достатнїй для задоволення вимог, що пред'являються ПЕЛ, рївень механїчних властивостей [8];
- висока термїчна й радїацїйна стїйкїсть при тривалому опромїненнї [9], що дозволяє зберїгати цїлїснїсть, форму, геометричнї розмїри, структуру, фізико-механїчнї властивостї при реакторному опромїненнї;
- технологїчнїсть у виготовленнї (можливїсть обробки тиском в гарячому станї та незначно на холодї) та сумїснїстю поглинаючих і конструкційних матерїалїв з їншими матерїалами а.з., зварюванїсть.

Гафнїй використовується в американських транспортних та комерцїйних реакторах PWR на АЕС Shippingport, Point Vuite, Yukee Row в якостї конструкційного матерїалу органїв регулювання з кїнця п'ятдесятих початку шїстдесятих рокїв [10, 11; 12] минулого столїття. З початку 90 рокїв гафнїй застосовують в стрижнях регулювання реакторїв PWR та BWR в Японїї [13] й

Франції [14].

Комплекс наукових досліджень і подальших реакторних випробувань показав перспективність використання гафнію в ПЕЛ комерційних енергетичних установок на теплових нейтронах Російського виробництва [3; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16]. Органи регулювання з елементами з гафнію також можуть бути використані й в реакторних установках на швидких нейтронах [3].

В кінці 80-х років Придніпровський хімічний завод (нині ДНВП «Цирконій», Україна) приступив до промислового виробництва гафнію марки ГФЕ-1 [17] за технологією, що полягає в кальцієтермічному відновленні тетрафторидів гафнію [18, 19]. На відміну від технології йодидного рафінування, що застосовувалася раніше, дана технологія дозволила істотно зменшити вартість виробів з гафнію за рахунок зниження трудомісткості і трудовитрат і отримати матеріал реакторної чистоти [1, 8].

Створення нової технології, змінення хімічного складу гафнію, вимагає проведення великого комплексу дослідницьких робіт по його оброблюваності, отриманні бездефектних виробів різної форми й подальше обґрунтування його працездатності а.з. реакторів. Досить важливим є вибір технологічного процесу термомеханічної обробки гафнію для отримання матеріалу у вигляді прутків з такими характеристиками радіаційної та корозійної стійкості, які здатні тривалий час працювати в умовах роботи їх в а.з. реакторів ВВЕР-1000 без захисної оболонки в нижній частині комбінованого ПЕЛ Hf-B₄C.

При умові використання гафнію без захисної оболонки, за рахунок збільшення діаметру гафнієвої частини ПЕЛ з 7,0 до 8,2 мм, майже на 14% збільшується ефективність поглинання нейтронів, але в такому випадку, окрім нейтронно-поглинаючого матеріалу, він також є й конструкційним.

Жорсткість умов експлуатації поглинаючого матеріалу в зоні максимального флюенсу нейтронів і необхідність досягнення високого ресурсу поглинаючих елементів висувають високі вимоги до виробів з гафнію як нейтронно-поглинаючого та конструкційного матеріалу, останні, як відомо, залежать від структури та текстури.

Дослідження взаємозв'язку структури і фізико-механічних властивостей гафнію як перспективного конструкційного реакторного матеріалу має важливе фундаментальне і прикладне значення. Аналіз літературних даних показав, що для гафнію основними способами формування структури можуть бути пластична деформація та відпал (рекристалізація), оскільки висока температура фазового переходу (~ 1730 °C) не дозволяє використовувати загартування і фазову перекристалізацію для отримання виробів з дрібнозернистою структурою.

Проведення досліджень по з'ясуванню фізичних закономірностей зміни структурно-текстурного стану при термомеханічній обробці є актуальним для створення структури виробів з гафнію з наперед заданими механічними характеристиками, радіаційною і корозійною стійкістю, що дозволить використовувати їх а.з. реактора ВВЕР-1000 без захисної оболонки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати, представлені в дисертації, сприяють вирішенню завдань, сформульованих в «Енергетичній стратегії України на період до 2030 року», затвердженій Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15.03.2006 р. №145. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням планових науково-дослідних робіт, які проводились в ННЦ ХФТІ НАН України у рамках державних та галузевих програм, проектів, договірних робіт:

- «Державної програми фундаментальних і прикладних досліджень із проблем використання ядерних матеріалів і ядерних і радіаційних технологій у сфері розвитку галузей економіки» по темі: «Дослідження фізичних основ формування структурно-текстурних характеристик сплавів на основі матеріалів із ГЩУ-металів (Zr, Ti, Hf) у процесі термомеханічної обробки», 5 етапів, 2004-2006 рр., № X-833, № держреєстрації 0104U006582;
- «Програмі робіт з Атомної науки і техніки ННЦ ХФТІ» по темі «Теоретичні, розрахункові й експериментальні матеріалознавчі дослідження, конструкторські та технологічні розробки по

обґрунтуванню створення ефективних ядерних паливних циклів України», 10 етапів, 2006-2010 рр., шифр теми III-1-06 (НТК ЯПЦ), № держреєстрації 080906UP0010;

- по темі «Матеріалознавчі та конструкторсько-технологічні розробки удосконалених ядерних і нейтронпоглинаючих матеріалів, елементів АЗ на їх основі та обґрунтування їх надійності, ресурсоздатності і безпеки», 10 етапів, 2011-2015 рр., шифр теми III-1-11 (НТК ЯПЦ), № держреєстрації 0111U007673;
- по темі «Матеріалознавчі дослідження та розрахункові обґрунтування застосування конструкційних, нейтроно-поглинаючих і ядерних матеріалів в перспективних ядерних паливних циклах України», 5 етапів, 2016-2020 рр., шифр теми III-1-16 (НТК ЯПЦ), № держреєстрації 0116U007187.

У зазначених темах автор брав участь як виконавець.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення фізичних закономірностей зміни структурно-текстурного стану металевого гафнію при термомеханічній обробці для отримання необхідних механічних характеристик та радіаційної і корозійної стійкості відносно умов роботи виробів в а.з. реакторів ВВЕР-1000 без захисної оболонки.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні науково-технічні задачі:

1. Визначити основні закономірності зміни структури і текстури прутків гафнію при деформації та подальших відпалах, які необхідні для оптимізації їх властивостей. Дослідити вплив «холодної», «теплої» та «гарячої» деформації. Визначити критичний ступінь деформації та області (температурно-часові інтервали) первинної й збиральної рекристалізації.

2. Дослідити вплив структури й текстури на механічні властивості (мікротвердість, межа міцності, межа пружності, відносне подовження), опір корозії та радіаційну стійкість.

3. Обґрунтувати можливості застосування прутків гафнію в а.з. реакторів ВВЕР-1000.

4. Сформулювати рекомендації щодо структури й текстури прутків металевого гафнію марки ГФЕ-1, які забезпечать їх тривалу експлуатацію без захисної оболонки в нижній частині комбінованого ПЕЛ Hf-B₄C реакторів ВВЕР-1000.

Вирішення цих задач відображено у змісті основних розділів роботи.

Об'єктом дослідження є кінетичні закономірності та параметри процесу формування прутків гафнію складу ГФЕ-1, піддані механічній деформації і подальшому відпалу.

Предметом дослідження є фізико-механічні, корозійні та радіаційні властивості прутків гафнію складу ГФЕ-1.

Методи дослідження. При виконанні роботи були використані добре апробовані експериментальні методи дослідження з радіаційної і ядерної фізики, фізики твердого тіла:

- оптична мікроскопія (МІМ-7, ZEISS Axio Observer A1m);
- вимірювання механічних властивостей (мікротвердість (ПМ-3), межа міцності, пружності, відносне подовження (МР-0,5));
- рентгенівські дослідження (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М);
- корозійні випробування в лабораторних статичних автоклавах при температурі 350 °С і тиску 16,5 МПа в модельному середовищі теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000;
- високотемпературні корозійні випробування в потоці водяної пари в трубчастій печі при атмосферному тиску;
- поляризаційні вимірювання за допомогою потенціостату ІРС-Pro в стандартній електрохімічній трьохелектродній комірці з платиновим допоміжним електродом і хлор-срібним електродом порівняння ЕВЛ-1М1.

Обробку даних проводили статистичними методами.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в роботі:

1. Визначено температуру початку первинної рекристалізації для прутків гафнію складу ГФЕ-1 з різним вихідним наклепом, яка становить 0,35...0,39 температури плавлення. Вперше визначено температурно-часові інтервали первинної рекристалізації гафнію та росту зерен і визначено ефективну енергію активації цих процесів.

2. Вперше, для гафнію складу ГФЕ-1, визначено ступінь критичної деформації, який складає всього ~2,5...3,0%, після якої рекристалізаційний відпал супроводжується аномальним зростанням зерен зі ступенем укрупнення 10 разів.

3. Вперше, для прутків гафнію складу ГФЕ-1, встановлено взаємозв'язок між механічними характеристиками (міцність, відносне подовження) та станом їх структури.

4. Набуло подальшого розвитку вивчення кінетики корозії при довготривалих (до 38 000 годин) випробуваннях прутків гафнію складу ГФЕ-1 без опромінення в середовищі, яке імітує склад і параметри теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 при роботі на потужності. Отримано коефіцієнти рівняння, яке дозволяє описати швидкість корозії гафнію на ступеневій (показник порядку реакції $0,242 \pm 0,015$) та лінійній ділянках окиснення. Вперше визначено швидкість корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 на післяперехідній (лінійній) ділянці окиснення, яка становить $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год).

5. Вперше, на відміну від наявних в літературних джерелах результатів випробувань в атмосфері повітря, досліджено кінетику високотемпературного окиснення зразків металевого гафнію складу ГФЕ-1 в середовищі водяної пари при температурах в інтервалі 350...1100 °С. Запропоновано математичне описання та вперше визначено константи кінетики корозії.

6. Доведено можливість використання виробів з гафнію складу ГФЕ-1 в а.з. реактора без захисної оболонки.

7. Вперше для досліджуваної марки гафнію експериментально підтверджено припущення про залежність деформації радіаційного росту прутків при реакторному опроміненні від значення текстурного орієнтаційного параметру.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень за темою дисертаційної роботи, розширюють відомості про механізми і закономірності зміни структури і текстури, а також структурно-чутливих характеристик при деформації і відпалі. Отримані закономірності застосовувались для керування структурою виробів реакторного призначення при їх термомеханічній обробці.

Отримані дані дозволили оптимізувати режими термомеханічної обробки при розробці способів виготовлення прутків зі злитку або проміжної заготовки гафнію з наперед заданими характеристиками. Це дозволило виготовити прутки високої якості без поверхневих і внутрішніх дефектів, зі структурою, яка відповідає поставленим вимогам.

За оптимізованими режимами було виготовлено партії прутків гафнію, які використовувались для відпрацювання технологічних операцій по з'єднанню гафній-цирконій або гафній-нержавіюча сталь при виготовленні дослідних ПЕЛів.

Особистий внесок здобувача. Основні результати представлені в роботах [А.1-5, А.7-14, А.16-19] здобувач отримав самостійно, він також брав головну участь у постановці мети і завдань дисертаційної роботи та брав безпосередню участь в отриманні результатів, представлених в роботах [А.6, А.15]. Здобувач самостійно провів пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертаційного дослідження.

В роботах [А.1, А.2, А.11, А.14, А.16, А.18] дисертант привів результати самостійних досліджень впливу різних типів («гаряча», «тепла», «холодна») деформації та відпалів на зміну структури й текстури прутків гафнію марки ГФЕ-1, привів та проаналізував основні явища перетворення структури й текстури. Здобувач самостійно проводив: деформацію; відпал деформованих

зразків; металографічні дослідження зразків після різних видів термомеханічної обробки; рентгенівські дослідження на дифрактометрі ДРОН-3М. Дисертант самостійно визначив гранично допустимий та критичний ступінь деформації та температурно-часові інтервали первинної, збиральної й вторинної рекристалізації.

В роботах [А.3, А.4, А.8, А.12, А.13] здобувач привів результати самостійних досліджень впливу структури й текстури на основні показники працездатності виробів в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такі як: механічні властивості (мікротвердість, межа міцності, межа пружності, відносне подовження); опір корозії в середовищі, яке імітує режими роботи реактора ВВЕР-1000; радіаційну стійкість (залежність коефіцієнту деформації радіаційного росту прутків від значення текстурного орієнтаційного параметру). Дисертант самостійно організував проведення електрохімічних досліджень зразків гафнію з різною структурою та обробкою поверхні, які було проведено в НТУ ХПІ та брав в них участь.

В роботах [А.5, А.7, А.9, А.10, А.17, А.19] дисертант привів результати власних корозійних випробувань матеріалів, які широко застосовуються в а.з. реакторів ВВЕР (Zr-1%Nb (E110), 06X18H10T, 08X18H10T). Результати цих досліджень необхідні для обґрунтування можливості застосування прутків гафнію в а.з. реактора без захисної оболонки.

В роботах зазначених в попередніх трьох абзацах [А.1-5, А.7-14, А.16-19] здобувач брав головну участь в обговоренні результатів досліджень, складанні висновків та оформленні зазначених статей.

В роботах [А.6, А.15] здобувач проводив корозійні випробування зразків металевого гафнію та таблеток гафната диспрозію. Здобувач виконував такі роботи: підготовку поверхні зразків; корозійні випробування в статичних автоклавах в середовищі, яке імітує режими роботи реактора ВВЕР-1000; обробку та аналіз результатів вимірювання та складання висновків по корозійній стійкості досліджених матеріалів.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися та отримали позитивну оцінку на науково-технічних конференціях і семінарах, в тому числі на: XVI Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 06-11 вересня 2004 р. [А.14]; XVII Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 04-09 вересня 2006 р. [А.16]; XVIII Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 08-13 вересня 2008 р. [А.17, А.18]; XIX Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 06-11 вересня 2010 р. [А.19]; XX Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 10-15 вересня 2012 р. [А.13]; 4-й Міжнародній конференції «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», м. Харків, 12-15 вересня 2017 [А.15].

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 19 наукових роботах, а саме, у 12 статтях [А.1-А.12] та 7 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях [А.13-А.19]. Статті [А.1-А.9] опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science. З них 8 статей [А.1, А.2, А.4-А.9] опубліковано у журналах, що входять до Q3 у SJR (Scimago Journal & Country Rank), 1 стаття [А.3] опублікована у журналі, що входить до Q2 у SJR. Стаття [А.10] опублікована у журналі, що індексується PubMed, CrossRef, DRJI, DOAJ та ін. Статті [А.11, А.12] додатково відображають наукові результати дисертації.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та одного додатку. Матеріал дисертації викладено на 167 сторінках, з них основний текст становить 133 сторінок. Дисертація містить 69 рисунків, 13 таблиць. Список використаних літературних джерел складає 141 найменування.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД (ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ)

1.1 Способи формування структури виробів з металевого гафнію

Металевий гафній має сукупність властивостей, які дозволяють використовувати його в якості поглинаючого матеріалу для органів регулювання ядерних реакторів у вигляді прутків, пластин і т.д. До таких властивостей відносяться висока поглинаюча здатність нейтронів, висока корозійна стійкість в середовищі теплоносія, а також високі механічні властивості [2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9].

Існує кілька способів зміни структурного стану при виготовленні виробів, які використовуються в промисловості: деформація, загартування, фазова перекристалізація та рекристалізація. Аналіз літературних даних показав, що для гафнію основними способами формування структури можуть бути деформація й відпал (рекристалізація), оскільки висока температура фазового переходу (~ 1730 °С [20]) не дозволяє використовувати загартування і фазову перекристалізацію для отримання виробів з дрібнозернистою структурою.

В літературі існує досить велика кількість експериментальних даних про вплив різних видів, а також параметрів деформації і відпалу на структурні характеристики йодидного гафнію [1]. В кінці 1980-х років Придніпровський хімічний завод (нині ДНВП «Цирконій», Україна) приступив до промислового виробництва гафнію марки ГФЕ-1 за технологією, що полягає в кальцієтермічному відновленні тетрафторидів гафнію [18, 19]. Створення нової технології (змінення хімічного складу гафнію) вимагає проведення великого комплексу дослідницьких робіт по його оброблюваності, отриманні бездефектних виробів різної форми й подальше обґрунтування його працездатності в а.з. реакторів.

Даний огляд спрямований на досягнення розуміння фундаментальних основ у технології виготовлення прутків гафнію, що визначають їх структурний стан і текстуру. Деформація по різних режимах з наступною рекристалізацією обрана нами за основу при формуванні структури й текстури гафнію.

Рекристалізація – найпоширеніший процес формування структури й властивостей металевих матеріалів; металурги традиційно розглядають рекристалізацію як невід’ємну складову формування необхідної зеренної структури [21].

1.2 Процеси структуроутворення при деформації

Пластична деформація кристалічних тіл здійснюється, як відомо, шляхом ковзання по площинах, в яких найбільш щільно розташовані атоми (ковзання по найбільш щільно упакованих площинах) у визначених, найбільш щільно упакованих напрямках в кристалі, а також шляхом двійникування – зсувом по визначених площинах (площинах двійникування) у визначених напрямках. Для однорідної формозміни необхідна дія як мінімум п’яти незалежних систем ковзання [28].

Гафній відноситься до ГЦУ-металів з відношенням c/a менше ідеального (для гафнію $c/a=1,581$). До цієї групи металів відносяться також цирконій і титан. Дана особливість кристалічної будови визначає поведження цих металів при пластичній деформації [22, 23].

1.2.1 Еволюція структури при деформації ГЦУ-металів

Ковзання. Ковзання – таке переміщення однієї частини кристала щодо іншої, при якому кристалічна будова обох частин залишається незмінною. Площинами ковзання зазвичай є площини з найбільш щільною упаковкою атомів, а напрямки ковзання завжди збігаються з найбільш щільно упакованим напрямком в площині ковзання.

Ковзання у гафнії відбувається переважно уздовж більш міцної площини, тобто площини призми $\{10\bar{1}0\}$. Головний напрямок ковзання – $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. У загальному випадку при деформації у гафнії діють наступні системи ковзання: призматична $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, базисна $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ та пірамідальна $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [24]. Однак активація тих чи інших механізмів деформації та їх

кількість залежить від таких факторів, як температура і швидкість деформації, орієнтація кристалів відносно осі навантаження. Основна система ковзання в гафнії $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [25, 26, 27]. Зустрічаються повідомлення про ковзання в гафнії по базисній $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [28] й пірамідальній $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{2}1\bar{1}3 \rangle$ [25] площинах.

Двійникування. Другим механізмом деформації є двійникування. Воно, як і ковзання, здійснюється шляхом зсуву уздовж певних площин і напрямків.

В принципі, двійникування в гафнії, як у цирконії та титані, може відбуватися по площинах двійникування: $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ і $\{10\bar{1}1\}$ у відповідних напрямках зрушення по цих площинах $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\langle \bar{1}1\bar{2}6 \rangle$, $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ і $\langle 10\bar{1}2 \rangle$. Основна система механічного двійникування в гафнії: $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ [23, 26, 27]. Зустрічаються окремі повідомлення про механічне двійникування в гафнії по площинах $\{11\bar{2}1\}$ [25].

При високих швидкостях деформації (порядку (10^3 c^{-1})) інтенсивність двійникування й зародження дислокацій у гафнії значно знижуються й має місце локалізація деформації в смугах скидання [29, 30].

1.2.2 Текстура деформації ГЦУ-металів

У цьому розділі на основі розвинених раніше уявлень про пластичну деформацію зроблена спроба сформулювати деякі загальні положення, які дозволили б пояснити виникнення певних типів осьових текстур при стисненні.

Найбільший практичний інтерес представляє деформація полікристалічних матеріалів, досить важливий принцип висунули Поляни [31] й Тейлор [32]: кожне зерно схильне до точно такої ж формозміни, як і весь зразок в цілому. На думку Тейлора, достатньою підставою для такого висновку є той факт, що зерна при протягуванні дроту витягуються в довжину і скорочуються в перпендикулярному напрямку. В них відбуваються ковзання, які викликають ту саму формозміну, що й нав'язана ззовні.

Основний принцип формування текстури в процесі пластичної деформації полягає в тому, що ковзання в кристалі завжди супроводжується поворотом кристалічної ґратки [25]. В результаті такого повороту діючі площини й напрямки ковзання прагнуть досягти орієнтації, паралельної або перпендикулярної головній деформації. Наявність у гафнії, в основному, тільки призматичного ковзання повинне було б приводити до того, що в процесі прокатки площини $\{10\bar{1}0\}$ розташовувалися б паралельно площині листа, а напрямок $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ - паралельно напрямку прокатки. Однак, наявні дані, показують, що на практиці реалізується текстура прокатки гафнію, подібно текстурам прокатки цирконію й титану, ближча до другого варіанту – вибудовуванню призматичних площин $\{10\bar{1}0\}$, перпендикулярно напрямку прокатки [33; 34; 35; 36], при цьому базисні площини переважно вибудовуються паралельно площині прокатки.

Для гафнію складу ГФЕ-1 подібні тенденції зміни текстури при холодній прокатці пластин показано в роботі [37]. Авторами роботи досліджено кристалографічну текстуру пластин гафнію у вихідному стані та після холодної прокатки на 5, 15 і 30%, а також проведено оцінку ролі діючих механізмів.

Залежність зміни орієнтаційного параметра Кернса в напрямку прокатки (НП) та в поперечному напрямку (ПН) від ступеню деформації холодною прокаткою наведено на рис. 1.1.

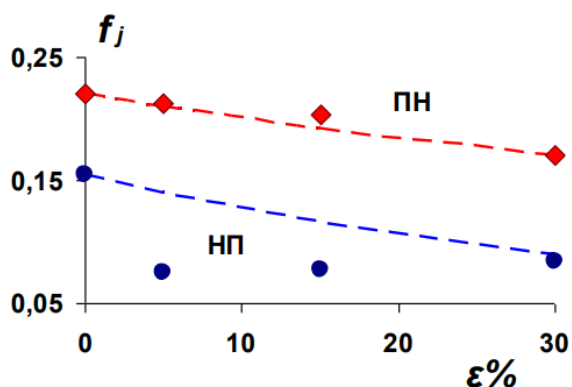


Рис. 1.1. Зміна коефіцієнтів $f_{\text{НП}}$ та $f_{\text{ПН}}$ зі ступенем деформації пластин гафнію [37]

Отримані дані свідчать про зменшення орієнтаційного параметру від ступеню холодної деформації при прокатці пластин гафнію складу ГФЕ-1. У доступних літературних джерелах подібної залежності для прутків гафнію

немає, однак, згідно даним, наведеним в роботі [38], можна припустити, що вона також повинна існувати.

Відзначена вище закономірність є скоріше тенденцією, ніж законом, деякі корективи до неї можуть внести вплив домішок, легуючих елементів, розміри зерен. На практиці вироби із цирконію, титану та гафнію, отримані шляхом деформації, повинні проходити індивідуальний текстурний контроль.

1.3 Процеси, що відбуваються при відпалі деформованих металів

Проблема рекристалізації становить важливий розділ металознавства і фізики твердого тіла. Узагальнюючих робіт, в яких розглядається проблема рекристалізації для гафнію в цілому та наведено температурно-часові інтервали рекристалізації, практично немає, а для гафнію складу ГФЕ-1 немає зовсім. Це не дозволяє в даному літературному огляді навести закономірності впливу відпалів на структуру деформованих прутків гафнію складу ГФЕ-1. Але проблемі рекристалізації інших чистих металів присвячено багато робіт. В цьому огляді будуть представлені основні поняття та механізми зміни стану структури при відпалі інших металів. А для гафнію складу ГФЕ-1 вони будуть знайдені в даній дисертаційній роботі.

1.3.1 Стадії зміни структури при відпалі

Пластична деформація приводить метал в структурно нестійкий стан. При відпалі деформованого матеріалу йдуть процеси, що переводять метастабільний деформований стан у менш дефектний (більш рівноважний) відпалений стан [39]. До стадій процесу відновлення металів після деформації відноситься повернення (відпочинок, полігонізація), первинна рекристалізація, збиральна й вторинна рекристалізації. Детально всі стадії для інших металів (не для гафнію) описані Гореликом [21].

Температура рекристалізації має важливе практичне значення. Щоб відновити структуру і властивості наклепаного металу (наприклад, при необхідності продовжити обробку тиском шляхом прокатки, протягування,

волочіння і т.п.), його потрібно нагріти вище температури рекристалізації. Така обробка називається рекристалізаційним відпалом.

Повернення. Первинним процесом, що помітно змінює структуру деформованого металу при нагріванні, є перерозподіл дислокацій із зменшенням енергії, але без помітного зменшення щільності дислокацій. Цей процес називається поверненням [39], а температура, при якій він проходить з помітною швидкістю називається температурою повернення.

Рекристалізація. Процес рекристалізації полягає в заміні одних зерен іншими зернами тієї ж фази, але з меншою енергією [9]. Процес відбувається в дві стадії - заповнення простору неспотвореними зернами аж до їх зіткнення (первинна рекристалізація) і зростання зерен в оновленому недеформованому матеріалі (збиральна рекристалізація) [41, 42, 43, 44]. Рушійною силою цього процесу є різниця хімічних потенціалів зерен деформованого й неспотвореного матеріалу або енергія, накопичена при пластичній деформації, пов'язана з дислокаціями [21, 39, 40].

Збиральна рекристалізація (нормальний ріст зерен). Ця стадія настає після первинної рекристалізації, точніше після того, як центри рекристалізації, що виростили, приходять у взаємне зіткнення. Вона полягає в зростанні одних нових зерен за рахунок інших (теж нових) [21].

Вторинна рекристалізація (аномальний ріст зерен). У ряді випадків при високотемпературному відпалі деяких металів і сплавів спостерігається аномальний переважний ріст окремих зерен, що приводить до досить неоднорідної структури [41, 46, 47]. Вторинна рекристалізація звичайно протікає в металах з різко вираженою текстурою деформації й первинною рекристалізацією при наявності часток другої фази, що перешкоджають нормальному росту зерен (збиральна рекристалізація) [48].

При виконанні дисертаційної роботи, більшість зазначених стадій буде представлено та визначено їх температурно-часові інтервали.

1.3.2 Температура рекристалізації гафнію складу ГФЕ-1

Автори роботи [49] дослідили рекристалізацію йодидного гафнію після холодної прокатки. Зразки були виготовлені методом холодної прокатки зі ступенем деформації від 5 до 60%. Деформовані зразки відпалювали у вакуумі при температурах 750, 850, 1000, 1150, 1280, 1350 и 1550 °С. Температура початку рекристалізації гафнію знижується по мірі збільшення ступеню деформації від 1000 °С при 10% деформації до 850 °С при 20% деформації і до 750 °С при 40% деформації.

У роботі [58] зазначено, що для пластин гафнію отриманих гарячою (800 °С) прокаткою, відпал при температурі 800 °С протягом 2 годин призводить до утворення структури, яка представляє собою рівномірний розподіл поліедрічних зерен, розмір яких збільшується з підвищенням температури відпалу. Середній розмір зерен після відпалу при 800 °С становить 14,5 мкм з розкидом розмірів від 6 до 30 мкм. Після відпалу при 900 °С середній розмір становить 17,5 мкм, а розкид – від 7,5 до 35 мкм. Відпал при 1000 °С призводить до того, що середній розмір зерен збільшується до 24,5 мкм, з розкидом від 15 до 60 мкм. Виходячи з цих даних, температура кінця первинної рекристалізації менше чи дорівнює 800 °С при витримці протягом 2 годин.

В роботах [59, 78] при проведенні деформації, рекристалізаційні відпали проводили при температурі 850 °С протягом 1,5 години.

Але автори роботи [79], при дослідженні впливу відпалу на структуру гафнію екструдованого при температурі 1000 °С, стверджують, що відпал при температурі 850 °С протягом 1 години не призводить до повної рекристалізації структури. Це свідчить про те, що на температуру початку/кінця первинної рекристалізації впливає не лише ступінь деформації, а й температура, при якій вона проходила.

У зразках гафнію, деформованих прокаткою після тривалого відпалу при температурі 1700 °С, Бай зі співробітниками спостерігав вторинну рекристалізацію з аномально швидким ростом окремих зерен [34].

1.3.3 Текстури відпалу гафнію

Рекристалізація деформованих металів викликає значні зміни текстури, обумовлені, в основному, кристалічною будовою металу. Характерною рисою перетворення текстури деформації в текстуру рекристалізації в титані, цирконії, як видно з ряду досліджень, у гафнії є поворот навколо осі c на 30° . При цьому звичайно властива для прокату цих металів текстура $\{0001\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ перетворюється в $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [34, 50, 51].

Еппельгеймер і Гоулд [52] досліджували текстуру рекристалізації гексагонального гафнію, що містить 3 % цирконію. Після холодної прокатки на 95 % (текстура деформації $(0001) [10\bar{1}0]$) та відпалу протягом 1 години при 800°C було зареєстроване переважне орієнтування зерен $(0001) [11\bar{2}0]$, причому площина (0001) повернена навколо напрямку прокатки на кут $5\dots 8^\circ$ щодо поперечного напрямку.

Більш чистий гафній (99,55%) вивчав Мюллер [54]. Було встановлено текстуру холодної прокатки $(0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle$. Однак текстура рекристалізації виявилася складнішою, ніж у випадку сплаву $\text{Hf}+3\%\text{Zr}$ і мала дві орієнтації $(0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle$ та $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$, причому друге було повернуте на кут $\sim 25^\circ$ навколо напрямку прокатки.

Вищенаведені результати по визначенню впливу відпалу/рекристалізації на зміну текстури у зразках гафнію представлено на пластинах отриманих прокаткою. Наявні дані по впливу рекристалізації на текстуру прутків гафнію [38] деформованого при температурі 500°C показують, що рекристалізаційний відпал при температурі 800°C протягом 1,5 годин призводить до зниження полюсної щільності площин $(10\bar{1}0)$ і $(11\bar{2}0)$ з 3,6 і 1,6 до 2,9 і 1,4 відповідно та підвищення щільності площин $(21\bar{3}0)$ майже в 3 рази. Зазначено, що щільність базисних площин також знижується. Згідно висновкам наведеним в роботі [38],

відпал у вакуумі деформованих прутків гафнію складу ГФЕ-1 при температурі 800 °С протягом 1,5 годин призводить до деякої переорієнтації кристалітів, ослаблення текстури (10 $\bar{1}0$) і практично не впливає на параметр Кернса.

Отримані результати не дозволяють застосовувати первинну рекристалізацію для руйнування текстури деформації та отримання бажаного безтекстурного прутка. Але вони не охоплюють всі стадії процесу зміни структури при відпалі. Інформація щодо впливу збиральної та вторинної рекристалізації на текстуру прутків гафнію складу ГФЕ-1 відсутня в літературних джерелах.

Необхідно ще раз відзначити, що текстура є візитною карткою будь-якої деформації, тому визначення текстури безпосередньо на кожному з пропонуванних видів продукції є невід'ємною складовою її характеристики.

У попередніх пунктах даного літературного огляду наведено механізми та основні закономірності, що дозволяють керувати структурою та текстурою виробів з гафнію, більшість яких стосується пластин отриманих прокаткою. Для можливості отримання прутків гафнію, а саме прутки може бути використано в нижній частині ПЕЛу з комбінованим поглиначам Нf+В₄С, необхідно підтвердити закономірності або виявити нові саме для прутків гафнію складу ГФЕ-1 (який виробляється в Україні). Отримані закономірності будуть застосовані для керування структурою виробів реакторного призначення при їх термомеханічній обробці.

1.4 Основні характеристики виробів з гафнію щодо застосування в активній зоні водоводяних реакторів

Для оцінки придатності гафнію складу ГФЕ-1, як конструкційного матеріалу а.з. реактору, суттєве значення мають його фізико-механічні властивості. Виходячи з результатів літературного огляду, приведенного у Вступі, серед основних структурно-чутливих властивостей, які дозволяють використовувати гафній в якості ПЕЛ, можна виділити:

- високу корозійну стійкість в середовищі теплоносія першого контуру

реактора ВВЕР-1000, як при нормальних умовах експлуатації, так і при ймовірних аварійних режимах, пов'язаних з перегрівом а.з.;

- достатній для задоволення вимог, що пред'являються до ПЕЛ, рівень механічних властивостей;
- високу радіаційну стійкість при тривалому опроміненні, що дозволяє зберігати цілісність, форму, геометричні розміри при реакторному опроміненні.

В цьому розділі буде проведено огляд наявних даних по цим основним характеристикам виробів з гафнію щодо застосування в а.з. водоводяних реакторів.

1.4.1 Механічні властивості гафнію

Найкращі механічні характеристики, відносно застосування в якості конструкційного матеріалу а.з. реактора, мають зразки гафнію, отримані йодидним рафінуванням з подальшим електронно-променевим переплавом (ГФІ-1) [53]. Вони практично не відрізняються від характеристик гафнію, що використовується в регулюючих органах системи управління і захисту ядерних реакторів в світі [8].

За даними роботи [1], через великий вміст газових домішок (перш за все кисню), гафній складу ГФЕ-1 має нижчу пластичність. При кімнатній температурі випробувань відносне подовження зразків такого гафнію в 3 рази нижче, ніж зразків складу ГФІ-1.

Результати дослідження дисипативних і механічних властивостей гафнію складу ГФЕ-1 в деформованому методом прокатки стані та після відпалу при температурах в інтервалі 70...950 К представлено в роботі [55]. В роботі показано наявність піку внутрішнього тертя й відповідного йому перегину на залежності модулю зсуву від температури в області 160...250 К для «вихідного» і відпалених при 673 та 873 К зразках Нf. Встановлено, що відпалами при 673 та 873 К знижується висота піку і зміщується температура його максимуму в область низьких температур. Відпал при $T \geq 1073$ К

призводить до повного зникнення піку внутрішнього тертя і зміщує температуру різкого підйому декременту загасання від 400 до 750 К.

В роботі [56, 57] досліджено механічні властивості при деформації розтягуванням гарячекатаних пластин гафнію, виготовлених з матеріалу того ж самого складу, що досліджується в даній дисертаційній роботі (складу ГФЕ-1). Випробування на розтягування проведено при температурах в інтервалі 300...1000 °К, як в поздовжньому, так і в поперечному напрямках прокатки. Результати випробувань наведено на рис. 1.2 і 1.3.

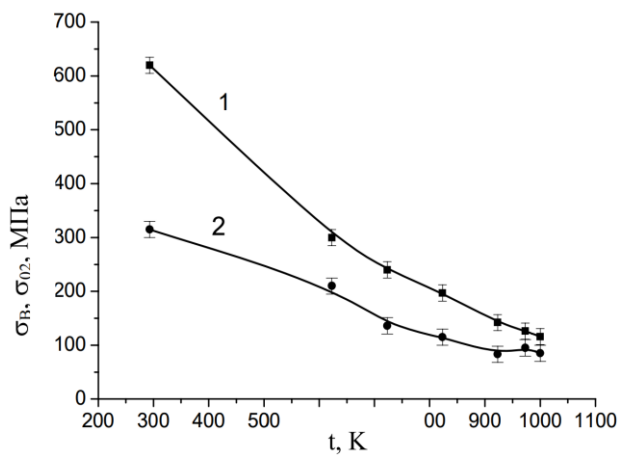


Рис. 1.2. Температурні залежності меж міцності (1) і плинності (2) [56]

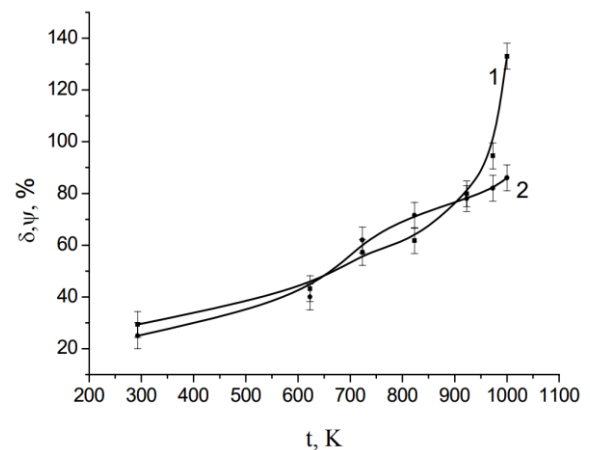


Рис. 1.3. Температурні залежності для відносного подовження (1) та відносного звуження (2) [56]

Результати випробувань показали, що зі збільшенням температури випробування спостерігається монотонне зниження характеристик міцності, що супроводжується зростанням показників пластичності (відносне подовження і поперечне звуження). У досліджуваному інтервалі температур темп зниження межі міцності зі збільшенням температури більш високий, ніж межі плинності.

Усереднені значення механічних характеристик зразків гафнію при кімнатній температурі наведено в таблиці 1.1 Як видно, межа міцності зразків, вирізаних уздовж і поперек напрямку прокатки, практично не відрізняються, в той час як межа плинності уздовж напрямку прокатки нижче.

Таблиця 1.1

Механічні властивості зразків гафнію при кімнатній температурі [56]

Орієнтація	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Вздовж напрямку прокатки	316	609	31,8	24,5
Поперек напрямку прокатки	362	603	20,9	16,0

В роботі [58], в якій випробування проведено для гарячекатаних пластин гафнію складу ГФЕ-1, визначено залежності межі міцності та плинності,

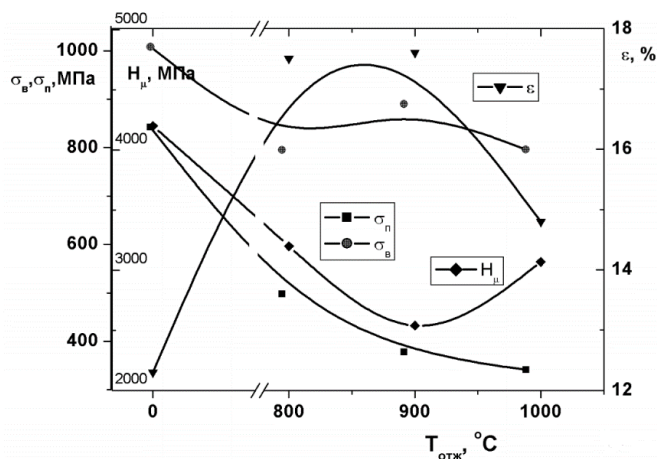


Рис. 1.4. Залежність меж міцності та плинності, відносного подовження та мікротвердості від температури відпалу гарячекатаних пластин гафнію [58]

відносного подовження і мікротвердості від температури відпалу (рис. 1.4). З наведених залежностей видно, що відпал протягом 2 годин при температурі 800 °C, близької до температури прокатки, призводить до різкого зниження твердості, меж міцності та плинності й суттєвого підвищення пластичності у порівнянні з деформованим матеріалом.

Підвищення температури відпалу до 900 °C призводить до подальшого зниження мікротвердості і межі плинності, підвищенню відносного подовження при незначній зміні міцності. Відпал при 1000 °C призводить до деякого зниження пластичності й підвищення твердості при зниженні міцнісних характеристик. Випробування на розтягування зразків, вирізаних перпендикулярно напрямку прокатки, показали, що характеристики міцності після прокатки близькі до тих, які спостерігаються в зразках, вирізаних вздовж напрямку прокатки. Однак пластичність в цьому випадку дещо менша (відносне подовження становить 10% замість 12%). Порівняння кривих деформації і виду зразків в місцях її локалізації після випробувань на розтягування вказує на те, що в зразках,

вирізаних перпендикулярно напрямку прокатки, пластична деформація відбувається з утворенням шийки. Відпал прокатаних зразків призводить до того, що майже зникає залежність характеристик міцності і пластичності від напрямку деформації розтягуванням по відношенню до напрямку прокатки.

Всі представлені вище в даному пункті дані по механічним характеристикам зразків гафнію складу ГФЕ-1 отримані на зразках у вигляді пластин. У даній роботі розглядається гафній у вигляді прутків. У літературних джерелах значно менше даних по механічним випробуванням гафнію складу ГФЕ-1 у вигляді прутків.

В роботі [59] наведено результати механічних випробувань прутків гафнію складу ГФЕ-1 при розтягуванні. Механічні властивості прутків, отриманих за різними технологічними схемами, представлено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Механічні властивості злитка і прутків з гафнію марки ГФЕ-1 при кімнатній температурі [59]

Спосіб попередньої обробки	Стан	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Пруток, d=9,5 мм, Т _{кування} =950 °С	Деформ.	488	602	16
	Відпал 800 °С, 1,5 год	450	585	19
Пруток, d=9,5 мм, Т _{кування} =500 °С	Деформ.	530	650	11,5
	Відпал 800 °С, 1,5 год	425	580	22
Пруток, d=8,5 мм, Т _{кування} =20 °С	Деформ.	670	785	8,5
	Відпал 800 °С, 1,5 год	440	570	28
Пруток, d=8,5 мм, Т _{волоч} =20 °С	Деформ.	670	785	8,5
	Відпал 800 °С, 1,5 год	440	570	28

Тенденції зміни механічних властивостей при розтягуванні з температурою деформаційної обробки добре проглядаються на рис.1.5.

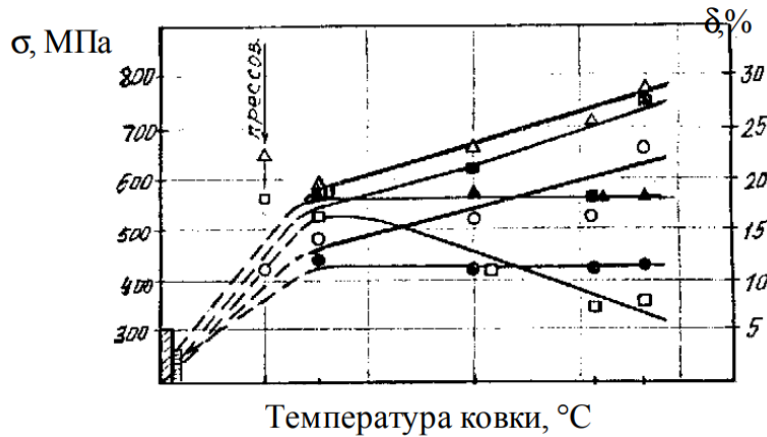


Рис. 1.5. Механічні властивості прутків ГФЕ-1 при кімнатній температурі: $\sigma_{0,2}$ – межа плинності; σ_B – межа міцності; δ – відносне подовження. Темні точки для відпалених у вакуумі прутків, 800°C, 1,5 год [59]

Межі міцності та плинності деформованих прутків майже лінійно зростають зі зниженням температури кування через зменшення розміру зерна, наклепу і вдосконалення текстури, а відносне подовження знижується з 16 до 7,5%, оскільки структура нерекристалізована. Видно, що міцнісні характеристики прутків як у вихідному, так і у відпаленому стані досить високі, тоді як пластичність невідпалених прутків досить низька. Після відпалу у вакуумі відносне подовження зростає до 19...28%, а міцнісні характеристики слабо залежать від температури кування. Зростання пластичності відпалених прутків зі зниженням температури деформації, мабуть, обумовлено зменшенням розміру зерна й посиленням текстури.

Наявні дані щодо залежності механічних властивостей прутків гафнію від температури випробувань важливі для розробки схем деформації, але не дозволяють виявити стан структури, при якому вироби мають оптимальні механічні характеристики (високу міцність та високе відносне подовження). Беручи до уваги те, що механічні властивості залежать від багатьох факторів, то для виявлення стану структури, при якому вироби мають оптимальні механічні характеристики, при виконанні дисертаційної роботи необхідно дослідити вплив ступеню деформації на механічні характеристики та вплив температури відпалу (на різних стадіях рекристалізації).

1.4.2 Корозійна стійкість гафнію

Оскільки вироби з гафнію будуть використовуватись в а.з. без оболонки, а це передбачає контакт з теплоносієм (корозійним середовищем), то оцінка його корозійної стійкості є обов'язковою.

В роботі [7] сказано, що опромінення до флюенсу $1 \cdot 10^{19}$ швидких і $1 \cdot 10^{20}$ см⁻² теплових нейтронів не впливає на корозійну стійкість зразків гафнію по відношенню до води при високих температурах. Зростання маси зразків, підданих випробуванням протягом 6 місяців при 285 °С, склало 7...8 мг/дм² на місяць. Це вказує, що результати, отримані при моделюючих випробуваннях в автоклавах, можна використовувати для обґрунтування корозійної стійкості в умовах активної а.з.

Гафній за своєю природою має високу хімічну активність, при цьому виключно висока корозійна стійкість гафнію обумовлена утворенням на його поверхні тонкої захисної оксидної плівки, яка перешкоджає проникненню кисню в метал і є стійкою до дії більшості агресивних середовищ [60; 61; 62; 63].

Результати аналізу даних корозії зразків гафнію та сплаву цирконію показують, що гафній є більш корозійностійким матеріалом, ніж сплави цирконію реакторного призначення. На це вказує цілий ряд робіт [7, 64, 65, 66, 67, 68]. Згідно даним [70], підвищення маси зразків йодидного гафнію і цирконієвого сплаву при нагріві в атмосфері повітря при температурі 950 °С протягом 2 годин становить 771 мг/дм² і 1473 мг/дм² відповідно.

Окиснення зразків гафнію в атмосфері чистого кисню вивчалось багатьма дослідниками [69, 70, 71, 72, 73]. В роботі [73] показано, що сплав гафнію при окисненні в середовищі кисню більш стійкий, ніж 1% цирконій (рис. 1.6). Помітне прискорення середньої швидкості окиснення для сплаву гафнію проходить при 700 °С, а для цирконію – при 500 °С.

Автори роботи [69] дослідили кінетику окиснення зразків сплаву гафнію та 5% цирконію при температурах в інтервалі 350...1200 °С. Вони знайшли, що

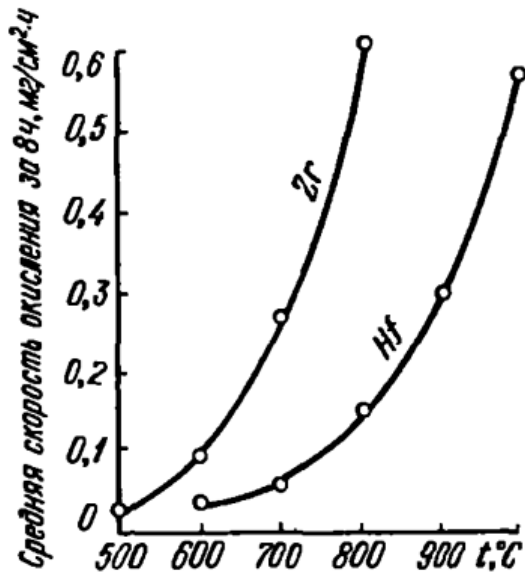


Рис. 1.6. Залежність середньої швидкості окиснення від температури

[73]

$$\Delta m / S = k \cdot t^n ; \quad (1.1)$$

де: $\Delta m / S$ – зміна маси на одиницю площі, мг/дм²;

t – час, годин;

k – константа швидкості;

n – порядок реакції.

Із залежності $\lg k$ від $1/T$ визначена енергія активації для зразків окиснення гафнієвого сплаву, яка становить 234 кДж/моль, що добре співпало зі значенням енергії дифузії кисню, яка складає 217 кДж/моль [7].

Автори роботи [73] дослідили сплав гафнію з 1% цирконію. Окиснення проводили в кисні при температурах в інтервалі 600...1000 °C (рис. 1.7). Автори стверджують, що криві окиснення при температурах 600, 700 та 800 °C описуються кубічним законом з енергію активації 176 кДж/моль, а при 900...1000 °C – параболічним законом.

В роботі [76], за результатами автоклавних випробувань зразків гафнію, для розрахунку зміни маси зразків при окисненні запропоновано використовувати наступний вираз:

швидкість окиснення зразків гафнію описується складною кривою, яка може бути охарактеризована логарифмічним, параболічним та лінійним виразами. Значення енергії активації для процесу окиснення згідно виразам становить 47,7, 151 та 109,5 кДж/моль відповідно. Але обробка результатів наведених в роботі [69] авторами роботи [7] показала, що їх можна описати одним степеневим виразом:

$$\lg \Delta m = -0,365 + 0,287 \lg t ; \quad (1.2)$$

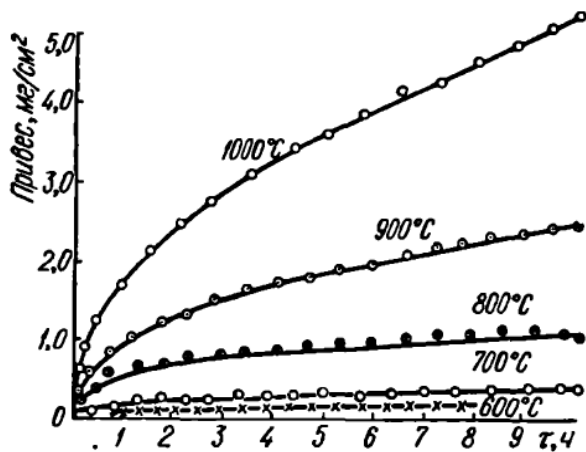


Рис. 1.7. Залежність зміни маси від часу окиснення гафнієвого сплаву при різних температурах [73]

де: Δm – зміна маси за рахунок утворення оксидної плівки; t – час.

Всі вищезазначені результати не стосуються гафнію складу ГФЕ-1 українського виробництва. В роботі [75] наведено результати корозійних випробувань прутків гафнію складу ГФЕ-1 при випробуваннях в дистильованій воді при температурі 350 °С та тиску 16,8 МПа (рис. 1.8).

Як стверджують автори, прибуток маси зразків після 4000 годин випробувань знаходився в діапазоні від 9 до 15 мг/дм².

Авторами роботи запропоновано вираз для опису отриманих даних зміни маси зразків гафнію складу ГФЕ-1:

$$(\Delta m / S)^2 = 7,8 \cdot 10^{-6} \cdot t ; (1.3)$$

де: $\Delta m / S$ – зміна маси на одиницю площі за рахунок утворення оксидної плівки; t – час.

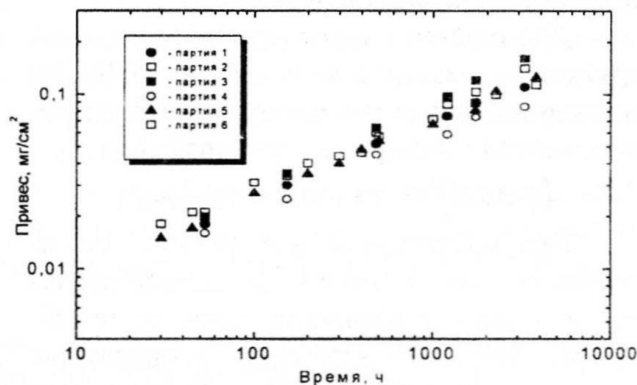


Рис. 1.8. Кінетика окиснення гафнію в дистильованій воді при температурі 350 °С та тиску 16,8 МПа [75]

Але слід зазначити, що випробування проводились в дистильованій воді, а не в середовищі складу теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 при роботі на потужності.

Однак у всіх роботах час корозійних випробувань зразків гафнію у водному середовищі не перевищував 15000 годин, що не

дозволяє експериментально підтвердити цей висновок для більш тривалого часу випробувань та отримати дані по константам окиснення. Наприклад, у цирконію та його сплавів при тривалих випробуваннях (більше 6000 годин) в корозійному середовищі спостерігається зміна швидкості корозії («перелом» на кінетичній кривій) [64].

Більш того, автори роботи [63] при проведенні корозійних випробувань понад 12000 годин визначили можливість відшарування (spalling) оксидної плівки (рис. 1.9) У даній роботі проводили випробування рекристалізованих зразків гафнію складу, який відповідає стандарту ASTM В 776. На рис. 1.9 наведено залежності зміни маси зразків від тривалості випробувань при температурах 360 (а) та 338 °С (б). На рис. 1.10 представлено вигляд поверхні оксидних плівок на зразках гафнію після випробувань протягом 3000, 12960 та 17544 годин.

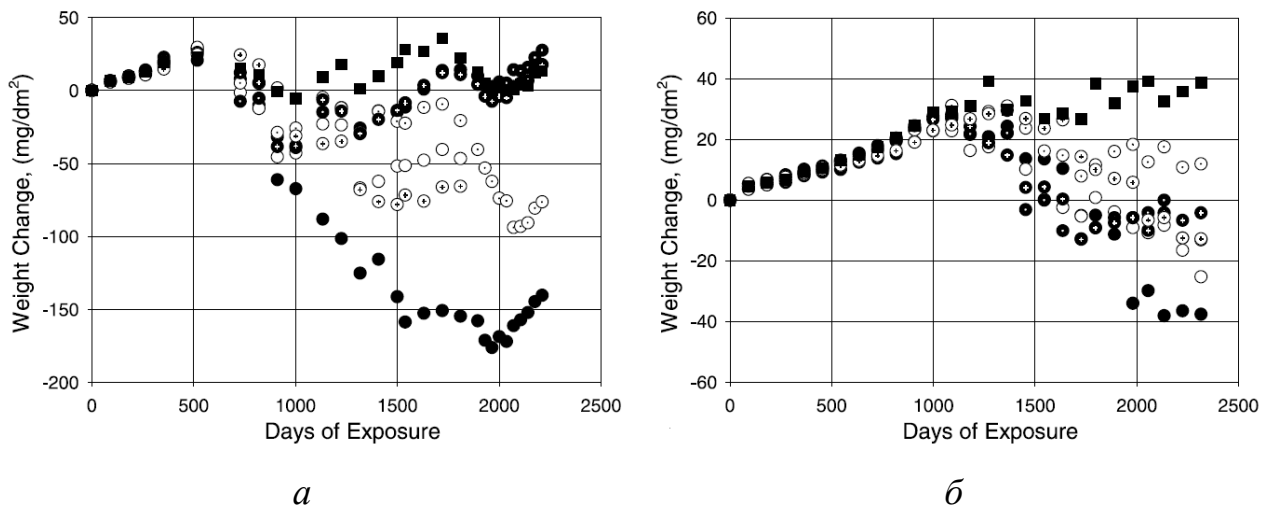


Рис. 1.9. Зміна маси зразків гафнію від тривалості випробувань при температурах 360 (а) та 338 °С (б) [63]

На даний час кінетику корозії гафнію складу ГФЕ-1 вивчено недостатньо, в той же час для хімічного аналогу гафнію – цирконію накопичено велику кількість результатів досліджень кінетики корозії, як в реакторних умовах експлуатації, так і в модельних середовищах теплоносія першого контуру

реактора ВВЕР-1000. Тому вважається за доцільне вивчення кінетики корозії зразків прутків металевого гафнію складу ГФЕ-1 в модельному середовищі теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 при роботі на потужності та при високих температурах в потоці водяної пари.

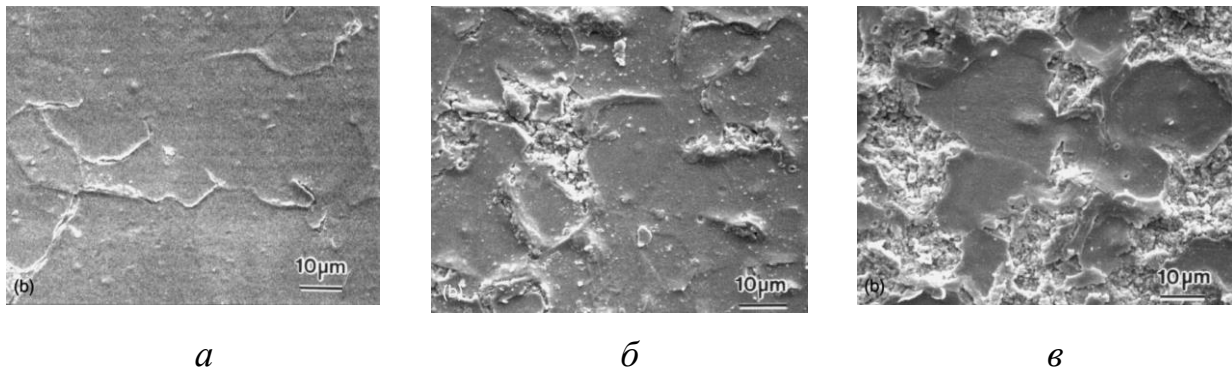


Рис. 1.10. Поверхня оксидних плівок на зразках гафнію після корозійних випробувань протягом 3000 (*a*), 12960 (*б*) та 17544 (*в*) годин при температурі 360 °С [63]

Отже, необхідно визначити основні закономірності корозії гафнію та температурні залежності констант швидкості корозії, на підставі яких можна спрогнозувати кінетику корозії гафнію на тривалий час і визначити його корозійну стійкість в разі виникнення аварійних ситуацій з перегрівом а.з.

1.4.3 Радіаційний ріст

Здатність виробів зберігати цілісність, форму і геометричні розміри в процесі реакторного опромінення – основний критерій їх радіаційної стійкості.

Гафній в ядерних реакторах застосовується з кінця 1950-х років [10, 11, 12, 13, 14]. У всіх випадках протягом тривалого часу він зарекомендував себе як радіаційно-стійкий матеріал. Більш того, в реакторі АРТ регулюючі органи з гафнію експлуатувалися більше 15 років (до флюенсу нейтронів $7,9 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$) [9] і були вироблені без захисних оболонок і постійно знаходилися в контакті з теплоносієм при температурі 520 К. І в цьому випадку гафній показав себе як радіаційно-стійкий матеріал. Максимальне збільшення розмірів становило 0,27%, при цьому руйнувань та корозійних пошкоджень не спостерігалось.

Широкий комплекс післяреакторних досліджень зразків гафнію (складу ГФІ-1 та ГФЕ-1) був проведений після їх опромінення в реакторах СМ-2, МИР, БОР-60 [112, 113, 4, 114, 115]. В процесі реакторного опромінення відбувається анізотропна зміна розмірів зразків гафнію, яка пов'язана з радіаційним ростом, властивим всім матеріалам, які мають гексагональну щільноупаковану ґратку. Радіаційний ріст привів до збільшення розмірів зразків гафнію уздовж напрямку прокатки (у напрямку з великою щільністю полюсів *a* кристалічної ґратки). У радіальному напрямку (у напрямку з великою щільністю полюсів *c*) розміри залишилися практично без змін.

Раніше в ДНЦ РФ НДІАР було проведено радіаційні випробування зразків гафнію, що були поставлені ННЦ ХФТІ та Державним Трубним Інститутом (ДТІ), які були виготовлені за різними технологічними схемами [77, 78]. Реакторні випробування було проведено на зразках довжиною близько 50 мм, вирізаних з прутка діаметром 8,0...8,5 мм.

Прутки були виготовлені за різними технологічними схемами, представленими в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Технологія отримання зразків для радіаційних випробувань [59, 111, 114]

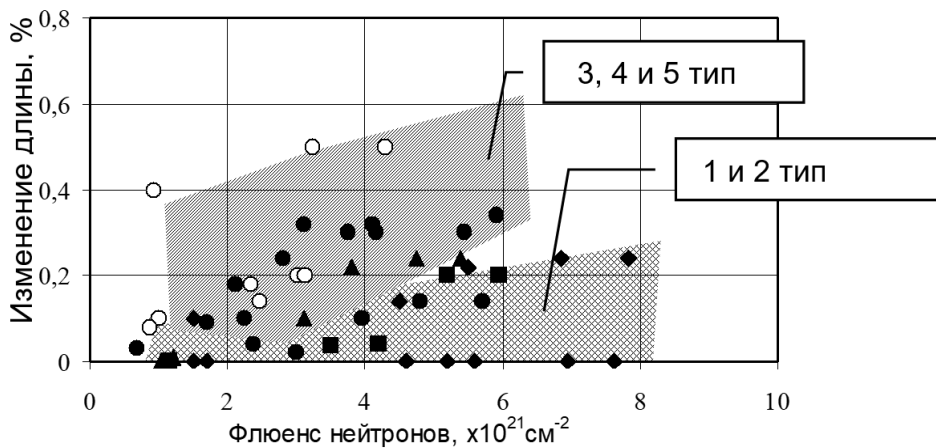
Тип зразка	Метод отримання	Термообробка	Фінішна обробка
1	«Тепле» кування на радіально-обтискній та ротаційно-кувальних машинах з використанням проміжних відпалів зі злитку гафнію з вихідним діаметром 85 мм	Відпал у вакуумі при температурі 800 °С, 1,5 год	автоклавування у воді при 350 °С P=16,8 МПа, 24 години
2	«Гаряча» деформація на радіально-обтискній машині + відпал + вільне кування зі злитку гафнію з вихідним діаметром 85 мм	Відпал у вакуумі при температурі 800 °С, 1,5 год	Автоклавування у воді при 350 °С P=16,8 МПа, 24 години
3	Подвійне гаряче пресування з підігрівом зі злитку гафнію з вихідним діаметром	Після пресування при	Хімічне полірування у плавиковій та

Тип зразка	Метод отримання	Термообробка	Фінішна обробка
	80 мм	1150 °С	азотній кислотах
4	Гаряча екструзія	Відпал у вакуумі при 850 °С, 1 год	Без обробки

Дослідження проводилися в реакторі СМ протягом 300 ефективних діб у водному теплоносії при температурі 260...300 °С і тиску 15 МПа до максимального флюенсу швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Зразки гафнію після опромінення зберегли форму та цілісність. Сліди окиснення і інші дефекти на поверхні зразків були відсутні.

Для всіх зразків характерно збільшення довжини (рис. 1.11.а) та зменшення щільності зі збільшенням флюенсу нейтронів (рис. 1.11.б). Максимальне зменшення щільності становило $\sim 1\%$ [12, 110, 111]. Найменший радіаційний ріст (збільшення довжини) зі збільшенням флюенсу нейтронів спостерігався для зразків 1 типу. Найбільша деформація радіаційного росту становила 0,35%. У всіх макетах не виявлено зміну діаметру.

В [110, 111] було зроблено спробу встановити взаємозв'язок між текстурним коефіцієнтом росту зразків виготовлених різними способами (кування, пресування, екструзія) та за різними технологічними схемами (таблиця 1.3) і зміною довжини зразків (таблиця 1.4). Однак, строгої закономірності не виявлено.



a

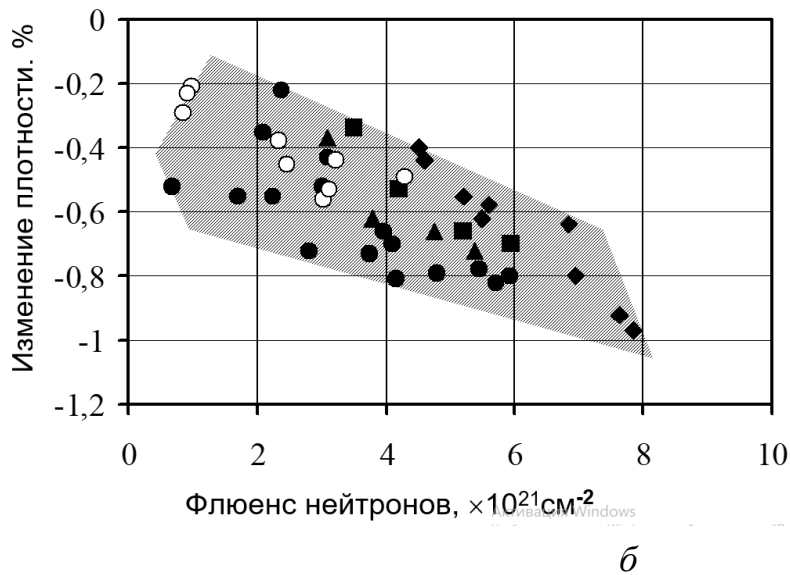


Рис. 1.11. Зміна довжини (а) та щільності (б) зразків від флюенсу нейтронів [12, 110, 111]. Технологічні схеми виготовлення прутків 1-4 наведено в таблиці 1.3, зразок типу 5 представляв собою трубу, технологія виготовлення якої невідома

Однак дослідникам ДНЦ РФ НДІАР [110, 111] не вдалося визначити кореляцію між орієнтаційним параметром Кернса (технологією виготовлення зразків) і схильністю до радіаційного росту, оскільки для визначення даної кореляції, очевидно, у дослідників ДНЦ РФ НДІАР було недостатньо вихідних даних.

Таблиця 1.4

Текстурний коефіцієнт росту і зміна довжини зразків при опроміненні до флюенсу швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ [110, 111]

Номер зразка	Текстурний коефіцієнт росту	Зміна довжини, %
1	0,43	0
2	0,1	0,04
3	0,94	0,22
4	0,65	0,24; 0,1

Оскільки зміна довжини довгомірних виробів під опроміненням є важливим параметром для конструкційних матеріалів а.з., подібну кореляцію необхідно встановити в рамках даної дисертаційної роботи. Більшість зразків виготовлено методом кування в ННЦ ХФТІ [77, 78], при цьому в НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ залишилися їх свідки, тому при виконанні дисертаційної роботи було отримано відсутні дані. Результати радіаційних випробувань окремих зразків взяті з літературних джерел [110, 111] та звіту «Радіаційні випробування зразків гафнію», шифр теми - № 804/20553876/11579, що є власністю ДНЦ РФ НДІАР та ННЦ ХФТІ.

1.5 Умови експлуатації ПС СУЗ

1.5.1 Умови експлуатації ПС СУЗ в активній зоні реакторів ВВЕР-1000

Поглинаючі збірки реактора ВВЕР-1000 уніфіковані, тобто можуть працювати як в режимі автоматичного регулювання, так і в режимі аварійного захисту [116, 117, 118]. В процесі експлуатації поглинаючі збірки, що працюють в режимі АЗ підняті вгору, нижній кінець збірок знаходиться на відстані приблизно 100 мм від верху а.з. При роботі в режимі АР поглинаючі елементи тільки нижньою частиною занурені в а.з.

Поглинаючі елементи переміщуються всередині направляючих каналів (НК) тепловидільної збірки, виготовлених зі сталі 06Х18Н10Т або цирконієвого сплаву діаметром 12,6 мм і товщиною стінки 0,8 мм. Внутрішній діаметр каналної труби становить 11 мм, а радіальний зазор з оболонкою ПЕЛів 1,4 мм. Через направляючі труби протікає теплоносій (вода) зі швидкістю 2 м/с при тиску близько 15,3 МПа та температурі 280...310 °С [122].

Хімічний склад теплоносія реактора ВВЕР-1000 при роботі на потужності наведено в ДНД 95.1.06.02.001-02 [123]. Він є типовим для більшості реакторів ВВЕР і трохи відрізняється при пуску, зупинці й перехідних режимах експлуатації. При проведенні корозійних випробувань, представлених в даній дисертаційній роботі, в якості корозійного середовища буде застосовуватися водне середовище складу відповідному ДНД [123].

1.5.2 Дозове навантаження на нижню частину ПЕЛа при роботі в режимі АЗ в реакторі ВВЕР-1000

Згідно даним авторів робіт [116, 117, 118], максимальна щільність потоку нейтронів у верхній частині а.з. реактора ВВЕР-1000 для теплових нейтронів становить $2,19 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, швидких – $4,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ і змінюється в залежності від висоти над а.з. (рис. 1.12).

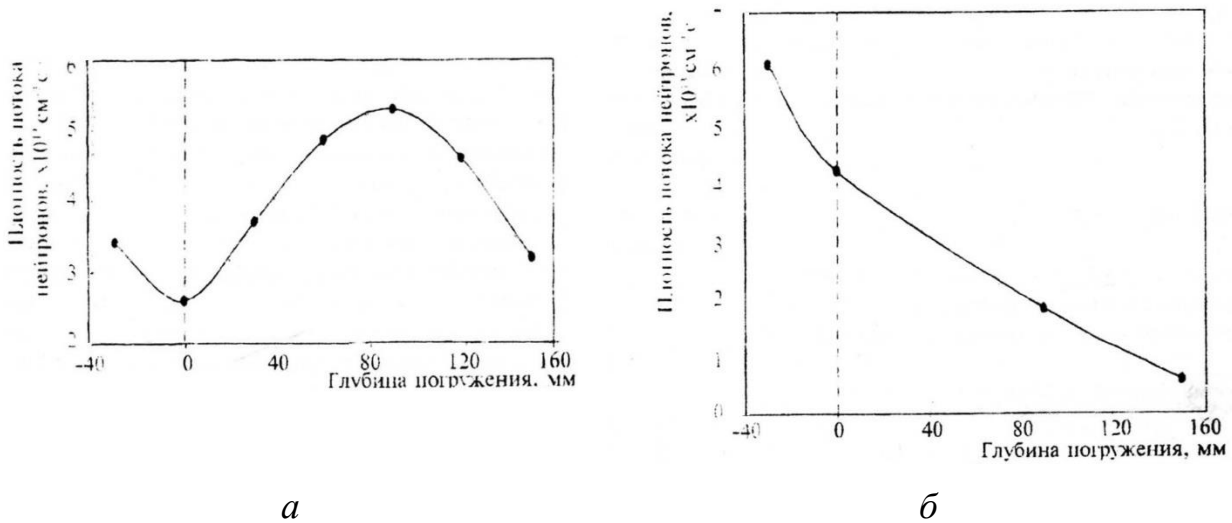


Рис. 1.12. Розподіл щільності потоку теплових (а) та швидких (б) нейтронів від глибини занурення у верхній частині а.з. [116, 117, 118]

У процесі експлуатації поглинаючі збірки, що працюють в режимі АЗ, підняті вгору, нижній кінець збірок розташований на 74...134 мм вище паливного стовпа ТВЗ [116, 117, 118] або на 90...149 мм за даними інших джерел [119, 120, 121]. У зв'язку з цим виникає питання про дозове навантаження на нижню частину ПЕЛ, яка найбільш піддається опроміненню, викликаючи таким чином деформацію радіаційного росту прутків гафнію. Якщо припустити, що ПЕЛ буде працювати в режимі АЗ протягом 10 календарних років, що становить біля 75000 ефективних годин, то розрахунковий максимальний флюенс для теплових і швидких нейтронів в нижній, найбільш навантаженій частині ПЕЛу за 75000 год становитиме $1,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ та $5,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ відповідно.

Зважаючи на це, для обґрунтування радіаційної стійкості прутків гафнію та досягнення 10-річного ресурсу роботи ПС СУЗ в режимі АЗ, необхідні експериментальні дані зміни геометричних розмірів прутків при реакторному опроміненні як найменше до флюенсу $5,9 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$ по швидким нейтронам.

1.6 Висновки до розділу 1 та обґрунтування досліджень

На підставі аналізу науково-технічної інформації можна зробити висновок, що прутки гафнію діаметром 8,2 мм у нижній частині комбінованого ПЕЛ Нf-В₄С є перспективним матеріалом і застосування його в якості нейтронно-поглинаючого та конструкційного матеріалу дозволить підвищити ресурс (в порівнянні з В₄С) та ефективність (в порівнянні з комбінованим Ду₂О₃·ТiО₂-В₄С) комбінованих ПС СУЗ реакторів ВВЕР-1000.

Жорсткі умови експлуатації поглинаючого матеріалу в зоні максимального флюенсу нейтронів і необхідність досягнення високого ресурсу комбінованих поглинаючих елементів висувають високі вимоги до виробів з металевого гафнію як нейтронно-поглинаючого та конструкційного матеріалу. Виконання цих вимог викликає необхідність проведення досліджень для можливості створення регульованих структурно-текстурних характеристик матеріалу, які відповідатимуть потрібним параметрам в залежності від вимог і умов експлуатації.

Проведено інформаційний пошук, спрямований на визначення явищ, що можуть бути використані для удосконалення структури і текстури виробів з гафнію. За основу прийнято використання пластичної деформації, яка реалізована по різним режимам (яка поєднує гарячу і холодну деформацію) і подальша рекристалізація.

Проведений огляд літературних джерел показав, що питання взаємозв'язку структурно-текстурних параметрів виробів з гафнію та його основних характеристик як матеріалу а.з. реакторів недостатньо вивчено і особливо гостро стоїть для гафнію складу ГФЕ-1, де з даного питання систематизованих літературних даних практично немає. На основі проведеного

огляду поставлена мета роботи і сформульовані конкретні завдання досліджень.

Для досягнення мети дисертаційної роботи «встановлення фізичних закономірностей зміни структурно-текстурного стану металевого гафнію при термомеханічній обробці для отримання необхідних механічних характеристик та радіаційної і корозійної стійкості відносно умов роботи виробів в а.з. реакторів ВВЕР-1000 без захисної оболонки» необхідно виконати наступні науково-технічні завдання:

1. Визначити основні закономірності зміни структури і текстури прутків гафнію при деформації та подальших відпалах, які необхідні для оптимізації їх властивостей. Дослідити вплив «холодної», «теплої» та «гарячої» деформації. Визначити критичний ступінь деформації та області (температурно-часові інтервали) первинної й збиральної рекристалізації.

2. Дослідити вплив структури та текстури на механічні властивості (мікротвердість, межу міцності, межу пружності, відносне подовження), корозійну та радіаційну стійкість.

3. Обґрунтувати можливості застосування прутків гафнію в а.з. реакторів ВВЕР-1000.

4. Сформулювати рекомендації щодо структури та текстури прутків металевого гафнію складу ГФЕ-1, які забезпечать їх тривалу експлуатацію без захисної оболонки в нижній частині комбінованого поглинаючого елемента Нf-В₄С реакторів ВВЕР-1000.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі представлено дані по досліджуваному матеріалу (хімічний склад, макроструктура, мікроструктура і т.д.), експериментальному обладнанню, яке було задіяно для проведення досліджень і випробувань та методи досліджень.

2.1 Матеріал для досліджень (гафній складу ГФЕ-1)

В Україні гафній випускається на Державному науково-виробничому підприємстві (ДНВП) «Цирконій». Металевий гафній отримують шляхом відновлення тетрафториду гафнію кальцієм. [19, 18]. Кальцієтермічний гафній українського виробництва має склад ГФЕ і за хімічним складом не надто відрізняється від йодидного гафнію складу ГФІ, виробленого в Російській Федерації [1]. Вміст домішок в гафнії ГФЕ відповідно до ТУ 14312708.183-95 наведено в таблиці 2.1. Перспектива використання гафнію в якості поглинаючого матеріалу вимагає переглянути вимоги до злитків кальцієтермічною гафнію. З метою зниження різнозернистості злитків і додаткового рафінування по кисню, зазначені злитки піддавали електронно-променевому переплаву (ЕПП) в кристалізаторі \varnothing 90 мм. Далі злитки механічно оброблялися до діаметру 81 мм і висоти \sim 35 см. Такі злитки після механічної обробки поверхні і були об'єктом подальших досліджень. Хімічний склад отриманих злитків, відповідно доданому сертифікату, разом з ТУ В 14312708.183-95 на злитки гафнію, наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад злитка № 765 підготовленого до проведення подальших експериментів згідно ТУ В 14312708.183-95 на злитки гафнію та сертифікату

постачальника

Найменування показника	Норма ГФЕ-1	Встановлено аналізом
Цирконій	1,0	0,2
Азот	0,005	0,005

Найменування показника	Норма ГФЕ-1	Встановлено аналізом
Вуглець	0,01	0,004
Кисень	0,05	0,02
Залізо	0,04	0,04
Кремній	0,005	0,0024
Нікель	0,02	<0,001
Титан	0,005	<0,0012
Алюміній	0,005	<0,001
Кальцій	0,01	0,0025
Магній	0,004	<0,001
Марганець	0,0005	<0,0001
Хром	0,003	0,0004
Мідь	0,005	0,00013
Ніобій	0,01	0,003
Молібден	0,01	<0,001
Вольфрам	0,01	<0,001

2.2 Характеристики структури вихідної заготовки (злитку) гафнію

2.2.1 Макроструктура злитку

Досліджено макроструктуру в поперечному розрізі злитку на відстані 30 мм від поверхні торця. Підготовка до макроскопічного дослідження включала проточку злитка на 30 мм від поверхні торця та послідовне механічне шліфування на паперах з розміром абразивного зерна 75, 40, 28 і 20 мкм. Шліфовану поверхню піддавали хімічному поліруванню в розчині складу: 5%HF+45% HNO_3 +50% H_2O протягом 2 хв., потім, для виявлення структури, протравлювали в розчині складу: 2%HF+28% HNO_3 +70% H_2O протягом 1 хв.

Світлопольне зображення макроструктури злитку (рис. 2.1) отримано шляхом фотографування з використанням цифрового оптичного фотоапарату OLYMPUS C – 3040.

Злиток кальцієтермічного гафнію має три чітко виявлених зони (рис. 2.1.а).

Перша зона – зовнішній шар з дрібним (щодо інших зон) зерном невизначеної форми. Уздовж поверхні злитку він нерівномірний по товщині, на деяких ділянках досягає до 3 мм в глибину. Відповідно до дослідження макроструктури, проведеного на бічній поверхні злитку, в жодному з напрямків злитку зерна в зоні зовнішнього шару не мають явно вираженої спрямованості (рис. 2.1.б).

Друга зона злитку – зона стовпчастих кристалів. Ширина зони стовпчастих кристалів досягає 13 мм.

Третя зона злитку – зона великих рівноосних кристалів, займає центральну область злитку.

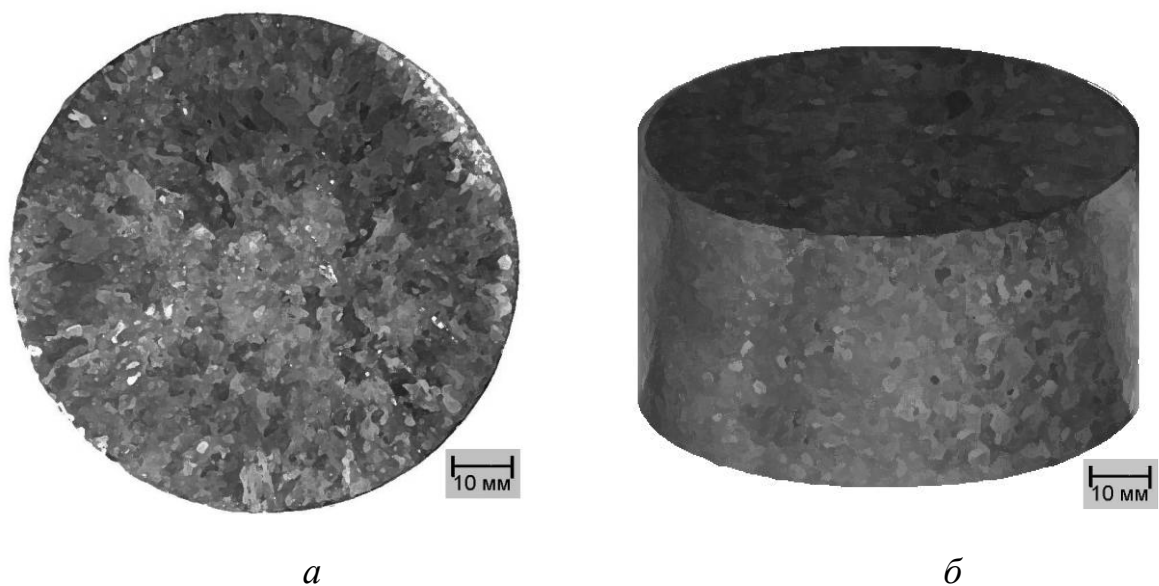


Рис. 2.1. Макроструктура злитку гафнію:

а – поперечний розріз злитку;

б – бокова поверхня злитку

2.2.2 Мікроструктура злитку

Для подальшого, більш детального, дослідження мікроструктури кожної із зон, вирізалися зразки на електроерозійному верстаті з наступних зон злитку:

периферійної (зона 1), проміжної (зона 2) та центральної (зона 3). Після вирізання зразки знежирювали в бензині марки «Калоша» та етиловому спирті з наступним просушуванням на повітрі.

Мікроструктуру злитку в зоні 1 (шар уздовж поверхні злитку) представлено на рис. 2.2.*a*. У цій зоні зерна мають невизначену форму, їх розмір досягає 800...1500 мкм (він значно менше, ніж у двох інших зонах).

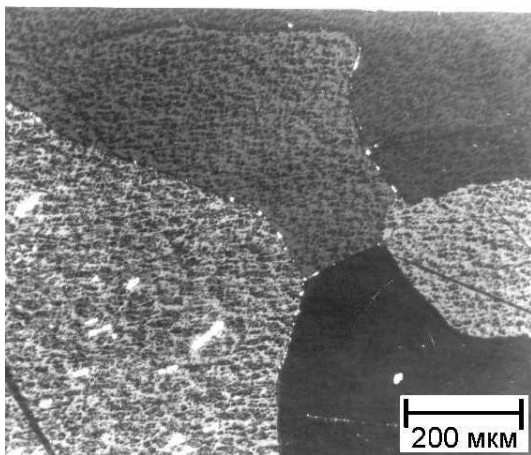
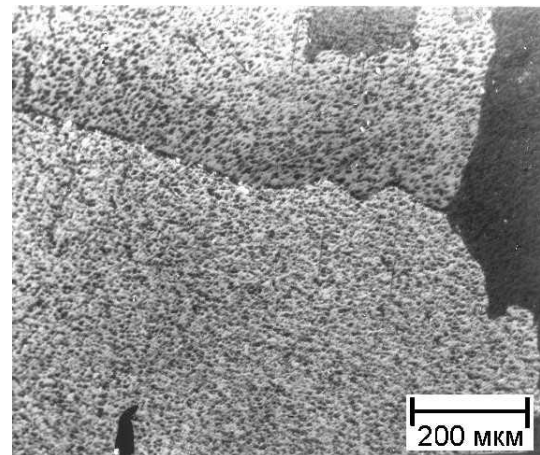
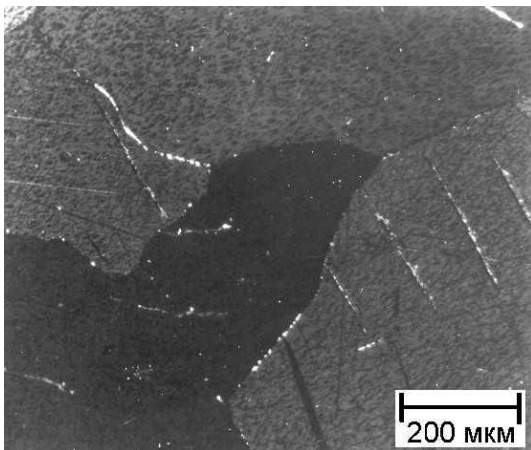
*a**б**в*

Рис. 2.2. Мікроструктура зон злитку (оптична металографія, поляризоване світло):

a – зона дрібнозернистого шару;

б – зона стовпчастих кристалів;

в – зона рівноосних кристалів

Мікроструктуру злитку в зоні 2 (зона стовпчастих кристалів) представлено на рис. 2.2.*б*. У цій зоні зерна мають стовпчасту структуру; їх довжина досягає 5000 мкм, при цьому їх ширина не більше 1500 мкм.

У центральній зоні злиток гафнію має дуже великі рівноосні зерна (рис. 2.2.в), їх розмір досягає 15000 мкм. Характерні дефекти структури злитку в цій зоні – наявність двійників (рис. 2.2.в).

Отримані результати дають можливість описати формування структури злитку наступними способами:

- при різкому охолодженні стінок кристалізатора у тонкому прилеглому шарі рідкого металу виникає різкий градієнт температур і переохолодження зовнішнього шару, які призводять до швидкого затвердіння і утворення шару з більш високою дисперсністю зерен структури;

- з утворенням дрібнозернистого шару змінюються умови теплообміну (через низьку теплопровідність шару, або в наслідок низки інших причин), градієнт температур, що прилягає до шару пласти рідкого металу, різко зменшується, а отже, зменшується й ступінь переохолодження, яка, в свою чергу, призводить до зменшення кількості центрів кристалізації. При невеликій кількості центрів кристалізації зерна швидко ростуть в напрямку відводу тепла з формуванням зони стовпчастих кристалів, орієнтованих перпендикулярно внутрішньому фронту шару;

- по мірі наближення до центра злитку зникає певна спрямованість віддачі тепла, температура металу, який застигає, в різних точках центральної частини злитку практично вирівнюється і, внаслідок утворення в різних її точках зародків зерен, розплав перетворюється в «кашоподібний», в якому зародки ростуть до зіткнення. В результаті такого процесу формується рівноосна структура. У центрі досліджуваного злитку гафнію розмір деяких зерен досягає 15000 мкм.

2.3 Методики дослідження

Металографічні дослідження. Зразки для металографічних досліджень відбиралися довільним чином з готових прутків підданих деформації або термічній обробці.

Залежно від виду дослідження, зразки вирізалися у поздовжньому або поперечному напрямках з основного прутка на електроерозійному верстаті.

Підготовка зразків гафнію до металографічних досліджень проводилася за стандартною схемою підготовки металографічних шліфів докладно описаною Панченко в «Лабораторія металографії» [124].

Металографічні дослідження проводилися на оптичному мікроскопі MIM-7, ZEISS Axio Observer A1m в поляризованому світлі.

Розмір зерен, для побудови гістограм розподілу зерен за розмірами, визначався методом січної на матовому склі або мікрофотографії.

Середній розмір зерен визначався методом січної [124] як середнє арифметичне (не менше ніж 20 зерен) від умовного розміру зерен визначеного на оптичному мікроскопі методом січної.

Вимірювання мікротвердості проводилися на мікротвердомірі ПМТ-3 [127] з навантаженням на індентор 100 г. Індентором служила алмазна піраміда. Розрахунок мікротвердості проводився за рівняннями наведеними в Інструкції по користуванню [127]. При дослідженні впливу ступеню холодної деформації і відпалу на мікротвердість прутків гафнію, вимірювання мікротвердості проводили в аксіально-радіальному перетині (RA). У всіх інших випадках – у поперечному.

Температурно-часові інтервали процесів, які проходять при відпалі деформованого прутка гафнію, визначалися за допомогою їх відмінних ознак:

- початок первинної рекристалізації буде визначатися мікроскопічним методом (виявлення перших нових кристаликів) та по початку різкого падіння мікротвердості [45];

- збиральна рекристалізація призводить до росту зерен. Зерен з виразно сприятливими умовами для росту при цьому немає і, на відміну від вторинної рекристалізації, в ході збиральної рекристалізації крива розподілу зерен за розмірами не змінює свого виду, а лише зміщується в бік більших розмірів [21, 45];

– відмітна ознака вторинної рекристалізації – своєрідний характер розподілу зерен за розмірами та його зміна в ході процесу. Ця своєрідність чітко проявляється, якщо на графіку замість залежності кількості зерен від їх розміру зобразити залежність площі, зайняту зернами одного розміру, від їх кількості [21, 45].

Визначення текстурних характеристик. Текстура визначалася методом зворотних полюсних фігур на рентгенівській установці ДРОН-3М, укомплектованій лічильно-реєструючим пристроєм, у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ з нікелевим фільтром. Зйомка проводилася в площині, перпендикулярній осі прутка. Зразки вирізалися на електроіскровому верстаті, шліфувалися (за схемою підготовки металографічних шліфів з хімічним поліруванням [124]), а потім хімічним травленням видалявся поверхневий шар товщиною 100 мкм.

Розрахунок параметрів текстури проводився за допомогою комп'ютерної програми TEXTURE, розробленої в НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ, в основу якої закладено рівняння для розрахунку полюсної щільності P_{hkl} та параметра Кернса (f_{0002}). Розрахунок полюсної щільності P_{hkl} виконувався за формулою:

$$P_{hkl} = \frac{I(hkil) / I(hkil)_R}{\sum_{hkil} (A(hkil) I(hkil) / I(hkil)_R)}, \quad (2.1)$$

де: $I(hkil)$ – інтегральні інтенсивності рентгенівських рефлексів відображення від кристалографічних площин $\{hkil\}$ досліджуваного зразка;

$I(hkil)_R$ – інтегральні інтенсивності рентгенівських рефлексів відображення від кристалографічних площин $\{hkil\}$ еталону (табл. 2.2);

$A(hkil)$ – фактор, який відображає частку кристалітів, що розсіюють рентгенівські промені від площини $(hkil)$ в безтекстурному зразку.

Розрахунок параметру Кернса $f_{(0002)}$ (ефективна доля базисних площин) виконувався за формулою:

$$f_{(0002)} = \sum_{i=1}^N P_{hkil} A(hkil) \cos^2 \varphi, \quad (2.2)$$

де: P_{hkil} – полюсна щільність, яка представляє собою об'ємну частку кристалітів, площини $(hkil)$ яких паралельні площині відображення;

$A(hkil)$ – фактор, який відображає частку кристалітів, що розсіюють рентгенівські промені від площини $(hkil)$ в безтекстурному зразку;

$\cos^2 \varphi$ – квадрат косинусу кута φ між площиною (0002) та $(hkil)$;

N – кількість ліній на дифрактограмі.

Для розрахунку щільності полюсів, значення інтенсивностей рентгенівських рефлексів відображення від еталону бралися з бази даних PDF (Powder Diffraction File).

Ступінь деформації визначався по зменшенню площі поперечного перерізу прутка:

$$\varepsilon_y = \frac{S_0 - S_n}{S_0}, \quad (2.3)$$

де: ε_y – відносний ступінь деформації;

S_0 – площа поперечного перерізу вихідного прутка;

S_n – площа поперечного перерізу деформованого прутка.

Механічні характеристики Механічні характеристики визначалися на гагарінських зразках методом розтягування у поздовжньому напрямку на розривній машині МР-0,5. Обробка результатів вимірювання і визначення межі міцності, межі плинності та відносного подовження проводилася відповідно до методики РМИ 24-2-2001 [128].

Корозійні випробування прутків гафнію в середовищі, яке імітує склад і параметри теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 при роботі на потужності, проводилися за розробленими автором дисертації та затвердженими в НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ методиками [129, 130] при температурі 350 °С і тиску 16,5 МПа в автоклавах, які представляють собою судини

високого тиску. Методологія проведення подібних випробувань детально описана в ASTM стандартах [131, 132, 133, 134]. Для таких металів, як гафній та цирконій, в якості показника корозії прийнято масовий показник, що показує зміну (спад/збільшення) маси на одиницю площі поверхні металу, який розраховувався за виразом:

$$G = \frac{\Delta m}{S}, \quad (2.4)$$

де: G – масовий показник корозії, який зазвичай для гафнію та цирконію наводиться у мг/дм² або г/м²; Δm – спад/збільшення маси, мг; S – площа поверхні, дм².

Після кожної стадії випробувань, яка тривала 500 год, зразки витягалися з автоклавів, оглядалися зі збільшенням до 10 разів і зважувалися на мікровагах ВЛР-20 з точністю до 0,05 мг (клас точності – 2 згідно ГОСТ 24104-88).

Обробка поверхні досліджуваних зразків відбувалася за наступною схемою: механічне шліфування наждачним папером з послідовним зменшенням розміру абразивного зерна (75, 40, 28, 20 мкм), хімічна обробка в протравлювачі складу 5%HF+45%HNO₃+50%H₂O протягом 2 хв, промивання в 15% розчині Al(NO₃)₃, промивання та кип'ятіння в хімічно знесоленій воді [131].

Автоклавні корозійні випробування проводилися в середовищі складу H₃BO₃ – 7,0 г/дм³, КОН – 0,025 г/дм³, NH₄OH – 2,8 мг/дм³ [131, 132, 133, 134]. Для приготування корозійного середовища використовувалася хімічно знесолена вода з провідністю 0,25 мкСм. рН середовища, виміряний при кімнатній температурі, становив 7,2.

Високотемпературні корозійні випробування в середовищі пари проводилися в трубчастій печі при атмосферному тиску. Джерелом пари була хімічно знесолена вода. Підготовка поверхні зразків проводилася за тією самою схемою, що й для тривалих корозійних випробувань в автоклаві.

Поляризаційні вимірювання проводилися за допомогою потенціостату ІРС-Pro в стандартному електрохімічному трьохелектродному осередку з

платиновим допоміжним електродом і хлорсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М1. Швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с. Методологія проведення подібних випробувань детально описана в ASM Handbook [136].

Результати дослідження та схеми виготовлення зразків для випробувань опубліковано в роботах [А.1, А.2]

2.4 Висновки до розділу 2

1. Роботу виконано для злитку гафнію складу ГФЕ-1, який з метою зниження різнозернистості і додаткового рафінування по кисню піддавався електронно-променевому переплаву (ЕПП) в кристалізаторі \varnothing 90 мм. У розділі наведено: фактичний хімічний склад гафнію; механічні характеристики злитку при різних температурах.

2. Досліджено структуру злитку гафнію. Злиток кальцієтермічного гафнію має три чітко виявлених зони: перша зона – зовнішній шар з дрібними (відносно інших зон) зернами невизначеної форми, ширина зони близько 3 мм; друга зона злитку – зона стовпчастих кристалів, ширина якої досягає 13 мм; третя зона злитку – зона великих рівноосних кристалів, займає центральну область злитку.

3. У розділі викладено основні методи досліджень виробів для отримання характеристик необхідних для досягнення мети поставленої в даній дисертаційній роботі:

- металографічні дослідження (підготовка зразків, дослідження структури, визначення мікротвердості);
- визначення текстурних характеристик (зняття рентгенограм, розрахунок зворотних полюсних фігур);
- механічні випробування на розтягування;
- корозійні випробування в модельних середовищах теплоносія реактора ВВЕР-1000 і при високій температурі в середовищі водяної пари.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРУТКІВ ГАФНІЮ ДЛЯ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ПРУТКІВ ЗІ ЗЛИТКУ МЕТАЛЕВОГО ГАФНІЮ

В розділі наведено результати експериментальних досліджень впливу типів (гаряча, тепла, холодна) та параметрів деформації методом кування і наступних термообробок в інтервалі температур 550...1100 °С на зміну структури, текстури і структурно-чутливих властивостей прутків гафнію.

3.1 Закономірності зміни структури та текстури прутків гафнію при деформації

Деформацію вихідного злитку здійснювали методом вільного кування на пневматичному ковальському молоті М-415А типу ПМ-400 з вагою падаючої частини 400 кг [77, 78]. Деформація проводилась в діапазоні температур 900...1100 °С. Ступінь обтиснення за один прохід становив 10...35%. Після такого виду обробки отримували заготовку малого діаметру (20...25 мм) зі зруйнованою структурою лиття. Проведено дослідження заготовки малого діаметру, результати якого опубліковані автором дисертації в роботі [А.1]. Дослідження структури заготовки показали, що деформація призводить до зменшення середнього розміру зерна до 45 мкм. Структура прутка була рекристалізованою і неоднорідною, тобто кування злитку в заготовку малого діаметра супроводжувалось рекристалізацією в процесі обробки. Вивчення текстури малої заготовки показало, що уздовж осі спостерігається слабо виражена текстура $\langle 1100 \rangle$ з орієнтаційним параметром Кернса 0,31, в той час, як для ізотропного прутка він становить 0,33.

Вихідну заготовку малого діаметра піддавали подальшому дослідженню згідно зі схемою, наведеною на рис. 3.1. Досліджено вплив «гарячої» (950 та 900 °С), «теплої» (750...800 та 500 °С) та «холодної» (кімнатна температура) деформації на структуру та текстуру виробів з гафнію.

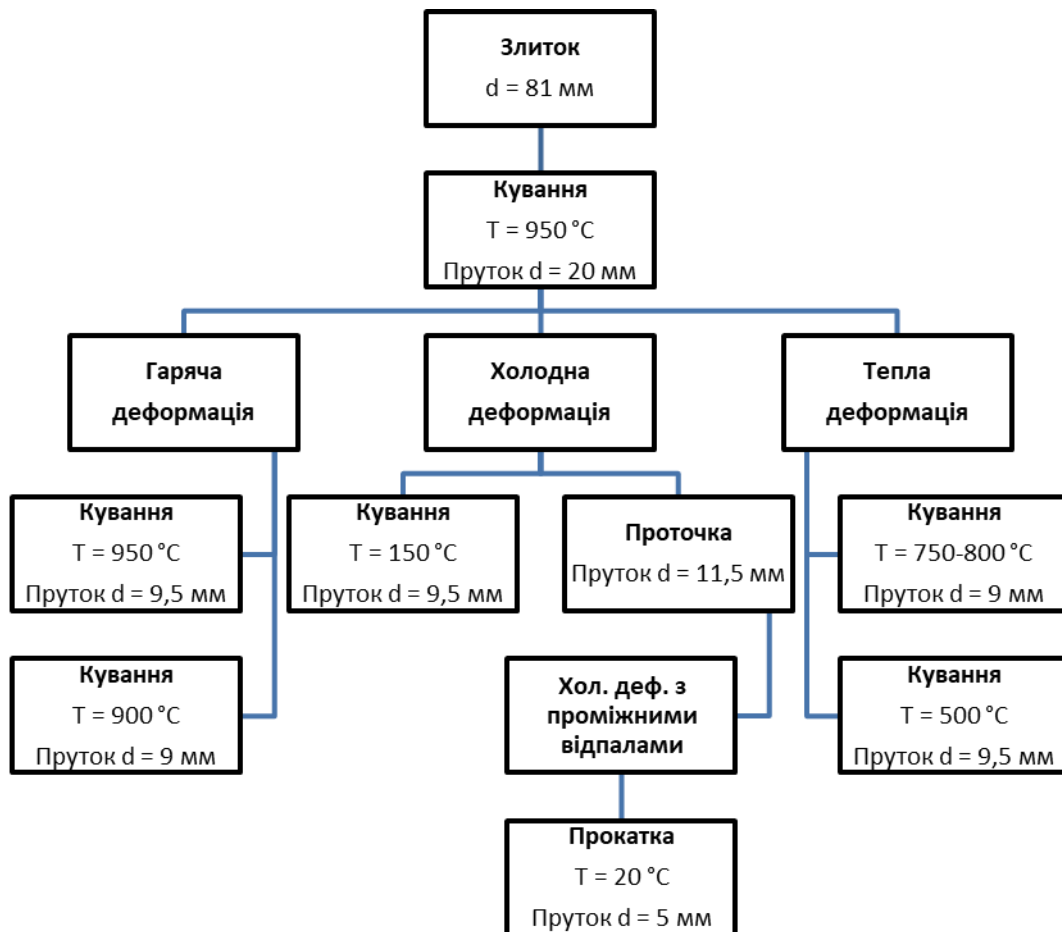


Рис. 3.1. Загальна схема виготовлення прутків для подальших досліджень

3.1.1 Холодна деформація

Проведено серію експериментів з впливу ступеню «холодної» деформації методом прокатки в діапазоні значень від 0 до 36% на стан структури, форму та розмір зерен. Результати випробувань опубліковано автором дисертації в роботі [А.3]. Вплив ступеню деформації на зміну наклепу гафнію вивчався по зміні мікротвердості. Дана обробка обрана на підставі вивчення закономірностей зміни структури і текстури прутків гафнію при деформації, оскільки дозволяє при мінімальній кількості контрольованих параметрів досягати найбільш високої точності обробки. «Холодна» деформація дозволяє отримувати високу точність розмірів виробу і кращу якість поверхні.

«Холодна» деформація проводилася при кімнатній температурі. В якості



Рис. 3.2. Схема виготовлення прутків при холодній деформації

вихідного матеріалу використовувався пруток гафнію діаметром від 5,85 до 7,3 мм, отриманий за технологічною схемою, представленою на рис. 3.2. В результаті проведення операції прокатки отримано зразки діаметром 5,85 мм.

Металографічні дослідження мікроструктури прутків до деформації показали, що в початковому стані прутки гафнію мають повністю рекристалізовану структуру, характерну для відпаленого стану (рис. 3.3). Зерна мають поліедричну

форму, без будь-якого явного вишиковування або витягування уздовж основних напрямків прутка. Середній розмір зерен досягає ~ 45 мкм. В окремих зернах в невеликій кількості присутні двійники.

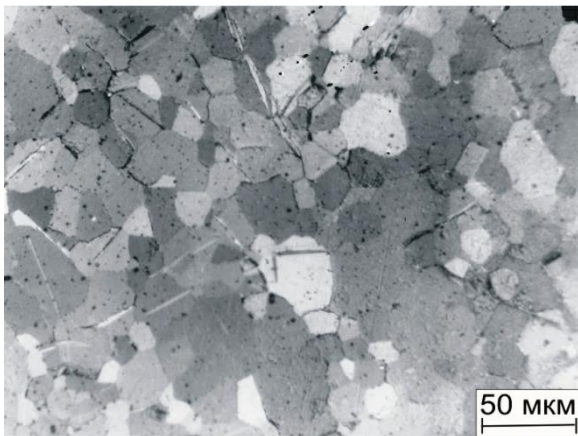


Рис. 3.3. Структура прутка гафнію в початковому стані діаметром 7,2...5,85 мм

Таким чином, при реалізації схеми, представленої на рис. 3.2, було отримано серію зразків з різним ступенем деформації: від 0 до 36% (з кроком 1,2...1,4%). Ступінь деформації визначався по зменшенню площі поперечного перерізу прутка відповідно до формули 2.3. У процесі пластичної деформації прутки гафнію швидко наклепувалися, що різко знижувало гранично-допустиму для

нього деформацію, при якій, як на торцях, так і безпосередньо на бічній поверхні, утворювалися тріщини. Гранично-допустима деформація, згідно експериментам, проведеним в рамках даної роботи, склала ~36% і добре відповідає результатам робіт [77, 78].

3.1.1.1 Структура холоднодеформованих прутків гафнію

В прутку гафнію деформація проходить як шляхом ковзання, так і шляхом двійникування. Зрушення, пройшовши через все зерно, викликали проковзування границь зерен, а також додатковий їх поворот. Інтенсивна пластична деформація часто призводила до зміни форми, фрагментації й диспергування зеренної структури. Підтвердження кожного з перерахованих процесів було отримано при виконанні циклу експериментів.

Дослідження поведінки прутка гафнію при деформації зручно проводити шляхом вивчення рельєфу на попередньо полірованій поверхні, який з'являвся при одноосьовому стисканні. Про ковзання свідчила поява, після деякого ступеню деформації при кімнатній температурі, ліній ковзання на полірованій поверхні зразків гафнію. Відомо, що основною системою ковзання в виробках з гафнію є $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (див. п. 1.2.1). Згідно з отриманими даними, при одноосьовому стисканні ефективно діє тільки одна з них, у повній відповідності із законом Шмідта: первинне ковзання йде по площинах найбільшої напруги зрушення.

Прослизання по границях і поворот зерен, які спостерігаються при незначній деформації, представлено на рис. 3.4.

На рис. 3.5 представлено SEM-зображення структури прутка гафнію, деформованого прокаткою при кімнатній температурі на 20%. Відповідно до наявних відомостей, основною системою двійникування є $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ (див. п. 1.2.1).

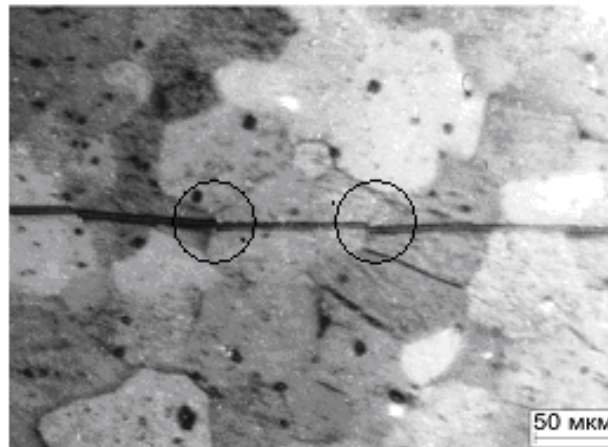


Рис. 3.4. Прослизання по границях і поворот зерен в слабдеформованому прутку гафнію. Прокатка при кімнатній температурі

SEM-зображення структури вихідного й деформованого (на 5, 8, 14 і 36%) прутка гафнію представлено на рис.3.6, що також підтверджує характерну складову структури деформованого гафнію – численні двійники деформації.

При високих ступенях деформації спостерігається значна зміна форми зерен, вони витягуються в напрямку, перпендикулярному діючому навантаженню (напрямку стиску) (рис. 3.6), що відповідає сучасному уявленню про процеси структуроутворення при деформації (див. п. 1.2) та результатам отриманим авторами роботи [58] при прокатці пластин гафнію.

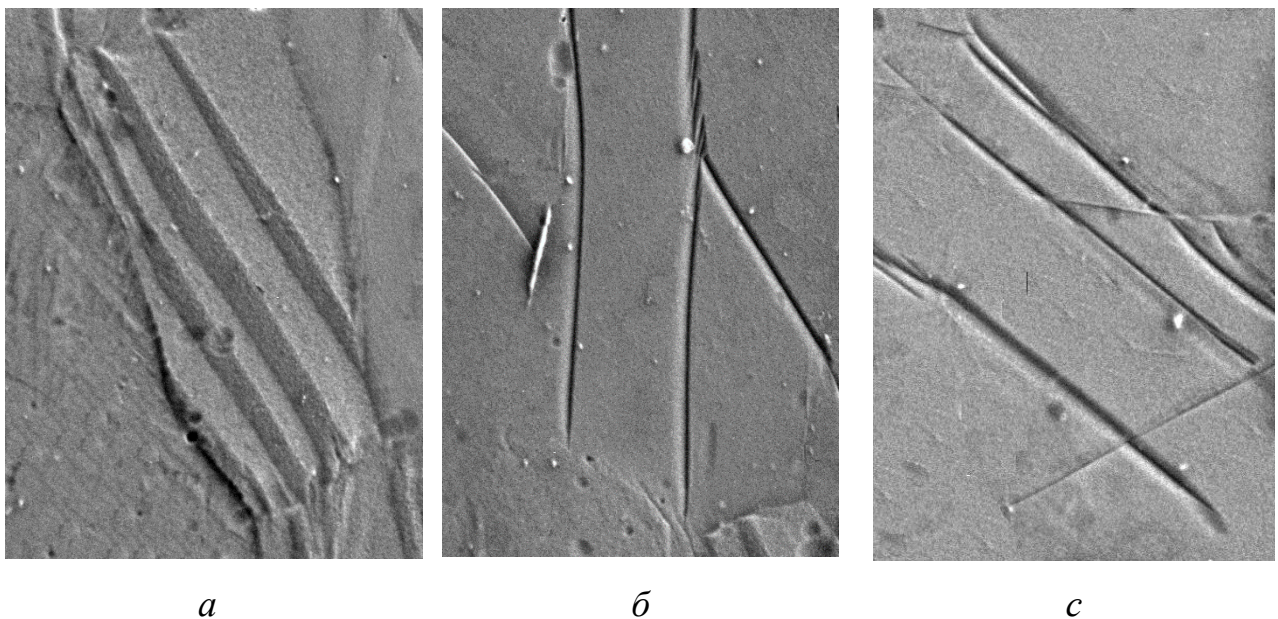


Рис. 3.5. Зовнішній вигляд двійників деформації в прутку гафнію. Прокатка при кімнатній температурі. Ступінь деформації ~20%

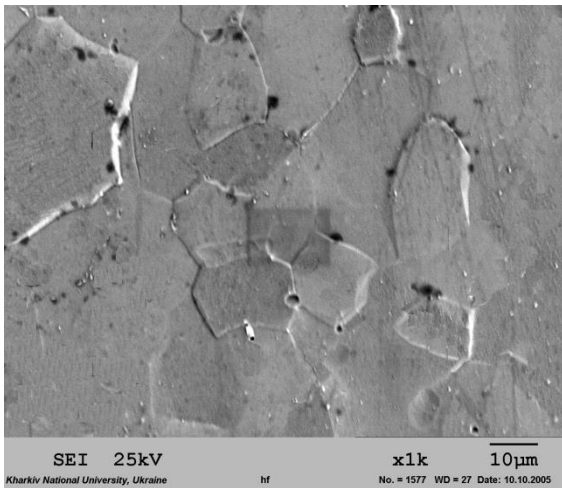
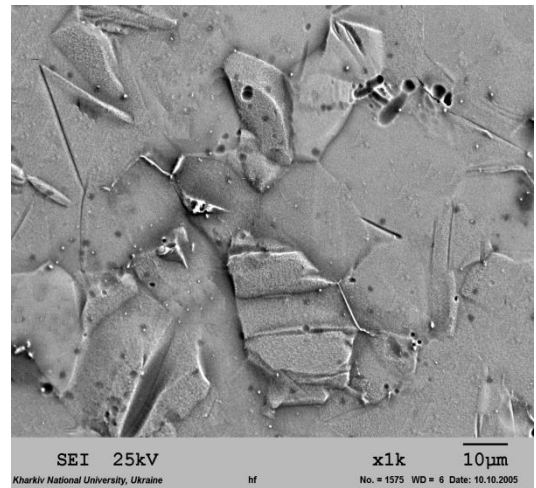
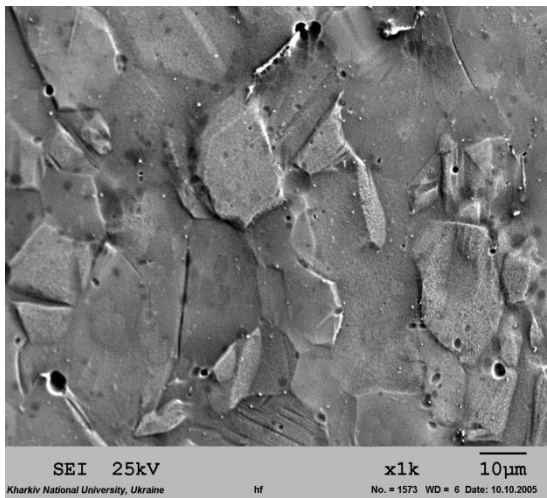
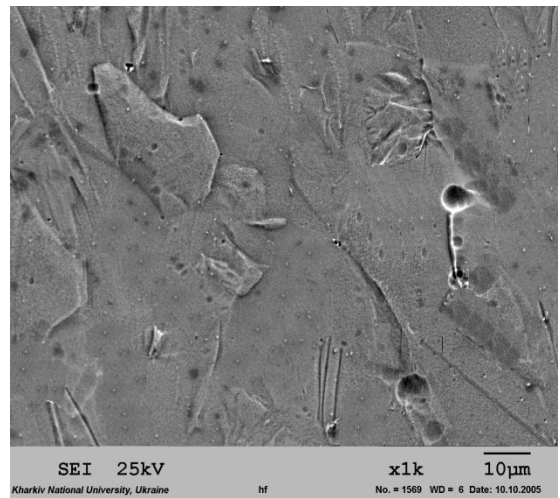
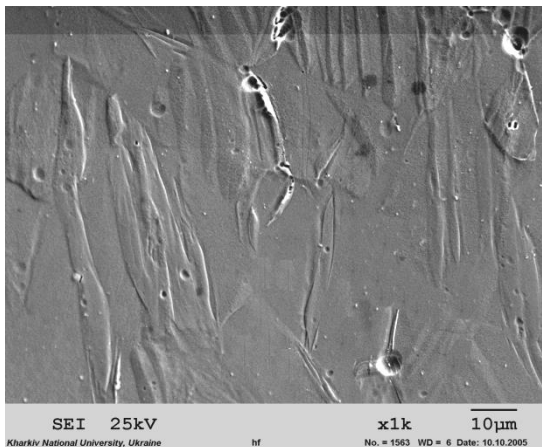
*a**б**в**г**д*

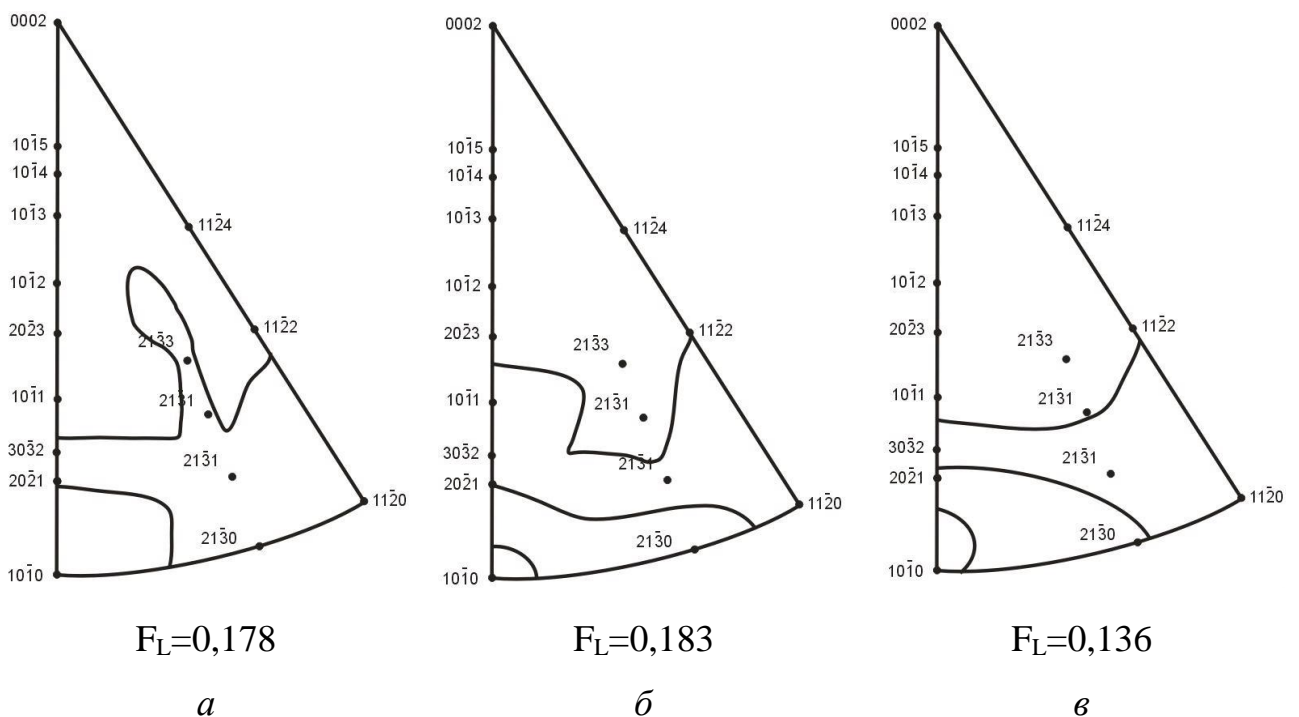
Рис. 3.6. SEM-зображення структури прутка гафнію у вихідному й деформованому прокаткою при кімнатній температурі стані (деформація викликає значну зміну форми зерен): *a* – вихідний стан (недеформований гафній); *б* – ступінь деформації 5%; *в* – ступінь деформації 8%; *г* – ступінь деформації 14%; *д* – ступінь деформації 36%

3.1.1.2 Текстура холоднодеформованих прутків гафнію

Як було зазначено вище, деформація викликає не тільки формозміну зразка, але також формозміну і поворот зерен. На тих зразках, на яких досліджено зміну зерен структури при деформації, досліджено й вплив ступеню деформації на зміну їх кристалографічної орієнтації.

Зворотню полюсну фігуру вихідного прутка наведено на рис. 3.7.а. Структура такого прутка є рекристалізованою і наведена на рис. 3.3. Полюсна щільність уздовж осі прутка для даного зразка $\langle 10\bar{1}0 \rangle = 2,559$, $\langle 21\bar{3}0 \rangle = 1,539$ і $\langle 11\bar{2}0 \rangle = 1,778$ вище, ніж пірамідальних. При цьому полюсна щільність пірамідальних площин $\langle 21\bar{2}1 \rangle = 1,932$ і $\langle 21\bar{3}1 \rangle = 1,701$ досить висока. Орієнтаційний параметр Кернса для вихідного зразка становить $F_L=0,178$.

Холодна деформація вихідного прутка гафнію до ступеню обтиску 13% призводить до руйнування вихідної текстури – текстури рекристалізації після гарячого кування.



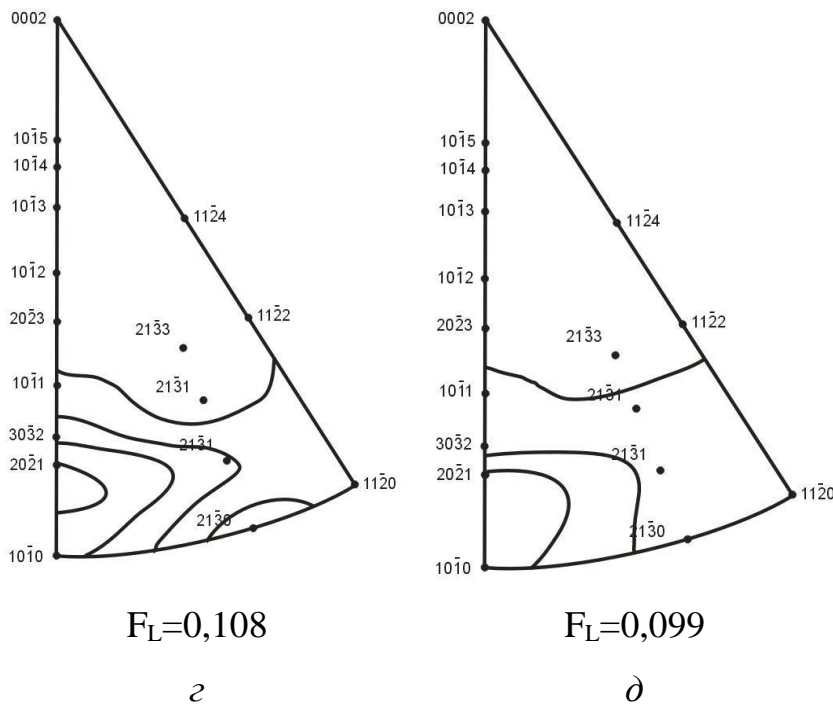


Рис. 3.7. Текстура прутка гафнію при «холодній» деформації:

a – початковий стан (для даного дослідження – пруток діаметром $\sim 7,3-5,85$ мм);

б – деформація 13%;

в – деформація 23%;

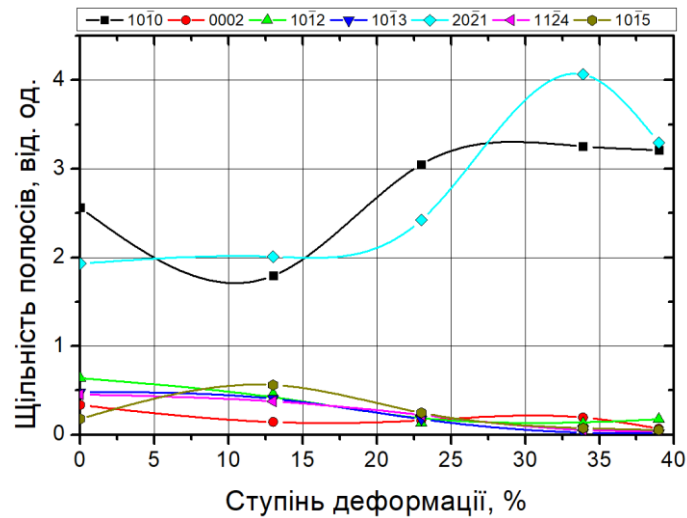
г – деформація 33,9%;

д – деформація 39,6%

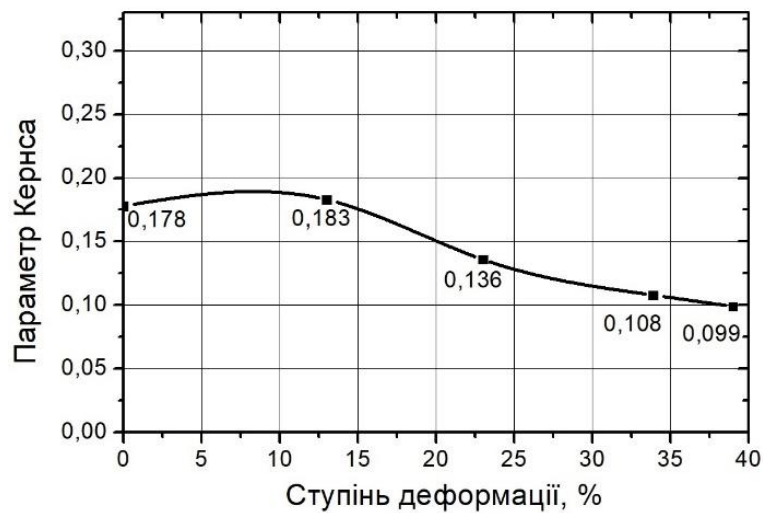
Знижується полюсна щільність призматичних площин, таких як $\{10\bar{1}0\}$ з 2,559 до 1,793, $\{11\bar{2}0\}$ з 1,778 до 1,419 (рис. 3.7.*a*). Істотно збільшується полюсна щільність площин $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ з 1,539 до 2,963 уздовж осі прутка. Зворотню полюсну фігуру прутка, деформованого холодною прокаткою до ступеню деформації 13%, наведено на рис. 3.7.*б*. Майже в два рази знижується полюсна щільність базисних площин, орієнтаційний параметр при цьому зростає з 0,178 до 0,183 (рис. 3.8.*б*).

Це означає, що відбувається руйнування текстури рекристалізації, сформованої в зразку до деформації.

Подальше збільшення ступеню деформації з 13 до 33,9% призводить до подальшого руйнування текстури рекристалізації і посилення текстури холодної деформації. Значно знижується полюсна щільність площин $\{10\bar{1}2\}$ з 0,459 до 0,133 і $\{20\bar{2}3\}$ з 0,563 до 0,118, майже в 10 разів знижується полюсна



а



б

Рис. 3.8. Тенденція зміни характеристик текстури прутка гафнію при холодній деформації: *а* – полюсна щільність; *б* – орієнтаційний параметр Кернса

щільність площин $\{10\bar{1}3\}$ уздовж осі прутка. Однак переважною є текстура $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, полюсна щільність якої збільшується з 1,793 до 3,33. Це свідчить про формування потрібної аксіальної текстури і, відповідно, зниження орієнтаційного параметра Кернса.

Отримані результати підкоряються схемі утворення текстур розтягування викладеній Кудрявцевим [80] і заснованій на ковзанні з елементами ковзання

(0001) $\langle 10\bar{1}2 \rangle$. Виходячи з даної схеми, при розтягуванні площина ковзання наближається до напрямку розтягування, тоді в прутках базисна площина (0001) буде прагнути розташуватися паралельно їх поздовжньої осі. Гексагональна вісь при цьому орієнтується перпендикулярно осі прутка. Ці висновки відповідають експериментальним даним отриманим для цирконію [81, 82] та титану [83, 84].

Збільшення ступеню деформації до 39% призводить до появи макродефектів у вигляді тріщин, зворотню полюсну фігуру такого прутка наведено на рис. 3.7.д.

У підсумку можна стверджувати, що збільшення ступеню холодної деформації призводить до кристалографічної переорієнтації зерен, що є причиною посилення текстури $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ та зниження щільності базисних полюсів $\langle 0002 \rangle$ уздовж осі прутка, що, відповідно, знижує орієнтаційний параметр (рис. 3.8.б).

Отримана залежність орієнтаційного параметру Кернса від ступеню деформації схожа з результатом [37], отриманим при прокатці пластин гафнію наведених в роботі, що підтверджує достовірність отриманого результату.

3.2 Закономірності зміни структури та текстури прутків гафнію при відпалі

Як представлено в розділі 1, деформований стан металів і сплавів є метастабільним. Він характеризується підвищеним запасом внутрішньої енергії, пов'язаним з спотвореннями кристалічної решітки. У багатьох випадках це перешкоджає безпосередньому використанню матеріалів. Тому деформовані металічні вироби або заготовки часто піддають відпалу для отримання певних фізичних властивостей. Крім того, таким шляхом вдається отримати необхідну зміну кристалографічної текстури.

3.2.1 Первинна рекристалізація

3.2.1.1 Зародження центрів рекристалізації

Дослідження процесу рекристалізації проводилися на прутках гафнію $\varnothing 5,85$ мм, деформованих прокаткою на 36% при кімнатній температурі з прутка $\varnothing 7,3$ мм, отриманого відповідно до схеми, представленої на рис. 3.2.

На досліджуваних зразках гафнію, після відпалу при температурі $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, перші помітні центри рекристалізації з'являються протягом 1 години. Більш наочно визначити температуру початку первинної рекристалізації можна по зміні мікротвердості в залежності від температури відпалу (див. п.4.1.1). Рекристалізація обробки за цей час повністю досягається лише при температурі відпалу $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мікроструктуру зразків гафнію в повністю рекристалізованому стані наведено на рис. 3.9.

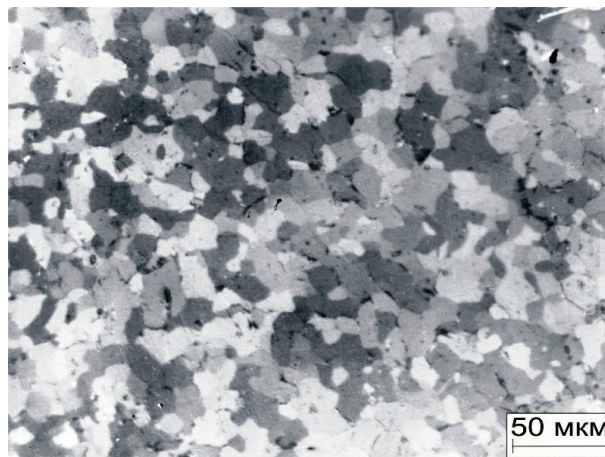


Рис. 3.9. Мікроструктура зразка гафнію, деформованого прокаткою при кімнатній температурі на 36% і відпаленого при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 години

В роботі [49] зазначено, що температура початку первинної рекристалізації йодидного гафнію, деформованого до ступеню 40%, становить $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, що не збігається з даними, отриманими в дисертаційній роботі (36% та $650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Але автори вищезазначеної роботи не проводили відпал при температурі нижче $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, що не дозволяє виявити процеси зміни структури, які проходять при відпалі при більш низьких температурах.

3.2.1.2 Критичний ступінь деформації для холоднодеформованих прутків гафнію

Для визначення критичного ступеню деформації та дослідження впливу ступеню попередньої деформації на структуру рекристалізованих прутків гафнію були використані зразки, деформовані прокаткою при кімнатній температурі. Вихідним матеріалом служив пруток гафнію діаметром 7,3 мм, технологія виготовлення якого та структура описані в пункті 3.1. Рекристалізаційний відпал проводився при найбільш вірогідній температурі рекристалізаційного відпалу деформованих прутків при їх виготовленні, тобто 850 °C протягом 1 години.

На рис. 3.10 наведено залежність середнього розміру зерен у зразку гафнію при відпалі від ступеню попередньої деформації. Згідно з представленими даними, для виробів з гафнію критичний ступінь деформації становить $\sim (2,5...3)\%$. Відзначається інтенсивне укрупнення зерен при критичній деформації зі ступенем укрупнення зеренної структури відносно вихідного стану $\frac{D_{кр}}{D_0} \approx 10$ разів.

На рис. 3.11 представлено мікроструктуру зразка гафнію, попередньо деформованого до критичного ступеню та відпаленого при температурі 850 °C протягом 1 години. Після обробки «деформацією-відпалом» пруток мав повністю рекристалізовану, крупнозернисту структуру. Варто звернути увагу на те, що після обробки згідно такому режиму, зерна практично вільні від дефектів, що виявляють на рівні металографії.

У зразку гафнію, деформованого до ступеню дещо вище критичного на $\sim 5...7\%$, і відпаленого при зазначених вище умовах, також зустрічаються окремі зерна розміром близько 200 мкм, однак вони оточені більш дрібними зернами (рис. 3.12). Подібна особливість структури при деформації на $\sim 5...7\%$

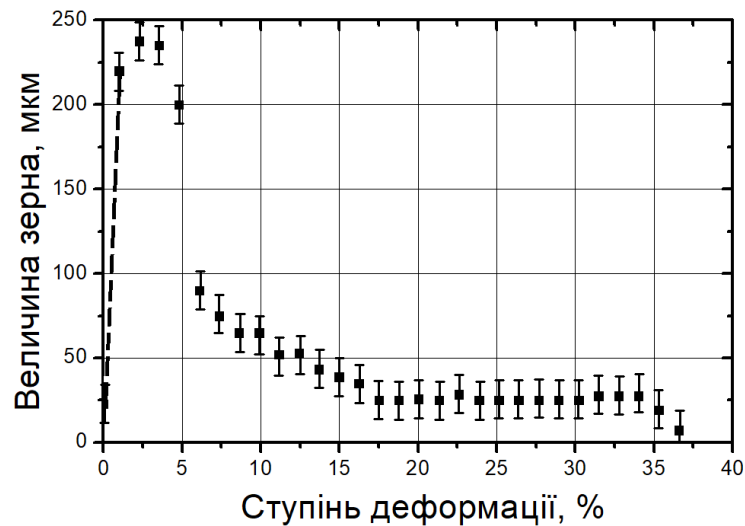


Рис. 3.10. Залежність середнього розміру зерен у зразку гафнію, відпаленого при температурі 850 °С протягом 1 години, від ступеню попередньої деформації прокаткою при кімнатній температурі

вище критичної дозволяє припустити, що при таких деформаціях у зразках гафнію присутні окремі локальні області, у яких деформація на рівні критичної (тобто менше 5...7%).

Отримане значення критичного ступеню деформації знаходиться в інтервалі характерному для інших чистих металів (1,5...4,5%) [21], а саме для

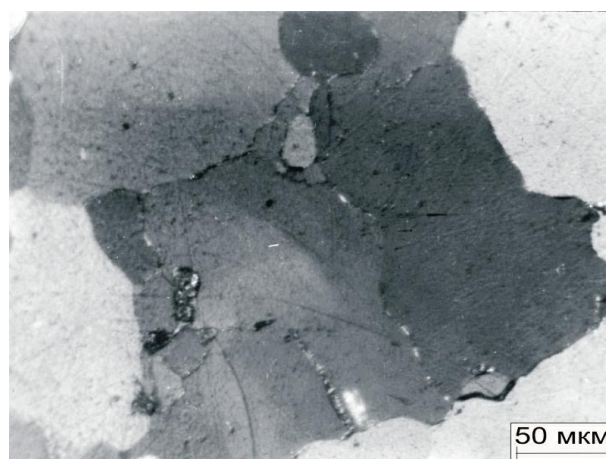


Рис. 3.11. Структура зразка гафнію, деформованого прокаткою при кімнатній температурі до критичного ступеню та відпаленого при 850 °С протягом 1 години

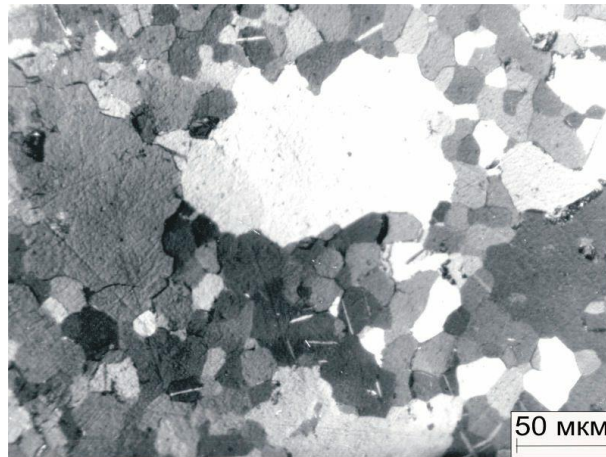


Рис. 3.12. Структура зразка гафнію, деформованого прокаткою при кімнатній температурі на 5% і відпаленого при 850 °С протягом 1 години

Fe – 3,0...4,5, для Ni – 1,5...3,0 [125]. Щодо механізму росту зерен при критичному ступеню деформації існує декілька гіпотез, детально вивчених Гореліком [21]. Перша гіпотеза заснована на тому, що крупнозерниста структура утворюється за механізмом зародкоутворення [85, 86, 87, 88]. Друга – шляхом вибіркового зростання деяких з вихідних зерен за рахунок своїх сусідів [89, 90, 91, 92].

3.2.1.3 Вплив температури деформації і тривалості відпалу на температурний рівень рекристалізації

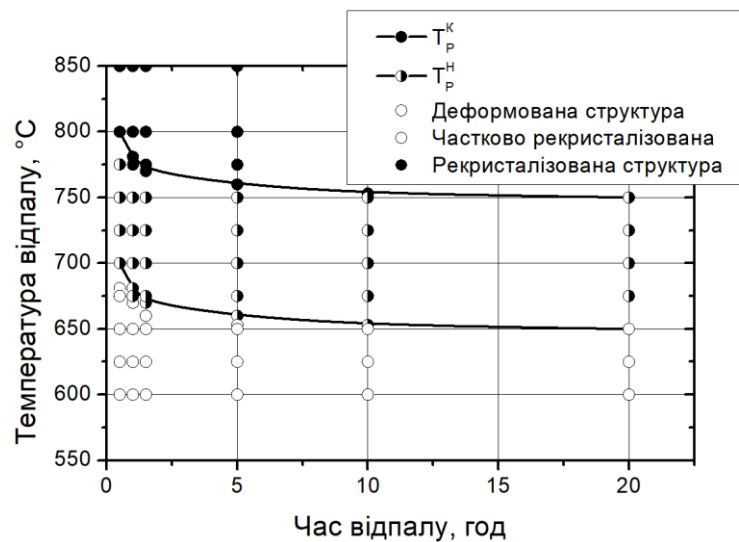
Матеріалом для дослідження служили зразки, отримані відповідно до схеми на рис. 3.2. Відпал проводився при температурах в інтервалі 550...1000 °С протягом 0,5...20 год. Точність вимірювання температури становила ± 3 °С.

На рис. 3.13 представлено діаграми рекристалізації зразків гафнію, попередньо деформованих при температурах 150 і 500 °С. При відпалі прутка, деформованого при температурі 900 °С та вище, первинної рекристалізації не відбувається, тому результати їх дослідження не приведено в даному пункті.

Як показано у [125], температура початку T_p^H та кінця T_p^K первинної рекристалізації залежить від заданої тривалості відпалу і температури попередньої деформації.

Для зразків гафнію, деформованих при температурі 500 °С, зі збільшенням тривалості відпалу температура початку первинної рекристалізації спочатку значно знижується, а потім менш інтенсивно, асимптотично наближається до певного граничного значення (рис. 3.13.а). При часі витримки 0,5 годин перші помітні зародки первинної рекристалізації (розміром ~ 3 мкм) в деформованих і фрагментованих зернах з'являються при температурі відпалу 700 °С. Зі збільшенням часу ізотермічної витримки зразків температура початку первинної рекристалізації також знижується, асимптотично наближаючись до 650 °С (рис. 3.13.а). Аналогічна тенденція зміни з часом відпалу властива і для температури кінця первинної рекристалізації. При тривалості відпалу 0,5 годин температура кінця первинної рекристалізації становить близько 800 °С, а при відпалі протягом 20 годин вона дорівнює 750 °С.

Якісно подібна картина переходу з деформованого стану в рекристалізований спостерігається й у зразках гафнію, попередньо деформованих при 150 °С (рис. 3.13.б).



а

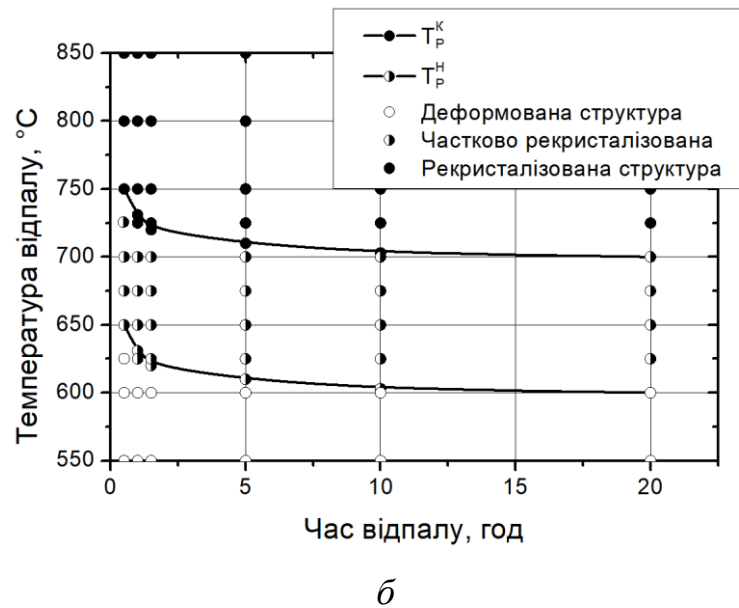


Рис. 3.13. Діаграма рекристалізації (температурно-часові інтервали етапів первинної рекристалізації) зразків гафнію, попередньо деформованих куванням при різних температурах: *a* – температура деформації 500 °С; *б* – температура деформації 150 °С

Основна відмінність процесу – це більш низькі температури початку та кінця первинної рекристалізації для будь-якої заданої тривалості відпалу, тобто зсув кривих T_p^H і T_p^K в область більш високих температур. Для цих зразків температура кінця первинної рекристалізації дорівнює 750 °С при тривалості відпалу 0,5 год. і 700 °С при відпалі протягом 20 годин, що на 50 °С нижче, ніж для зразків гафнію, деформованих при температурі 500 °С. Відзначене зниження критичних температур рекристалізації можна пояснити збільшенням рівня запасеної енергії деформації зі зменшенням температури деформації. Тобто, деформація при більш низькій температурі завжди пов'язана з більш вагомих деформаційним наклепом.

Зниження температури початку/кінця первинної рекристалізації від часу витримки характерно не тільки гафнію. Подібні залежності побудовано для багатьох чистих металів та сплавів на базі заліза, хрому та нікелю, які систематизовано в [21]. Також в роботі зазначено, що відпал більше 3 годин майже не впливає на зміну температури рекристалізації. В дисертаційній роботі

відпал проводився при витримці 1,5 години та наступний при 5 годин, що не дає можливості це підтвердити.

3.2.1.4 Температурний інтервал рекристалізації

Одним з основних критеріїв процесу рекристалізації є температура початку рекристалізації, при якій за заданий час з'являються перші кристалики нових зерен. Визначення температури початку рекристалізації у даній роботі також проводилось на зразках-представниках прутків, отриманих куванням при температурах (20, 150 і 500 °С) до загальної деформації 77% (відповідно до схем 3.2, 3.1). Результати даних досліджень наведено в таблиці 3.1. Згідно з отриманими даними, температура початку рекристалізації в зразках гафнію складу ГФЕ-1 становить деяку певну, хоча й не зовсім строгу, частку від температури плавлення – вона дорівнює $0,35T_{пл} - 0,39T_{пл}$, і спостерігається невелика зміна в цих межах залежно від температури та ступеню попередньої деформації, швидкості нагрівання та часу відпалу.

Таблиця 3.1

Температури початку рекристалізації та коефіцієнт пропорційності для зразків гафнію складу ГФЕ-1, деформованих куванням при різних температурах

Спосіб попередньої обробки	Відпал	Температура рекристалізації, °С	Коефіцієнт пропорційності, δ
$T_{\text{деф.}} = 20 \text{ °С}, \varepsilon = 98\%^*$	1 ч	650	0,37
$T_{\text{деф.}} = 150 \text{ °С}, \varepsilon = 98\%^{**}$	0,5 ч	650	0,37
	20 ч	600	0,35
$T_{\text{деф.}} = 500 \text{ °С}, \varepsilon = 98\%^{**}$	0,5	700	0,39
	20	650	0,37

*- відповідно схемі рис.3.2

** - відповідно схемі рис.3.1

Отриманий результат співпадає з загальноприйнятою точкою зору щодо температури початку рекристалізації. Ще в 1927 р. А.А. Бочвар першим відзначив, що температурний рівень рекристалізації технічно чистих металів становить деяку, хоча й не дуже строгу, частку температури плавлення. Для чистих металів це співвідношення становить до 0,55, а для сплавів може досягати 0,85 [21, 93, 43, 94, 95, 96]. Він виходив з того, що між плавленням і рекристалізацією можна провести відому аналогію, тому що для обох процесів необхідна певна енергія, яка витрачається на зміну в положенні атомів, зв'язаних між собою в кристалічній ґратці:

$$T_p^n = \delta T_{пл}, \quad (3.1)$$

де: T_p^n – температура початку рекристалізації, К;

$T_{пл}$ – температура плавлення, К;

δ – коефіцієнт пропорційності.

3.2.1.5 Ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації як критерій схильності виробів з гафнію до рекристалізації

Схильність металічних виробів до рекристалізації багато дослідників [97, 98, 99, 100, 101, 102] оцінюють по, так званій, енергії активації рекристалізації Q_E . Q_E – це енергетичний бар'єр, який повинен бути подоланий атомами (або групою атомів) для переходу їх з метастабільного в стабільний стан. Однак, у реальних експериментах визначити Q_E за часом появи перших зародків неможливо. У цьому випадку визначається ефективна енергія активації, що включає в себе час на здійснення низки елементарних процесів, які приводять до відпочинку, полігонізації, формування зародка, а також його росту до розмірів ~ 3 мкм (для металографічного методу виявлення зародків). Швидкість кожного з цих елементарних процесів по-різному залежить від швидкості та температури нагріву, а також ступеню та характеру деформації і може відбуватися з більшою або меншою повнотою. Тому Q_E втрачає справжнє

значення енергії активації і її варто розглядати тільки лише як ефективну, умовну енергію активації складного сумарного процесу.

Значення Q_E визначається з експонентної залежності часу до початку первинної рекристалізації τ від температури T .

$$\tau_{inc} = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q_E}{RT}} \quad (3.2)$$

де: τ_{inc} – час до початку первинної рекристалізації (інкубаційний період), хв;

τ_0 – константа;

Q_E – ефективна енергія початку первинної рекристалізації, кДж·моль⁻¹;

R – газова стала, 8,317 кДж·моль⁻¹·К⁻¹;

T – температура, °С (при τ_{inc} дана температура відповідає температурі початку рекристалізації).

На рис. 3.14 представлено залежність часу до початку первинної рекристалізації від температури ізотермічного відпалу в координатах $\lg \tau - 1/T$. Експериментальні точки, як для зразків гафнію, деформованих при температурі 150 °С, так і при 500 °С, добре укладаються в дві прямі лінії.

Обчислені, виходячи з цих даних, значення ефективної енергії активації початку рекристалізації наведено в таблиці 3.2. З матеріалів, досліджуваних у даній роботі (зразки гафнію з різною історією деформації), найнижче значення енергії активації початку рекристалізації мають зразки, які було деформовано при температурі 150 °С і відпалено при високій температурі (з малою тривалістю інкубаційного періоду 30...90 хв.). При більш низькій температурі відпалу (з малою тривалістю інкубаційного періоду) ефективна енергія активації процесу значно (втричі) зростає (табл. 3.2).

Для зразків, деформованих при температурі 500 °С, значення Q_E дещо вище, ніж у попередньому випадку; при високотемпературному відпалі (з тією самою тривалістю інкубаційного періоду) значення ефективної енергії активації початку рекристалізації також більше, ніж для відпалу при більш низькій температурі (і тривалому інкубаційному періоді).

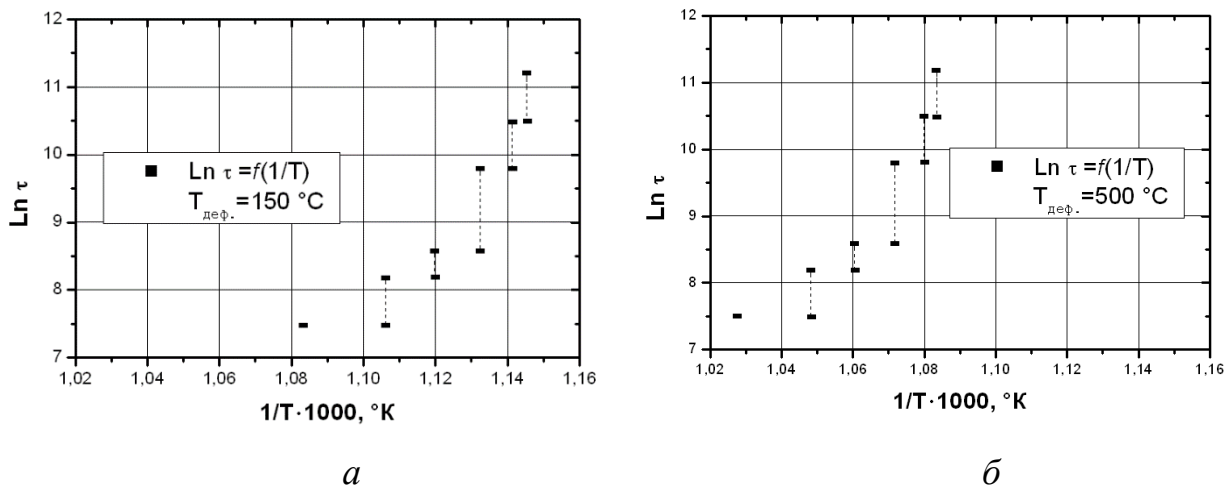


Рис. 3.14. Температурна залежність часу до початку первинної рекристалізації у зразках гафнію (у координатах $\ln \tau_{\text{inc}} - (1/T)$): *a* – деформація куванням при температурі 150 °С; *б* – деформація куванням при температурі 500 °С

Таблиця 3.2

Ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації

Спосіб попередньої обробки	Інтервал температур, °С	τ_{inc} в інтервалі, хв	Енергія активації Q_E , кДж·моль ⁻¹
Зразки гафнію, деформовані при 150 °С	650...623	30...90	250,8
	623...600	90...1200	839,0
Зразки гафнію, деформовані при 500 °С	700...673	30...90	279,2
	673...650	90...1200	936,7

Відповідно до результатів металографічного дослідження зразків гафнію, деформованих при 150 і 500 °С (рис. 3.15.*a,б*), деформація при температурі 150 °С призводить до утворення більш дрібнозернистої структури, ніж у випадку деформації при 500 °С. Енергія, запасена в процесі деформації при 150 °С, дещо вище, ніж у випадку деформації при 500 °С, про що свідчить більш низька ефективна енергія активації початку рекристалізації. Отримані результати співпадають із загальноприйнятим уявленням про вплив ступеню

наклепу (він вищий при більш низькій температурі) на утворення центрів первинної рекристалізації [21].

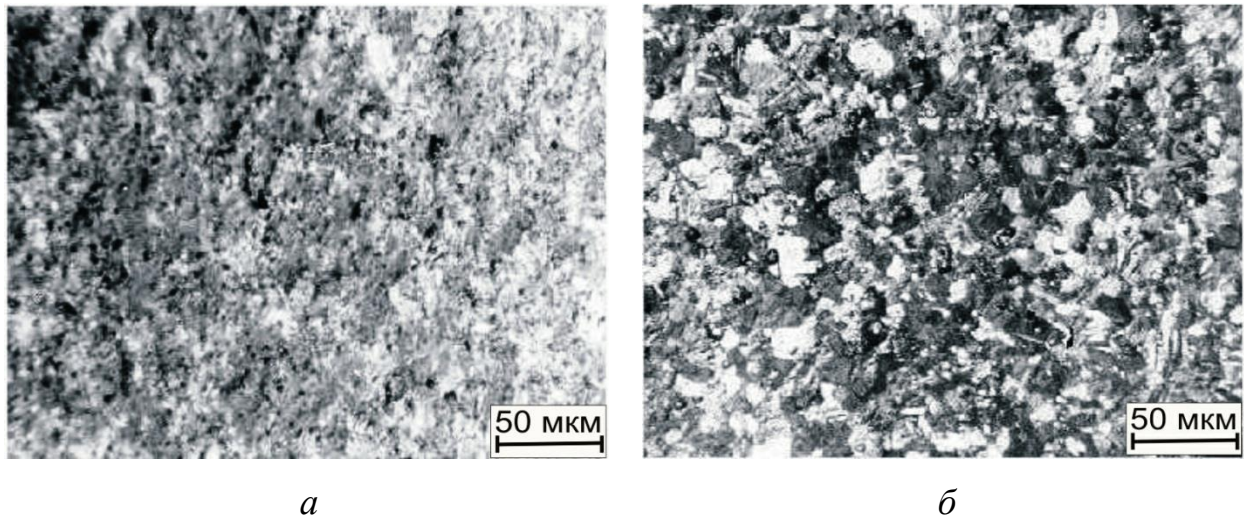


Рис. 3.15. Мікроструктура деформованих прутків гафнію: *a* – деформація куванням при температурі 150 °С; *б* – деформація куванням при температурі 500 °С

Отримані значення енергії активації початку первинної рекристалізації у прутках гафнію порівняні зі значеннями енергії активації граничної самодифузії, приведеними авторами роботи [109], яка становить 212 кДж моль⁻¹.

3.2.2 Збиральна рекристалізація

У деформованих прутках гафнію, які було відпалено при температурі вище 750 °С, слідом за первинною рекристалізацією йде збиральна рекристалізація. Ця стадія настає після первинної рекристалізації, а точніше, після того, як зростаючі центри рекристалізації приходять у зіткнення (розділ 1.3.1). Вона полягає в рості одних нових зерен за рахунок інших (теж нових). З літератури [21] відомо, що ріст зерен здійснюється методом переповзання висококутових границь, при цьому середній розмір зерен не змінюється, поки якийсь із зерен не поглинеться повністю.

Зерен з виразно сприятливими умовами для росту при цьому немає. Розподіл зерен по розмірах при збиральній рекристалізації не змінюється за формою, а тільки зрушується в область більших розмірів (рис. 3.16).

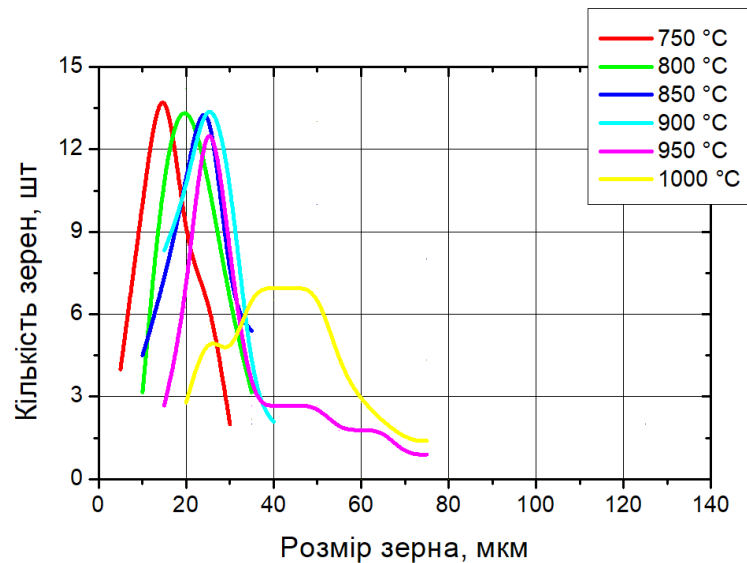


Рис. 3.16. Розподіл зерен по розмірах у прутках гафнію, деформованих прокаткою на 36% при кімнатній температурі і потім відпалених при різних температурах (зазначених на рисунку) протягом 1 години. Зі збільшенням температури відпалу розподіл зерен по розмірах зсувається в область більших розмірів

Залежність середнього розміру зерна в деформованих прокаткою прутках при кімнатній температурі на 36% від температури подальшого відпалу представлено на рис. 3.17.

У прутках гафнію, деформованих прокаткою на 36% і далі відпалених при 950...1000 °C, зустрічаються окремі групи зерен, границі яких у потрібних точках утворюють кут 120° (рис. 3.18).

При високотемпературному відпалі при збиральній рекристалізації формується крупнозерниста однорідна структура із зернами поліедричної форми.

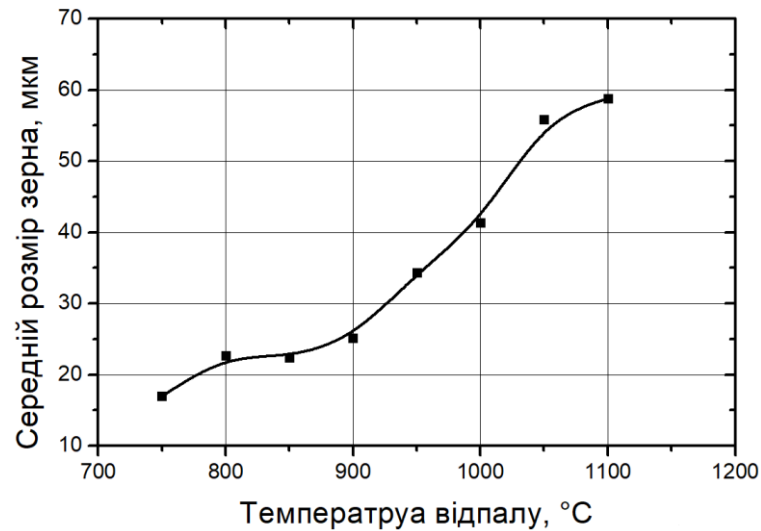


Рис. 3.17. Залежність середнього розміру зерен в попередньо деформованих прокаткою на 36% прутках від температури відпалу. Тривалість відпалу 1 година

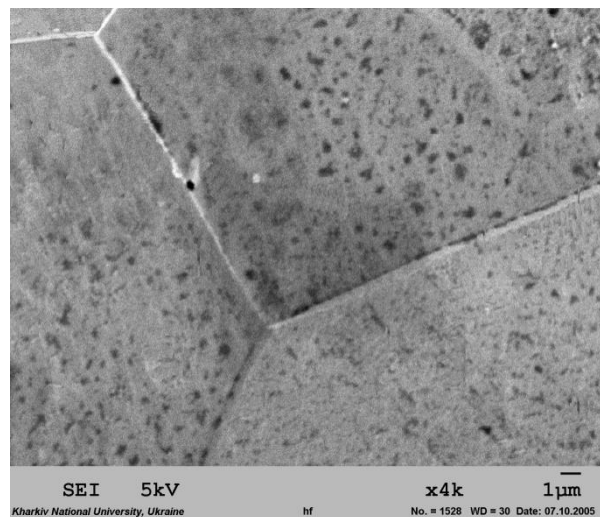


Рис. 3.18. Ділянка, на якій границі зерен в потрійних точках сходяться під кутом 120° . Деформація прокаткою та відпал при температурі 1000°C протягом 1 години

Згідно загальноприйнятому уявленню ця структура вважається стабільною. Виходячи з цього, згідно отриманим даним, температура $\sim 950\dots 1000^\circ\text{C}$ є температурою кінця збиральної рекристалізації в деформованих прутках гафнію.

3.2.3 Вторинна рекристалізація

Згідно результатам проведених в даній роботі досліджень, відпал при температурі вище 1000 °C призводить до подальшого росту зерен (рис. 3.17). З літератури [21] відомо, що як і при збиральній рекристалізації, ріст здійснюється за рахунок переповзання границь зерен. Стабільні кути в стиках зерен при цьому руйнуються (рис. 3.19). Структура стає неоднорідною.

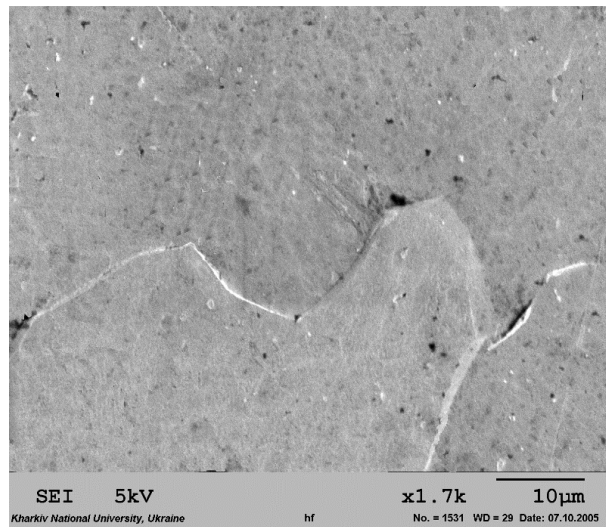


Рис. 3.19. Структура зразків гафнію, відпалених при температурі 1050 °C протягом 1 години

Є всі ознаки вторинної рекристалізації – з'являються зерна з явно вираженими кращими умовами для росту, при цьому середній розмір зерен основного масиву не змінюється, однак з'являються зерна, розмір яких значно більший, ніж в основній навколишній матриці (розділ 1.3.1). При вторинній рекристалізації значно змінюється розподіл зерен по розмірах (рис. 3.20).

Відмітна ознака вторинної рекристалізації – у розподілі зерен по розмірах з'являється другий пік (рис. 3.21.в).

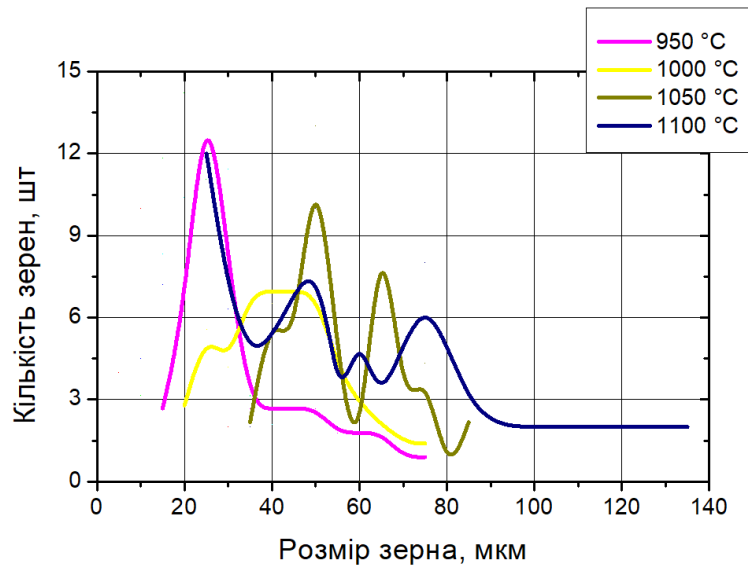
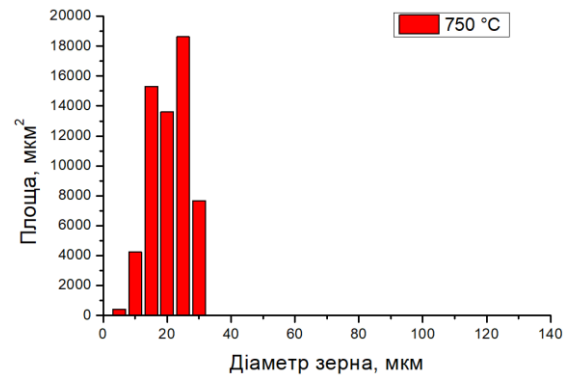
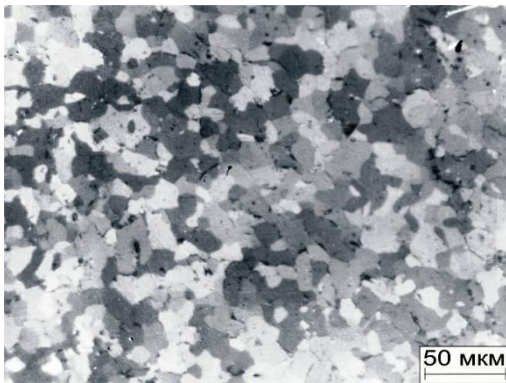
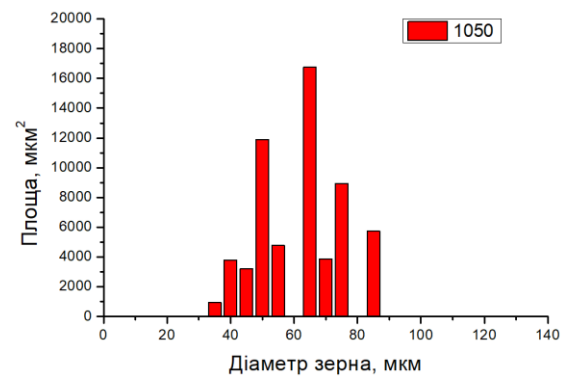
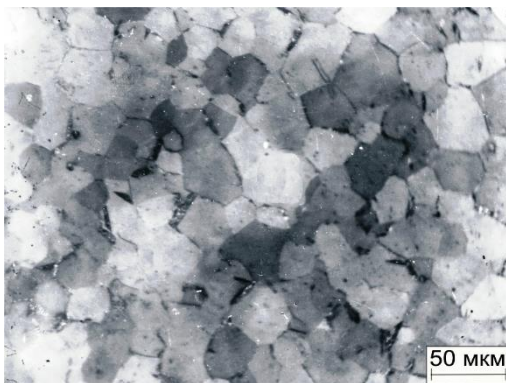


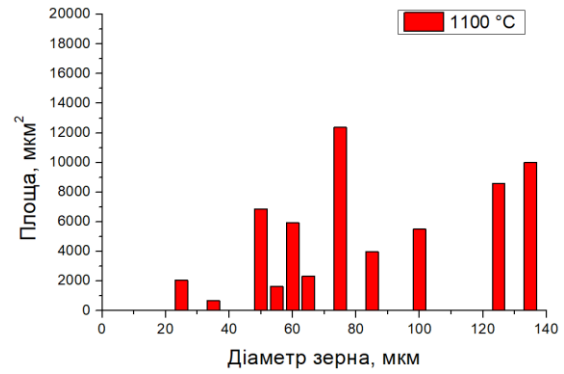
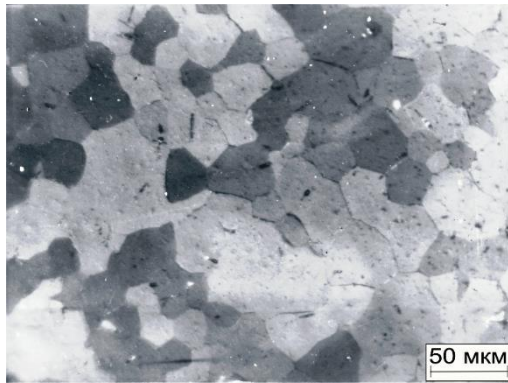
Рис. 3.20. Розподіл зерен по розмірах у зразках, деформованих при кімнатній температурі на 36%, після відпалу при різних температурах (наведено на рисунку)



a



б



6

Рис. 3.21. Мікроструктура та розподіл зерен по розмірах для зразків гафнію, відпалених при різних температурах після деформації при кімнатній температурі прокаткою на 36% (у розподілі по розмірах, що відповідає відпалу при 1100 °С, присутній другий пік): *а* – відпал 750 °С; *б* – відпал 1050 °С; *в* – відпал 1100 °С

Додатковий відпал при температурі 2000 °С призводить до того, що зеренна структура знову стає рівноосьовою. При цьому в стиках зерен всі кути майже дорівнюють 120°. Дрібні зерна повністю зникли (рис. 3.22).

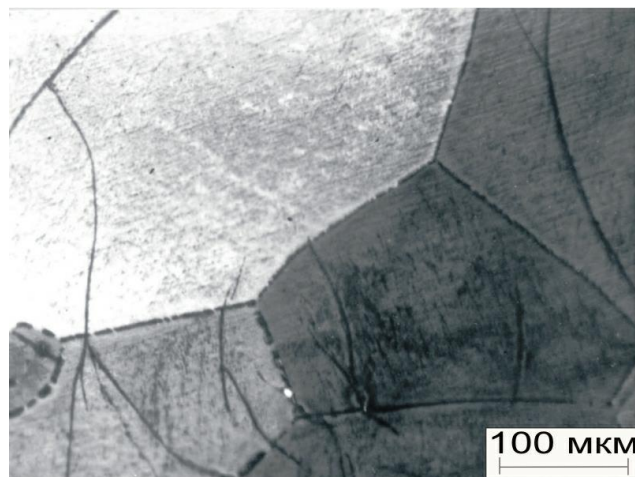


Рис. 3.22 Структура прутків гафнію, відпалених при температурі 2000 °С

3.2.4 Вплив тривалості відпалу на зміну зеренної структури

На рис. 3.17 наведено залежність середнього розміру зерна в зразках, вирізаних з прутків гафнію, попередньо деформованих прокаткою на 36%, від температури відпалу протягом 1 години. З підвищенням температури відпалу спостерігається значне збільшення (зростання) розміру зерен. Швидкість росту зерен в досліджуваному температурному інтервалі різниться в залежності від стадії процесу рекристалізації, який протікає при даній температурі відпалу. Значний вплив на швидкість росту зерен має і тривалість ізотермічного відпалу.

На рис. 3.23 наведено залежність середнього розміру зерен від часу ізотермічного відпалу для температур 750, 850, 950 і 1100 °С. В якості зразків для досліджень в даному циклі експериментів використовувались прутки гафнію, деформовані методом прокатки при кімнатній температурі до ступеню обтиснення 36% на завершальному етапі деформації (рис. 3.2).

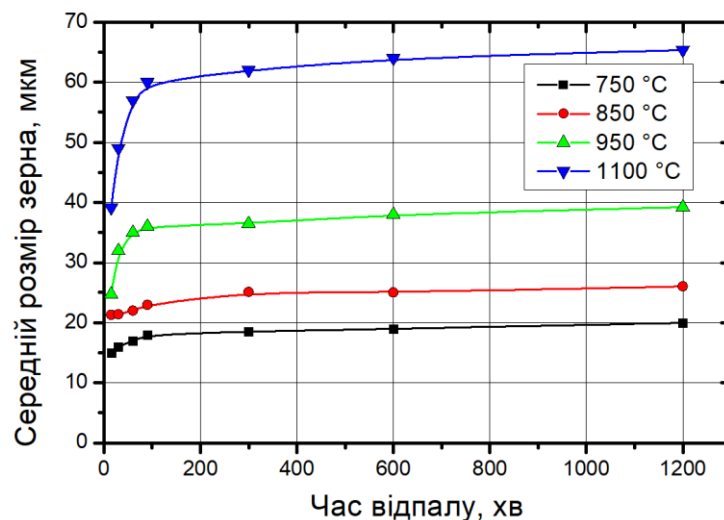


Рис. 3.23. Залежність середнього розміру зерен від часу ізотермічного відпалу при різних температурах

Як наведено на рис. 3.23, середній розмір зерен збільшується з тривалістю ізотермічного відпалу. На початку (при малих часах витримки) відпалу швидкість росту зерен на кілька порядків перевищує швидкість росту при більш тривалій витримці.

3.2.5 Кінетика збиральної рекристалізації

Для визначення кінетичних параметрів збиральної рекристалізації в якості вихідних даних використовувалися ізотерми зростання зерен. Нижче наведено залежність середнього розміру зерен D від часу ізотермічного відпалу τ в лінійних (рис. 3.23) та в логарифмічних координатах (рис. 3.24) при температурах 750, 850, 950 і 1100 °С.

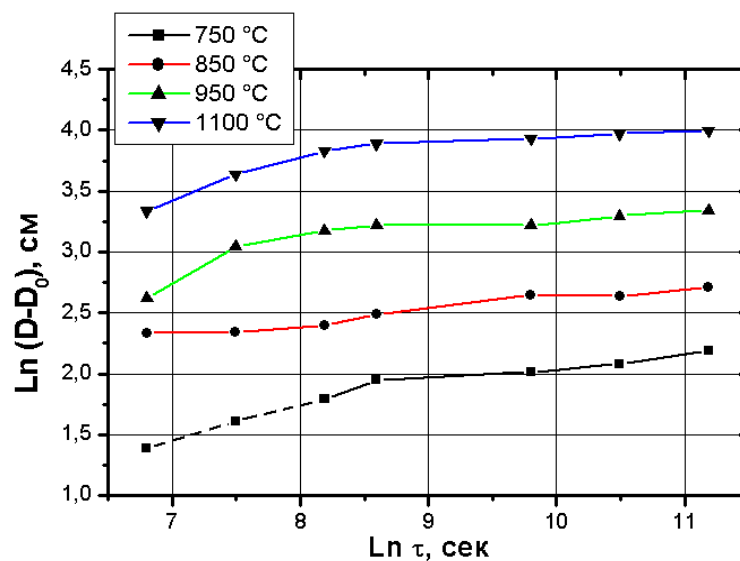


Рис. 3.24. Залежність середнього розміру зерен D від часу ізотермічного відпалу для різних температур в логарифмічних координатах

Емпірична залежність середнього розміру зерен D від тривалості відпалу в загальному вигляді описується рівнянням [103]:

$$D = C \cdot \tau^n, \quad (3.3)$$

де:

D – середній розмір зерен;

C, n – параметри, які не залежать від часу;

τ – тривалість ізотермічного відпалу.

Для чистих металів значення n наближається до 0,5, але в більшості випадків $< 0,5$ та відрізняється досить значно [104]. Для чистого алюмінію

(99,992% Al) n змінюється від 0,056 при 350 °С до 0,322 при 600 °С, берилію – 0,18 [105], для технічної латуні $n = 0,2$ для всіх температур.

Фелтхем показав [106], що для чистих металів залежність діаметру зерна від часу відпалу описується наступним виразом:

$$D^2 - D_0^2 = K \cdot \tau \quad (3.4)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right) \quad (3.5)$$

де:

D – середній розмір зерен;

D_0 – розмір зерен у початковий момент часу ($\tau = 0$);

τ – тривалість ізотермічного відпалу;

K_0 – стала;

Q_k – енергія активації росту зерен, кДж·моль⁻¹;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

T – температура, °К.

Даний вираз використовувався для опису кінетики збиральної рекристалізації і визначення енергії активації [107, 108]. Однак, як було викладено вище, значення часового показника n не завжди дорівнює 0,5.

Виходячи з теорії і наявності лінійної залежності між логарифмом середнього розміру зерен і часом відпалу (рис. 3.24), визначено часовий показник

$$n = 0,134.$$

Отже, процес зростання зерен в деформованому прутку гафнію описується виразом:

$$D^n - D_0^n = K \cdot \tau \quad (3.6)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right) \quad (3.7)$$

D_0 визначалось експериментально, виходячи з початкових умов експерименту, і становило $\sim 10\dots 11$ мкм. Для подальших розрахунків використовувалися вирази (3.6 і 3.7).

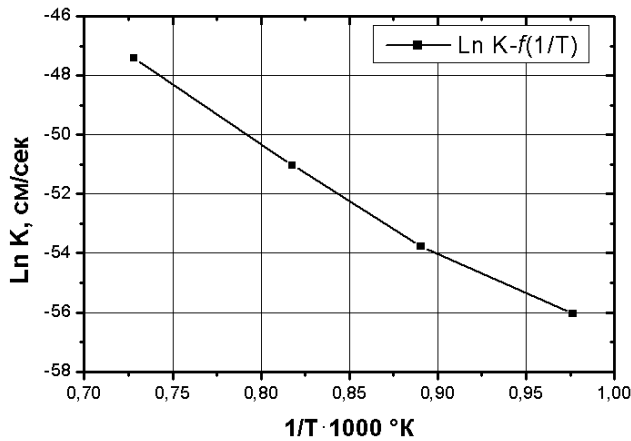


Рис. 3.25. Логарифмічна залежність швидкості росту зерен від температури відпалу

Залежність швидкості росту зерен від температури відпалу в координатах $\ln K - 1/T$ є лінійною (рис. 3.25). Енергія активації росту зерен, для даного температурного інтервалу ($750\dots 1100$ °C), становить ~ 270 кДж·моль⁻¹.

Отримане значення енергії активації є співставним з енергією активації для інших чистих металів: 221 ± 21 кДж·моль⁻¹ (53 ± 5 ккал/Г·атом) – для хрому [107]; 142 ± 17 кДж·моль⁻¹ (34 ± 4 ккал/Г·атом) – для берилію [105], і т. д.

3.2.6 Зміна текстури холоднодеформованих прутків гафнію при відпалі

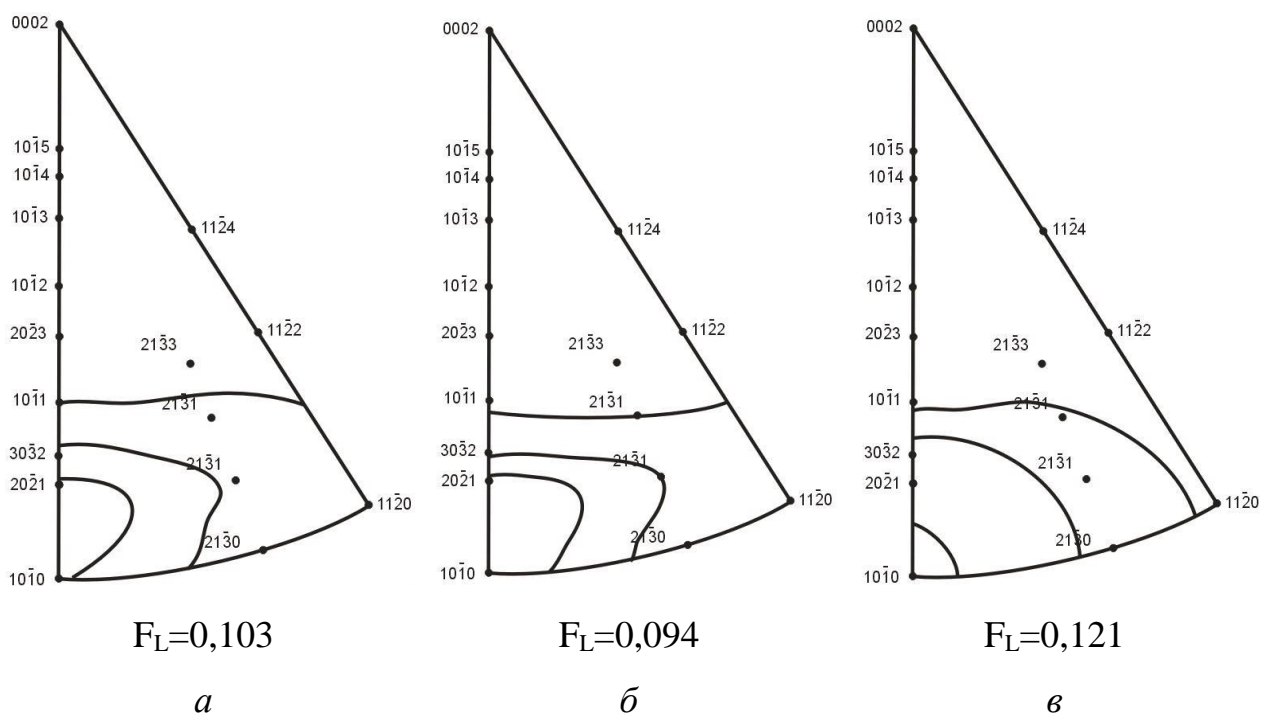
Проведено комплекс досліджень з вивчення впливу температури відпалу в інтервалі $600\dots 1100$ °C протягом 1 години на зміну текстури деформованих прутків гафнію.

На рис. 3.7.2 наведено зворотну полюсну фігуру вихідного прутка, отриманого методом прокатки при кімнатній температурі до ступеню обтиску 33,9% (згідно зі схемою рис. 3.2). Більш докладно текстуру прутка, який є для даного дослідження вихідним, описано в пункті 3.1.1.2.

Як було викладено вище, відпал деформованого прутка при температурі 600 °C не призводить до значних змін структури, також в результаті відпалу не

змінюється текстура прутка (рис. 3.26.*a*). Аналогічна картина спостерігається і для прутка, відпаленого при температурі 650 °С (рис. 3.26.*б*). Орієнтаційний параметр Кернса для даних прутків практично однаковий (рис. 3.27.*б*). Його значення змінюється тільки в межах точності вимірювання. Також незначно змінюється й щільність полюсів площин, обраних для спостереження в даному циклі досліджень (рис. 3.27.*a*). Оскільки відпал при температурах 600 і 650 °С не призводить до значної зміни структури і стану структури, то зміну щільності полюсів можна пояснити тільки зняттям мікронапружень, що є рушійною силою для протікання процесу полігонізації.

Більш значні зміни текстури відбуваються після відпалу при температурі понад 650 °С. При цьому відбувається значне зниження щільності полюсів площин $\{10\bar{1}0\}$ і $\{20\bar{2}1\}$ уздовж осі прутка, а полюсна щільність пірамідальних площин $\{21\bar{3}3\}$, $\{21\bar{3}2\}$ при цьому збільшується. Відпал при температурах 650 і 750 °С призводить до незначного збільшення орієнтаційного параметра Кернса (рис. 3.27.*б*). Полюсна щільність базисних площин уздовж осі прутка при відпалі при цих температурах практично не змінюється.



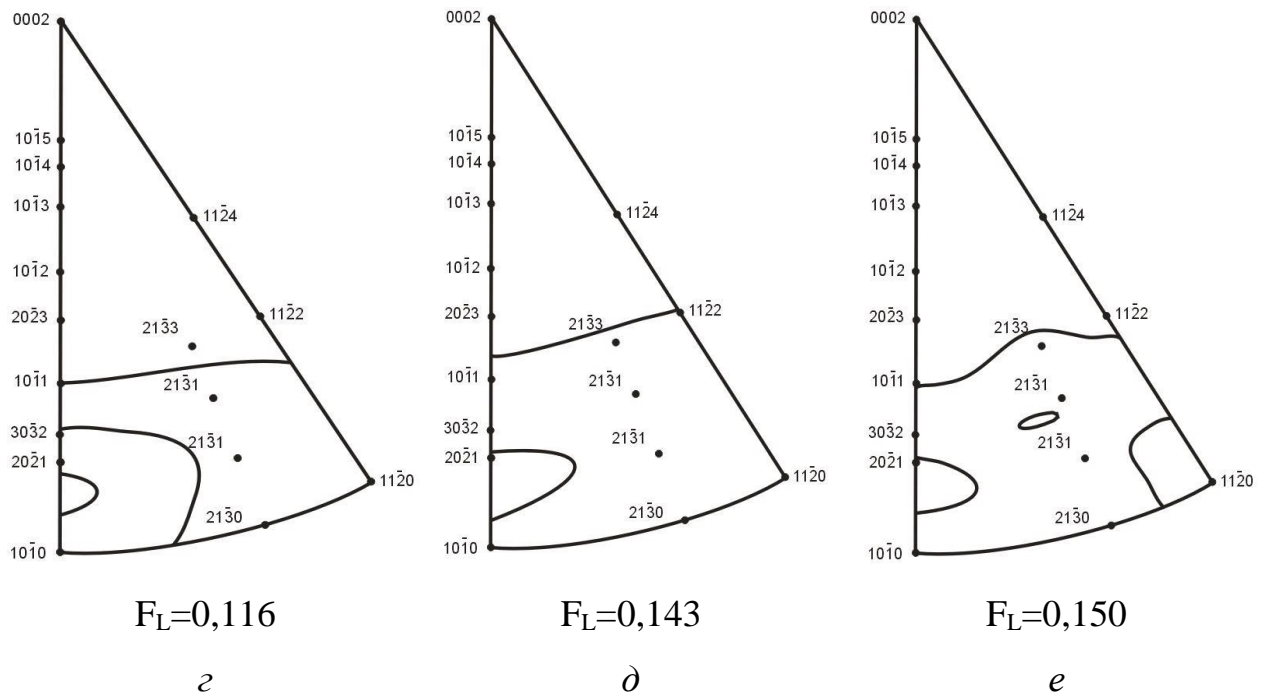
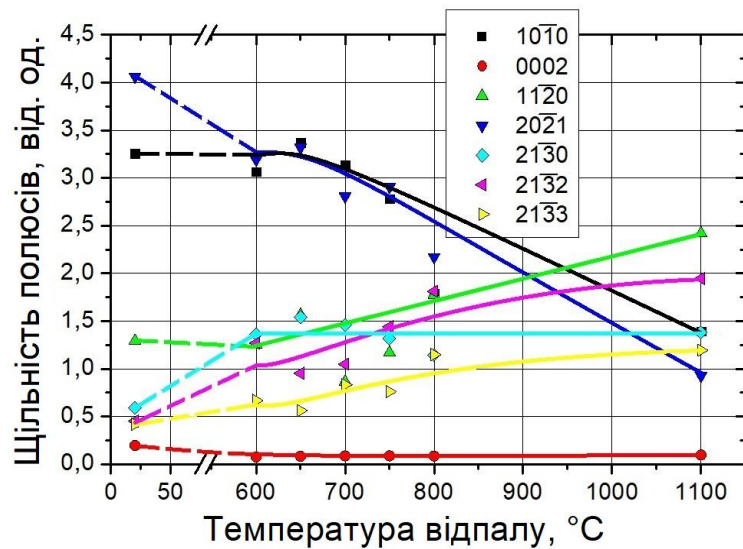


Рис. 3.26. Текстура прутків гафнію після відпалу при температурах:

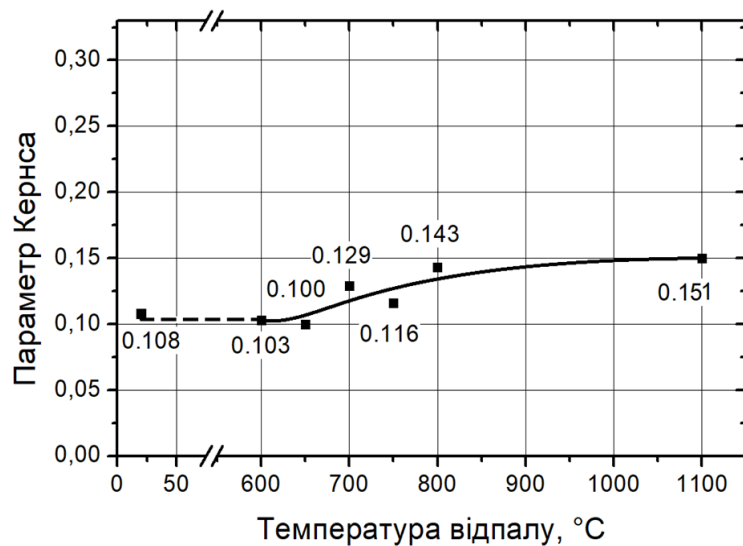
a – 600 °С, 1 год.; *b* – 650 °С, 1 год.; *c* – 700 °С, 1 год.; *z* – 750 °С, 1 год.;
д – 800 °С, 1 год.; *e* – 1100 °С, 1 год

Після відпалу при температурі 800 °С протягом 1 години структура прутків є рекристалізованою. Подальша зміна текстури прутків пов'язана з переорієнтацією зерен при їх рості при збиральній рекристалізації. Переорієнтація зеренної структури призводить до подальшого, як і при полігонізації і первинній рекристалізації, зменшення щільності полюсів площин $(10\bar{1}0)$, $(20\bar{2}1)$ та збільшенню $(11\bar{2}0)$ і $(21\bar{3}2)$ уздовж осі прутка. При цьому, при первинній та збиральній рекристалізації, відбувається збільшення орієнтаційного параметра Кернса.

Таким чином, відпал холоднодеформованих прутків гафнію призводить до руйнування текстури деформації, зменшення полюсної щільності $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 20\bar{2}1 \rangle$ та збільшення $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ і $\langle 21\bar{3}2 \rangle$ уздовж осі прутка, що супроводжується незначним збільшенням орієнтаційного параметру.



a



б

Рис. 3.27. Тенденція зміни характеристик текстури холоднодеформованих прутків гафнію при відпалі: *a* – щільність полюсів уздовж осі прутка; *б* – орієнтаційний параметр Кернса уздовж осі прутка

Подібне перетворення текстури при рекристалізації було показано і авторами роботи [38] при відпалі при температурі 850 °C протягом 1,5 години. Подальший відпал при температурах збиральної та вторинної рекристалізації також не призводить до повного руйнування текстури деформації.

Таким чином, рекристалізація не призводить до повного руйнування текстури деформації, хоча і призводить до незначної переорієнтації зерен і збільшення орієнтаційного параметра Кернса. Це суттєво зменшує можливість використання рекристалізаційного відпалу для отримання бажаної безтекстурної структури.

3.3 Вплив температури деформації на структуру та текстуру прутків гафнію

Досягти високих ступенів деформації, без проведення проміжних рекристалізаційних відпалів, дозволяє підвищення температури деформації. Проведено серію експериментів, в ході яких досліджено зміну структури і текстури при «теплій» деформації і зроблено спробу встановити гранично-допустимий ступінь деформації.

Використовуваний метод деформації – кування. Кування злитку до прутка з діаметром 9,0...10,0 мм проводилося при температурах 950, 900, 750...800, 500 і 150 °С з проміжними рекристалізаційними відпалами. У всіх випадках сумарний ступінь деформації становив ~ 77%. Обтиснення на останньому етапі деформації при температурах деформації нижче 750...800 °С становило близько 30...40%.

3.3.1 Вплив температури деформації на структуру прутків гафнію

Як було наведено вище, кування злитку при температурі 950 °С до прутка з діаметром 20 мм супроводжується рекристалізацією в процесі обробки. При цьому розмір зерен зменшується до ~ 45 мкм (рис. 3.28). Зерна мають поліедричну форму, без будь-якого явного вишиковування або витягування уздовж основних напрямків прутка. В окремих зернах в невеликій кількості присутні двійники. Подальше збільшення ступеню деформації, при однаковій температурі кування, до прутка діаметром 9,5 мм, що відповідає витяжці майже

в 4,5 рази, не призвело до істотної зміни стану структури та зменшення розміру зерен.

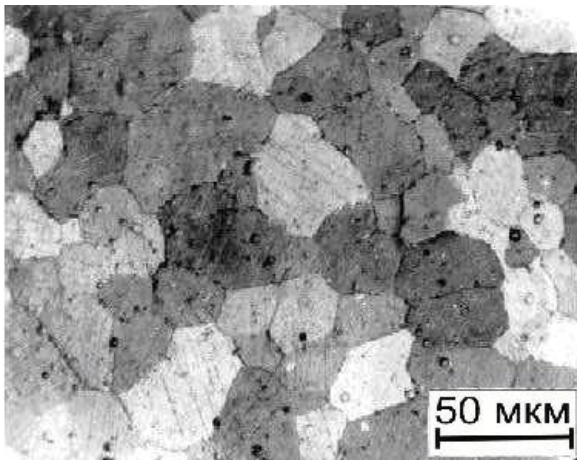
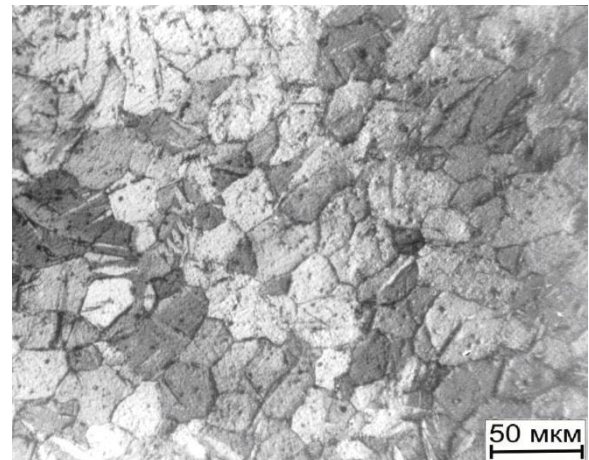
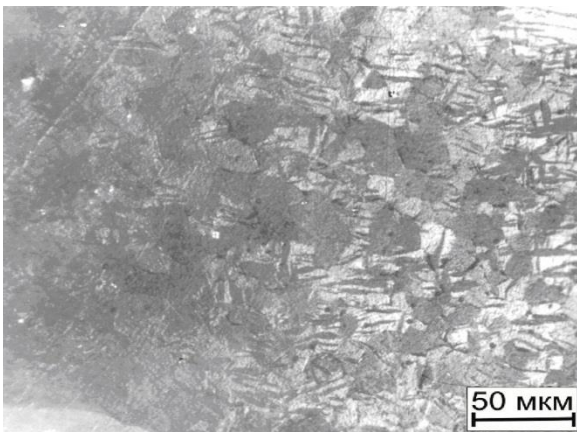
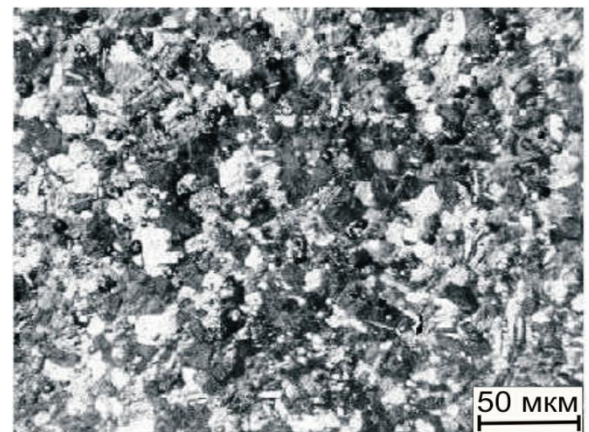
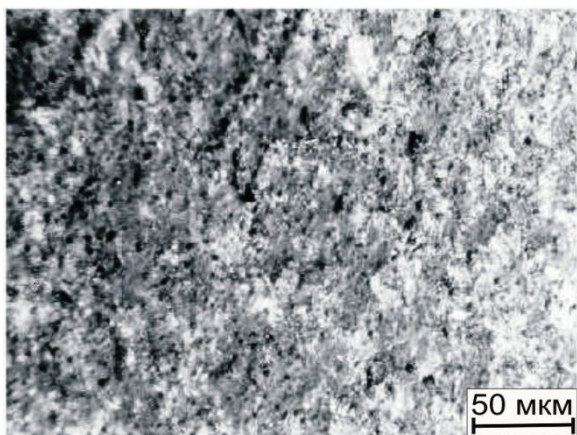
*a**б**в**г**д*

Рис. 3.28. Мікроструктура прутків гафнію деформованих куванням при температурі: *a* – 950 °C; *б* – 900 °C; *в* – 750...800 °C; *г* – 500 °C; *д* – 150 °C

Деформація прутка при температурі 950 °С призводить до наклепу, який, в свою чергу, є рушійною силою для протікання процесу рекристалізації в ході обробки. Це дозволяє досягати високих ступенів обтиску без проведення додаткових рекристалізаційних відпалів. В результаті, рекристалізація відбувається в процесі обробки. При деформації на ~ 40% відбувалося незначне розтріскування на кінцях прутка.

Більший вплив на стан структури і розмір зерен має температура деформації (рис. 3.29). При зниженні деформації і температурі 900 °С, одночасно з активним проходженням рекристалізаційних процесів, середній розмір зерен отриманих прутків менше, ніж у прутків деформованих при температурі 950 °С і становить 23...25 мкм. Гранично-допустимим ступенем деформації для прутка, виготовленого по даній технологічній схемі, є ~ 34...36%.

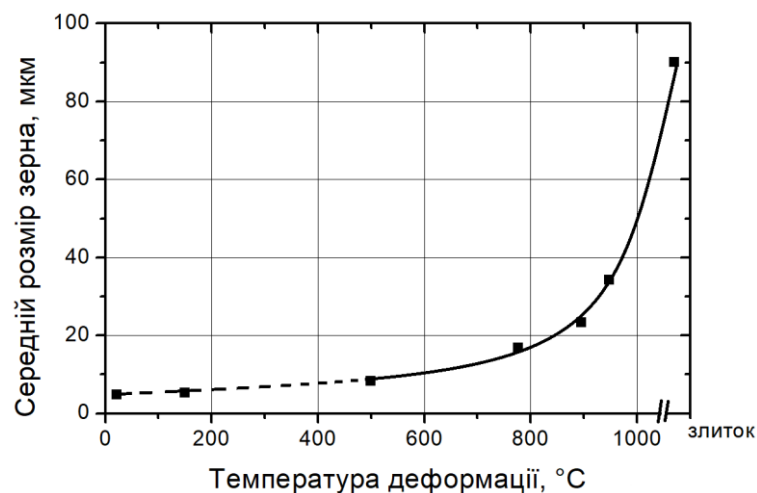


Рис. 3.29. Залежність середнього розміру зерен від температури деформації

Отримані результати знаходять підтвердження в роботі [135], в якій зазначено, щоб вважати деформацію «гарячою», її повинно проводити при температурі не нижче 900...927 °С.

При деформації при температурі 750...800 °С рекристалізація в процесі обробки не відбувається. Середній розмір зерен у виробках, отриманих при даній температурі, з урахуванням фрагментів зерен, становить ~ 17 мкм. У зв'язку з

цим деформація проводилася з проміжними відпалами рекристалізації у кілька етапів з вихідного до 16 мм (36 %), з 16 до 13 мм (34 %) та з 13 до 10 мм (40 %). У прутках, отриманих по даній технологічній схемі, були присутні дефекти на кінцях у вигляді поздовжніх тріщин. У прутку, деформованому на 36%, при даній температурі рекристалізація протікає тільки після відпалу при температурі 900 °С протягом 15 хвилин.

Зниження температури кування до 500 °С, при сумарному ступеню деформації 77%, призводить до наклепу та фрагментації зерен. Структуру прутка після деформації представлено на рис. 3.28.г. Вона містить як фрагменти, так і цілі, але значно деформовані зерна. Структура не є рівноосьовою. Середній розмір зерен з урахуванням фрагментів становить ~ 8,8 мкм.

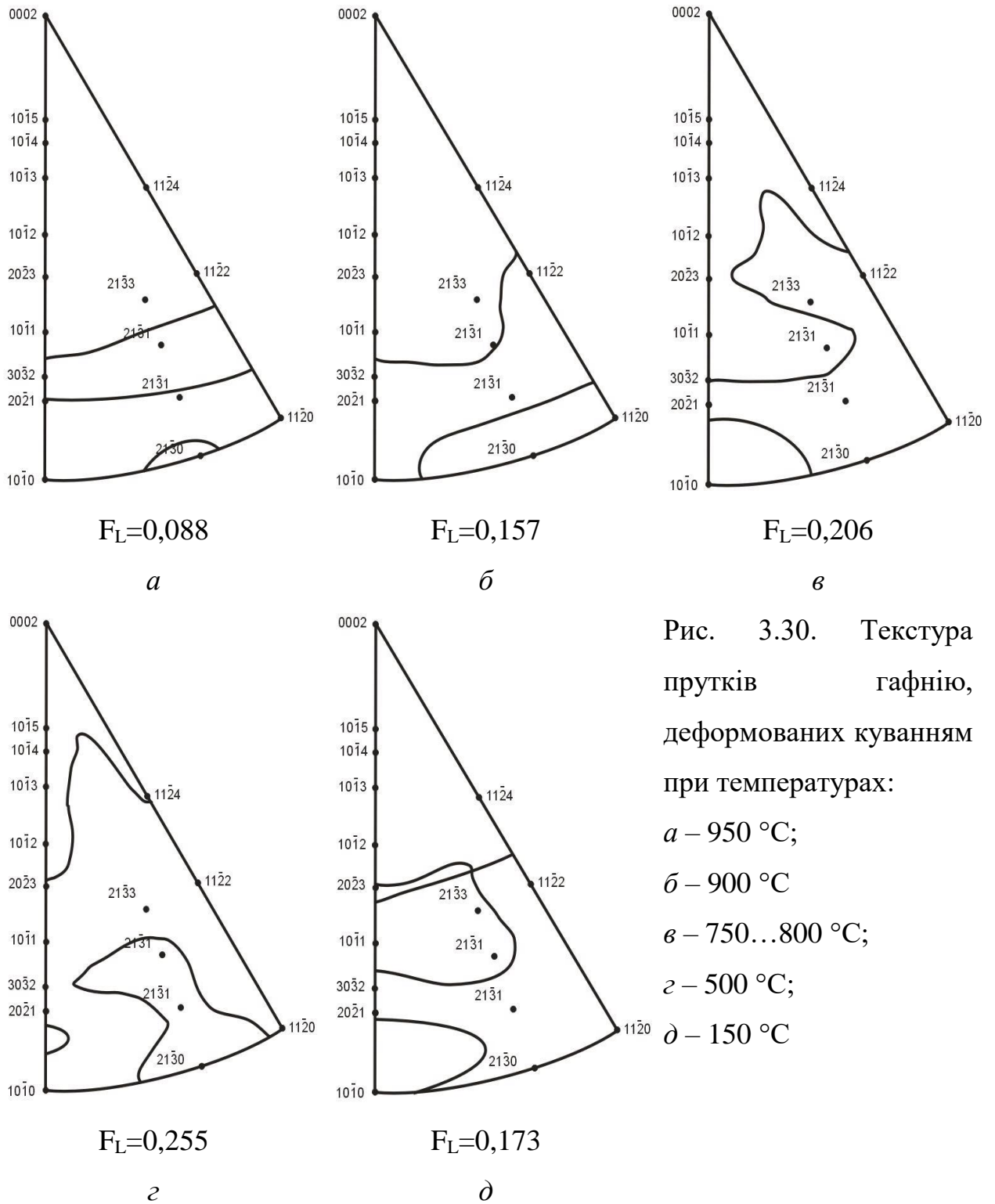
Зниження температури кування до 150 °С призводить до збільшення наклепу, появи більш дрібних фрагментів зерен. Це призводить до зниження середнього розміру зерен до ~5,6 мкм. Мікроструктуру прутка, деформованого при температурі 150 °С, представлено на рис. 3.28.д.

Таким чином, згідно рис. 3.29, зниження температури деформації призводить до зменшення середнього розміру зерен. При цьому обтиснення прутка на 30...40% при температурах в інтервалі від 150 до 750...800 °С не призводить до протікання процесу рекристалізації при деформації. Для даних прутків середній розмір зерен є оцінним з урахуванням фрагментів зерен. У результаті деформації, з вказаним ступенем обтиснення, при температурах вище 900 °С, рекристалізація відбувається в процесі обробки прутків. Структура отриманих виробів є рекристалізованою.

3.3.2 Вплив температури деформації на зміну текстури прутків гафнію

Для зразків, вирізаних з отриманих прутків, проведено рентгеноструктурне дослідження текстури.

Зворотні полюсні фігури для прутків гафнію, деформованих на фінальній стадії виготовлення при різних температурах, представлено на рис. 3.30. Зміну орієнтаційного параметру Кернса прутків гафнію в залежності від температури деформації приведено на рис. 3.31.



Результати проведених досліджень дозволяють представити картину перетворень текстури прутків гафнію при подальшій деформації куванням наступним чином:

- деформація прутків при температурі 950 °С супроводжується рекристалізацією обробки. Текстура даних прутків близька до текстури повністю рекристалізованих зразків гафнію, що характеризується виразністю полюсів $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ і $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ уздовж осі прутка. Для прутків, деформованих за цією схемою, параметр Кернса $F_L = 0,088$;

- деформація при температурі 900 °С точно так само формує текстуру з переважаючим вишиковуванням полюсів площин $\{21\bar{3}0\}$ уздовж осі прутків, оскільки для прутків, деформованих при даній температурі, та для прутків, деформованих при температурі 950 °С, рекристалізація відбувається в процесі обробки. Параметр Кернса становить 0,157;

- деформація прутків при температурі 750...800 °С не супроводжувалася рекристалізацією в процесі обробки. При даній температурі деформації утворювалася інша текстура – з переважаючим вишиковуванням полюсів площин $\{10\bar{1}0\}$ уздовж осі прутка. Полюсна щільність цих площин становить 2,360. Орієнтаційний параметр становить 0,206;

- кування при температурі 500 °С точно так само не супроводжувалося рекристалізацією в процесі деформації. Текстура прутків характеризувалася виразністю полюсів призматичних $\{10\bar{1}0\}$ і пірамідальних $\{10\bar{1}1\}$ і $\{20\bar{2}1\}$ площин уздовж осі прутка. Параметр Кернса для прутків гафнію, деформованих при 500 °С, становить 0,255;

- зворотну полюсну фігуру для прутків гафнію, деформованих при температурі 150 °С, приведено на рис. 3.30.в. Видно, що при 150 °С формується значно виражена призматична текстура. Параметр Кернса $F_L = 0,173$.

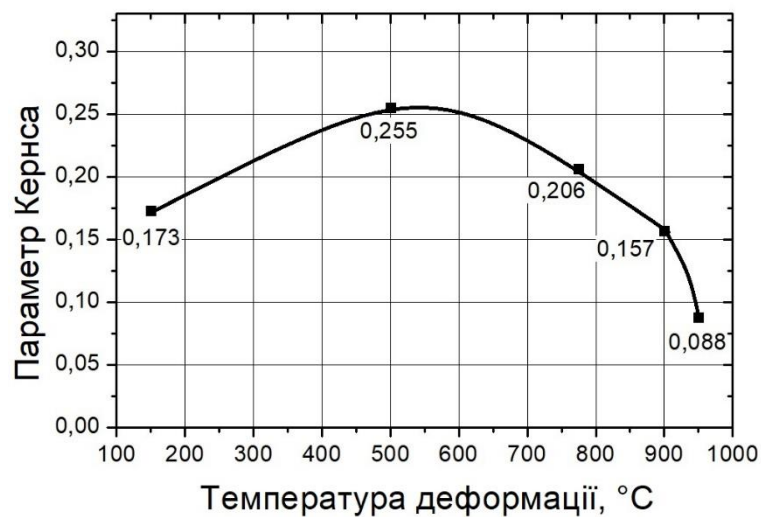


Рис. 3.31. Залежність орієнтаційного параметра Кернса прутків гафнію від температури деформації

Текстура прутків, отриманих за такими схемами, є результатом взаємодії трьох факторів:

- при підвищенні температури деформації вступають в дію нові елементи ковзання. Тобто, поряд з текстурою, властивою деформації при кімнатній температурі, з'являються нові орієнтації. Останні обумовлені тим, що нові елементи ковзання також прагнуть вишикуватися паралельно напрямку розтягування;

- при підвищенні температури деформації, коли внутрішня енергія наклепаного металу досягає деякого критичного значення, починається протікання процесів усунення слідів наклепу (при більш високих температурах деформації – рекристалізація), що призводить до переорієнтації зерен з переважанням полюсів $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ і $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ уздовж осі прутка;

- при низьких температурах деформації текстуроутворення відбувалося за схемою ковзання при основному елементі ковзання (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ уздовж осі прутка.

За результатами проведеного циклу досліджень було важко встановити строгую закономірність, однак можна стверджувати, що текстура прутків,

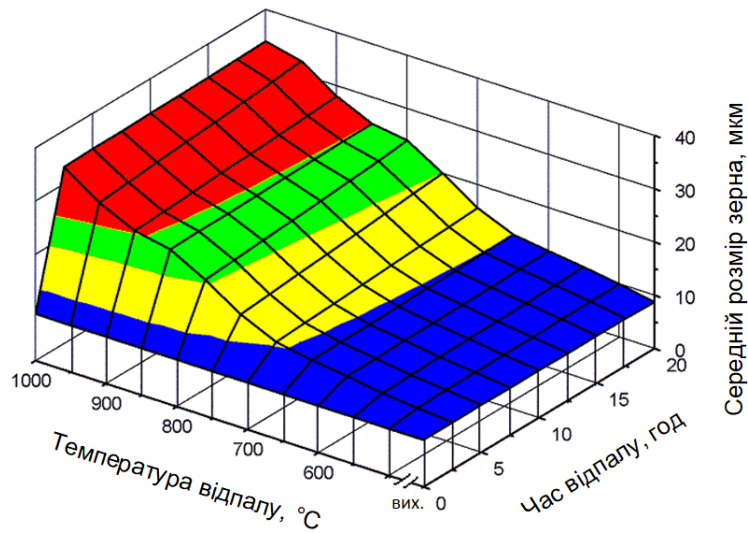
деформованих при температурах 950 і 900 °С, характеризується як текстура рекристалізації з переважним вишиковуванням полюсів $\langle 21\bar{1}30 \rangle$ уздовж осі прутка. В результаті деформації при більш низьких температурах в прутках формується текстура деформації з переважанням полюсів площин $(10\bar{1}0)$ уздовж осі прутка, а при зниженні температури деформації текстура посилюється. При цьому, найбільш ізотропним є пруток, деформований при температурі 500 °С згідно технологічної схеми, яку представлено на рис. 3.1. Зміна температури деформації як в бік гарячої, так і в бік холодної деформації призводить до зниження орієнтаційного параметру.

3.4 Діаграми рекристалізації

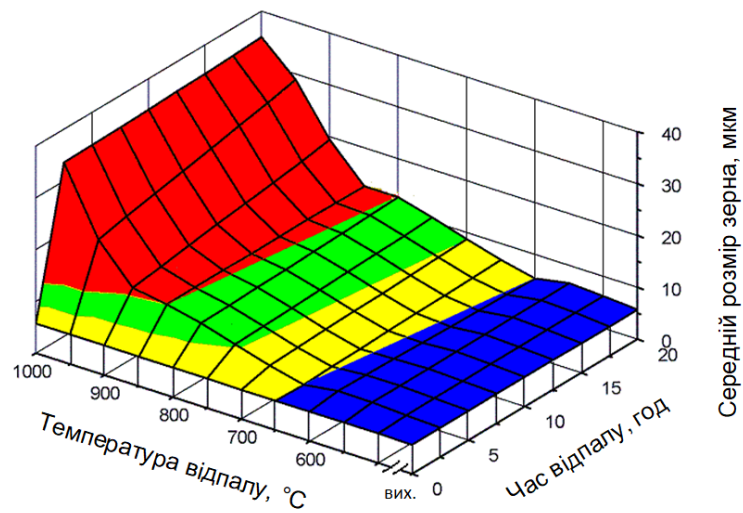
Одним зі способів опису впливу відпалу на структуру деформованого металевого виробу є побудова діаграм рекристалізації. Метою даного розділу (етапу роботи) є систематизація експериментальних даних щодо впливу температури і часу відпалу, детально описаних в попередніх розділах, і, як результат, побудова об'ємних діаграм рекристалізації.

На рис. 3.32 приведено діаграми, де відображено, поряд із залежністю середнього розміру зерен від температури і часу відпалу, ще й температурно-часові інтервали первинної рекристалізації. Температурно-часові інтервали первинної рекристалізації вивчено в даній роботі і детально описано в пункті 3.2.1.4.

При отриманні даних для побудови діаграм рекристалізації всі інші фактори (крім температури і часу відпалу), які впливають на розмір зерен, зберігалися постійними. До них відносяться: склад сплаву, вихідна структура (схема і швидкість деформації), швидкість нагріву, швидкість охолодження.



а



б

- Деформована структура
- Первинна рекристалізація
- Збиральна рекристалізація
- Вторинна рекристалізація

Рис. 3.32. Залежність середнього розміру зерен від температури та часу відпалу для прутків, деформованих при температурі:
 а – 500 °C;
 б – 150 °C

Побудова подібних діаграм є надзвичайно трудомісткою і вимагає різної тривалості нагріву для кожної точки діаграми. При цьому в кожному випадку тривалість відпалу слід підбирати експериментально.

Результати розділу опубліковано в роботах [А.1, А.2, А.11] та представлено у матеріалах конференцій [А.14, А.16, А.18].

3.5 Висновки до розділу 3

1. В розділі представлено результати досліджень впливу різних видів (кування, прокатка) та режимів («гаряча», «тепла», «холодна») деформації і подальших відпалів в інтервалі температур 550...1100 °С на зміну структури та текстури прутків металічного гафнію складу ГФЕ-1.

2. Отримано і проаналізовано основні явища перетворення структури і зміну властивостей, які виникають при холодній, теплій і гарячій деформації (кування) прутків металічного гафнію складу ГФЕ-1:

- підтверджено, що деформація прутків гафнію проходить як шляхом ковзання, так і шляхом двійникування. Крім того, при проходженні деформації крізь тіло зерна, відбувається прослизання по границях. При високому ступені деформації відбувається зміна форми зерен (вони витягуються у напрямку, перпендикулярному напрямку стиснення) та диспергування зеренної структури. Показано прояви всіх цих видів деформації;
- визначено залежність зміни середнього розміру зерен (з урахуванням фрагментів) від ступеню та температури деформації. Як холодна, так і гаряча деформація призводять до дроблення зерен, однак ступінь диспергування при холодній деформації значно вище;
- визначено гранично допустимий ступінь деформації, перевищення якого супроводжується утворенням макротріщин. Для прутків гафнію, які пройшли руйнування структури лиття, ступінь одиночного обтиску не повинен перевищувати 36%.

3. Отримано експериментальні дані щодо впливу відпалів при температурах в інтервалі 550...1100 °С на структуру деформованих прутків виготовлених за різними технологічними схемами. Вперше визначено, що:

- критичний ступінь деформації складає $\sim 2,5...3\%$, відпал прутків після якого супроводжується аномальним ростом зерен з укрупненням у 10 разів;
- температура початку первинної рекристалізації для прутків з різним вихідним наклепом різна і знаходиться в певному співвідношенні з температурою плавлення: $T_p^{\text{п}} = \delta T_{\text{пл}}$, де δ лежить в межах $0,35...0,39$. Найменша ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації становить 250 кДж/моль для прутків гафнію деформованих при 150°C . Для прутків, деформованих при більш високій температурі (менший ступінь наклепу), енергія активації вище (279 кДж/моль) і її можна розглядати як характеристику схильності деформованих прутків гафнію до рекристалізації;
- визначено температурно-часові інтервали збиральної рекристалізації, а також визначено енергію активації росту зерен, яка становить 270 кДж/моль.

4. Досліджено зміни текстури прутків гафнію на різних етапах їх виготовлення, з різними температурними режимами деформації і подальшими рекристалізаційними відпалами. Побудовано залежності зміни характеристик текстури від температури деформації, ступеню деформації та температури відпалу. Встановлено, що:

- збільшення ступеню холодної деформації призводить до кристалографічної переорієнтації зерен, що, в свою чергу, призводить до посилення текстури (0001) $[\bar{1}0\bar{1}0]$ і зниження полюсної щільності базисних площин (0002) уздовж осі прутка, а це, відповідно, призводить до зниження орієнтаційного параметру Кернса;
- відпал прутків гафнію призводить до незначної переорієнтації зерен, зменшення полюсної щільності $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 20\bar{2}1 \rangle$, збільшення полюсної щільності $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ і $\langle 21\bar{3}2 \rangle$ уздовж осі прутка, що супроводжується

незначним збільшенням орієнтаційного параметру, але не призводить до повного руйнування текстури деформації;

- текстуру прутка деформованого при температурах 900 і 950 °С можна охарактеризувати як текстуру рекристалізації з переважним вишиковуванням полюсів $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ уздовж осі прутка. В результаті деформації при більш низьких температурах в прутках формується текстура деформації з переважанням по полюсній щільності $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ уздовж осі прутка.

5. Систематизовано експериментальні дані щодо залежності середнього розміру зерен прутків гафнію від температури і часу відпалу на різних етапах рекристалізації, які представлено у вигляді тривимірних (чотиривимірних) діаграм.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ СТРУКТУРИ І ТЕКСТУРИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, КІНЕТИКУ КОРОЗІЇ І РАДІАЦІЙНУ СТАБІЛЬНІСТЬ ПРУТКІВ ГАФНІЮ

У даному розділі представлено опис результатів експериментальних досліджень зразків металевого гафнію складу ГФЕ-1, а саме:

- досліджено механічні характеристики на розтягування прутків гафнію з різним станом структури. Визначено залежності механічних характеристик від ступеню деформації (від 0 до 36%) і температури відпалу (до 1000 °С) попередньо деформованих прутків до ступеню деформації 36%;
- досліджено кінетику корозії прутків гафнію з різним станом структури у модельному середовищі теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 і у середовищі водяної пари. Проведено порівняння кінетики окиснення прутків гафнію в оптимальному структурному стані, зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb (E110) – матеріалу оболонки тепловиділяючого елемента і нержавіючих сталей – конструкційного матеріалу першого контуру реакторів ВВЕР-1000;
- на підставі експериментальних даних структурно-текстурних досліджень прутків гафнію і даних радіаційних випробувань цих прутків в ДНЦ РФ НДІАР, встановлено кореляцію між радіаційним ростом і текстурним орієнтаційним параметром Кернса.

4.1 Механічні властивості

4.1.1 Механічні характеристики на розтягування

На рис. 4.1. представлено (та опубліковано автором дисертації в роботі [А.3]) залежність межі міцності, межі плинності і відносного подовження зразків гафнію від ступеню деформації прутків. Випробування проведено при температурі 20 °С на гантелеподібних (гагарінських) зразках.

Відносне подовження зразків, виготовлених з прутків гафнію у початковому стані, становило $\sim 28\%$, межа міцності – ~ 575 МПа та межа плинності – ~ 425 МПа. Основною тенденцією є збільшення міцності (межі міцності та плинності), а також зниження відносного подовження зразків гафнію зі збільшенням ступеню деформації прутка (рис. 4.1). Деформація вихідного прутка на 36% призвела до збільшення межі міцності і межі плинності до 775 і 675 МПа відповідно. Відносне подовження зразків гафнію різко зменшилося після попередньої деформації куванням до $10\text{--}15\%$ і при максимальній деформації прутка (36%) склало $\sim 7\%$. Для деформованого стану подібні значення механічних характеристик зразків холоднодеформованого гафнію отримали автори роботи [59]: межа міцності – 670 МПа; межа плинності – 785 МПа; відносне подовження $8,5\%$.

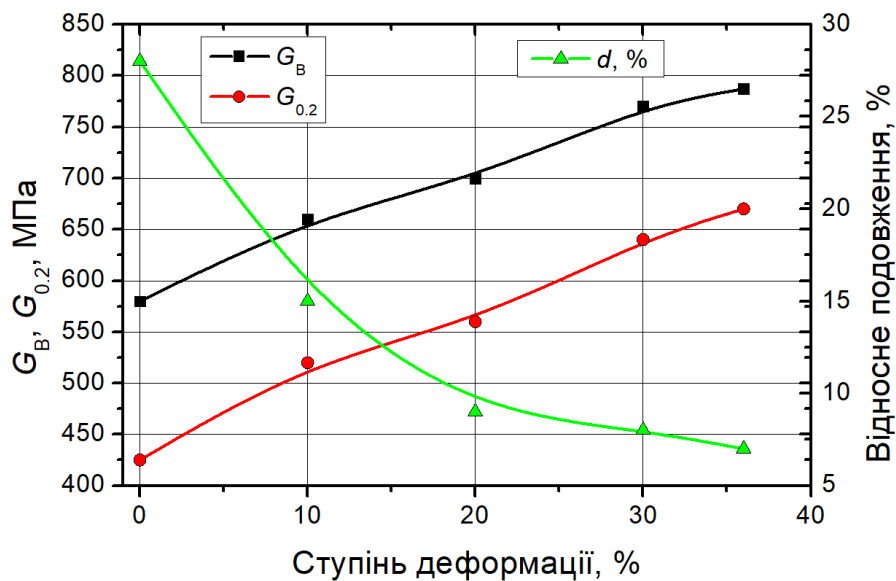


Рис. 4.1. Залежність межі плинності, межі міцності та відносного подовження зразків гафнію при кімнатній температурі від ступеню фінішної деформації (кування) прутків, з яких вони вирізані

Відпал деформованих прутків гафнію призвів до зменшення їх міцності і збільшення пластичності. Максимальна пластичність спостерігалася для деформованих прутків гафнію після відпалу при температурі $800\text{--}850$ °С, що відповідає температурі закінчення первинної рекристалізації. На рис. 4.2 сірим

кольором виділено область протікання первинної рекристалізації (650 °С – початок, 800 °С – закінчення первинної рекристалізації). Подальше підвищення температури відпалу деформованих прутків гафнію призвело до незначного зниження пластичності, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням середнього розміру зерен.

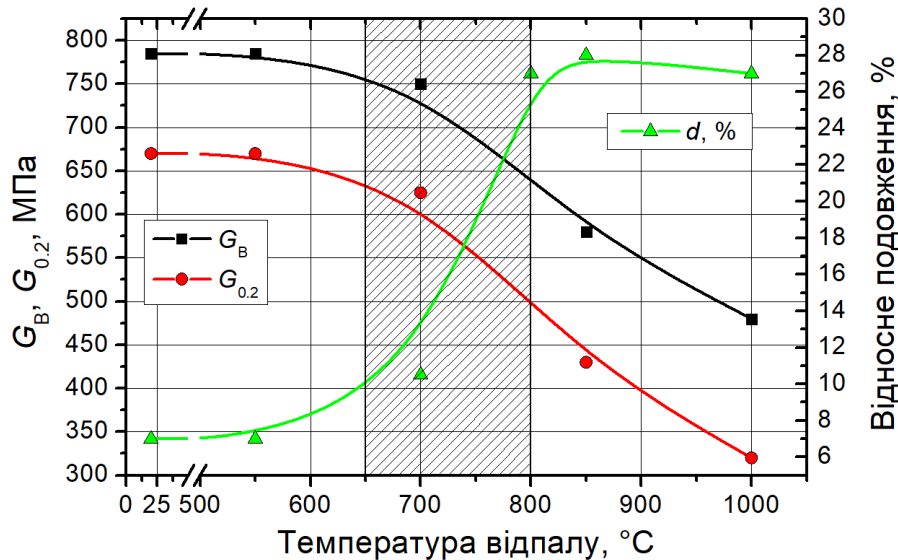


Рис. 4.2. Залежність межі плинності, межі міцності та відносного подовження зразків гафнію від температури відпалу деформованих прутків гафнію

Автори роботи [59] показали, що механічні характеристики холоднодеформованих зразків гафнію після відпалу наступні: межа міцності 440 МПа; межа плинності 570 МПа; відносне подовження 28%, що збігається з результатами наведеними у даному розділі.

Подібну закономірність зміни межі міцності, але при інших значеннях, представлено у роботі [58], у якій досліджено вплив температури відпалу (800, 900, 1000 °С) на механічні характеристики гарячекатаних пластин гафнію.

В роботі [126] систематизовано дані щодо впливу ступеню деформації та температури відпалу на механічні властивості алюмінію. Отримані закономірності схожі з наведеними у цьому пункті для гафнію, але з іншими значеннями параметрів.

На підставі отриманих експериментальних даних щодо зміни межі міцності, межі плинності і відносного подовження зразків деформованого гафнію залежно від температури відпалу, немає можливості оцінити внесок в ступінь відновлення властивостей тих процесів, які відбуваються при відпалі: відпочинок (полігонізація) і початок первинної рекристалізації. Для цього необхідно провести комплекс досліджень з відпалом при температурах в інтервалі 550...800 °С з кроком не більше 50 °С. Те саме стосується і впливу ступеню деформації прутків (прокатка) на зміну їх міцності. Деформація прутків від 0 до 36% охоплює всю необхідну область, але кроку деформації прутків (10%) недостатньо для оцінки внеску малих деформацій у зміну міцності.

4.1.2 Мікротвердість

Для вирішення питань, зазначених у п. 4.1.1, було проведено комплекс досліджень по визначенню залежності мікротвердості прутка гафнію від ступеню деформації (до 36%, прокатка) з кроком деформації 1,2...1,4% і кроком температури відпалу 50 °С (рис. 4.3). Результати досліджень опубліковано автором дисертації в роботі [А.3]. Вимірювання мікротвердості проводились на поздовжньому (діаметральному) перетині прутка (зразки прутків розрізали уздовж осі на чотири сегменти).

Згідно з отриманими результатами, мікротвердість прутка гафнію в початковому стані (повністю рекристалізований), виміряна у поздовжньому перетині прутка, становить ~ 1453 МПа. При збільшенні ступеню деформації, мікротвердість прутків гафнію зростає, що особливо помітно в області малих деформацій. Так, деформація прокаткою на ~ 10% викликала підвищення мікротвердості до 1900 МПа, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням наклепу матеріалу і фрагментацією зеренної структури.

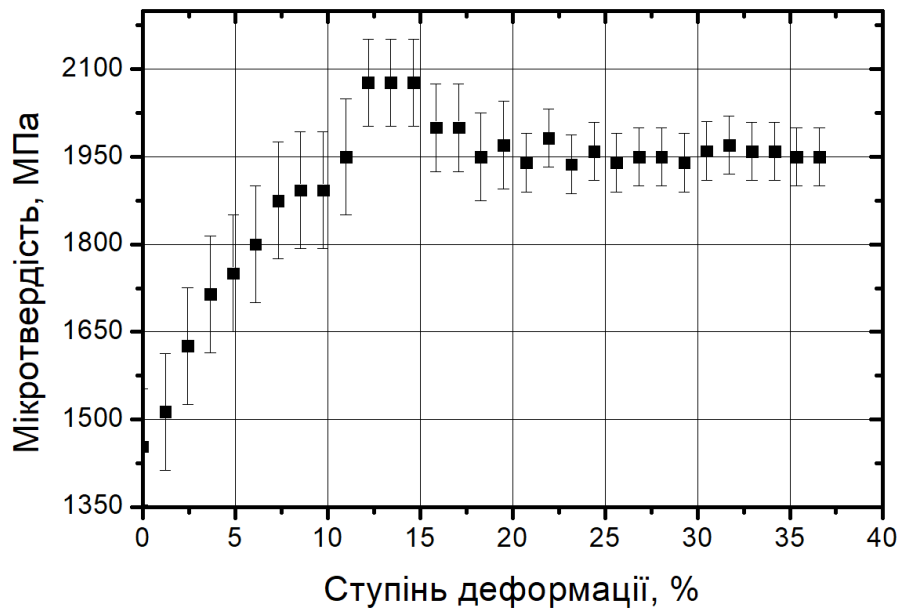


Рис. 4.3. Залежність мікротвердості прутків гафнію від ступеню деформації прокаткою при кімнатній температурі

Подальше збільшення ступеню деформації прокаткою до 15% призводить до незначного підвищення мікротвердості (до 1950 МПа) в силу високого ступеню деформаційного зміцнення. Далі починається стадія зниження мікротвердості, пов'язана з початком кристалографічної переорієнтації і зміною форми зерен. Після цього мікротвердість прутків гафнію зі збільшенням ступеню деформації прокаткою практично не змінюється.

Значний діапазон розкиду результатів при вимірюванні мікротвердості викликаний не похибкою вимірювального приладу, а текстурованістю і анізотропією механічних властивостей досліджуваних прутків гафнію.

Отримані результати вказують на те, що основні зміни структури, які призводять до підвищення мікротвердості гафнію, відбуваються при ступеню деформації прутків до 10...15%.

На рис. 4.4 представлено залежність мікротвердості прутка гафнію, деформованого прокаткою при кімнатній температурі на 36%, від температури відпалу. Тривалість відпалу становила 1 годину. Для цього комплексу

досліджень вимірювання мікротвердості проводилися на боковій поверхні зразка у радіальному напрямку.

Представлену на рис. 4.4 залежність ($H \rightarrow T_{\text{відп.}}$) можна розділити на кілька ділянок, кожна з яких відповідає певним стадіям відновлення структури деформованого прутка гафнію. Перша стадія, що протікає при температурах нижче $650\text{ }^\circ\text{C}$, включає процеси, які не призводять до значного зниження мікротвердості (стадія повернення, включаючи полігонізацію).

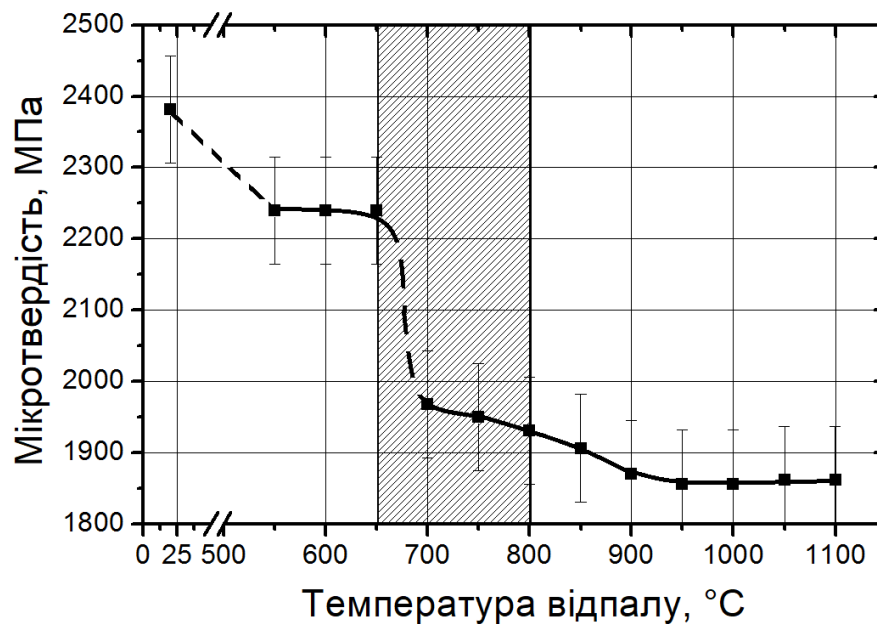


Рис. 4.4. Залежність мікротвердості від температури відпалу для прутків гафнію, попередньо деформованих прокаткою при кімнатній температурі на 36%. Час відпалу 1 година

Друга стадія, що відповідає за різке зниження мікротвердості, починається при температурі $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ і відповідає переходу до інтенсивної рекристалізації. Мікротвердість прутка гафнію на рівні $\sim 1950\text{ МПа}$, попередньо деформованого і відпаленого при температурі $750\text{ }^\circ\text{C}$, відповідає завершенню первинної рекристалізації.

За подальше незначне зниження мікротвердості з підвищенням температури відпалу до $900\text{ }^\circ\text{C}$, очевидно, відповідає стадія укрупнення зерен,

характерна для даного інтервалу температур. Після відпалу при температурі 900 °С середній розмір зерен можна порівняти з відбитком пірамідки мікротвердоміра, що значно знижує ймовірність попадання відбитку пірамідки на границю зерен. Даний ефект може призводити до деякого зниження мікротвердості.

Отримана залежність впливу температури відпалу на мікротвердість прутків гафнію подібна залежності для інших чистих металів. У деяких випадках зміну мікротвердості використовують для виявлення температури початку та кінця первинної рекристалізації [45]. Різке зниження мікротвердості повинне починатися при температурі початку первинної рекристалізації та закінчуватись після закінчення первинної рекристалізації.

Виходячи з отриманих результатів взаємозв'язку механічних властивостей прутків гафнію з їх структурою, можна стверджувати, що найбільш прийнятний набір механічних властивостей спостерігався для прутків з дрібнозернистою структурою в повністю рекристалізованому стані.

4.2 Корозія кальцієтермічного гафнію у водному середовищі

Виключно висока корозійна стійкість зразків гафнію обумовлена утворенням на поверхні надзвичайно тонкої захисної оксидної плівки, яка перешкоджає проникненню кисню у метал і стійка до впливу більшості агресивних середовищ [60, 61, 62].

4.2.1 Тривалі корозійні випробування зразків гафнію

У даному циклі досліджень проведено випробування зразків гафнію і цирконієвого сплаву Zr-1%Nb. Випробування зразків цирконієвого сплаву проведено з метою порівняння корозійної стійкості гафнію і сплаву Zr-1%Nb. Вибір сплаву Zr-1%Nb обумовлено тим, що цирконій є хімічним аналогом гафнію, а даний цирконієвий сплав застосовується в якості матеріалу оболонки ядерного палива в а.з. реакторів ВВЕР-1000.

Зразки було виготовлено з прутків гафнію, отриманих методом кування. Кування злитку у пруток проводилося у кілька етапів при температурах гарячої і теплої деформації з проміжними рекристалізаційними відпалами. Фінішний відпал отриманих прутків при температурі 850 °С дозволив отримати вироби з дрібнозернистою рекристалізованою структурою. Більш докладніше технологічну схему виготовлення зразків описано у розділі 3.

Даний цикл випробувань по дослідженню корозійної стійкості зразків гафнію у водному середовищі складу ($\text{H}_3\text{BO}_3 - 7,0 \text{ г/дм}^3$, $\text{KOH} - 0,025 \text{ г/дм}^3$, $\text{NH}_4\text{OH} - 2,8 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_{25} = 7,2$) і параметрів (температура 350 °С і тиск 16,5 МПа) теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000 проведено в автоклавах, які представляють з себе судини високого тиску.

Кінетику корозії (залежність зміни маси від часу випробувань) зразків гафнію складу ГФЕ-1 і цирконієвого сплаву Zr-1\%Nb представлено на рис. 4.5 та опубліковано автором дисертації в роботі [А.4].

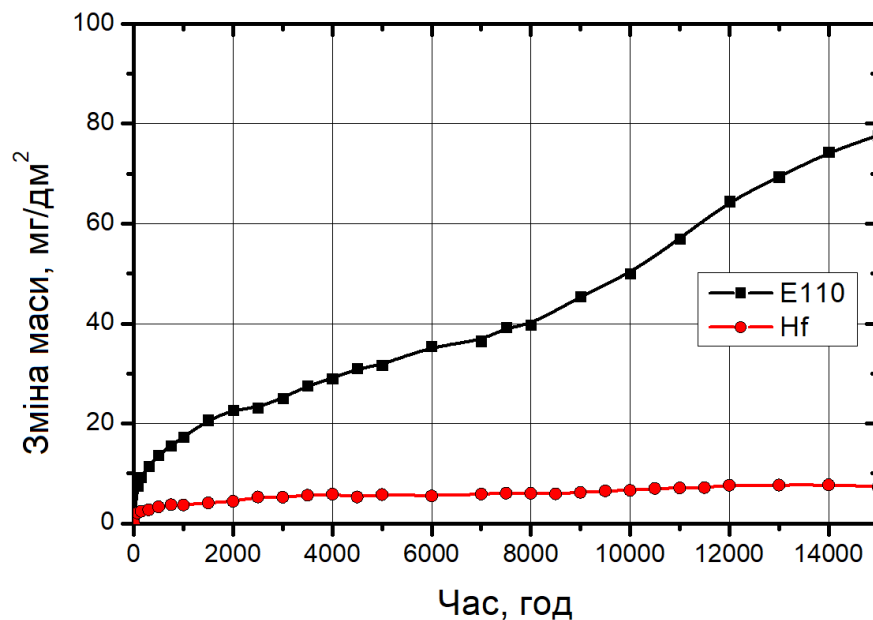


Рис. 4.5. Кінетика корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 та цирконієвого сплаву Zr-1\%Nb в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа протягом 15000 годин

У роботі [75] наведені результати корозійних випробувань прутків гафнію марки ГФЕ-1 при випробуваннях в дистильованій воді при температурі 350 °С та тиску 16,8 МПа. Як стверджують автори, прирости маси зразків після 4000 годин випробувань знаходилися в діапазоні від 9 до 15 мг/дм². Згідно отриманим даним при виконанні даної дисертаційної роботи, зміна маси зразків гафнію з рекристалізованою дрібнозернистою структурою у водному середовищі складу і параметрів теплоносія ВВЕР-1000 становить ~ 6 мг/дм².

Поверхню зразків гафнію досліджено методом візуального огляду і з застосуванням скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Зовнішній вигляд зразків гафнію і сплаву Zr-1%Nb після корозійних випробувань протягом 14000 годин наведено на рис. 4.6. Зразки покриті темно-сірою однорідною оксидною плівкою без будь-яких видимих дефектів.

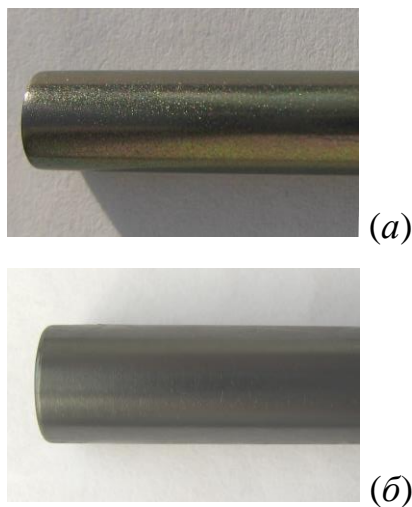


Рис. 4.6. Типовий зовнішній вигляд зразків гафнію складу ГФЕ-1 (а) та сплаву Zr-1%Nb (б) після випробувань протягом 14000 годин у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

Дослідження поверхні зразків гафнію за допомогою SEM проводили як на неокиснених зразках, так і на зразках після 2000, 5000 і 10000 годин випробувань (рис. 4.7). Дослідження показали, що у початковий період окиснення на поверхні зразків гафнію поряд з тонкою, міцно зчепленою з поверхнею металу оксидною плівкою чорного кольору, утворюється оксидна плівка сірого кольору, яка має слабе зчеплення з поверхнею металу (рис. 4.7.б). Через деякий час окиснення сіра плівка відшаровується і

переходить в корозійне середовище, а на її місці формується оксидна плівка темно-сірого кольору (рис. 4.7.в-г).

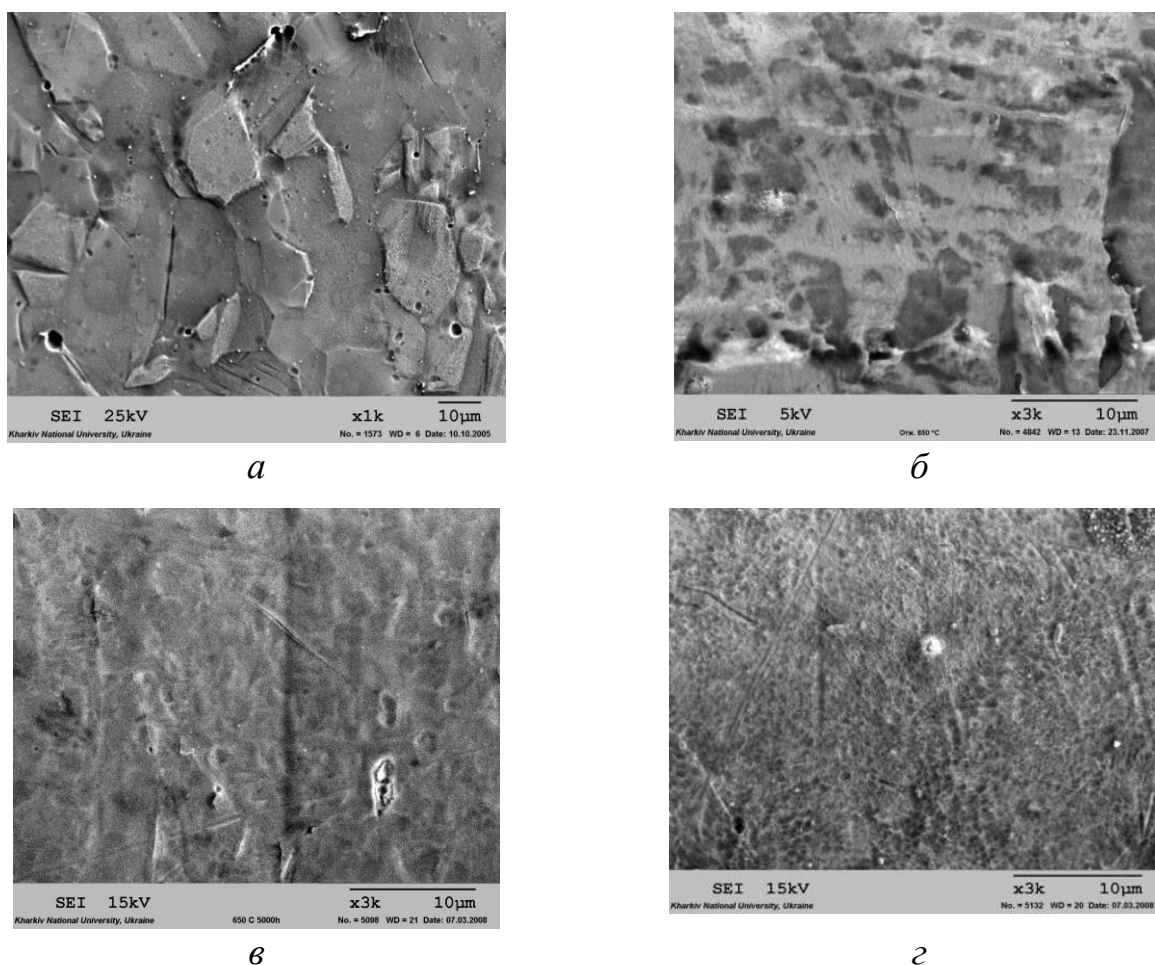


Рис. 4.7. Морфологія поверхні зразків графіту окиснених в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа: *а* – неокислена поверхня (збільшення 1000); *б* – 2000 годин; *в* – 5000 годин; *г* – 10000 годин (збільшення 3000)

Осіпання тонких шарів оксидної плівки характерно не тільки для зразків графіту складу ГФЕ-1. У роботі [63] приведено дані, які також засвідчать про цей процес, але для зразків графіту складу ASTM В 776.

Факт, що свідчить про незначне осіпання оксидної плівки на графії наглядно представлено на діаграмі (рис. 4.8), яка відображає зміну маси зразка графіту і швидкість його корозії в залежності від часу випробування в

модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа.

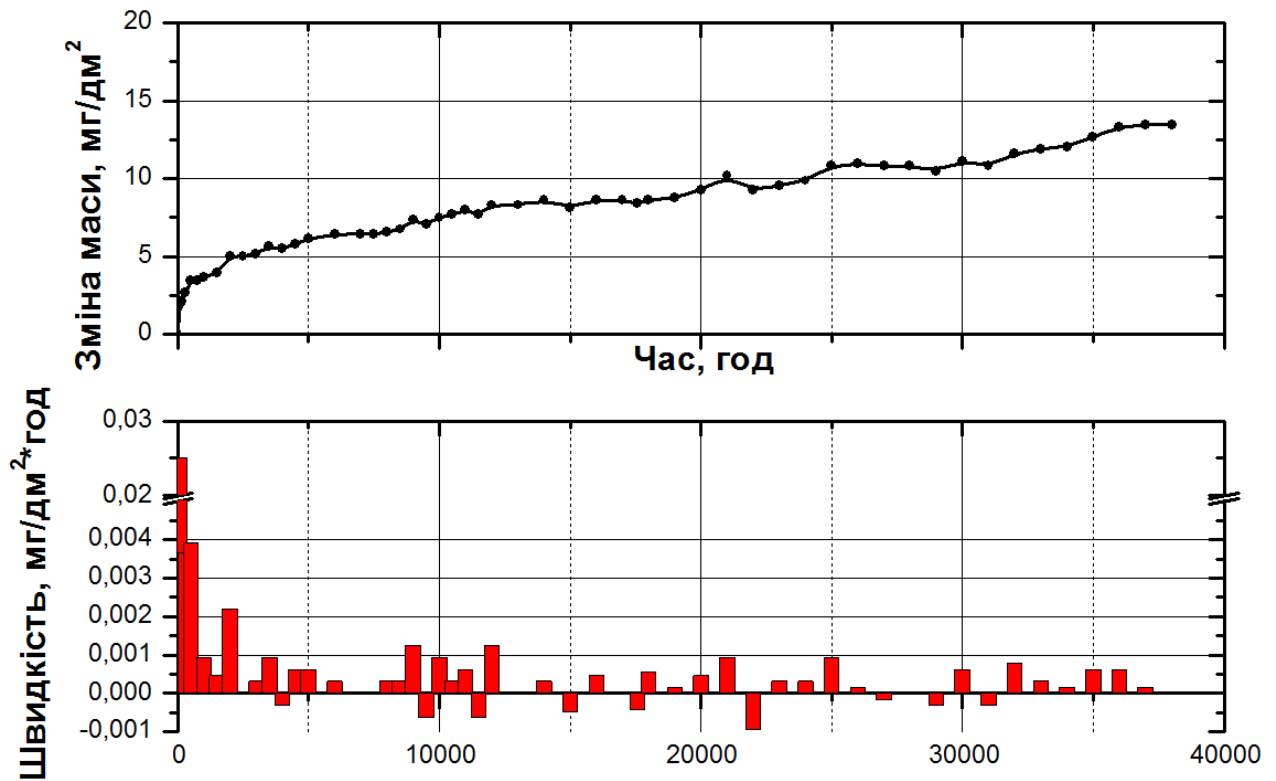


Рис. 4.8. Зміна маси зразків гафнію та швидкості його корозії в залежності від часу випробувань в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

Зі збільшенням товщини оксидної плівки до певної межі спостерігається зміна ходу кінетичної кривої, яка називається «переломом». Час до перелому для гафнію становить ~ 6000 годин (більш детально цей час досліджено в наступному пункті цього розділу).

На рис. 4.9 наведено морфологію поверхні оксидної плівки та її поперечний переріз. Для підготовки поперечного шліфу використовувалася тільки механічна поліровка (без хімічного травлення). Зовнішній шар (Зона А) характеризується підвищеною мікротвердістю (~ 4000 МПа). Мікротвердість Зони В порівняна з мікротвердістю чистого гафнію (~ 2300 МПа). Зона Б має проміжну мікротвердість,

що може свідчити про меншу кількість кисню у даній зоні, ніж у стехіометричній оксидній плівці, але більшу, ніж у чистому металі.

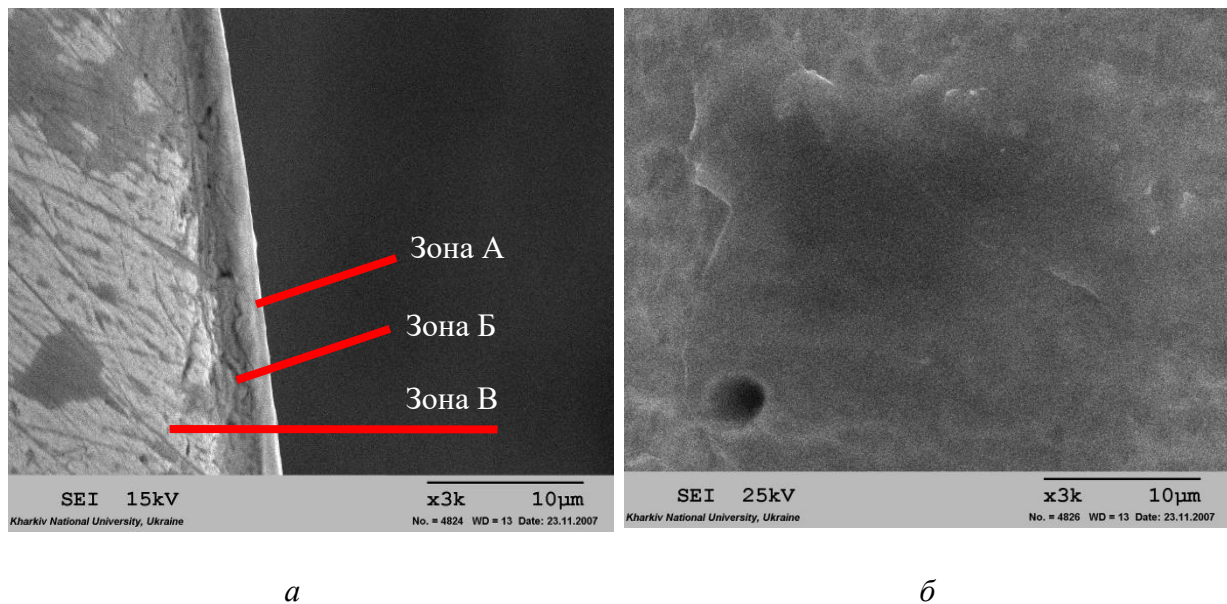


Рис. 4.9. Поперечний переріз (а) і морфологія поверхні оксидної плівки (б) зразків гафнію окиснених у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

4.2.1.1 Кінетика корозії гафнію та цирконію

Оскільки цирконій є хімічним аналогом гафнію, то можна припустити, що кінетика корозії гафнію буде описуватись тими самими залежностями, що й сплаву Zr-1%Nb, але з іншими константами швидкості і часом настання перелому.

Кінетику корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 і цирконієвого сплаву Zr-1%Nb в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа побудовано згідно результатам випробувань і представлено на рис. 4.10. Наведена зміна маси з часом випробувань для сплаву Zr-1%Nb майже збігається зі значеннями, наведеними в роботі [137].

Кінетика окиснення зразків гафнію і сплаву Zr-1%Nb описується складною кривою, окремі ділянки якої відповідають степеневій та лінійній залежностям (рис. 4.10). У початковий період часу (до настання перелому), при

постійній температурі, кінетичні криві окиснення зразків гафнію і сплаву Zr-1%Nb, отримані гравіметричним методом, мають подібний характер і добре описуються стандартним рівнянням виду [138]:

$$\Delta G_n = K_n t^n, \quad (4.1)$$

де ΔG_n – зміна маси на одиницю площі до настання перелому, мг/дм²;

t – час, год.;

K_n – константа швидкості;

n – порядок реакції.

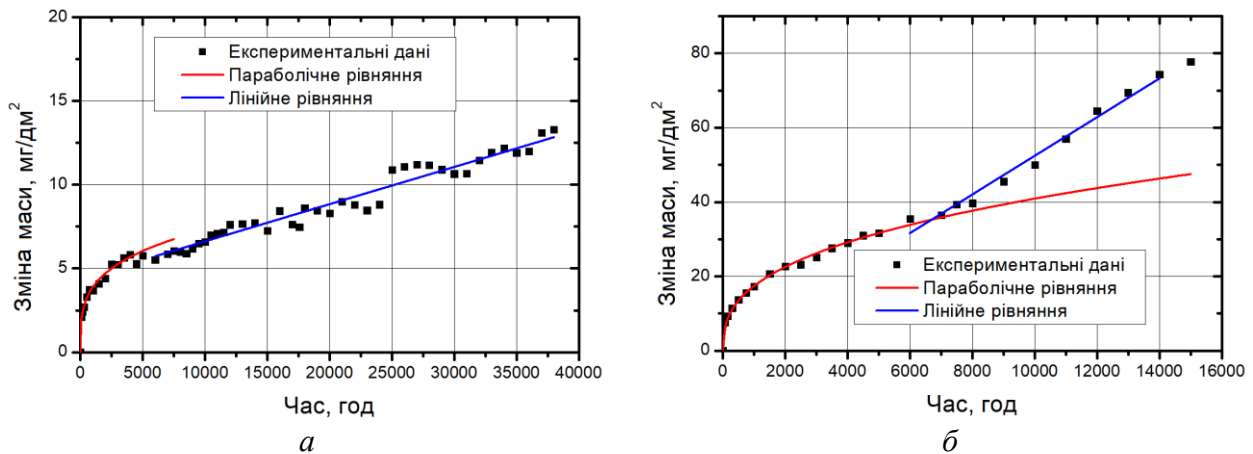


Рис. 4.10. Кінетика корозії зразків гафнію (а) і цирконієвого сплаву Zr-1%Nb (б) в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа, побудована за даними експерименту, степеневій і лінійній залежностям

Для зразків гафнію рівняння (4.1) справедливо при випробуваннях тривалістю не більше ~ 6 000 годин, при цьому коефіцієнт $n = 0,242 \pm 0,015$, а $K_n = 0,725 \pm 0,08$. У початковий період окиснення (до настання перелому) швидкість корозії не є константою і виражається рівнянням:

$$S_n = nK_n t^{n-1} = 0,1754 \cdot t^{-0,758}, \quad (4.2)$$

де S_n – швидкість початкового періоду окиснення, мг/(дм²·год).

При збільшенні часу окиснення зразків гафнію зміна маси починає підкорятися лінійній залежності (рис. 4.10), а швидкість корозії можна виразити константою. Експериментально визначено швидкість корозії після перелому, коли окиснення підкоряється лінійній залежності, яка становить $0,000312 \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год).

У загальному випадку зміну маси зразків після перелому можна виразити рівнянням, яке включає у себе приріст, отриманий при малому часі окиснення (початкова ділянка) і приріст після перелому:

$$\Delta G_l = 0,725 \cdot t_{кр}^{0,242} + 0,000312 \cdot (t - t_{кр}), \quad (4.3)$$

або, виходячи з аналізу кривих, наведених на Рис.4.10:

$$\Delta G_l = 4 + 0,000312 \cdot t, \quad (4.4)$$

де ΔG_l – зміна маси на одиницю площі на лінійній ділянці окиснення, мг/дм²;

$t_{кр}$ – час, при якому настає перелом (6000), год.;

t – час випробування, який відповідає лінійній ділянці окиснення, год.

Кінетика корозії зразків цирконієвого сплаву задовільно описується тими самими рівняннями, що і зразків гафнію з коефіцієнтами, наведеними в таблиці 4.1. Виходячи з даних, отриманих при проведенні досліджень, гафній є більш корозійностійким матеріалом, ніж цирконієвий сплав Zr-1%Nb (рис. 4.10).

Таблиця 4.1

Константи швидкості (рівняння 4.1), порядок реакції (рівняння 4.1) і швидкість окиснення на лінійній ділянці (рівняння 4.3) окиснення зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb і гафнію в модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

Матеріал	n	K_n	S_l , мг/дм ² ·год
Zr-1%Nb	0,371±0,009	1,34±0,1	$5,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,62 \cdot 10^{-4}$
Hf	0,242±0,015	0,725±0,080	$3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$

Автори роботи [75] для описання кінетики корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 в дистильованій воді застосували параболічне рівняння, тобто з вищим показником реакції ($n=0,5$), але з меншою константою швидкості 0,279. У роботі [75] не наведено швидкість корозії на ділянці після переходу, оскільки малий час випробування зразків (4000 годин) не дозволив виявити дану ділянку.

4.2.2 Вплив стану структури прутків гафнію на кінетику корозії

У даному комплексі досліджень проведено випробування зразків гафнію складу ГФЕ-1, які було виготовлено з прутків згідно наступним схемам:

- три партії прутків з деформованою структурою зі ступенем обтиску 13, 23 і 33%;
- три партії прутків деформованих на 33% і відпалених при температурах 600, 650 і 700 °С;
- дві партії прутків з рекристалізованою структурою (відпал при 750 і 800 °С);
- зразки, які було швидко охолоджені з температури рекристалізації (800 °С);
- зразки з рекристалізованою крупнозернистою структурою (1100 °С).

Кожна партія прутків відрізняється від інших станом структури, розміром зерен, текстурою, а, відповідно, і довжиною границь зерен, а також щільністю одновимірних дефектів (див. р. 3).

4.2.2.1 Тривалі корозійні випробування у водному середовищі

На рис. 4.11 представлено (та опубліковано автором дисертації в роботі [А.8]) залежність зміни маси зразків гафнію, отриманих за різними технологічними схемами, від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа.

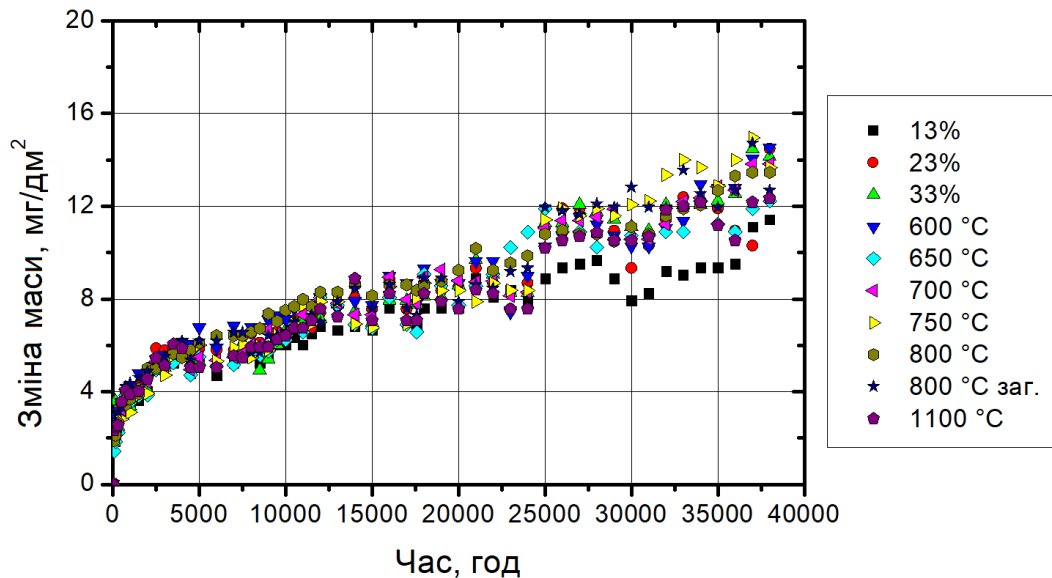


Рис. 4.11. Залежність зміни маси зразків графіту від часу при випробуваннях у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

Зміна маси зазначених зразків графіту, після випробувань протягом 38000 годин, знаходиться в інтервалі 9...15 мг/дм². Для кожної партії зразків визначено константи окиснення, які наведено в таблиці 4.2. При цьому вважається, що для всіх зразків час перелому (зміни залежності) становить 6000 годин.

Таблиця 4.2

Коефіцієнти рівняння (4.1) і швидкість корозії на лінійній ділянці окиснення (S_n) зразків графіту отриманих за різними схемами виготовлення (з різною структурою)

Зразок	n	K_n	$S_n, 10^{-4}, \text{мг/дм}^2 \cdot \text{год}$
13%	0,2786	0,1082	2,85041
23%	0,2995	0,1039	2,48494
33%	0,2620	0,1663	3,75961
600 °С	0,2190	0,7513	2,84262
650 °С	0,3120	0,0614	4,64516

Зразок	n	K_n	$S_n, 10^{-4}, \text{мг/дм}^2 \cdot \text{год}$
700 °C	0,2783	0,1256	4,69472
750 °C	0,2870	0,0915	4,12945
800 °C	0,2851	0,1095	3,75735
800 °C Заг.	0,2535	0,3049	1,99582
1100 °C	0,2661	0,1891	3,84789

Згідно даним, приведеним в таблиці 4.2, для ступеневої ділянки окиснення неможливо виявити стан структури, який би надавав прутку більш високої корозійної стійкості. Для післяперехідної ділянки найбільша швидкість окиснення спостерігалася для зразків попередньо відпалених при температурі початку первинної рекристалізації (650 °C) та інтенсивного протікання рекристалізації (700 °C), яка становила 4,6 та $4,7 \cdot 10^{-4}$ мг/дм²·год відповідно. Але механізм корозії зразків гафнію у водних середовищах є сукупністю двох процесів: приріст маси за рахунок окиснення і паралельно протікаючий процес осипання оксидної плівки, що призводить до зменшення маси. Гравіметричні дані не дозволяють врахувати процес осипання оксидної плівки на зразках гафнію. Ця обставина створила труднощі при встановленні закономірності впливу стану структури на корозійну стійкість виробів з гафнію.

Тому отримані експериментальні дані (рис. 4.11) не дозволили виявити закономірності впливу структури виробу з гафнію на його корозійну стійкість. Так, наприклад, зниження швидкості корозії зразка, деформованого холодною прокаткою на 13%, може бути обумовлено як зниженням дифузійної проникності кисню у метал у даному структурному стані, так і великою кількістю оксиду гафнію, який перейшов (осипався з поверхні зразка) в корозійне середовище.

Гафній і цирконій за своєю природою є активними металами, але при цьому мають виняткову корозійну стійкість завдяки утворенню на їх поверхні захисної оксидної плівки, яка є основним бар'єром, що перешкоджає

проникненню кисню у метал. Тому застосування інструментів, що дозволяють досліджувати процеси, які протікають на границі розділу метал-електроліт, може допомогти вивчити і встановити основні закономірності реакцій і механізмів корозійного процесу.

Корозія у водних середовищах протікає по електрохімічному механізму, тобто включає в себе, принаймні, дві реакції (окиснення і відновлення), що протікають паралельно, але мають просторове розділення. Очевидним фактом є те, що електрохімічні дослідження є найкращим інструментом, який дозволяє охарактеризувати захисні властивості оксидної плівки.

4.2.2.2 Електрохімічні дослідження

Електрохімічні дослідження проведено на зразках гафнію з різним станом структури: вихідним станом поверхні (неокиснені); попередньо окиснених в модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа протягом 2000 годин.

Поляризаційні дослідження зразків гафнію проведено з метою оцінки кінетичних особливостей електрохімічних реакцій і встановлення корозійної стійкості зразків гафнію залежно від структурного стану металу. Для цього отримано його поляризаційні залежності у 3% NaCl при кімнатній температурі. Електрохімічні дослідження проведено із застосуванням методу постійнострумової вольтамперометрії, як на неокиснених зразках, так і на зразках після їх випробувань в модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа. Даний метод дозволив дослідити процеси, що протікають на границі розділу метал-корозійне середовище, вивчення яких у високотемпературній воді під тиском ускладнено більш жорсткими умовами проведення експерименту, а в деяких випадках і не є можливим. Дослідження у 3% NaCl викликано тим, що у їх відсутності кінетика корозії зразків гафнію повністю контролюється дифузією частинок через оксидну плівку. Зовнішня поляризація зразків, до декількох вольт, не викликала

протікання електродних процесів на поверхні оксидної плівки, про що свідчила повна відсутність будь-якого струму відгуку. Тому для отримання необхідних поляризаційних залежностей до робочого розчину було введено іоні-активатори у вигляді хлорид-іонів.

На підставі цього зроблено спробу оцінити корозійну стійкість зразків гафнію з різним станом структури. Характер ходу анодних поляризаційних кривих неокиснених зразків гафнію у різному структурному стані (рис. 4.12) вказує на те, що найменший потенціал початку розчинення (найбільш висока електрохімічна активність) притаманний зразкам у холоднодеформованому (Х.Д. 33%) та полігонізованому (стадія відпускання) стані. Зразки, які пройшли загартування (від 800 °С), показали високу анодну активність, що може бути обумовлено значною кількістю дефектів кристалічної решітки.

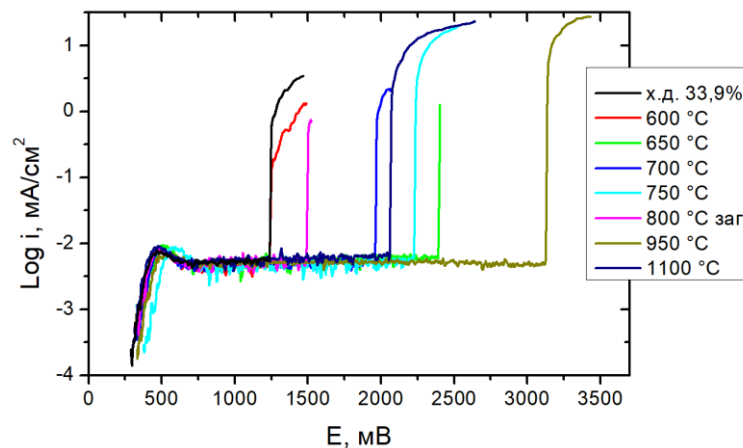


Рис. 4.12. Анодні поляризаційні криві у 3% NaCl неокиснених зразків гафнію, холоднодеформованих на 33,9%, а також деформованих на 33,9% і відпалених при температурах: 600, 650, 700, 750, 800, 950 і 1100 °С

Найбільш позитивне значення потенціалу початку розчинення спостерігалось на зразках гафнію у повністю рекристалізованому стані (більше 3000 мВ). Цей стан досягається відпалом зразків деформованих на 33% при температурах 700, 750, 950 і 1100 °С. Для зразків гафнію у даному структурному стані спостерігалася низька щільність дефектів кристалічної решітки з розміром зерен від 10 до 20 мкм і характерним розподілом зерен за

розмірами у зразках, які пройшли первинну (700 і 750 °С), збиральну (950 °С) і частково вторинну рекристалізацію (1100 °С).

Також зроблено спробу оцінити захисні властивості оксидної плівки на зразках гафнію з різним станом структури (отриманим за різними технологічними схемами) (рис. 4.13). Окиснення зразків гафнію в автоклаві впродовж 2000 годин призводить до зсуву потенціалу початку окиснення (рис. 4.13). Для зразків гафнію з підвищеною дефектністю структури (х.д 13%, 23, 33% та 800 °С Заг.) спостерігався менш позитивний потенціал початку розчинення у порівнянні зі зразками у рекристалізованому стані.

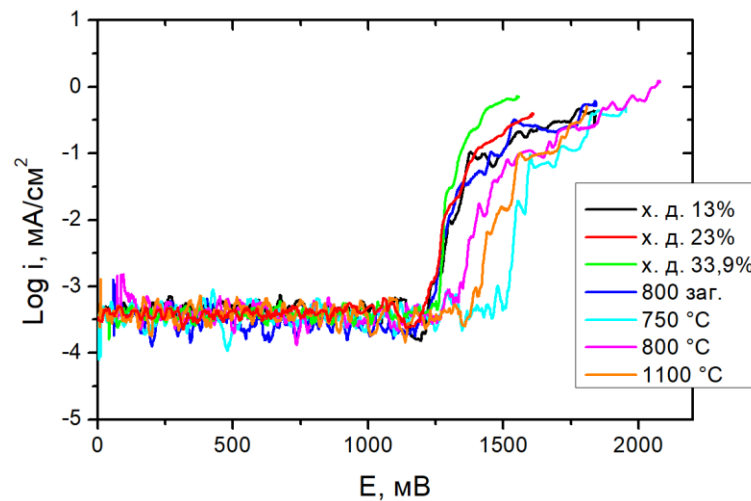


Рис. 4.13. Анодні поляризаційні криві зразків гафнію

холоднодеформованих на 13, 23 і 33%, а також деформованих на 33% і відпалених при температурах 750, 800 і 1100 °С після окиснення у середовищі складу і параметрів теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 протягом 2000 годин

Аналіз анодних поляризаційних кривих окиснених зразків гафнію у різному структурному стані (отриманих за різними технологічними схемами) показав, що найбільш високі захисні властивості характерні для оксидних плівок, які утворилися на зразках гафнію у повністю рекристалізованому стані, тобто 750, 800, 1100 °С, що відповідає швидкості зміни маси на лінійній ділянці окиснення 4,1; 3,7, та $3,8 \cdot 10^{-4}$ мг/дм²·год відповідно.

4.2.3 Порівняння корозійної стійкості гафнію з іншими нейтронно-поглинаючими матеріалами

Виходячи з результатів, наведених у даній роботі, вироби з гафнію мають високу корозійну стійкість у воді складу та параметрів теплоносія першого контуру ВВЕР-1000, але для обґрунтування можливості постановки виробів в а.з. без захисної оболонки потрібно порівняти їх корозійну стійкість зі стійкістю інших матеріалів а.з. та підтвердити, що вона не буде нижчою.

Постановка матеріалу в а.з. реактора передбачає обов'язкове обґрунтування його корозійної стійкості в цих умовах. Це стосуються не тільки конструкційних матеріалів, а й матеріалів елементів, конструкція яких передбачає наявність захисної оболонки (нейтронно-поглинаючих та паливних матеріалів).

Одним з найбільш перспективних поглинаючих матеріалів для органів регулювання водо-водяних енергетичних реакторів вважається гафнат диспрозію [139, 140]. Найбільш ефективним вважається застосування даного поглинаючого матеріалу у вигляді таблеток, які можна виготовити з різною відносною пористістю. На рис. 4.14 наведено залежність зміни маси таблеток гафнату диспрозію з різною загальною пористістю від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа.

Результати показали, що швидкість корозії рекристалізованих зразків гафнію складу ГФЕ-1 ($3,12 \cdot 10^{-4}$ мг/(дм²·год)) майже у 10 разів нижче швидкості корозії іншого перспективного нейтрон-поглинаючого матеріалу – таблеток гафнату диспрозію з загальною пористістю 3,7...4,9%, яка становить $3,0 \cdot 10^{-3}$ мг/(дм²·год)). Швидкість корозії таблеток з загальною пористістю 6,5...7,5 та 14...16% на сталій стадії значно вища та становить 0,083 та 0,113 мг/(дм²·год) відповідно.

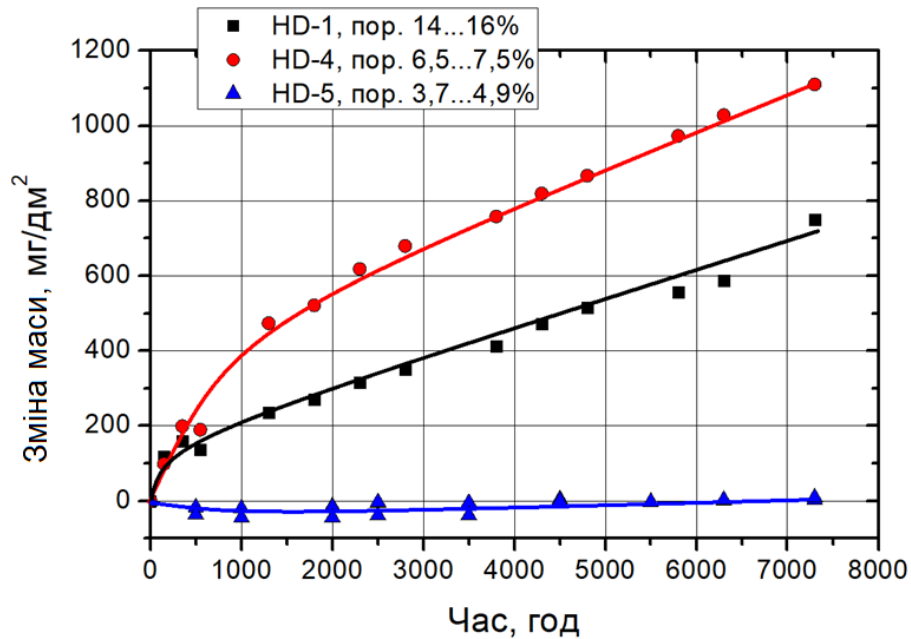


Рис. 4.14. Залежність зміни маси таблеток гафнату диспрозію з різною загальною пористістю від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія 1-го контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

У літературних джерелах відсутні результати тривалих корозійних випробувань зразків гафнію складу ГФЕ-1 в умовах аналогічних тим, які описано у даній роботі. Порівняння швидкості корозії зразків, які було окиснено у іншому корозійному середовищі (атмосфера повітря, кисень) вважається недоцільним. Найбільш подібні умови описано у роботі [63], де проведено випробовування зразків гафнію складу, який відповідає стандарту ASTM B 776. Узагальнені результати випробувань представлено у пункті 1.4.2 літературного огляду.

У таблиці 4.3 наведено основні показники корозії, такі як час перелому при переході від ступеневої до лінійної залежності, зміна приросту маси зразків і швидкість корозії на лінійній ділянці окиснення, отримані на підставі експериментальних результатів даної роботи і роботи [63]. Виходячи з даних, наведених у таблиці 4.3, для зразків гафнію складу ГФЕ-1 при випробуваннях у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа спостерігалася найменша швидкість корозії. Але найбільш значимим

для зразків гафнію складу ГФЕ-1 з рекристалізованою дрібнозернистою структурою є відсутність явно вираженої стадії осипання оксидної плівки, яка характерна виробам описаним в роботі [63].

Таблиця 4.3

Основні показники корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1, складу, який відповідає стандарту ASTM B 776 та гафнату диспрозію високої щільності

Матеріал	Час до перелому, год	Швидкість корозії на сталій стадії, мг/дм ² ·год	Явно виражене осипання плівки
Гафній складу ГФЕ-1	6000	0,00035	відсутнє
Гафній ASTM B 776, партія 5/6 [63]	4632/4320	0,00161	присутнє
Гафнат диспрозію (3,7...4,9%)	1000	0,00460	присутнє

4.2.4 Порівняння корозійної стійкості зразків гафнію з іншими конструкційними матеріалами активної зони

Оскільки у перспективі виробу з гафнію будуть використовуватися без захисної оболонки, то виникає питання про порівняння корозійної стійкості виробів з гафнію з корозійною стійкістю основних конструкційних матеріалів а.з. – цирконієвого сплаву і нержавіючих сталей.

На практиці для визначення швидкості корозійних процесів найбільш часто використовують вивчення залежності зміни маси зразків віднесено до одиниці їх поверхні за певний період часу. Однак існують матеріали, корозійні процеси на яких супроводжуються зменшенням маси внаслідок розчинення оксидної плівки або будь-яких її компонентів. Подібний процес характерний для більшості нержавіючих сталей аустенітного класу і представлений автором дисертації у роботах [А.5, А.7, А.10]. При певному співвідношенні швидкості утворення оксидної плівки до швидкості її розчинення або осипання, маса зразків може або не змінюватися, або зменшуватися, що графічно є недостатньо наочним і в повній мірі не відображає характер корозійного процесу. Вимірювання товщини оксидної плівки або видалення продуктів корозії

різними методами, відповідно до загальноприйнятих стандартів корозійних досліджень, також не може у повній мірі відобразити загальний показник корозії, тому що в першому випадку на металі залишається тільки та плівка, яка не розчинилася, а у другому випадку немає можливості врахувати частину оксидної плівки, що розчинилася.

Зміну маси зразків сталей 06X18H10T і 08X18H10T при випробуваннях у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа наведено на рис. 4.15 і опубліковано автором дисертації у роботах [А.5, А.7, А.10]. Згідно результатам випробувань, корозійні процеси на нержавіючих сталях супроводжуються, як правило, зменшенням маси, причому слід зазначити нерегулярність цього показника – після зменшення маса зразка може збільшитися, а потім знову зменшиться.

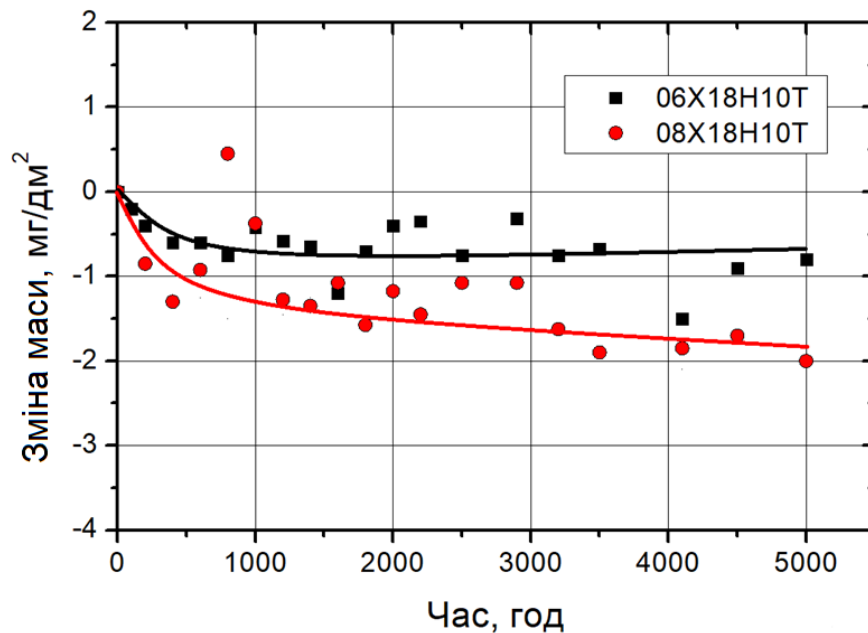


Рис. 4.15. Залежність зміни маси зразків нержавіючих сталей від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

З усереднених кінетичних кривих видно, що швидкість корозії у початковий період окиснення (до 500 годин) вища і становить близько 0,001...0,0025 мг/(дм²·год). При збільшенні часу окиснення до 1000 годин,

швидкість знижується до $\sim 0,001$ мг/(дм²·год). Після цього часу для нержавіючих сталей зміна маси відбувається повільно (в межах розкиду) або маса не змінюється зовсім. Однак це не означає, що на поверхні зразків не протікають корозійні процеси. Різна морфологія поверхні оксидних плівок після різної тривалості випробувань також свідчить про їх розчинення (рис. 4.16).

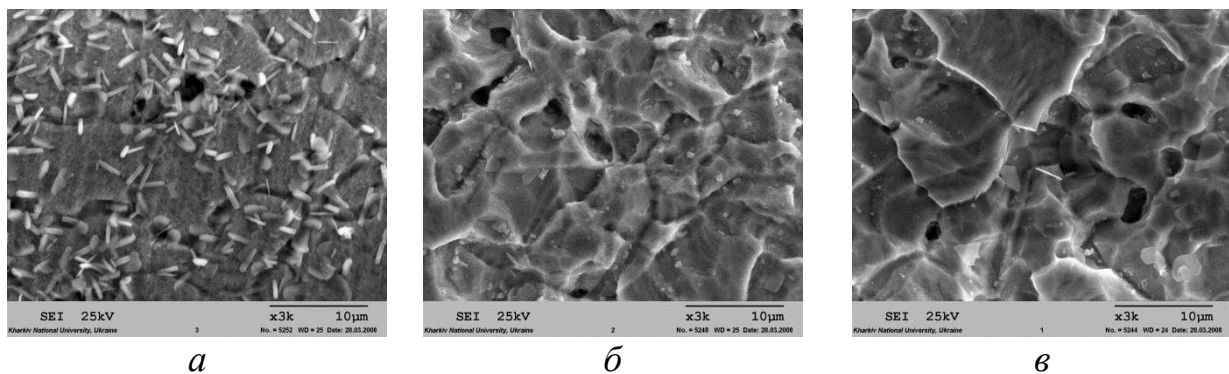


Рис. 4.16. Зміна морфології поверхні зразків сталі 08X18H10T окиснених у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа протягом: *a* – 75 годин; *б* – 150 годин; *в* – 250 годин

За результатами проведених випробувань автором дисертації було розроблено метод вивчення процесу окиснення нержавіючих сталей [А.5], що дає уявлення про глибину корозійного руйнування металу, товщину утвореної оксидної плівки і кількість продуктів корозії, які перейшли до корозійного середовища. Отримані дані дозволяють визначити ступінь розчинення оксидної плівки, що представляє собою відношення маси розчиненої частини оксидної плівки до загальної маси оксиду, який утворився на зразку нержавіючої сталі за період корозійного випробування (таблиця 4.4).

Виходячи з аналізу отриманих даних, корозійна стійкість зазначених марок сталей настільки висока, що її можна віднести до «Совершенно стойкие» по шкалі корозійної стійкості металів (ГОСТ 13819–68).

Таблиця 4.4

Загальний приріст маси, загальна швидкість корозії і ступінь розчинення оксидних плівок на досліджуваних сталях отримані за 5000 годин

Сталь	Загальний приріст маси, мг/дм ²	Середня швидкість корозії, мг/(дм ² · год)	Ступінь розчинності плівки, %
06X18H10T	9,75	0,00060	30,83
08X18H10T	19,80	0,00122	30,70

Для порівняння на рис. 4.17 представлено залежності зміни маси зразків нержавіючих сталей, гафнію складу ГФЕ-1 та сплаву Zr-1%Nb від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа, а у таблиці 4.5 наведено основні показники корозії отримані по гравіметричним даним.

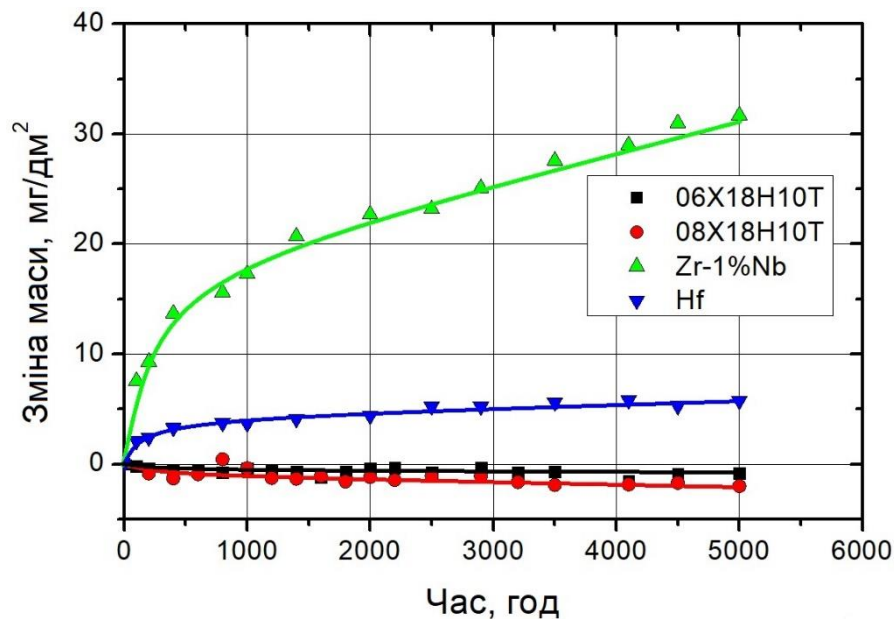


Рис. 4.17. Залежність зміни маси зразків нержавіючих сталей, гафнію складу ГФЕ-1 та сплаву Zr-1%Nb від часу випробувань у модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при 350 °С і 16,5 МПа

Таблиця 4.5

Основні показники корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 та інших конструкційних матеріалів а.з. реактора ВВЕР-1000

Матеріал	Швидкість зміни маси, мг/дм ² ·год	Явно виражене розчинення плівки
Гафній складу ГФЕ-1	+0,00035	-
Zr+1%Nb	+0,00540	-
06X18H10T	-0,00016	+
08X18H10T	-0,00038	+

При порівнянні наявних результатів можна зробити висновок, що корозійна стійкість зразків гафнію, виготовлених за оптимальною технологічною схемою, більш висока у порівнянні з іншими конструкційними матеріалами, які широко застосовуються в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такими як Zr-1%Nb, 06X18H10T та 08X18H10T. Вищевказані результати дозволяють рекомендувати використання виробів з гафнію в а.з. реактора без захисної оболонки.

4.2.5 Корозія гафнію у водяній парі

Результати випробувань гафнію складу ГФЕ-1 показали його високу корозійну стійкість при параметрах нормальних умов експлуатації. Але постановка матеріалу в а.з. реактора передбачає обов'язкове обґрунтування його корозійної стійкості при параметрах ймовірних аварійних ситуацій пов'язаних з перегрівом а.з.

Високотемпературні випробування гафнію в середовищі водяної пари проводились в трубчастій печі при атмосферному тиску. Джерелом водяної пари була хімічно знесолена вода.

На рис. 4.18 представлено кінетику корозії рекристалізованих зразків гафнію з різною обробкою поверхні (шліфування та хімічне травління) у водяній парі при 650 °С протягом 5 годин. Зразки гафнію з хімічно

полірованою поверхнею на початкових етапах окиснення проявили меншу схильність до корозії. З цієї причини, в усьому циклі високотемпературних випробувань, використовувалися зразки з хімічно полірованою поверхнею.

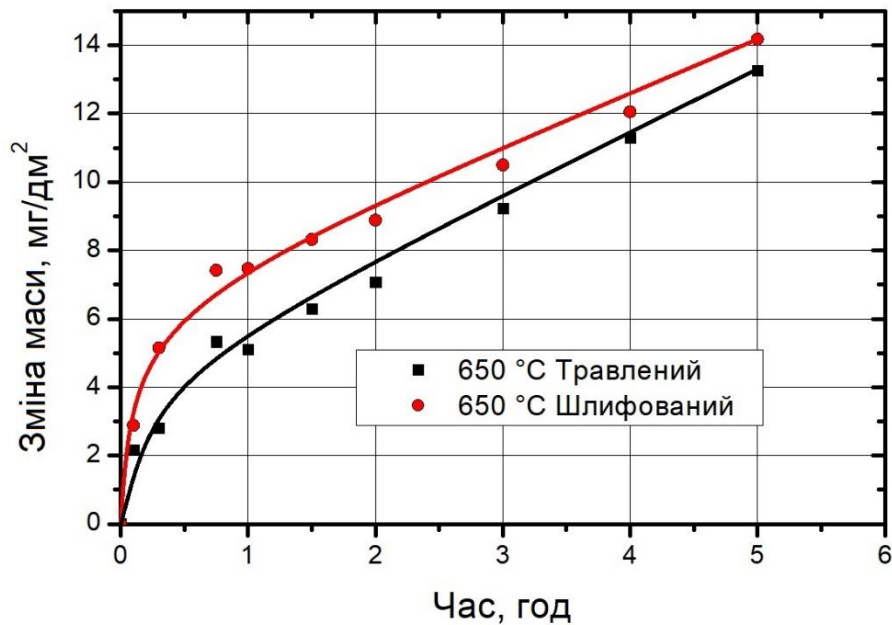


Рис. 4.18. Кінетика корозії зразків гафнію з різною обробкою поверхні (шліфування і хімічне травлення) у водяній парі при 650 °С, протягом 5 годин

На рис. 4.19 представлено (автором дисертації представлено в роботі [А.4]) кінетичні криві окиснення зразків гафнію складу ГФЕ-1 у водяній парі при температурах випробувань в інтервалі 350...1100 °С протягом 5 годин. Як слід було очікувати, підвищення температури випробувань обумовило збільшення приросту маси зразків.

Майже подібні значення було отримані авторами роботи [73] при випробуванні сплаву гафнію з 1% цирконію в середовищі кисню при температурах в інтервалі 600...1000 °С.

На підставі кінетичних кривих окиснення, отриманих гравіметричним методом, проведено порівняння корозійної стійкості зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb і гафнію складу ГФЕ-1 у водяній парі. На рис. 4.20 приведено залежність середньої (за 1 годину) швидкості окиснення зразків гафнію і

цирконієвого сплаву у водяній парі від температури випробування. Вихідні дані по зміні маси для сплаву Zr-1%Nb майже збігаються зі значеннями наведеними у роботі [141].

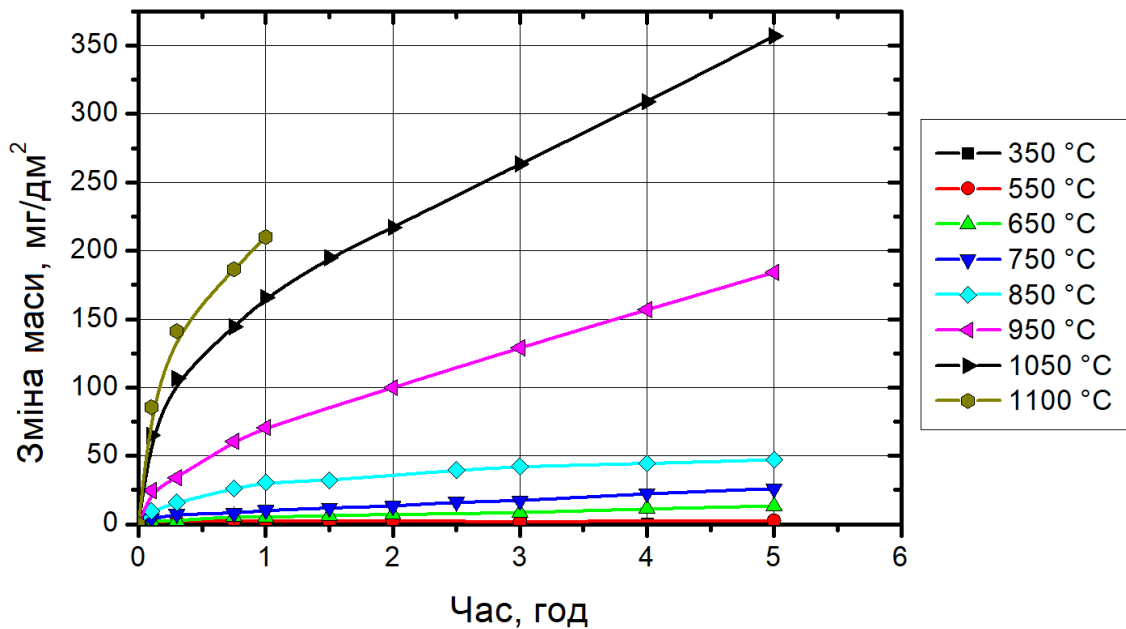


Рис. 4.19. Кінетика корозії зразків гафнію протягом 5 годин у водяній парі при: 350, 550, 650, 750, 850, 950, 1050 і 1100 °C

Отримані результати показали, що корозійна стійкість зразків гафнію складу ГФЕ-1 у водяній парі значно вище, ніж цирконієвого сплаву Zr-1%Nb (рис. 4.20). Помітне збільшення швидкості окиснення для зразків гафнію спостерігалось при температурі 850 °C, а для цирконієвого сплаву – вже при 650 °C. Це призводить до того, що при температурі 1100 °C усереднена за 1 годину швидкість корозії зразків Zr-1%Nb складає більше 1600 мг/(дм²·год), а досліджуваних зразків гафнію – 208 мг/(дм²·год).

У роботі [73] зазначено, що помітне збільшення швидкості корозії сплаву гафнію з 1% цирконію при випробуванні в середовищі кисню починається з температури 700 °C, а цирконію – 500 °C.

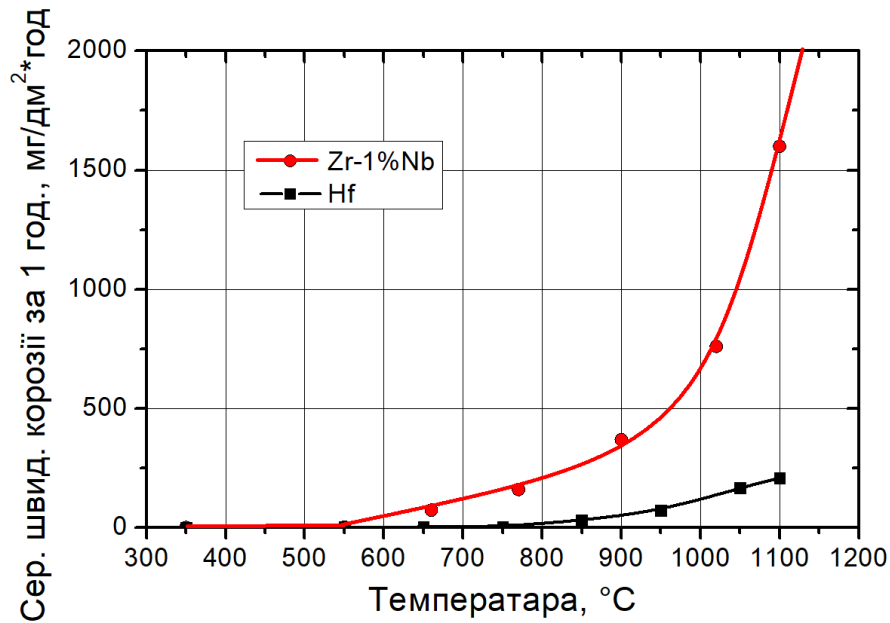


Рис. 4.20. Залежність середньої швидкості корозії зразків гафнію і цирконієвого сплаву Zr-1%Nb у водяній парі від температури

Така суттєва різниця з даними, отриманими в цій дисертаційній роботі, може бути обумовлена складом зразків для випробування та корозійним середовищем, а також тим, що автори роботи [73] проводили випробування у значно вужчому інтервалі температур 600...1000 °C.

Процес окиснення зразків гафнію у водяній парі протягом 5 годин протікає у декілька стадій. При температурах до 650 °C зразки гафнію повільно окиснюються і вкриваються чорною, щільно зчепленою с поверхнею металу оксидною плівкою. Навіть після 5 годин випробувань наявність білої стехіометричної оксидної плівки на поверхні досліджуваних зразків можна виявити тільки із за допомогою збільшувальної техніки. При температурах вище 650 °C швидкість процесу незначно зростає, а після температур 750...850 °C починається її інтенсивне зростання. Після випробувань у водяній парі при температурах понад 750 °C протягом 5 годин поверхня зразків гафнію була вкрита білою оксидною плівкою.

На рис. 4.21 представлено фотографії ділянки поверхні зразків гафнію складу ГФЕ-1 після окиснення у водяній парі при температурах 650, 850 і 1100 °С протягом 5 годин.

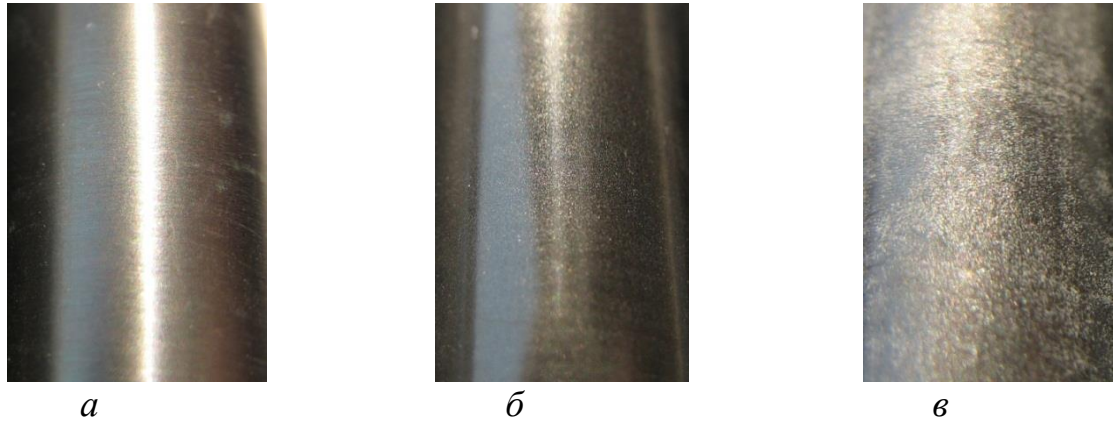


Рис. 4.21. Зовнішній вигляд поверхні зразків гафнію складу ГФЕ-1 після окиснення у водяній парі протягом 5 годин при температурах:

a – 650 °С; *б* – 850 °С; *в* – 1100 °С

4.2.6 Опис кінетики окиснення гафнію у водяній парі

Визначення швидкості протікання процесу корозії і чинників, від яких вона залежить, дозволяє більш коректно описати механізми корозії, а за наявності переломів на кривих окиснення, визначити температурно-часові інтервали зміни кінетики корозії.

Аналіз отриманих кривих (рис. 4.19) показав, що у водяній парі при високій температурі для зразків гафнію також спостерігається дві стадії окиснення. Перша стадія характеризується параболічною залежністю, а друга – лінійною. Перехід від ступеневої стадії до лінійної проходить при випробуваннях більше 1 години. Автори роботи [73] зафіксували зазначений перехід лише при випробуванні при температурах 900 та 1000 °С.

У таблиці 4.6 наведено константи швидкості корозії для зразків гафнію при випробуваннях у водяній парі. Залежність $\ln K_{\text{н}}$ від $1/T$ добре укладається на два прямих відрізка (рис. 4.22), кожному з яких характерна своя енергія

активації процесу окиснення. «Вуса», які відображають відхилення константи швидкості від середньої значення у координатах $\text{Ln}K_n - f(1/T)$, на рис. 4.22 перекриваються розміром точок, що відображають значення.

Таблиця 4.6

Константи швидкості (рівняння 4.1), порядок реакції (рівняння 4.2) і швидкість окиснення на лінійній ділянці (рівняння 4.3) при випробуваннях зразків гафнію у водяній парі в інтервалі температур 350...1100 °С

Температура	n	K_n	S_d , мг/дм ² ·год
350 °С	0,31±0,17	0,57±0,1	0,24±0,07
550 °С	0,4±0,16	2,78±0,15	0,11±0,08
650 °С	0,46±0,15	5,54±0,62	2,015±0,123
750 °С	0,33±0,08	9,78±0,74	4,03±0,174
850 °С	0,52±0,01	30,43±0,31	4,32±0,55
950 °С	0,51±0,06	69,89±2,9	28,3±0,26
1050 °С	0,38±0,02	164,62±2,91	47,06±0,62
1100 °С	0,36±0,02	210,02±4,57	–

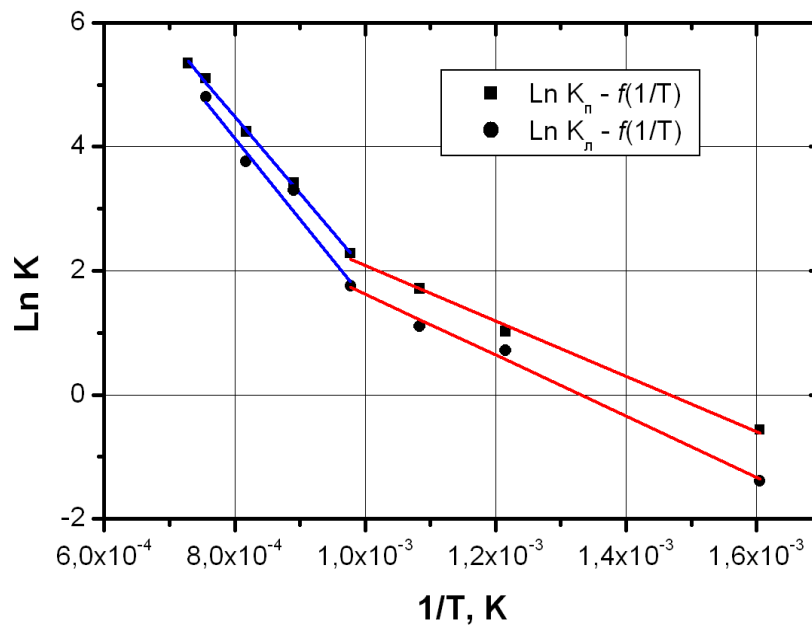


Рис. 4.22. Залежність константи окиснення від температури у координатах

$$\text{Ln}K - (1/T)$$

Перелом кривої пов'язаний з більш інтенсивним протіканням процесу корозії при температурах понад 750 °С у порівнянні з більш низькими температурами.

Із залежності $\ln K_n$ від $1/T$ (рис.4.22) і рівняння (4.5) визначено енергію активації (Q_n) окиснення зразків гафнію при температурах в інтервалі 350...750 °С, яка становить $37,17 \pm 1,8$ кДж/моль.

$$\Delta G_n = A_n \cdot \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right) \cdot t^n, \quad (4.5)$$

де: R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К.

Для більш високих температур в інтервалі 750...1100 °С $Q_n = 103,09 \pm 2,07$ кДж/моль.

У загальному випадку зміна маси гафнію на початковій (степеневій) ділянці може бути описана двома залежностями:

$$\Delta G_{n(350-750)} = 786,1 \cdot \exp\left(-\frac{4470,9}{T}\right) \cdot t^n, \quad (4.6)$$

$$\Delta G_{n(750-1100)} = 1,8 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{12400,0}{T}\right) \cdot t^n, \quad (4.7)$$

де: t – час до настання перелому ($t_{кр}$), год.

Після настання перелому, коли кінетика окиснення при визначеній температурі характеризується лінійною залежністю, зміна маси на лінійній ділянці досить точно описується залежністю виду:

$$\Delta G_l = K_l \cdot t + A_l, \quad (4.8)$$

де K_l має певне значення в залежності від температурних інтервалів 350...750 °С і 750...1050 °С і визначається наступним чином:

$$K_{l(350-750)} = 675,6 \cdot \exp\left(-\frac{4931,5}{T}\right), \quad (4.9)$$

$$K_{l(750-1050)} = 2,3 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{13075,2}{T}\right), \quad (4.10)$$

де A_n – константа, яка визначається із залежностей (4.6 і 4.7) при $t = t_{кр}$. A_n пропорційна значенню товщини оксидного шару, при досягненні якого збільшення маси проходить по лінійній залежності.

Із залежності $\ln K_n$ від $1/T$ (рис. 4.22) визначено енергію активації (Q_n) окиснення зразків гафнію при корозії на лінійній ділянці графіка, яка практично відповідає енергії активації для початкової ділянки окиснення. Для інтервалу температур 350...750 °С енергія активації дорівнює $41,0 \pm 2,36$ кДж/моль, а для інтервалу температур 750...1050 °С – $108,7 \pm 13,2$ кДж/моль.

На початковому етапі окиснення у водяній парі в інтервалі температур 350...1100 °С для зразків гафнію характерні дві енергії активації процесу корозії з переломом при температурі 750 °С (рис. 4.22). Енергія активації лінійної ділянки окиснення також характеризується двома значеннями з переломом кривої залежності \ln від $1/T$ при температурі 750 °С. Більш того, енергії активації процесу корозії параболічної та лінійної ділянок практично однакові, що приводить до припущення про однакові механізми, які лімітують швидкість корозії як при малих, так і при тривалих періодах експозиції.

Збільшення температурного коефіцієнту K при переході в область вище 750 °С може бути пов'язано зі структурними змінами або в оксидній плівці, або безпосередньо у металевій фазі.

Автори роботи [69] показали, що кінетика високотемпературного окиснення сплаву гафнію з 5% цирконію в атмосфері чистого кисню, в різних інтервалах температур, описується логарифмічною, параболічною та лінійною залежностями з енергію активації 47,6, 150,4 та 109,0 кДж/моль для інтервалів 350...710 °С, 470...1200 °С та 900...1200 °С відповідно, що схоже з результатами представленими у даній дисертаційній роботі.

4.3 Радіаційні випробування зразків гафнію

Основний критерій радіаційної стійкості виробів – здатність зберігати цілісність, форму та геометричні розміри під впливом реакторного опромінення.

Раніше у ДНЦ РФ НДІАР були проведені радіаційні випробування зразків гафнію, які були поставлені ННЦ ХФТІ, ДТІ (м. Дніпро) та виготовлені за різними технологічними схемами [77, 78]. Досліджено вплив опромінення на зміну структури та радіаційний ріст прутків гафнію [12, 110, 111]. Дослідження проводилися в реакторі СМ-2 протягом 300 ефективних діб у водному теплоносії при температурі 260...300 °С і тиску 15 МПа до максимального флюенсу швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Для зразків, виготовлених за різними технологічними схемами, автори вищенаведених робіт представили залежності впливу флюенсу нейтронів на зміну довжини та діаметру зразків. У розділі 1 (Літературний огляд) наведено основні результати цих робіт.

При виконанні даної роботи проведено співставлення результатів післяреакторних досліджень зразків виготовлених у НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ з результатами досліджень зразків тих самих партій, випробування яких проведено в реакторі. Основне завдання полягало у визначенні кореляції між орієнтаційним параметром Кернса (технологією виготовлення зразків), структурою прутків (розміром зерен) і схильністю до радіаційного росту.

Схильність матеріалів до радіаційного росту визначається коефіцієнтом радіаційного росту. Даний коефіцієнт розраховується за наступним виразом: відношення зміни довжини прутка, виражене у відсотках, до флюенсу нейтронів, який відповідає даній зміні. На підставі результатів післяреакторних досліджень, проведених у ДНЦ РФ НДІАР, розраховано коефіцієнти росту для прутків, виготовлених за різними технологічними схемами. При розрахунку коефіцієнту росту в кожному випадку використовувалися кінцеві дані по флюенсу нейтронів і відповідному йому подовженню прутків. Отримані результати опубліковано автором дисертації в роботі [А.3].

Значення коефіцієнту радіаційного росту наведено на рис. 4.23. Точки зазначені зеленим кольором відповідають зразкам гафнію з однаковою структурою (середній розмір зерен $\sim 25...30 \text{ мкм}$) і різною текстурою

(параметром Кернса). Точка позначена червоним кольором відповідає зразку гафнію з дрібнозернистою структурою (до 10 мкм), на даному зразку деформація радіаційного росту практично відсутня.

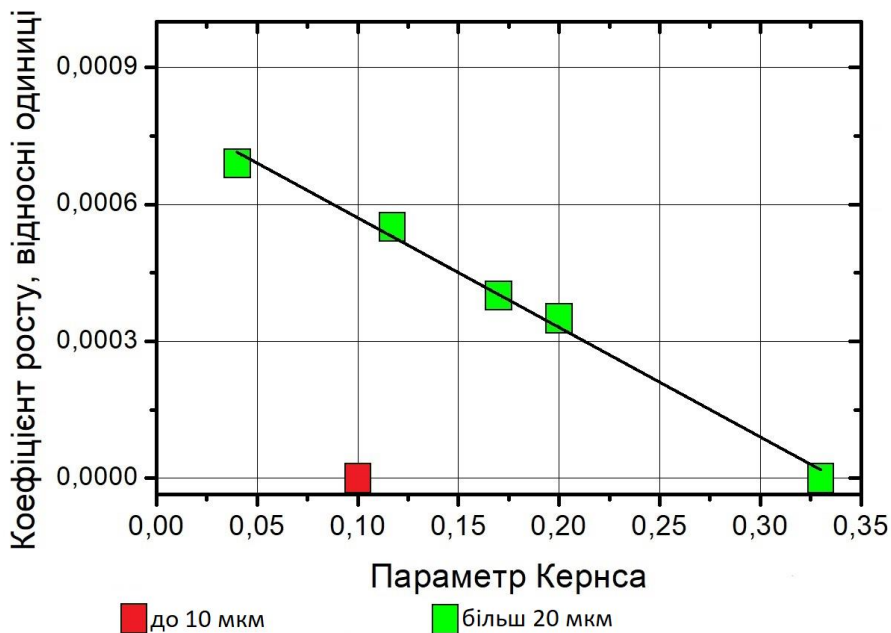


Рис. 4.23. Залежність коефіцієнту радіаційного росту від орієнтаційного параметра Кернса

З отриманих результатів випливає, що для зразків з однаковою структурою існує кореляція між коефіцієнтом радіаційного росту прутків та орієнтаційним параметром Кернса (рис. 4.23). Для групи зразків з подібною структурою деформація радіаційного росту лінійно зменшується зі збільшенням параметру Кернса. Усереднена лінія має кутовий коефіцієнт нахилу 0,0024 і початкову точку 0,00081, яка показує, що зразки з більш ізотропною текстурою менш схильні до радіаційного росту. При опроміненні прутків з дрібнозернистою структурою до флюенсу швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ деформація радіаційного росту практично дорівнює нулю.

Отримані закономірності дозволяють зробити прогноз, що максимальну швидкість радіаційного росту матимуть прутки гафнію з анізотропною текстурою і великим зерном.

Результати розділу опубліковано у роботах [А.3-10, А.12] та представлено у матеріалах конференцій [А.13, А.15, А.17, А.19].

4.4 Висновки до розділу 4

1. У розділі представлено результати дослідження впливу структури та текстури на основні показники працездатності виробів в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такі як: механічні властивості (мікротвердість, межа міцності, межа пружності, відносне подовження) від ступеню деформації та температури відпалу деформованих прутків; корозійна стійкість в середовищах, які імітують режими роботи реактора ВВЕР-1000, від стану структури; радіаційний ріст при опроміненні від текстурного орієнтаційного параметра Кернса;

2. Згідно проведеним дослідженням встановлено, що оптимальні механічні властивості (висока міцність та висока пластичність) характерні пруткам гафнію у повністю рекристалізованому стані з дрібнозернистою структурою. При кімнатній температурі їх межа міцності становить ~ 575 МПа, межа плинності – ~ 425 МПа, а відносне подовження 27...28%. Збиральна та вторинна рекристалізація призводять до зниження міцності та зменшення пластичності. Також, навіть незначна холодна деформація прутків призводить до підвищення межі міцності та зменшення відносного подовження.

3. Детально вивчено кінетику корозії прутків гафнію у середовищі, яке імітує склад і параметри теплоносія першого контуру при роботі реактора ВВЕР-1000 на потужності без опромінення:

- показано, що кінетика окиснення зразків гафнію описується складною кривою, окремі ділянки якої відповідають степеневій та лінійній залежностям. Вперше запропоновано вираз, який дозволяє описати швидкість корозії зразків гафнію на степеневій (показник $0,242 \pm 0,015$) та лінійній ділянках окиснення. Вперше показано, що швидкість корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 на основній, після перехідної (лінійній), ділянці окиснення становить $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год).

- аналіз анодних поляризаційних кривих окиснених зразків гафнію у різному структурному стані (отриманих за різними технологічними схемами) показав, що найбільш високі захисні властивості спостерігаються для оксидних плівок, які утворюються на зразках гафнію у повністю рекристалізованому стані.

4. Корозійна стійкість прутків гафнію з рекристалізованою структурою більш висока у порівнянні з іншими перспективними нейтронно-поглинаючими матеріалами: таблетками гафнату диспрозію високої щільності, йодидним гафнієм, а також іншими конструкційними матеріалами, які широко застосовуються в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такими як Zr-1%Nb, 06X18H10T та 08X18H10T. Це дає можливість рекомендувати використовувати вироби з гафнію в а.з. реактора без захисної оболонки. Даний висновок зроблено на підставі того, що:

- швидкість корозії рекристалізованих зразків гафнію складу ГФЕ-1 ($3,12 \cdot 10^{-4}$ мг/(дм²·год)) більш ніж у 10 разів нижче швидкості корозії іншого перспективного нейтронно-поглинаючого матеріалу – щільних таблеток гафнату диспрозію. Швидкість корозії таблеток, які мають загальну пористість 6,5...7,5 та 14...16%, на сталій стадії становить 0,083 та 0,113 мг/(дм²·год) відповідно;
- корозійна стійкість рекристалізованих зразків гафнію складу ГФЕ-1 значно вище корозійної стійкості зразків йодидного гафнію. Про це свідчить більш низька швидкість окиснення зразків ГФЕ-1 ($3,12 \cdot 10^{-4}$ мг/(дм²·год)) у порівнянні зі швидкістю окиснення йодидного гафнію ($1,161 \cdot 10^{-3}$ мг/(дм²·год)) та відсутність явно вираженої стадії осипання оксидної плівки (від'ємна зміна маси) на зразках гафнію складу ГФЕ-1;
- для післяперехідної ділянки окиснення швидкість корозії для зразків гафнію становить $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год), а для цирконієвого сплаву Zr-1%Nb становить $5,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,62 \cdot 10^{-4}$ мг/(дм²·год);

- корозійна стійкість рекристалізованих зразків гафнію складу ГФЕ-1 значно вища у порівнянні з основними конструкційними матеріалами а.з.
- аустенітними нержавіючими сталями 06X18H10T та 08X18H10T (ці матеріали можуть використовуватись у якості оболонки для ПЕЛів), при корозії яких відбувається перехід до 30% продуктів корозії до корозійного середовища.

5. Досліджено кінетику високотемпературного окиснення зразків металевого гафнію складу ГФЕ-1 в середовищі водяної пари при температурах в інтервалі 350...1100 °С. Зразки гафнію складу ГФЕ-1 мають значно вищу корозійну стійкість у водяній парі, ніж цирконієвий сплав Zr-1%Nb. Помітне збільшення швидкості окиснення зразків гафнію спостерігається при температурі 850 °С, а для цирконієвого сплаву – вже при 650 °С. Це призводить до того, що вже при температурі 1100 °С усереднена швидкість корозії Zr-1%Nb становить більше 1600 мг/(дм²·год), а досліджуваних зразків гафнію – 208 мг/(дм²·год).

6. При виконанні роботи в усіх експериментах зразки гафнію складу ГФЕ-1 показали високу корозійну стійкість, тому гафній можна вважати перспективним матеріалом для подальших технологічних досліджень з ціллю обґрунтування його застосування в якості конструкційного матеріалу, здатного бути в експлуатації протягом тривалого часу в а.з. реактора ВВЕР-1000 без захисної оболонки. Найбільш високу корозійну стійкість мають прутки гафнію з рекристалізованою структурою та хімічно полірованою поверхнею.

7. Результати радіаційних випробувань та проведених структурно-текстурних досліджень прутків гафнію в різному структурному стані свідчать про існування кореляції між схильністю до радіаційного росту зразків та орієнтаційним параметром Кернса. Кореляція представлена лінією з кутовим коефіцієнтом нахилу 0,0024 і початковою точкою 0,00081, яка вказує, що зразки з більш ізотропною текстурою менше схильні до радіаційного росту. Коефіцієнт деформації радіаційного росту був різним у залежності від

структури прутків. При однаковій текстурі прутків, зразки з дрібнозернистою структурою менш схильні до радіаційного росту, ніж зразки з крупнозернистою структурою. При флюенсі швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) деформація радіаційного росту прутків з рекристалізованою структурою та середнім розміром зерен менш 20 мкм дорівнює майже нулю.

8. На підставі приведених у розділі даних показано, що поєднання деформації з процесами, які відбуваються при відпалі, дозволяє отримати вироби з гафнію у різному структурно-текстурному стані, а, відповідно, і з різними структурно-чутливими властивостями. З узагальнених результатів, приведених в даній роботі, випливає, що безтекстурні ($F_L = \sim 0,33$) зразки прутків гафнію з дрібнозернистою (до 20 мкм) рекристалізованою структурою мають найбільш оптимальне поєднання механічних (межа міцності $\sim 575 \text{ МПа}$, відносне подовження 27...28%) та корозійних характеристик (глибина ураження $\sim 2,5 \text{ мкм}$) при позареакторних випробуваннях, а також характеризуються високою розмірною стабільністю під опроміненням (коефіцієнт деформації радіаційного росту близький до нуля).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе наукове завдання – встановлення фізичних закономірностей зміни структури та текстури прутків металевого гафнію від типу («гаряча», «тепла», «холодна») та параметрів деформації, а також від параметрів подальшої термічної обробки прутків гафнію. Отримано залежності механічних властивостей, корозійної та радіаційної стійкості прутків гафнію від їх структури, які необхідні для обґрунтування використання прутків у складі комбінованого поглинача нейтронів Hf-B₄C системи управління і захисту з підвищеним ресурсом в умовах роботи без захисної оболонки в а.з.реакторів ВВЕР-1000.

1. Вивчено основні явища перетворення структури і текстури, які виникають при холодній, теплій і гарячій деформації прутків металевого гафнію складу ГФЕ-1.

2. Набуло подальшого розвитку вивчення впливу відпалів при температурах в інтервалі 550...1100 °С на структуру та текстуру деформованих прутків гафнію складу ГФЕ-1. Вперше визначено критичний ступінь деформації, який становить 2,5...3%, та температурно-часові інтервали первинної та збиральної рекристалізації, а також визначено енергію активації початку первинної рекристалізації та росту зерен, яка має схожі значення та складає ~250...279 кДж/моль. Показано, що рекристалізація не призводить до повного руйнування текстури деформації та отримання безтекстурного прутка, а призводить лише до незначної переорієнтації зерен, що супроводжується незначним збільшенням орієнтаційного параметру Кернса.

3. Вперше встановлено, що оптимальні механічні властивості (висока міцність ~575 МПа та високе відносне подовження 27...28%) характерні пруткам гафнію складу ГФЕ-1 у повністю рекристалізованому стані з дрібнозернистою структурою. Показано, що навіть незначна холодна деформація прутка призводить до підвищення межі міцності та зменшення

відносного подовження, а збиральна та вторинна рекристалізація призводять до зниження міцності та зменшення відносного подовження.

4. Вивчено кінетику корозії прутків гафнію складу ГФЕ-1 при довготривалих (до 38000 годин) випробуваннях без опромінення в середовищі, яке імітує склад і параметри теплоносія першого контуру реактора ВВЕР-1000. Отримано коефіцієнти виразу, який дозволяє описати швидкість корозії зразків гафнію на степеневій (показник порядку реакції $0,242 \pm 0,015$) та лінійній ділянках кривої окиснення. Коефіцієнти можливо використовувати для моделювання довготривалої корозійної стійкості прутків гафнію при нормальних умовах їх експлуатації в а.з. реактора. Вперше визначено швидкість корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 на післяперехідній (лінійній) ділянці окиснення, що становить $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год).

5. Досліджено кінетику високотемпературного окиснення зразків металевого гафнію складу ГФЕ-1 у середовищі водяної пари при температурах в інтервалі 350...1100 °С. Запропоновано математичний опис кінетики корозії зразків та вперше визначено всі константи виразів. Запропоновані вирази дозволяють прогнозувати корозійну стійкість виробів з гафнію при умовах ймовірних аварійних ситуацій пов'язаних з перегрівом а.з.

6. Обґрунтовано можливість використання виробів з гафнію складу ГФЕ-1 в а.з. реактора без захисної оболонки. Обґрунтування зроблено на підставі того, що корозійна стійкість прутків гафнію з рекристалізованою структурою вище у порівнянні з іншими перспективними нейтронно-поглинаючими матеріалами: таблетками гафнату диспрозію високої щільності, йодидним гафнієм, а також іншими конструкційними матеріалами, які широко застосовуються в а.з. реакторів ВВЕР-1000, такими як Zr-1%Nb, нержавіюча сталь 06X18H10T та 08X18H10T.

7. Вперше для досліджуваної марки гафнію експериментально підтверджено припущення про залежність деформації радіаційного росту прутків при реакторному опроміненні від текстурного орієнтаційного

параметру Кернса.

8. Поєднання деформації з процесами, які відбуваються при відпалі, дозволяє отримати вироби з гафнію у різному структурно-текстурному стані і, відповідно, з різними структурно-чутливими властивостями. Вперше показано, що безтекстурні ($F_L = \sim 0,33$) зразки прутків гафнію з дрібнозернистою (до 20 мкм) рекристалізованою структурою мають найбільш оптимальне поєднання механічних (межа міцності ~ 575 МПа, відносне подовження 27...28%) та корозійних характеристик (глибина ураження менше $\sim 2,5$ мкм) при позареакторних випробуваннях, а також характеризуються високою розмірною стабільністю під опроміненням (швидкість деформації радіаційного росту близька до нуля).

Отримані комплексні результати розрахункових, фізичних, експериментальних досліджень і випробувань дозволяють створювати у виробах з гафнію, при заданих параметрах термомеханічної обробки, структурно-фазовий стан з регульованими характеристиками радіаційної та корозійної стійкості і необхідними показниками ресурсу роботи виробів у складі елементів системи управління і захисту, призначених до роботи в умовах а.з. реакторів типу ВВЕР.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рисованый В.Д., Ключков Е.П., Пономарев В.Б. Гафний в ядерной технике. Димитровград: НИИАР. 1993. С. 143.
2. Keller C. Hafnium ein neuer Werkstoff in der Kerntechnik // GIT. 1987. Bd.31, № 2. P. 95-99.
3. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов /Сокр. перевод с англ. // Под ред. Арабея Б.Г., Чекунова В.В. М: "Атомиздат". 1965. С. 36.
4. Ключков Е.П., Рисованый В.Д. Гафний в атомной технике // Ядерная техника за рубежом. 1987. №10. С. 12.
5. Shirayanagi H., Fukumoto T., Shiga S. Advanced control rods for Japanese BWR plants // Proceedings of a Technical Committee meeting 1993. IAEA. 1995. P. 135.
6. Конотоп Ю.Ф., Одейчук Н.П., Красноруцкий В.С. Современное состояние проблемы поглощающих нейтроны материалы и изделий на их основе для реакторов типа ВВЕР-1000 // Аналитический обзор. Харьков, ННЦ ХФТИ. 1998. С. 68.
7. Металлургия гафния. Под ред. Томаса Д.Е. и Хейса Е.Т. Пер. с англ. М.: "Металлургия". 1967. С. 308.
8. Givord I.P. New metals and alloys for nuclear applications // Kerntechnik, 1971. V.13, №11. P. 498-504.
9. Becston I.M. Postirradiation examination and performance of hafnium as control rod material // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1981. V.39. P. 399.
10. Gosset D., Kryger B. Boron and hafnium base absorbers for advanced PWR control rods // Proceedings of a Technical Committee meeting, 29.11-2.12.1993. IAEA. 1995. P. 49.
11. Shikov A.K., Vocharov O.V., Arzhakova V.M., Bezumov V.N., Perlovich Yu.A., and Isaenkova M.G. Use of hafnium in control elements of nuclear

reactors and power units // Metal Science and Heat Treatment, 2003. V.45. P. 300-303.

12. Варлашова Е.Е. Радиационная и коррозионная стойкость изделий из гафния марки ГФЭ-1 в реакторах на тепловых нейтронах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технич. наук. Нижний Новгород. 2006.

13. Рисованый В.Д., Варлашова Е.Е., Фридман С.Р. Сравнительные характеристики поглощающих кластерных сборок ВВЭР-1000 и PWR // Атомная энергия. 1998. Т. 84, вып. 6. С. 508-513.

14. Варлашова Е.Е., Рисованый В.Д., Фридман С.Р. Поглощающие материалы и органы регулирования реакторов ВВЭР-1000 и PWR. Состояние, проблемы и пути их решения // Димитровград: Обзор, ГНЦНИИАР. 1998.

15. Шиков А.К., Бочаров О.В. Что может гафний // Металлы Евразии. 2005. № 5. С. 50-54.

16. Мухачев А.П. Металлический гафний ядерной чистоты. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Днепродзержинск. 2001. С. 126.

17. Гафний металлический марки ГФЭ-1 // ТУ У 14312708.183-95.

18. Шаталов В.В., Фёдоров В.Д., Коцарь М.Л., Чупринко В.Г., Линдт К.А., Лахов А.М., Мухачёв А.П., Ажажа В.М., Коронцевич В.К., Бочаров О.В., Пономаренко В.Б., Клочков Е.П., Рисованый В.Д. Экстракционно-кальциотермическая технология получения гафния // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1999. №2(77). С. 9-13.

19. Коровин Ю.Ф., Чуприненко В.Г., Линдт К.А. и др. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1994. Вып. 2 (62), 3(63). С. 114-124.

20. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *Calphad*. 1991. Vol.15. #4. P. 317-425.
21. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов // М.: *Металлургия*. 1967. С. 404.
22. Cerbete E., Gray III G.T. The influence of texture, strain rate, temperature, and chemistry on the mechanical behavior of hafnium // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol.35A. P. 1999-2011.
23. Yoo M.H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals // *Metallurgical Transactions A*. 1981. Vol.12A. #3. P. 409-418.
24. Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А. Теория образования текстур в металлах и сплавах // *Энергоиздат*. М.: Наука. 1979. С. 344.
25. Cerbete E., Gray III G.T. The influence of texture, strain rate, temperature, and chemistry on the mechanical behavior of hafnium // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol.35A. P. 1999-2011.
26. Das G., Mitchell T.E. Mechanical properties of hafnium single crystals // *Metallurgical Transactions*. 1973. Vol.4. #5. P. 1405-1413.
27. Vahldiek F.W., Hafnium. I. Microstructure // *Journal Less-Common Metals*. 1969. Vol.19. #2. P. 83-92.
28. Wang Y.N., Huang J.C. Texture analysis in hexagonal materials // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. Vol.81. #1. P. 11-26.
29. Magness L.S. Flow-softening tungsten composites for kinetic energy penetrator applications // *Proc. 2nd Int. Conf. on Tungsten and Reflectory Metals*, Washington, DC., Oct. 17-19.1994, edited by A. Bose and R.J. Dowding, Metal Power Industries Federation. Princeton. NJ. 1995. P. 11-19.
30. Subhash G., Ravichandran G., Pletka B.J. Plastic deformation of hafnium under uniaxial compression // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1997. Vol.28A. #7. P. 1479-1487.
31. Polanui M.Z. *Phys*. 1925. 17. S.42

32. Taylor G.I. Journal of Institute of Metals. 1938. Vol. 62. №1. P.307
33. Овечкин Б.И., Еремина З.А., Бухман С.В. Механизм деформации и образование текстур прокатки в магниевых сплавах // В сборнике: Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов. М.: Наука. 1978. С. 186-193.
34. Bai R., Briant C.L., Paine D.C., Beresford J.R. Investigation of the annealing evolution in hafnium // Metallurgical and Materials Transactions A. 1998. Vol.29A. #3. P. 757-764.
35. Wang Y.N., Huang J.C. Texture analysis in hexagonal materials // Materials Chemistry and Physics. 2003. Vol.81. #1. P. 11-26.
36. Кожин Д.И. Текстура и анизотропия модуля Юнга металлов с ГПУ-решеткой // Металлофизика. 1978. Выпуск 71. С. 16-22.
37. Малыхин Д.Г., Ковтун Г.П., Потина Т.С. Особенности текстуры, микротвёрдости и механизмов деформации при холодной прокатке гафния // Вопросы атомной науки и техники. 2016. № 1. С. 35-40.
38. Роечко Н.М., Волокита Г.И., Резниченко Э.А., Чернуха В.П. Эволюция текстуры гафниевых прутков в процессе деформации // Вопросы атомной науки и техники. 2002. № 1. С. 136-139.
39. Шульце Г. Металлофизика /Перевод с немецкого под редакцией Я.С. Уманского. Москва: Мир. 1971. С. 503.
40. Urmanyu M., Trautt Z.T., Kappes V.B. Anisotropy in grain boundary thermo-kinetics: atomic-scale computer simulations // Materials Science Forum. 2004. Vols.467-470. P. 715-726.
41. Лариков Л.Н. Залечивание дефектов в металлах. Киев: Наукова думка. 1980. С. 280.
42. Лариков Л.Н. Отдых, полигонизация, рекристаллизация и рост зерен // В книге: Физические основы прочности и пластичности металлов. М.: Металлургиздат. 1963. С. 255-322.

43. Волосевич П.Ю. Рекристаллизация в условиях изменяющейся скорости и локальности нагрева // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2001. Том 23, №3. С. 353-366.
44. Сміян О.Д. Механізм формування зародків рівноважних зерен під час рекристалізації конструкційних сталей // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2004. Том 26, №4. С. 571-578.
45. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е., Кишкин С.Т., Фастов Н.С., Горелик С.С. *Физические основы металловедения*. Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. 1955. С. 72.
46. Кан Р.У. Возврат и рекристаллизация // В сборнике: *Физическое металловедение / Под ред. Кана Р.У. Том 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов*. Пер. с англ. Москва: Металлургия. 1987. С. 450-508.
47. Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Metallurgica*. 1965. Vol.13. #3. P. 227-238.
48. Дубовицкая Н.В., Ларииков Л.Н. К вопросу об определении структурных изменений при отжиге упрочненных металлов // В сборнике: *Металлофизика. Выпуск 29. Структура и свойства сплавов*. Киев: Наукова думка. 1970. С. 30-42.
49. Карлышева К.Ф., Щека И.А. *Химия гафния*. Киев: Наукова думка. 1973. С. 456.
50. Адамеску Р.А., Гельд П.В., Митюшов Е.А. *Анизотропия физических свойств металлов*. Москва: Металлургия. 1985. С.136.
51. Zhu K.Y., Chaubet D., Vacroix B., Bechade J.L. Microstructure and texture evolution during static recrystallization of Zr-2Hf alloy // *Materials Science Forum*. 2004. Vols.467-470. P. 537-542.
52. Eppelsheimer D.S., Gould D.S. *Z. Metallkde*. 1957. 48. S. 349.
53. Гафний йодидный. Технические условия // ГОСТ 22517-77.
54. Muller H.Z. *Metallkde*. 1959. 50. S. 346.

55. Оковит В.С., Чиркина Л.А., Стародубов Я.Д., Соколенко В.И., Калиновский В.В., Ковтун К.В., Ажажа Р.В. Диссипативные и механические свойства гафния в интервале температур 70...950 К // ВАНТ. 2004. № 6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14). С. 34-38
56. Ажажа Р.В., Васильев А.А., Стеценко С.П., Чепурная Л.Н., Макаренко В.В., Ожигов Л.С., Савченко В.И., Руденко А.Г., Бутенко И.Н., Ковтун К.В., Теруков А.В. Исследование микроструктуры, текстуры и механических свойств прокатанного гафния // ВАНТ. 2009. №6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). С. 25-31.
57. Пилипенко Н.Н., Доля И.Б., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Ажажа Р.В. Механические свойства гафния // Журнал Неорганические материалы 2006. № 6. С. 684-688.
58. Ажажа Р.В., Старолат М.П., Васильев А.А., Стеценко С.П., Малёванный В.В, Ховрич С.В., Макаренко В.В., Лысенко С.П., Ковтун К.В. Влияние отжига на структуру и свойства горячекатаного гафния // ВАНТ. 2008. № 1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). С. 27-30.
59. Волокита Г.И., Резниченко Э.А., Чернуха В.П., Савченко В.И. Свойства гафниевых прутков, полученных методомковки // ВАНТ. 2002. №1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (12). С. 127-132.
60. ASM Handbook, Volume 13B, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM International. 2005. P. 704.
61. Clark R.J.H. The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium, Pergamon Press. 1973. P. 419-490.
62. Herold R. Hafnium. Metall. Vol 26 (No. 7). July 1972.
63. Rishel D.M., Smee J.D., Kammenzind B.F. The corrosion behavior of hafnium in high-temperature water environments // Journal of Nuclear Materials. 2002. V. 303. P. 210–225.
64. Металлургия гафния и циркония. Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Металлургия. 1979. С.208.

65. Коганович С.Я. Цирконий и гафний. М.: АН СССР. 1962. С. 182.
66. Андреева А.Б., Моершина Г.И., Кобылянский Г.П. Очаговая коррозия циркониевых сплавов. Факты и механизмы: Обзор. М.: ЦНИИАтоминфо. 1989. С. 42.
67. Dickson J.K., Evans H.E., Jones K.W. A comparison between the uniform and nodular of zircaloy urrezim in water reactors // J. Nucl.Mater. 1979. № 8. P. 223-231.
68. Gadiyer H.S. Corrosion and hidriding of fuel cladding materials // Bhabha Atomic Research Centre. India: Trambay Bombay. 1981. P. 1-88.
69. Smeltzer W.W., Simnad M.T. Acta. Met. 5. 1957. P. 328.
70. Litton F.B. J. Electrochemical Society 1951. V.98. P. 488.
71. Smelzer W.W., Haering R.R., Kurkaldy J.S. Acta metallurgy. 1961. V.9. P. 880.
72. Wallwork G.R., Sme1tzer W.W. J. Elektrochem. Soc. 1963. V.110. P. 943.
73. Wallwork G.R., Jenkins A.E. J. Elektrochem. Soc. 1959. V.106. P. 10.
74. Евстюхин А.И., Коробко И.И., Баринов И.П. В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. III. Госатомиздат. М. 1961. С. 64.
75. Чернуха В.П., Краснорущкий В.С., Волокита Г.И. Коррозия гафния марки ГФЭ-1 в воде и на воздухе // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, г. Алушта, 6-11 сентября 2004 г. С. 189-190.
76. Murgatroyd R.A., Kelly B.T. Technology and assessment of neutron absorbing materials // Atom. Energy Rev. 1997. V.15. №1. P. 3-74.
77. Волокита Г.И., Краснорущкий В.С., Резниченко Э.А. Разработка опытной технологии изготовления прутков из гафния для ПЭЛОВ // Тр. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». Алушта, Крым, 14-19 июня 1999 г. С. 59.

78. Волокита Г.И., Красноручкий В.С., Резниченко Э.А., Чёрный Б.П., Зейдлиц М.П. Разработка опытной технологии изготовления прутков из гафния для ПЭЛОВ // ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (11). 2000. №5. С. 62–69.
79. Бородин О.В., Рудычев Е.В. Исследования микроструктуры экструдированного гафния марки ГФЭ-1 // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (80). 2001. №4. С. 62-64.
80. Кудрявцев И.П. Текстуры в металлах и сплавах // М.: Металлургия, 1965. С. 292.
81. Burgers W.G., Jacobs F.M. M. Metallwirtsch. 1935. V.14. S. 285-287.
82. Burgers W.G., Fast J. D., Jacobs F.M., Z. Metallkde. 1937. 29. S. 410-412.
83. Sageb K., Zwicker U.Z. Metallkde. 1955. V.46. №12. S. 835-842.
84. McHargue C.J., Sparks C. J., Hammond J.P. U.S. Grovt Reg. Rapt. 1958. 30. №5. P. 410.
85. Штейнберг С.С. Металловедение. Металлургия. 1961.
86. Masing G.Z. f. Metallkunde. 1939. Bd 31. №7. S. 238.
87. Erdmann-Jesnitzer F. Metall. 1965. t. 10. № 21/22. S. 1008.
88. Смит М.К. Основы физики металлов. Металлургиздат. 1959. С.456.
89. Савицкий Е. М. Авиапромышленность. 1940. №8. С. 22.
90. Раузин Я.Р., Железнякова А.Р. Металловедение и термическая обработка металлов. 1957. №12. С. 41.
91. Гуляева А.П. Металловедение, Изд-во «Металлургия». 1966. С. 153.
92. Bartelomew E.I. Trans. ASM. 1958. V. 50. P. 370.
93. Бочвар А.А. Металловедение // М.: Металлургия. 1956. С. 495.
94. Бодяко М.Н., Астапчук С.А., Ярошевич Г.Б. Термодинамика рекристаллизации. -Минск: Наука и техника. 1968. С. 252.

95. Ларіков Л.Н. Про рухомість атомів в металах в області температур рекристалізації Український фізичний журнал. 1958. Т.ІІІ. №5. С. 668-672.
96. Дуглас Д. Металловедение циркония // Пер. с англ. под ред. А.С. Займовского. Москва: Атомиздат. 1975. С. 360.
97. Барон В.В., Савицкий Е.М. Сплавы редких металлов // Труды 1-го Всесоюзного совещания по сплавам редких металлов (1957). Металлургия. 1960. С. 136.
98. Неймарк В.Е., Розенберг В.М. Физика металлов и металловедение. 1959. Т. 8. № 2. С. 314.
99. Каминский Э.З., Розенберг В.М. Физика металлов и металловедение. 1958. Т. 6. №6. С. 1036.
100. Иванов В.И., Осипов К.А. Изв. АН СССР. Metallургия и топливо. 1960. № 2. С. 87.
101. Александров Л.Н. Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 6. С. 103.
102. Гольденберг А.А. Заводская лаборатория. 1964. № 3. С. 302.
103. Beck P.Z. F. Metallkunde. 1961. Bd 52. № 1. S. 13.
104. Бурке Дж. Е., Тарнбалл Д. Успехи физики металлов. т. I. Metallургиздат. 1956. С. 368.
105. Круглых А.А., Павлов В.С., Тихинский Г.Ф. Рекристаллизация бериллия. //Физика металлов и металловедение. Том ІХ. 1960. № 1. С. 148-151.
106. Feltham P. Grain Growth in Metals. Acta Met. 1957. 5. 2. P. 97-105.
107. Круглих А.А., Павлов В.С., Тихінский Г.Ф. Ріст зерен в хромі // Український фізичний журнал. Том VI. 1961. № 3. С. 394-397.
108. Ларіков Л.Н., Засимчук О.Е. Вплив домішок молібдену та танталу на швидкість росту зерен в нікелі //Український фізичний журнал. Том VII. 1962. № 11. С. 1237-1240.

109. Herzig C., Mishin Y., Dyvinski S. Bulk and Interface Boundary Diffusion in Group IV Hexagonal Close-Packed Metals and Alloys // Metallurgical and Materials Transaction A. 2002. V. 33A. P. 765-775.

110. Варлашова Е.Е., Рисованый В.Д., Фридман С.Р., Косенков В.М., Островский З.Е., Топорова В.Г. Металлургические свойства и радиационный рост гафния, облученного флюенсом нейтронов $6 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МЭВ}$) // Труды международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 12-17 июня 2000, Алушта. С. 138.

111. Варлашова Е.Е., Рисованый В.Д., Фридман С.Р., Косенков В.М., Островский З.Е., Топорова В.Г. Металлургические свойства и радиационный рост гафния, облученного флюенсом нейтронов $6 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МЭВ}$) // Вопросы атомной науки и техники. 2000. № 4. С. 76-79.

112. Рисованый В.Д., Клочков Е.П., Косенков В.М., Островский З.Е. Структурные повреждения металлического гафния, при реакторном облучении // Труды международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта, 22-25 мая 1990 г, Харьков. 1991. Т.8. С. 118-124.

113. Кузнецов С.А. Радиационная стойкость поглощающих материалов для регулирования системы управления и защиты ядерных реакторов // Труды международной конференции по радиационному материаловедению, Алушта, 22-25 мая 1990 г, Харьков. 1990. Т.3. С. 189-198.

114. Кадочкин А.С., Муралева Е.М. Радиационный рост гафния // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 14, №4(4). 2012. С. 962-965.

115. Варлашова Е.Е., Рисованый В.Д., Клочков Е.П. Размерная и структурная стабильность образцов гафния марки ГФЭ-1, облученных до высоких повреждающих доз // Сб. докл. Пятой международной конф. по реакторному материаловедению, г.Димитровград, 8-12 октября, 1997 г. В 2-х томах. Т.1. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР. 1998. С. 143–154.

116. Пономаренко В.Б., Чернышов В.М. Принципы проектирования органов регулирования реакторов типа ВВЭР, их эксплуатационные характеристики, работы по совершенствованию изделий. Лекции на курсах МАГАТЭ для специалистов из различных стран мира, эксплуатирующих АЭС (ГНЦ ФЭИ, г. Обнинск, 05-23.06.95). 1995.

117. Рисованый В.Д., Захаров А.В., Пономаренко В.Б., Клочков Е.П., Муралева Е.М. Диспрозий в ядерной технике. Димитровград: Изд. ОАО «ГНЦ НИИАР». 2011. С. 224.

118. Ponomarenko V., Poslavskiy A., Sheglov A., Zaljetniy A., Risovaniy V. WWER-1000 Control Rod Materials: Experience and Development. Proceedings of a Technical Committee meeting held in Viena, 12-15 October 1998. IAEA-TECDOC-1132. P. 175-189.

119. Afanasyev A. Experience of CR and RCCA operation in Ukrainian WWER-1000: aspects of reliability, safety and economic efficiency // Control assembly materials for water reactors: Experience, performance and perspectives (Proceedings of a Technical Committee Meeting held in Vienna 12-15 October 1998), IAEA TECDOC 1132. P. 77-89.

120. Пономаренко В.Б., Чернышов В.М., Рисованый В.Д., Осадчий А.И., Васильченко И.В и др. Обоснование увеличения срока службы в режиме АР ПЭЛ СБ. 2145 и ПЭЛ РС в сборе серийных реакторов ВВЭР-1000 до 2-х лет, Москва, ПО МЗП. 1992.

121. Чернышов В.М., Рисованый В.Д., Косоуров К.Б., Васильченко И.Н. и др. Расчетно-экспериментальное обоснование максимального срока службы в режиме аварийной защиты (АЗ) ПЭЛ СБ. 2145 и ПЭЛ РС в сборе серийных реакторов ВВЭР-1000. Москва 1994 г.

122. Рисованый В.Д., Варлашова Е.Е., Фридман С.Р. Поглощающие материалы и органы регулирования реакторов ВВЭР-1000 и PWR. Состояние проблемы и пути их решения. Обзор. Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР. 1998. С. 54.

123. ГНД 95.1.06.02.001-07. Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требования. Способы обеспечения качества. Украина.

124. Панченко Е.В. Лаборатория металлографии: учеб. пособие /под ред. Б.Г. Лившица. 2-е изд. М.: Metallurgy, 1965. С. 440.

125. Раузин Я.Р., Железняков А.С. Металловедение и термическая обработка металлов. 1957. № 12. С. 747.

126. Васильев М.А., Волошко С.М., Яценко Л.Ф. Микроструктура и механические свойства металлов и сплавов, деформированных в жидком азоте (обзор) // Успехи физики металлов / Usp. Fiz. Met. 2012. Т. 13. С. 303-343

127. Микротвердомер ПМТ-3. Инструкция по пользованию.

128. Методика визначення характеристик механічних властивостей труб з цирконієвих сплавів при випробуванні на розтяг в подовжньому напрямку. РМИ 24-2-2001. Міністерство палива та енергетики України, Київ. 2002.

129. Зуёк В.А., Петельгузов И.А., Слабоспицкая Е.А. Методика автоклавных коррозионных испытаний макетов твэлов и пэлов в условиях по температуре и давлению водной среды, соответствующей аз реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, №12-2-020, НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ НАНУ. 2007.

130. Зуёк В.А., Петельгузов И.А., Третьяков М.В. Методика коррозионных испытаний нержавеющей сталей и циркониевых сплавов в водной среде состава теплоносителя реакторов ВВЭР при разных значениях водородного показателя (рН), № 12-2-021, НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ НАНУ. 2007.

131. Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F or in Steam at 750 °F”, ASTM G2, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.

132. Yau T.L., Andrews J.A., Henson R., and Holmes D.R. Practice for Conducting Corrosion Tests on Zirconium and Its Alloys, Corrosion Tests and Evaluation, Silver Anniversary Volume, STP 1000, R. Baboian and S.W. Dean, Ed. ASTM. 1990. P. 303-311.

133. Baboian R., Ed., Corrosion Tests and Standards, Application and Interpretation. ASTM. 1995. P. 507-510.
134. Schemel J.H. Manual on Zirconium and Hafnium. STP 639. American Society for Testing and Materials. 1977.
135. Гудвин И.Г. В кн.: Металлургия гафния. «Металлургия». М. 1967. С. 144.
136. ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM International. 2003. P. 1135.
137. Петельгузов И.А., Ищенко Н.И. Исследование явления «перелома» на кинетических кривых коррозии Zr-1%Nb-сплавов // ВАНТ. 2014. № 2 (90). С. 69-77.
138. Герасимов В.В., Громова А.И., Денисов В.Г. Оценка коррозии циркониевых сплавов в условиях эксплуатации // Атомная энергия. Том 41, вып. 1. 1976. С.14-17.
139. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Муралева Е.М. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2005. №3(86). С. 87-93.
140. Белаш Н.Н., Куштым А.В., Татаринов В.Р., Чернов И.А. Анализ разработок конструкций и материалов ПЭЛ ПС СУЗ повышенной работоспособности // Ядерные и радиационные технологии. 2007. Т. 7. №3-4. С. 18-28.
141. Петельгузов И.А. Кинетика и механизм коррозии сплава Zr1Nb при нагреве в парах воды в области температур 660...1200°C // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 4. С. 97-103.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Список публікацій, у яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Красноруцкий В.С., **Зуёк В.А.**, Роечко Н.М. Влияние деформации и отжига на структуру и текстуру прутков из кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86). 2005. №3. С. 108 - 114.
2. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Корнеева В.В. Влияние термомеханической обработки на текстуру прутков гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (94). 2009. №4 (62). С. 218 - 225.
3. **Zuyok V. A.**, Krasnorutskyy V. S., Chernyayeva T. P., Tretyakov M. V., and Rud R. O. Influence of Structure of Hafnium Rods on Their Mechanical Properties, Corrosion and Radiation Resistances // Progress in Physics of Metals. 2020. V. 21. P. 46 - 72.
4. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Петельгузов И.А., Третьяков М.В., Рудь Р.А., Дикий И.В., Свичкарь Н.В. Кинетика коррозии кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). 2011. №2 (72). С. 66 - 71.
5. **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Петельгузов И.А., Третьяков М.В. Методология исследования коррозионных пленок аустенитных нержавеющей сталей // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (95). 2010. №1 (65). С. 141 - 149.
6. Белаш Н.Н., Чернов И.А., Зигунов В.В., **Зуёк В.А.**, Пасенов Ф.А., Березняк Е.П. Исследование коррозионной стойкости и механических свойств таблеток гафната диспрозия // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (21). 2016. №1(101). С. 167 - 170.

7. Красноручкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М., **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В., Рудь Р.А., Свичкарь Н.В., Слабоспицкая Е.А., Ищенко Н.И. Коррозия нержавеющей сталей в условиях, имитирующих теплоноситель первого контура реакторов ВВЭР-1000. Коррозионное поведение смешанных загрузок топлива. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). 2011. №2 (72). С.80 - 87.

8. **Зуёк В.**, Штефан В., Рудь Р., Третьяков М. Влияние структурного состояния гафния на его коррозионную стойкость // Спецвыпуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів» Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2016. №11. С. 30-35.

9. Красноручкий В.С., Петельгузов И.А., Грицина В.М., Слабоспицкая Е.А., **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В., Рудь Р.А., Ищенко Н.И. Исследование процессов коррозии материалов активной зоны реакторов типа ВВЭР // Спецвыпуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів» Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2010. №8. С. 667 - 674.

10. Krasnorutsky V., Petelguzov I., Grytsyna V., **Zuyok V.**, Tretyakov M., Rud R., Slabospyska O., Ishchenko N., Svichkar N. Corrosion of Stainless Steels and Zirconium Alloys in WWER-1000 Model Coolant with Addition of Zn and Al // Journal of Materials Sciences and Applications. 2016. V.2, №2. P. 10 - 17.

11. Муфель Ю.А., **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А. Влияние процесса деформации на структуру гафния // Ядерні та радіаційні технології. 2005. Т.5, № 3 - 4. С. 40 - 48.

12. Петельгузов И.А., **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Третьяков М.В. Окисление конструкционных материалов в воде высоких параметров // Вісник НТУ ХП. «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2008. №32. С. 133 - 143.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Третьяков М.В., Рудь Р.А. Закономерности коррозии гафния при использовании его в качестве материала ПЭЛ в активной зоне реактора ВВЭР // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 10-15 (2012). С. 146 – 147, (доповідач).

14. Красноруцкий В.С., **Зуёк В.А.**, Роечко Н.М. Влияние параметров деформации и отжига на структуру и текстуру прутков из кальциетермического гафния // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 6-11 (2004). С. 187 - 188, (доповідач).

15. Вьюгов П.Н., Петельгузов И.А., **Зуёк В.А.**, Кожевников О.Е., Пасенов Ф.А. Коррозия гафния различной чистоты // Материалы докладов 4ой Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства», Украина, Харьков, Сентябрь 12-15 (2017). С. 16, (участь в обговорені).

16. **Зуёк В.А.**, Красноруцкий В.С., Муфель Ю.А., Рудь Р.А. Кинетика рекристаллизации гафния // Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 4-9 (2006). С. 129 - 130, (доповідач).

17. **Зуёк В.А.**, Рудь Р.А., Петельгузов И.А., Третьяков М.В. Методология исследования коррозионных пленок аустенитных нержавеющей сталей // Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 8-13 (2008). С. 172 - 173, (доповідач).

18. **Зуёк В.А.**, Гулько В.Н., Корнеева В.В. Влияние термомеханической обработки на текстуру прутков гафния // Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 8-13 (2008). С. 174 - 175, (доповідач).

19. Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., В.М. Грицина, **Зуёк В.А.**, Третьяков М.В., Рудь Р.А., Свичкарь Н.В., Слабоспицкая Е.А., Ищенко Н.И. Исследование оксидных пленок на нержавеющей сталях и циркониевых сплавах при коррозии в условиях, имитирующих состав теплоносителя первого контура реакторов ВВЭР-1000 // Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 6-11 (2010). С. 141 - 142, (доповідач).