

УДК 546.832: 621.785.37

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ДЕФОРМИРОВАННОГО ГАФНИЯ

М.П. Старолат, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

ул. Академическая, 1, 61108, г. Харьков, Украина;

E-mail: kkovtun@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 16 апреля 2010 г.

Гафний, деформированный прокаткой на 30% при комнатной температуре, при последующих отжигах при температурах до 1123К разупрочняется, а его пластичность возрастает. Возврат механических свойств, исходя из изменения электросопротивления и дислокационной структуры, протекает в две стадии. При отжиге ниже 800К возврат связан с аннигиляцией и уходом точечных дефектов к стокам, а выше 800К с перераспределением дислокаций и рекристаллизацией.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гафний, деформация, отжиг, свойства, структура

INFLUENCE OF ANNEALING ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE DEFORMED HAFNIUM

M.P. Starolat, A.A. Vasiliyev, S.P. Stetsenko, R.V. Azhazha, K.V. Kovtun

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Akademicheskaya Str, 1, Kharkov, 61108, Ukraine

The hafnium deformed rolling on 30 % at a room temperature, at the subsequent annealing at temperatures to 1123K softens, and its plasticity increases. Return of mechanical properties, proceeding from change of electro resistance and dislocation structure, proceeds in two stages. At annealing lower 800K return is related to annihilation and a leaving of dot flaws to sinks, and above 800K with redistribution of dislocations and recrystallization.

KEY WORDS: hafnium, deformation, annealing, properties, structure

ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ ДЕФОРМОВАНОГО ГАФНІЮ

М.П. Старолат, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун

Національний Науковий Центр "Харківський фізико-технічний інститут"

бул. Академічна, 1, м.Харків, 61108, Україна

Гафний, деформований прокаткою на 30% при кімнатній температурі, при подальшому відпалі при температурах до 1123К знеміцнюється, а його пластичність зростає. Повернення механічних властивостей, виходячи із зміни електроопору і дислокаційної структури, протикає в дві стадії. При відпалі нижче 800К повернення пов'язане з анігіляцією і відходом точкових дефектів до стоків, а вище 800К з перерозподілом дислокацій і рекристалізацією.

КЛЮЧЕВІ СЛОВА: гафний, деформація, відпал, властивості, структура

Сочетание у гафния высокой способности поглощать нейтроны с хорошими механическими и коррозионными свойствами позволяют использовать его в органах управления и защиты исследовательских и энергетических ядерных реакторов, а также в качестве элементов оболочек контейнеров для хранения радиоактивных материалов, излучающих нейтроны, и для защиты от нейтронного излучения различной контрольно-измерительной аппаратуры. Чистый гафний имеет хорошие механические и коррозионные свойства и поэтому в ядерной технике может применяться без каких-либо легирующих добавок.[1,2]

В связи с тем, что основное применение гафния - использование в качестве элементов управления и защиты ядерных реакторов, где он может использоваться в виде пластин, прутков, труб и т.д., то много исследований направлено на разработку, технологии получения таких изделий. [3,4]

Технологический процесс их изготовления включает в себя пластическую деформацию в горячем и холодном состояниях и отжиги на различных стадиях передела, что требует знания механических свойств и структурных изменений на всех этапах изготовления и в условиях эксплуатации этих изделий. Если гафний используется для защиты от нейтронного излучения в контейнерах для хранения, излучающего нейтроны материала и для защиты контрольно-измерительной аппаратуры, которые могут эксплуатироваться в большом диапазоне температур, то необходимо знать изменение его свойств в зависимости от температуры и исходного структурного состояния.

Основные исследования свойств гафния выполнены на материалах, полученных методом йодидного восстановления [5,6].

В Украине разработан способ [5] кальцийтермического получения гафния сорта ГФЭ-1, который, по содержанию примесей [2] является менее чистым по сравнению с йодидным гафнием и требует дополнительного изучения структуры и свойств такого материала.

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки на свойства и структуру гафния, предварительно прокатанного при комнатной температуре.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этой работе для исследований использовали гафний марки ГФЭ- 1 получаемый методом кальций термического восстановления. Химический состав такого гафния представлен в таблице и соответствует ТУУ 143 12708.183-95.

Таблица

Химический состав гафния ГФЭ -1

Эл.	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Ni	O	Si	Ti	Zr
Вес.%	0,005	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,02	0,05	0,005	0,005	0,4

Перед прокаткой образцы гафния подвергали отжигу в высоковакуумной печи при температуре 1123К в течение часа, после чего прокатывали при комнатной температуре на 30%. Образцы для механических испытаний на растяжение вырезали из прокатанного листа толщиной 0.8 мм с помощью электроискровой резки таким образом, чтобы направление растяжения было параллельно и перпендикулярно направлению прокатки.

Рабочая длина образцов составляла 10 мм при ширине 2,5 мм. Неровности, возникшие после электроискровой резки на боковых поверхностях образцов, удаляли шлифовкой наждачной бумагой перед отжигом.

Вследствие того, что гафний интенсивно поглощает остаточные газы из пространства вакуумной камеры, при отжиге на его поверхности образуется прочный поверхностный слой, состоящий из оксинитритов и карбидов гафния. Наличие такого слоя на поверхности приводит к тому, что при испытании на растяжение такой слой с высокой твердостью и малой пластичностью может привести к раннему зарождению микротрещин и получению искаженных результатов механических испытаний. Для удаления этого слоя поверхность образцов подвергалась шлифовке на наждачной бумаге с размером зерна абразива ~ 10 мкм в воде и последующей химической полировке в растворе, состоящем из 10 мл H_2O , 10 мл HNO_3 , 10 мл HCl и 5 мл HF . Контроль поверхности проводился с помощью оптического микроскопа, а химическая полировка проводилась на такую глубину, где отсутствовали двойники в зернах, возникшие при шлифовке на наждачной бумаге. Толщина слоя, удаляемого шлифовкой и химической полировкой, составляла около 10 мкм.

Образцы после полировки отжигали в вакууме при температурах от 570 до 1123К в течение часа. На отожженных образцах измеряли микротвердость (ПМТ-3), а также электросопротивление при температурах 300 и 77К. Исследование механических свойств при растяжении прокатанных и отожженных при различных температурах образцов гафния проводили при комнатной температуре со скоростью растяжения 1×10^{-3} мм/сек. Зависимость нагрузки от удлинения образцов записывали на двухкоординатном самопишуещем приборе типа Н-370.

Дислокационную структуру образцов гафния после прокатки и последующих отжигов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа TESLA-BS613. Образцы для исследований утоняли методом химической полировки в растворе, состоящем из 10 мл H_2O , 10 мл HNO_3 , 10 мл HCl , 5 мл HF [6]. Заключительную подготовку образцов проводили электрополировкой в растворе ледяной уксусной и хлорной кислот (100:5) при напряжении 18 вольт.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования характеристик прочности и пластичности, образцов гафния ГФЭ-1, подвергнутых предварительной деформации прокаткой при комнатной температуре на 30%, показали, что после такой обработки по сравнению с исходными образцами, отожженными при 1123К, его характеристики прочности резко возрастают, а пластичность падает. Предел пропорциональности таких образцов, возрастает до 830 МПа, предел прочности до 950 МПа. Пластичность таких образцов снижается, и относительное удлинение составляет 2-3%. Отжиг приводит к возврату механических свойств. На рис.1 представлено изменение характеристик прочности и относительного удлинения в зависимости от температуры отжига.

Следует отметить, что предел прочности образцов, вырезанных перпендикулярно направлению прокатки, ниже приблизительно на 10% чем у образцов, вырезанных вдоль направления прокатки. В тоже время предел пропорциональности в перпендикулярном направлении выше, чем в направлении прокатки. Аналогичную зависимость наблюдали в работе [2]. Из приведенных зависимостей видно, что после отжига при температурах более 800К пределы упругости и прочности существенно снижаются, а относительное удлинение возрастает. Хотя прирост относительного удлинения образцов, испытанных растяжением, перпендикулярно направлению прокатки, незначителен.

Изменение микротвердости с повышением температуры отжига подобно изменению прочности. Наблюдается ее снижение от 3500 МПа до 2400 МПа после отжига при 1020К. Стадия существенного снижения микротвердости, как и снижение прочности, начинается после отжига при температурах выше 800К.

Анализ характера разрушения прокатанного гафния показывает, что при растяжении образцов, отожженных при температурах меньше 800К, пластическая деформация локализуется вблизи места разрыва. После отжига при 970К при растяжении деформация протекает с образованием шейки в месте разрушения, а следы скольжения вокруг нее охватывают около половины длины образца. Отжиг при 1123К приводит к тому,

що сліди пластичної деформації наблюдаються на всій робочій довжині образца, що свідчить про рівномірне розподілення деформації по всій робочій довжині образца.

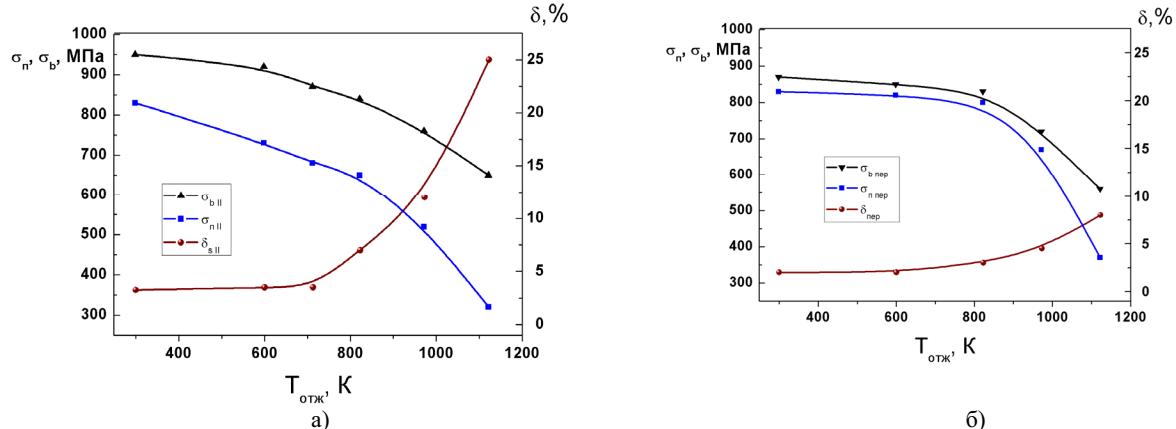


Рис. 1. Змінення міцності (σ_b), предела пропорціональності (σ_n) і відносительного удовгнення (δ) в залежності від температури отжига образців гафнію прокатаних на 30%: а) - вирізані вдоль напрямлення прокатки; б) - вирізані поперек напрямлення прокатки

Ізмінення електрического сопротивлення предварительно прокатаного гафнію проведені при 300 и 77К в залежності від температури отжига показали, що з підвищенням температури отжига удельне сопротивлення знижується. Прокатані при комнатаї температурі на 30% образці гафнію мають сопротивлення при 300К — 62 мком/см, а при 77 — 29 мком/см. С підвищенням температури отжига до 1123К електросопротивлення при 300К знижується на 27%, а при температурі вимірювання 77К ця характеристика зменшується на 31%.

Залежність відношень сопротивлень ρ_{300}/ρ_{77} від температури отжига показана на рис.2. Її залежність можна умовно поділити на дві стадії за швидкістю прироста ρ_{300}/ρ . Перша стадія закінчується при температурі отжига близько 800К і переходить во другу стадію з меншим кутом належності цієї залежності.

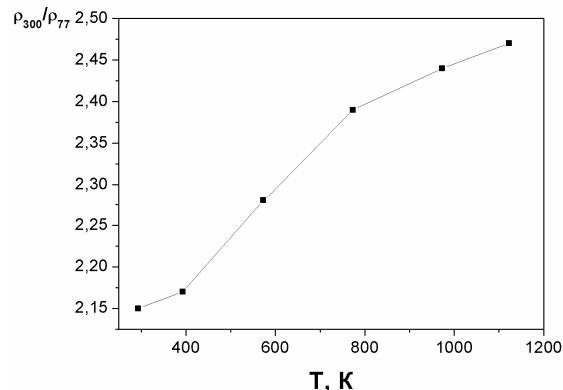


Рис. 2. Залежність відношень електрического сопротивлень гафнію (ρ_{300}/ρ_{77}), прокатаного на 30% при 300К від температури отжига.

участков з низькою концентрацією дислокацій або з недостатньою концентрацією дислокаций оцінюється істинна їх концентрація може проявлятися на фотоснимку. Приклад дислокаційної структури гафнію після холодної прокатки показан на рис. 3а.

С підвищенням температури отжига холоднодеформованого гафнію концентрація дислокаций знижується, і виникають області з низькою концентрацією дислокаций.

Такі структурні зміни добре видні після отжига при температурі 970К (рис.3б). Після такої термообробки виникають блоки розміром 0,1 - 0,5 мкм з чітко вираженими дислокаційними границями і з розорієнтацією, досягаючою кілька градусів (з вимірювань за електронограмами). Такі структурні зміни можна пояснити тим, що при цих умовах отжига має місце початкова стадія рекристалізації.

Підвищення температури отжига до 1123К приводить до того, що в результаті збиральної рекристалізації виникають зерна розміром кілька десятків мікрон (за даними оптическої мікроскопії середній розмір зерен ~ 30 мкм). Внутріс таких зерен концентрація дислокаций знижується до величини ~1×10⁸ см⁻².

Існує звідня з електронограм, при проведенні мікродифракційних досліджень, можна сказати, що

першу стадію зворота електросопротивлення зазвичай приписують [7] зменшенню кількості точечних дефектів, таких як власні атоми внедрення, міжузельні атоми, а при дальнішому підвищенні температури отжига вихід вакансій зі стоками, якими є дислокації і межі зерен. У наших експериментах ми не обнаружили розділення цих стадій. Друга стадія зворота електросопротивлення (отжиг при температурах більше 800К) відповідає зменшенню концентрації дислокаций [7].

Електронно-мікроскопічні дослідження структури гафнію прокатаного на 30% при комнатаї температурі показали, що пластична деформація при прокатці протекала за рахунок скольження і дублерування. Плотність дислокаций в зернах становить близько 8×10¹⁰ см⁻², а розмір

после прокатки и последующих отжигов текстура исследуемых образцов такова, что базисные плоскости этого металла с ГПУ решеткой располагается параллельно плоскости прокатки с отклонением от параллельности в несколько градусов.

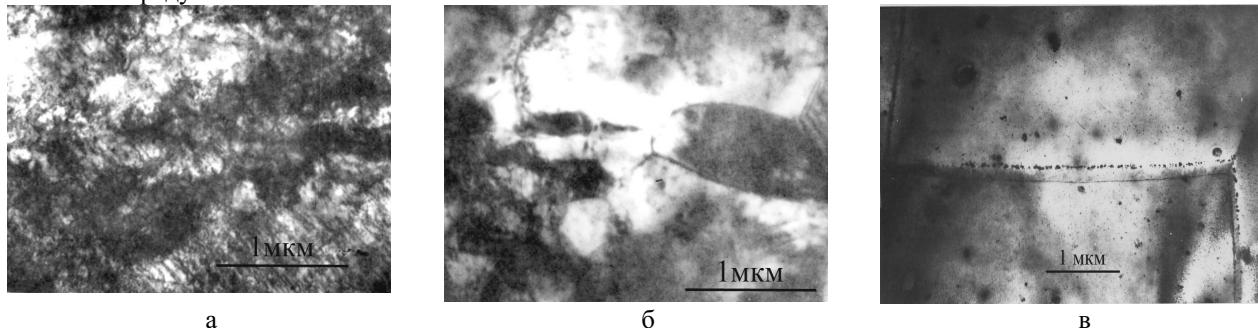


Рис. 3. Дислокационная структура гафния после прокатки на 30%
а - при 300К, б – при последующих отжигах при 970К, в - при 1123К

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая изменения механических свойств гафния ГФЭ-1, прокатанного при комнатной температуре на 30% с изменением этих свойств йодидного гафния [2] можно отметить, что при прокатке на одну и ту же степень деформации йодидный гафний упрочняется меньше, чем ГФЭ-1, что хорошо видно по приросту твердости. Так микротвердость йодидного гафния после прокатки возрастает до 2600 МПа, а у ГФЭ-1 до 3500 МПа. Это, скорее всего, связано с различной степенью чистоты этих материалов. Температура отжига, при которой отмечается переход к более резкому снижению микротвердости, для обоих сортов гафния близка к 800К. Сравнивая поведение прочностных характеристик можно отметить, что при отжиге выше этой температуры имеет место более резкое изменение параметров прочности и пластичности. Такое изменение микротвердости и характеристик прочности и пластичности в зависимости от температуры отжига хорошо коррелирует с изменением электросопротивления (рис. 2).

Сравнивая изменение механических свойств обоих сортов гафния и изменения дислокационной структуры при отжиге (рис. 3) можно сказать, что при температурах отжига выше 800К возврат механических свойств и электрического сопротивления связан с процессом перераспределения дислокаций и связанный с ним начальной стадией рекристаллизации. Дальнейшее повышение температуры отжига сопровождается собирательной рекристаллизацией, а отжиг при 1123К приводит к образованию зернистой структуры со средним размером зерна ~30 мкм.

ВЫВОДЫ

Прочность образцов гафния, предварительно прокатанных на 30% при комнатной температуре с повышением температуры отжига до 1123К, как в направлении прокатки, так и поперек ее, снижается, а относительное удлинение возрастает, но в поперечном направлении намного меньше.

Возврат механических свойств, исходя из данных по изменению электросопротивления и дислокационной структуры, состоит из двух основных стадий. Первая стадия при отжиге до 800К связана уходом к стокам и аннигиляцией точечных дефектов, а вторая связана с перераспределением дислокаций и рекристаллизацией.

Сравнение механических свойств гафния ГФЭ-1, прокатанного при комнатной температуре на 30% с изменением подобных свойств йодидного гафния показало, что при прокатке на одну и ту же степень деформации йодидный гафний упрочняется меньше, чем ГФЭ-1, что хорошо видно по изменению микротвердости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлургия гафния /Под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса. – М.: Металлургия, 1967. – 307с.
2. В.Д. Рисованный, Е.П. Ключков, В.Б. Пономаренко Гафний в ядерной технике, НИИАР, Димитровград, 1993.-143с.
3. И.М. Неклюдов, В.М. Ажака, К.В. Ковтун, А.А. Васильев, Р.В. Ажака, М.П. Старолат, С.П. Стеценко, К.А. Линдт, В.М. Болков, В.И. Попов, Ю.В. Мочалов Подготовка производства конструкционных материалов из гафния //Наука та інновації. - 2009. - Т.5, №2. - С.23-31.
4. И.М. Неклюдов, В.М. Ажака, П.Н. Вьюгов, К.В. Ковтун, М.П. Коцарь, А.П. Мухачев Новая технология производства гафния ядерной чистоты //Научные ведомости Белгородский государственный университет, серия Физика. – 2001. - №1(14). - С.127-132
5. N.N. Pilipenko, I.B. Dolya, P.N. V'yugov, S.D. Lavrinenco, R.V. Azhazha. Mechanical Properties of Hafnium // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42, №6. – P.617-621.
6. Laura B., Adessio, Ellen K. Ceretta, and George T. Gray // Metallurgical and Material Transactions. – 2005. - Vol. 36 A, November. – P. 2893-2903.
7. Ван Бюрен Дефекты в кристалах. - М.: Изд-во иност. лит., 1962. –584с.