

ДИССИПАТИВНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 70...950 К

*В.С.Оковит, Л.А.Чиркина, Я.Д.Стародубов, В.И.Соколенко,
В.В.Калиновский, К.В.Ковтун, Р.В.Ажажа*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1, Украина; E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua*

Исследованы диссипативные и механические свойства гафния марки ГФЭ-1 в температурном интервале 70...950 К в деформированном состоянии и после отжигов при температурах 673, 873, 1073, 1123, 1373 и 1473 К. Показано, что для деформированных и отожженных при 673 и 873 К образцов характерно наличие пика внутреннего трения в области 160...250 К и соответствующего перегиба на температурной зависимости модуля сдвига. После отжигов при $T \geq 1073$ К низкотемпературный пик внутреннего трения исчезает и наблюдается смещение температуры резкого подъема декремента затухания от 400 до 750 К. С увеличением температуры испытаний при монотонном снижении характеристик прочности происходит немонотонное изменение пластичности образцов, деформированных прокаткой при 1273 К на 80 % и отожженных при 1123 К. Обсуждаются причины наблюдаемых структурно-чувствительных эффектов изменения свойств гафния.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей для эффективной эксплуатации ядерных реакторов является оптимизация свойств материалов, используемых в качестве поглотителей, элементов управления, регулирования и защиты. В последнее время для органов СУЗ в энергетических реакторах ВВЭР-1000 разрабатываются и исследуются новые материалы – гафний и сплавы на его основе. Использование гафния и его сплавов является перспективным как в качестве органов СУЗ, так и для создания ПЭЛ благодаря удачному сочетанию его нейтронно-физических, механических и химических свойств, что даёт возможность увеличения срока эксплуатации изделий из гафния в атомной технике до 15 лет.

Целью данной работы было исследование диссипативных и механических свойств гафния в диапазоне температур 70...950 К.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В качестве материала исследования был взят гафний марки ГФЭ-1 чистотой 99,7 мас. % с содержанием $O_2 < 0,05$ мас. %, $Fe \approx 0,03...0,04$ мас. % и $Zr = 0,2$ мас. %. В состоянии поставки материал представлял слиток $\varnothing 150$ мм. Слиток протачивали до прутка $\varnothing 90$ мм. Затем пруток подвергался ковке при 1273 К для получения прутка $\varnothing 30$ мм. Пруток $\varnothing 30$ мм зачехловывали в Ст.3 и экструдировали до $\varnothing 10$ мм при 1273 К. Окончательная процедура – волочение при 973...1023 К до $\varnothing 1$ мм. В результате такой деформации были получены текстурированные образцы с разориентацией субзерен не более 2° . Субзерна неравноосные, удлинены в перпендикулярном базисной плоскости направлении. Средний размер субзерен $d = 0,14$ мкм. Соотношение продольного и поперечного размера субзерен составляло 4 [1,2]. Эти образцы считались «исходными».

Исследование диссипативных и упругих свойств осуществлялось на образцах гафния в различных структурных состояниях, создаваемых: а) волочением на 90 % при 973...1023 К («исходные» образцы);

б) отжигом «исходных» образцов при 673, 873, 1073 и 1123 К в течение 1 ч для снятия напряжений; в) отжигом «исходных» образцов при 1373 К в течение 5 ч для перевода примесей из частиц выделений и границ раздела в твёрдый раствор; г) отжигом «исходных» образцов при 1473 К в течение 2 ч. Отжиги проводились в вакууме 10^{-5} Торр.

Внутреннее трение (декремент затухания δ) и модуль сдвига G измеряли на образцах $\varnothing 1$ мм, длиной 30 мм на установке типа обратного крутильного маятника на частотах $f = 0,16$ и $0,36$ Гц в амплитудонезависимой части внутреннего трения (амплитуда колебаний не превышала 10^{-5}) в области температур 70...950 К.

Механические свойства гафния (предел пропорциональности $\sigma_{пр}$, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_B , равномерное удлинение ϵ_p , общее удлинение $\epsilon_{общ.}$) определялись в условиях активного растяжения со скоростью 10^{-3} с $^{-1}$ в интервале температур 77...650 К на образцах в виде двойных лопаток с размером рабочей части $0,8 \times 2,4 \times 17$ мм, вырезанных электроискровым способом из гафниевых пластин, полученных путем прокатки при 1273 К с суммарной деформацией 80 %. Образцы отжигались при 1123 К в вакууме 10^{-5} Торр в течение 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диссипативные свойства гафния. Результаты измерения температурной зависимости внутреннего трения H_f в «исходном» состоянии приведены на рис.1 (кривая 1). Видно, что на зависимости $\delta(T)$ фиксируется высокий пик внутреннего трения с максимумом при 200 К, а при нагреве образца выше 400 К наблюдается резкий рост декремента затухания вплоть до 650 К.

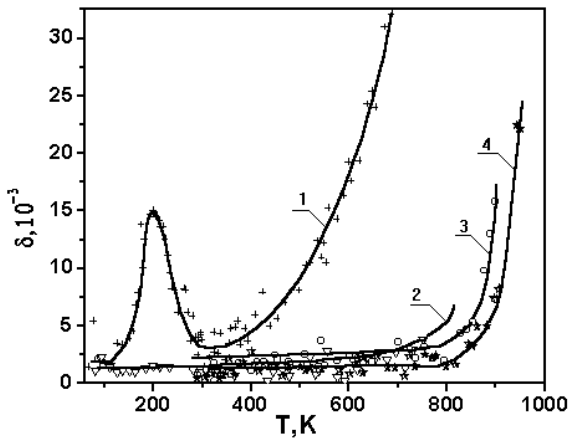


Рис. 1. Температурные зависимости декремента затухания образцов гафния в "исходном" состоянии (волочение при 973 К от Ø10 мм до Ø1 мм) (крив. 1) и после отжига при 1123 К в течение 1 ч (крив. 2), при 1373 К в течение 5 ч (крив. 3) и при 1473 К в течение 2 ч (крив. 4). $f=0,36$ Гц

Изменение частоты измерения внутреннего трения от 0,36 до 0,16 Гц приводит к смещению пика в сторону низких температур (рис. 2). Этот факт свидетельствует о том, что процесс структурных изменений, вызывающий появление пика внутреннего трения, имеет релаксационную природу, и энергия активации этого процесса может быть определена по формуле [3,4]: $H = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{f_2}{f_1}$, где $R=8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/град – газовая постоянная; T_1 и T_2 – температуры максимумов при изменении частоты от f_1 до f_2 .

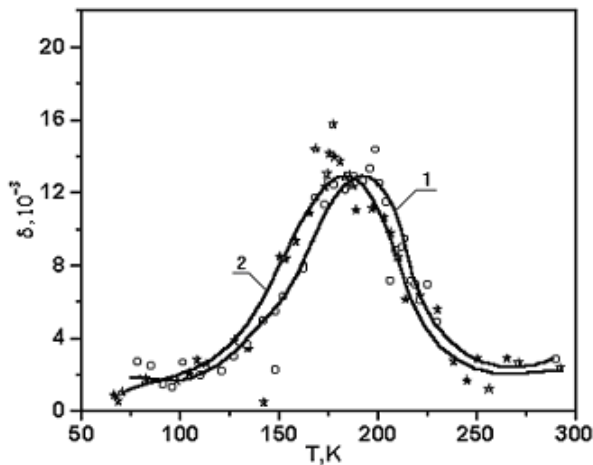


Рис. 2. Влияние частоты измерения на температурную зависимость декремента затухания "исходного" образца Hf (крив. 1 - 0,36 Гц, кривая 2 - 0,16 Гц)

Энергия активации процесса, вызывающего пик с максимумом вблизи 200 К, оказалась равной 0,22 эВ, что совпадает с энергией активации пиков Бордони, природу которых можно интерпретировать как тепловую активацию дислокационных линий при наличии вакансий и примесных атомов. Полагая, что обнаруженный пик внутреннего трения, подобно традиционному пику Бордони, может быть

удалён отжигом деформированного материала, были проведены отжиги "исходного" образца при 673, 873 и 1073 К. Результаты измерения внутреннего трения приведены на рис. 3.

Видно, что высота пика при повышении температуры отжига от 673 до 873 К уменьшается, а температура максимума смещается в сторону низких температур. Отжиг при 1073 К приводит к полному исчезновению пика внутреннего трения. Характер изменения высоты этого максимума от температуры отжига приведен на рис. 4.

Повышение температуры отжига образцов Hf до 1123...1473 К, кроме подавления пика внутреннего трения в области низких температур, в области высоких температур способствует смещению резкого подъёма декремента затухания от 400 К для "исходного" состояния до 700...800 К для отожжённых образцов (рис. 1). Причём, чем выше температура отжига, тем при более высокой температуре реализуется этот подъём кривой $\delta(T)$.

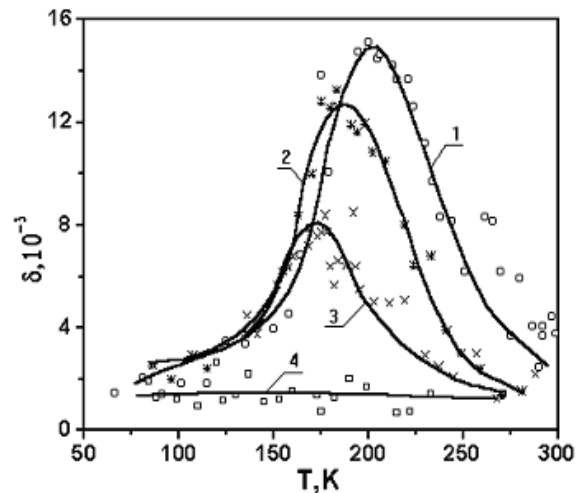


Рис. 3. Изменение параметров пика внутреннего трения гафния в "исходном" состоянии в зависимости от температуры отжига: 1 - "исходное" состояние; 2 - после отжига при 673 К; 3 - после отжига при 873 К; 4 - после отжига при 1073 К

Модуль сдвига гафния. Температурная зависимость модуля сдвига Hf в разных структурных состояниях приведена на рис. 5. Для гафния в "исходном" состоянии характерно изменение наклона зависимости $G(T)$ в области низкотемпературного пика внутреннего трения (170...350 К). При $T \geq 350$ К снова меняется скорость линейной зависимости $G(T)$ (рис. 5, кривая 1). После отжига "исходного" образца при 673 и 873 К на кривых $G(T)$ обнаруживается тенденция к аномальному уменьшению модуля сдвига в области 70...250 К (крив. 2, 3). Повышение температуры отжига до 1073 К заметно повышает абсолютную величину модуля сдвига, не меняя характера зависимости $G(T)$ по сравнению с "исходным" образцом, несмотря на то, что пик внутреннего трения после отжига при 1073 К исчезает (крив. 4).

Дальнейшее повышение температуры отжига до 1123 и 1373 К вызывает ещё большее увеличение

уровня модуля сдвига во всём исследованном интервале температур (70...900 К) (см. рис.5, крив.5, 6). Обращает на себя внимание абсолютная величина модуля сдвига и характер его температурной зависимости при повышении температуры отжига до 1473 К: уровень $G(T)$ снижается в диапазоне 300...900 К и возникает немонотонность изменения модуля сдвига от температуры. Более резкое размягчение модуля сдвига отмечается в областях 570...720 К и при $T > 810$ К (см. рис.5, крив.7). Характерно, что для Hf, отожжённого при 1373 К, температура 720 К также является особой точкой - меняется наклон зависимости $G(T)$ (см. рис.5, крив.6).

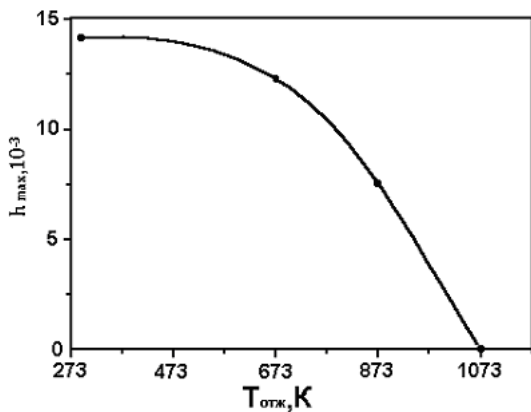


Рис.4. Изменение высоты пика при 200 К для образца гафния в "исходном" состоянии от температуры отжига

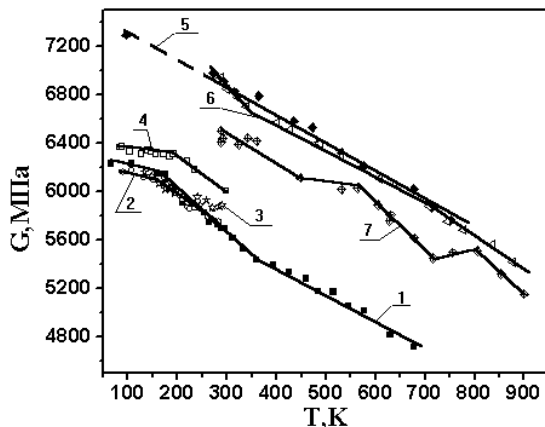


Рис.5. Температурная зависимость модуля сдвига образца гафния в "исходном" состоянии (крив.1) и после отжигов при 673 К (крив.2), 873 К (крив.3), 1073 К (крив.4), 1123 К (крив.5), 1373 К (крив.6), и 1473 К (крив.7)

Обнаруженные в данной работе пики внутреннего трения в области 160...250 К и соответствующие перегибы на зависимостях $G(T)$ могут быть следствием наличия специфической дислокационной структуры в окружении точечных дефектов, которая удерживается в материале до высоких температур в результате высоких полей внутренних напряжений, создаваемых ярко выраженной текстурой деформации. Термоактивация в процессе отжигов при 673...873 К способствует частичному снятию напряжений, перераспределению легкоподвижных точечных

дефектов на дислокации и границы раздела разных типов, что вызывает уменьшение высоты пика внутреннего трения. Подавление пика на зависимости $\delta(T)$ и существенный рост модуля сдвига после отжигов при $T \geq 1073$ К может быть следствием начала разрушения текстуры и активации процесса рекристаллизации.

Характеристики прочности и пластичности гафния. Температурные зависимости характеристик прочности и пластичности гафния в области 77...650 К приведены на рис.6 и 7.

Изучение механических свойств Hf показало, что с повышением температуры от 77 до ~160 К величина σ_B практически не меняется и составляет ~650 МПа, а затем монотонно снижается со средним температурным коэффициентом $d\sigma_B/dT \approx 0,95$ МПа/К в области 160...400 К и $d\sigma_B/dT \approx 0,85$ МПа/К в области 400...650 К, достигая при 650 К значения 240 МПа (см. рис.6, крив.1). Пределы текучести и пропорциональности при этом изменяются примерно по линейному закону с существенно меньшим температурным коэффициентом $d\sigma/dT \approx 0,3$ МПа/К с 350 МПа при 77 К до 160 МПа при 650 К для $\sigma_{0,2}$ и с 320 МПа при 77 К до ~150 МПа при 650 К для $\sigma_{пц}$ (см. рис.6, крив.2, 3).

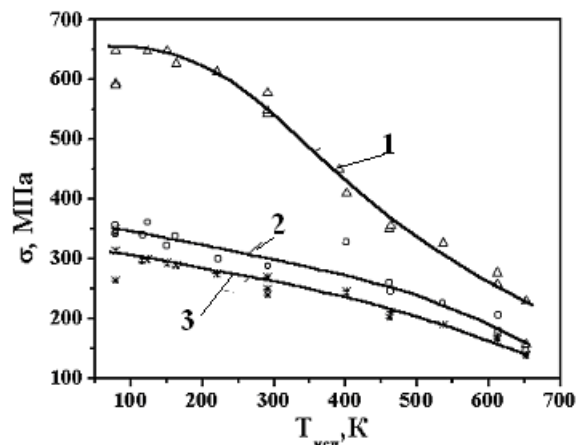


Рис.6. Температурная зависимость предела прочности (1), условного предела текучести (2) и предела пропорциональности (3) гафния, прокатанного при 1273 К на 80% и отожженного при 1273 К в течение 1 ч

Температурная зависимость относительного удлинения (равномерного и общего) (см. рис.7) характеризуется тремя областями: областью резкого роста при повышении температуры от 77 до 160 К (от 2 до 12%), областью слабого изменения $\epsilon_{общ}$ и падения ϵ_p в области 160...400 К и монотонного роста выше 400 К, достигающего при 650 К высокой пластичности ($\epsilon_p \approx 40\%$, $\epsilon_{общ} \approx 45\%$).

Обращает на себя внимание разный характер температурных зависимостей $\sigma(T)$ для разных уровней упрочнения. Для $\sigma_{пц}$ и $\sigma_{0,2}$, т.е. на уровне I стадии деформационного упрочнения, напряжение пластического течения характеризуется, как обычно, линейной зависимостью от температуры, особенно для низких температур. При переходе к III стадии деформационного упрочнения (при приближении к σ_B)

температурная зависимость напряжения пластического течения распадается на три области: область независимости σ_B от температуры (77...160 К), область линейного падения напряжения пластического течения с ростом температуры (160...400 К) и область более слабой зависимости σ_B от температуры (400...650 К). Более того, при сопоставлении зависимостей предела прочности (см. рис.6, крив.1) и модуля сдвига (см. рис.5, крив.1) от температуры видно, что и на кривой $G(T)$ также можно выделить три области, совпадающие и по температурным интервалам, и по характеру изменения измеряемых параметров от температуры: область очень слабой зависимости $G(T)$ (70...200 К) и две области (200...350 К и 350...700 К) линейного снижения модуля сдвига с разными скоростями.

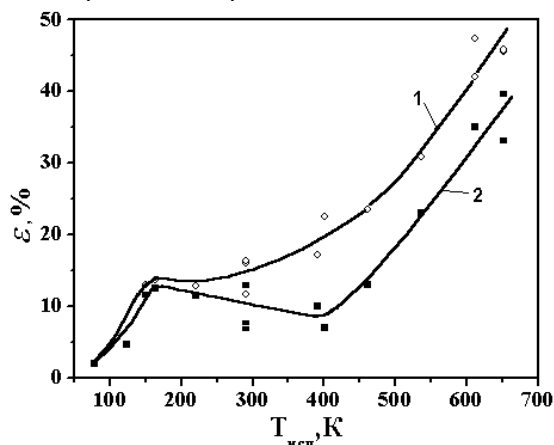


Рис.7. Температурная зависимость относительно общего (1) и равномерного (2) удлинения гафния, прокатанного при 1273 К на 80% и отожжённого при 1273 К

Важно отметить, что вторая область на кривых $\sigma_B(T)$ и $G(T)$ совпадает с температурной областью проявления пика внутреннего трения на зависимости $\delta(T)$ для деформированного состояния (см. рис.1 и рис.3). Характерно, что вторая температурная область и на зависимости относительного удлинения (ϵ) от температуры (160...400 К) также соответствует температурной области пика внутреннего трения и имеет важную особенность – падение пластичности с ростом температуры (см. рис.7., крив.2).

Слабую зависимость $\sigma_{0,2}(T)$ и рост пластичности при понижении температуры имеют металлы с ГЦК-решёткой и металлы с ГПУ-решёткой, ориентированные для реализации скольжения по плоскостям с наиболее плотной упаковкой атомов, зависящей от отношения кристаллографических осей c/a («идеальное» отношение $c/a=1,633$). Поэтому у гафния, характеризуемого $c/a=1,582$, скольжение должно осуществляться по плоскостям призмы $(10\bar{1}0)$. Однако при изучении механических свойств ГПУ-металлов нужно ориентироваться не только на табличные данные c/a , а учитывать количество, тип и распределение примесей, величину, анизотропию и температурную зависимость энергии дефектов упаковки, а также критерии легкости скольжения из анизотропной теории упругости [5,6]. Для Hf проявление наблюдаемых зависимостей $G(T)$, $\sigma_m(T)$, σ

$\sigma_{0,2}(T)$ и $\epsilon_p(T)$ может быть следствием существования азимутальной текстуры (0002), возникающей после развала аксиальной текстуры $(10\bar{1}0)$ в результате отжига при 1123 К [2]. Наличие азимутальной текстуры (0002), очевидно, обеспечивает легкое термоактивированное течение материала в области 160...400 К.

Анализ температурных зависимостей измеряемых параметров и сопоставление с литературными данными [4,7-9], позволяет высказать предположение о механизмах, контролирующих пластическую деформацию гафния в исследованных температурных интервалах. В области низких температур (77...160 К) основным механизмом сопротивления пластическому деформированию в гафнии являются решеточные силы трения, температурная зависимость которых определяется температурной зависимостью модуля сдвига. В температурной области пика внутреннего трения (160...400 К) величина напряжения пластического течения связана с уровнем тепловой активации краевых дислокаций для преодоления точечных стопоров различных размеров. В области 400...650 К критические скальвающие напряжения, очевидно, в основном будут определяться количеством и распределением примесей, величиной энергии дефекта упаковки и её температурной зависимостью, что обеспечивает склонность металла к поперечному скольжению винтовых дислокаций.

ВЫВОДЫ

1. Изучены температурные зависимости внутреннего трения и модуля сдвига в области 70...950 К гафния в разных структурных состояниях, создаваемых деформацией волочением при 973 К от $\varnothing 10$ мм до $\varnothing 1$ мм и отжигами при 673, 873, 1073, 1123, 1373 и 1473 К.

2. Показано наличие пика внутреннего трения и соответствующего ему перегиба на зависимости $G(T)$ в области 160...250 К для «исходного» и отожжённых при 673 и 873 К образцов Hf.

3. Установлено, что отжигами при 673 и 873 К снижается высота пика и смещается температура его максимума в область низких температур. Отжиг при $T \geq 1073$ К приводит к полному исчезновению пика внутреннего трения и смещает температуру резкого подъёма декремента затухания от 400 до 750 К.

4. Определена энергия активации процесса, ответственного за пик внутреннего трения при 200 К. ($H=0,22$ эВ). Высказывается предположение, что природа пика внутреннего трения имеет тот же механизм, что и пики Бордони в ГЦК- и ГПУ-металлах, и может быть связана с тепловой активацией специфических дислокационных линий, удерживаемых в материале высокими напряжениями, создаваемыми текстурой деформации гафния, при наличии вакансий и примесных атомов.

5. Показано, что с увеличением температуры испытаний при монотонном снижении характеристик прочности происходит немонотонное изменение пластичности образцов, деформированных прокаткой при 1273 К на 80 % и отожженных при 1123 К,

что может быть связано со сменой механизмов, контролирующих пластическую деформацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.В.Бородин, Е.В.Рудичев. Исследования микроструктуры экструдированного гафния марки ГФЭ-1 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "ФРП и РМ"*(80). 2001, №4, с.62-64.
2. Д.Г.Малыхин, В.М.Ажажа, К.В.Ковтун. Исследование текстуры и субструктуры деформации и рекристаллизации прутков и пластин из гафния // *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 2002, с.156.
3. T.S.Ke. Stress Relaxation across Grain Boundaries in Metals // *Phys. Rev.* 1947, v.72, №1-6, p.41.
4. В.С.Постников. *Внутреннее трение в металлах*. М.: "Металлургия" 1974, 351 с.
5. И.А.Гиндин, Л.А. Чиркина, В.М.Ажажа, В.С. Беловол, В.А. Еленский, Г. П.Ковтун, В.С.Оковит. Температурная и ориентационная зависимости физико-механических свойств чистых и особо чистых монокристаллов рения // *Тугоплавкие металлы, Сплавы и соединения с монокристаллической структурой*. М.: «Наука», 1984, с.141-147.
6. Ж.А.Гич, Р.А.Джефери, Б.Смит. Характеристики деформации монокристаллов рения // *Проблемы современной металлургии*. 1960, т.53, №5, с.139-152.
7. Ван Бюрен. // *Дефекты в кристаллах*. М.:Изд.ИЛ, 1962, 584с.
8. М.Л. Бернштейн, В.А.Займовский.// *Структура и механические свойства металлов*. М.: «Металлургия», 1970, 472с.
9. Р.Бернер, Г.Кронмюллер.// *Пластическая деформация монокристаллов*. М.: «Мир», 1969, 272с.

ДИСИПАТИВНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАФНІЮ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 70...950 К

В.С.Оковит, Л.А.Чіркаіна, Я.Д.Стародубов, В.І.Соколенко, В.В.Каліновський, К.В.Ковтун, Р.В.Ажажа

Досліджені дисипативні і механічні властивості гафнію марки ГФЭ-1 в температурному інтервалі 70... 950 К в деформованому стані і після відпалів при температурах 673, 873, 1073, 1123, 1373 і 1473 К. Показано, що для деформованих та відпалених при 673 та 873 К зразків характерна наявність піка внутрішнього тертя в області 160...250 К і відповідного перегину на температурній залежності модуля зсуву. Після відпалів при $T \geq 1073$ К низькотемпературний пік внутрішнього тертя зникає і спостерігається зсув температури різкого підйому декремента загасання від 400 до 750 К. З збільшенням температури іспитів при монотонному зниженні характеристик міцності відбувається немонотонна зміна пластичності зразків, деформованих прокаткою при 1273 К на 80 % і відпалених при 1123 К. Обговорюються причини структурно-чутливих ефектів зміни властивостей гафнію, що спостерігаються.

DISSIPATIVE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HAFNIUM IN TEMPERATURES RANGE 70...950 K

V.S.Okovit, L.A.Chirkina, Ya.D.Starodubov, V.I.Sokolenko, V.V.Kalinovsky, K.V.Kovtun, R.V.Azhazha

Dissipative and mechanical properties of HFE-1 hafnium in a temperature range 70 ... 950 K in the deformed state and after annealing at temperatures 673, 873, 1073, 1123, 1373 and 1473 K are investigated. It was shown, that for deformed and annealed at 673 and 873 K samples is characteristic the presence of peak of internal friction in the range 160... 250 K and a corresponding kinks on temperature dependences of a shear modulus. After annealing at $T \geq 1073$ K the low-temperature peak of internal friction disappears and displacement of temperature of sharp rise of decrement of attenuation from 400 up to 750 K is observed. When the testing temperature increases there are the monotonous decrease of strength characteristics and nonmonotonic change of plasticity of the samples deformed by a rolling at 1273 K on 80 % and annealed at 1123 K take place. The reasons of observed structural-sensitive effects of properties change of hafnium are discussed.