

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

Зуйок Валерій Анатолійович

УДК 621.039:534

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

01.04.21 – радіаційна фізика і ядерна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Красноручський Володимир Семенович**, Науково-технічний комплекс «Ядерний паливний цикл» (НТК ЯПЦ) Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, директор

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Зубарєв Євгеній Миколайович**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, професор кафедри фізики металів і напівпровідників

доктор технічних наук, кандидат фізико-математичних наук, с.н.с. **Литвиненко Володимир Вікторович**, Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, заступник директора з наукової роботи, керівник відділу фізики взаємодії випромінювання з речовиною

Захист дисертації відбудеться «20» жовтня 2020 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

Автореферат розісланий « » вересня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01



Мануйленко О.В

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 надійності функціонування визначаються, в першу чергу, надійністю елементів конструкції активної зони (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.

Одним з перспективних нейтронно-поглинаючих матеріалів є металевий гафній. При умові його використання 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 ($\sim 1730^\circ\text{C}$) 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 в активній зоні 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 ГЦУ 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, та других тем цієї програми з шифром: III-1-11 (2011-2015 рр.), № держреєстрації 0111U007673; III-1-16 (2016-2020 рр.), № 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 активній зоні 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 збірної 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 активній зоні (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 поглинаючого елемента Нf-В₄С 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 степеневій (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 математичний опис 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 [1-5, 7-14, 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 [6, 15]. Здобувач самостійно провів пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертаційного дослідження.

В роботах [1, 2, 11, 14, 16, 18] дисертант навів 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, температурно-часові інтервали первинної, збірної й вторинної рекристалізації.

В роботах [3, 4, 8, 12, 13] здобувач навів 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); корозійну стійкість в середовищі складу і параметрів теплоносія першого контуру 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, а також брав в них участь.

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

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

В роботах [6, 15] здобувач проводив корозійні випробування зразків металевого гафнію та таблеток гафнату диспрозію. Здобувач виконував наступні роботи: підготовку поверхні зразків; корозійні випробування в статичних автоклавах в середовищі складу і параметрів теплоносія першого контуру 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. [14]; XVII Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 04-09 вересня 2006 р. [16]; XVIII Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 08-13 вересня 2008 р. [17, 18]; XIX Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 06-11 вересня 2010 р. [19]; XX Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, м. Алушта, 10-15 вересня 2012 р. [13]; 4-й Міжнародній конференції «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», м. Харків, 12-15 вересня 2017 [15].

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та задачі, що необхідно розв'язати для досягнення поставленої мети дослідження. Сформульовано основні результати роботи, їх наукова новизна та практичне значення, висвітлено внесок здобувача, наведено відомості про публікації за темою дисертації, апробацію роботи та її структуру.

У першому розділі «Стан питання. Основні характеристики гафнію» наведено огляд літературних джерел з проблеми термомеханічної обробки металевого гафнію, а також наявних даних по фізико-механічним властивостям гафнію складу ГФЕ-1. Проведено аналіз робіт, присвячений структуроутворенню при деформації та відпалу (рекристалізація).

Проведений огляд основних фізико-механічних властивостей виробів з гафнію складу ГФЕ-1 показав, що дані по впливу структурно-текстурного стану на механічні властивості, радіаційну та корозійну стійкість відсутні або отримані для умов (параметрів), які не пов'язані з умовами а.з. В огляді наведено основні умови експлуатації ПС СУЗ в а.з. реакторів ВВЕР-1000, які необхідні для обґрунтування умов, що моделюють випробування прутків гафнію.

У висновку на основі проведеного огляду поставлена мета роботи і сформульовані конкретні завдання досліджень.

Другий розділ «Об'єкти та методи дослідження» присвячено опису матеріалів, експериментального устаткування і методик дослідження.

У роботі, в якості вихідного матеріалу для проведення досліджень, використовувався металевий гафній марки ГФЕ-1. Відповідно з сертифікатом, хімічний склад злитку гафнію відповідає ТУ У 14312708.183-95. Зразки для досліджень виготовлялися з прутків, вироблених зі злитків методом кування. Представлено результати дослідження макро- і мікроструктури злитку.

В розділі представлено дані по експериментальному устаткуванню, яке було задіяно для проведення досліджень та випробувань, а також методи досліджень. Наведено метод розрахунку текстурного орієнтаційного параметру Кернса, що показує, яка частина всіх базових площин кристалітів розташована уздовж осі прутка.

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

У третьому розділі «Фізичні закономірності зміни структурно-текстурного стану металевого гафнію при термообробці» 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 характеристик прутків гафнію.

Визначено гранично допустимий ступінь деформації, перевищення якого супроводжується утворенням макротріщин. Встановлено, що для гафнію, який пройшов стадію руйнування литої структури злитку, незалежно від виду деформації (кування, прокатка і т. д.), ступінь одиничного обтиску не повинен перевищувати 36 %. Для досягнення більш високих ступенів обтиску необхідно підвищувати температуру деформації або проводити проміжні рекристалізаційні відпали.

Показано, що збільшення ступеню деформації зазвичай призводить до подрібнення зерен структури виробів з гафнію. У той же час, це не стосується високотемпературної (гарячої) деформації, в процесі якої відбувається рекристалізаційний відпал, що супроводжується збільшенням розміру

(середнього) зерна. Гаряча (при температурах вище 800 °С) деформація дозволяє досягати більш високого ступеня деформації (більше 36%) без проведення проміжних рекристалізаційних відпалів.

Встановлено, що деформація викликає формозміну прутка в цілому, а також формозміну і поворот зерен у прутку, що призводить до небажаного текстурування. Збільшення ступеня деформації призводить до кристалографічної переорієнтації зерен, яка, в свою чергу, призводить до посилення текстури (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ і зниження полюсної щільності базисних площин (0002) уздовж осі прутка, що призводить до зменшення параметра Кернса в поздовжньому напрямку (Рис. 1.а). Отримані закономірності відповідають сучасному уявленню^{1,2} про формування текстур ГЦУ металів з відношенням с/а менше ідеального (1,63).

Тепла і гаряча деформації супроводжуються аналогічною зміною параметра Кернса. На характер текстури також значно впливає і рекристалізація, про що свідчить залежність параметра Кернса (Рис. 1.б) в поздовжньому напрямку від температури деформації, з максимумом 0,255 при температурі деформації 500 °С.

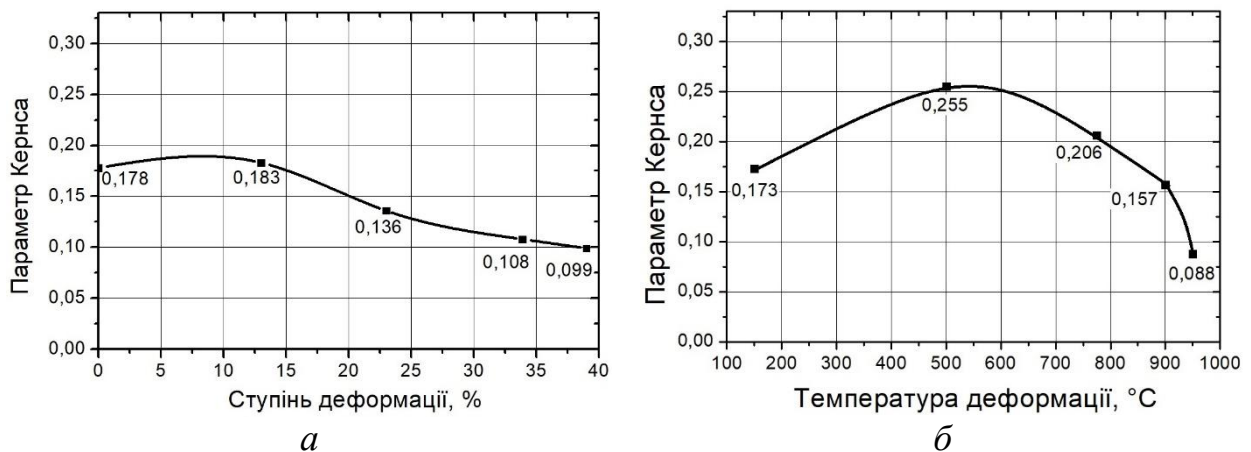


Рис. 1. Залежність параметра Кернса прутків гафнію від ступеня холодної деформації (а) та температури деформації (б) при ступені деформації 36 %

Таким чином, найбільш ізотропну текстуру прутка (наближену до 0,33), яка вважається найбільш сприятливою для збереження геометричних розмірів прутків з гафнію при реакторному опроміненні, можна отримати при теплій деформації (Рис. 1.б).

Відомо³, що температура початку/кінця первинної рекристалізації не є сталою, вона залежить від багатьох факторів, в тому числі і від часу відпалу. Визначено температурно-часові інтервали етапів первинної рекристалізації прутків гафнію, попередньо деформованих куванням на ~36% при температурі 150 °С, які представлено у вигляді діаграм рекристалізації (Рис. 2).

¹ Wang Y.N., Huang J.C. Texture analysis in hexagonal materials // Materials Chemistry and Physics. 2003. Vol.81. №1. P.11-26.

² Малыгин 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.

³ Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов // М.: Металлургия. 1967. С. 404.

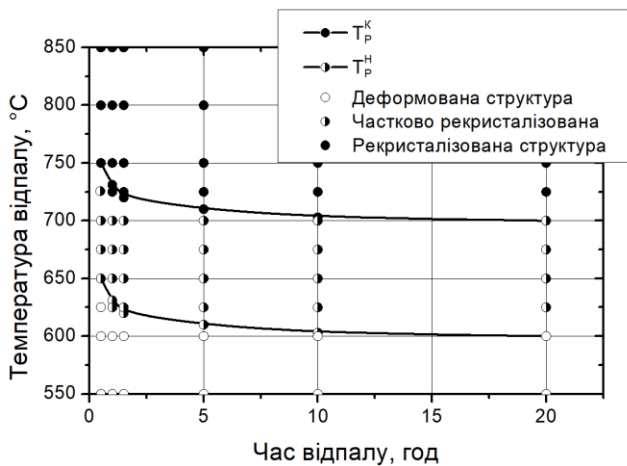


Рис. 2. Діаграма рекристалізації (температурно-часові інтервали етапів первинної рекристалізації) прутків гафнію, попередньо деформованих куванням при температурі 150 °C

прутку знаходиться в певному співвідношенні з температурою плавлення: $T_R^H = \delta T_{пл}$, де значення δ знаходиться в межах 0,35...0,39.

Визначено критичний ступінь деформації, що має велике практичне значення, так як відпал при критичному ступені деформації призводить до формування крупнозернистої структури із середнім розміром зерен ~ 240 мкм (ступінь укрупнення 10 разів) (Рис. 3). При найбільш вірогідній температурі рекристалізаційного відпалу, при виготовленні прутків гафнію, обраний на основі проведених в даній роботі досліджень (850 °C), критичний ступінь деформації становить 2,5...3%.

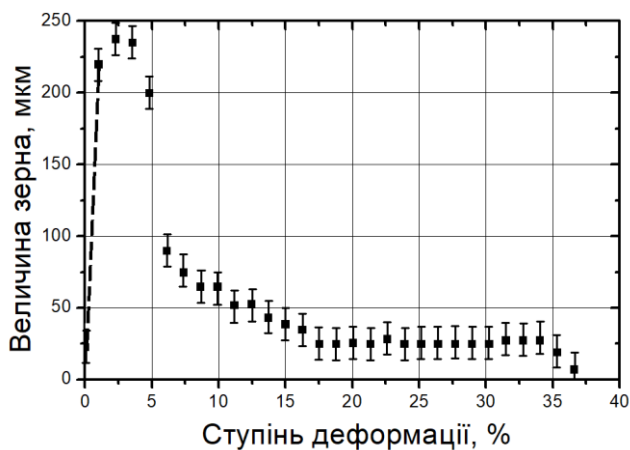


Рис. 3. Залежність середнього розміру зерен гафнію, відпаленого при температурі 850 °C протягом 1 години, від ступеня попередньої деформації прокаткою при кімнатній температурі на діаграмі розподілу зерен по розмірах

Для такого матеріалу, при витримці до 5 годин, ефективна енергія активації початку первинної рекристалізації становить 250 кДж/моль. Для прутка деформованого на 36% при температурі 500 °C, температура початку первинної рекристалізації вища та характеризується енергією 279 кДж/моль. При відпалі прутка, деформованого при температурі 900 °C та вище, первинної рекристалізації не відбувається.

Виходячи з отриманих даних, в залежності від температури та ступеня попередньої деформації прутків гафнію, температура початку рекристалізації в деформованому прутку знаходиться в певному співвідношенні з температурою плавлення: $T_R^H = \delta T_{пл}$, де значення δ знаходиться в межах 0,35...0,39.

Показано, що відпал вище температури первинної рекристалізації супроводжується подальшим ростом зерен, що приводить до збільшення середнього розміру зерна (Рис. 4) в прутках гафнію. Визначено, що відпал при температурі вище 950 °C призводить до початку вторинної рекристалізації, відмінною ознакою якої є поява зерен, розмір яких значно більше, ніж у навколишній матриці, що призводить до появи другого піку (Рис. 5).

Показано, що окрім температури відпалу, на ріст зерен впливає й час відпалу (Рис. 6). З експериментально отриманих кінетичних кривих росту зерен

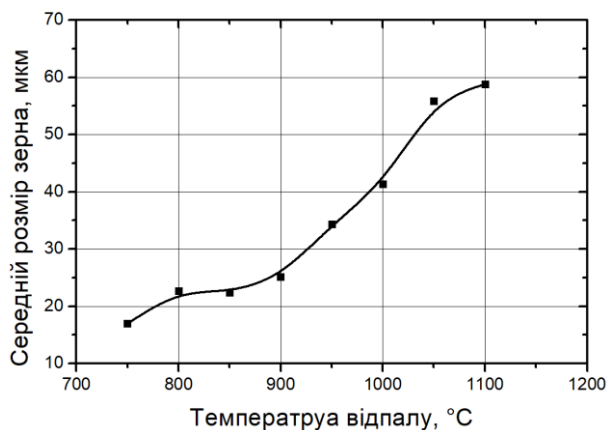


Рис. 4. Залежність середнього розміру зерна від температури відпалу для прутків гафнію, попередньо деформованих прокаткою на 36%. Тривалість відпалу 1 година

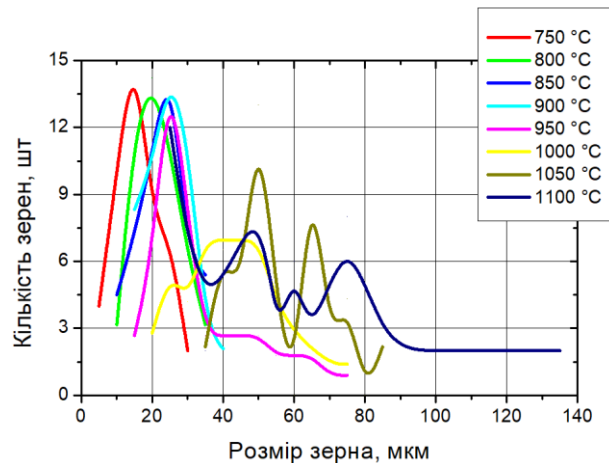


Рис. 5. Розподіл зерен по розмірах в прутках гафнію, деформованих прокаткою на 36% при кімнатній температурі і потім відпалених при різних температурах протягом 1 години

(Рис. 6) визначено енергію зростання зерен в холоднодеформованих прутках гафнію, яка становить ~ 270 кДж/моль у температурному інтервалі $750 \dots 1100$ °C і по своєму значенню співвимірна з енергією початку первинної рекристалізації ($250 \dots 279$ кДж/моль) та зі значенням енергії активації граничної самодифузії, наведеним авторами роботи⁴, яке складає 212 кДж/моль.

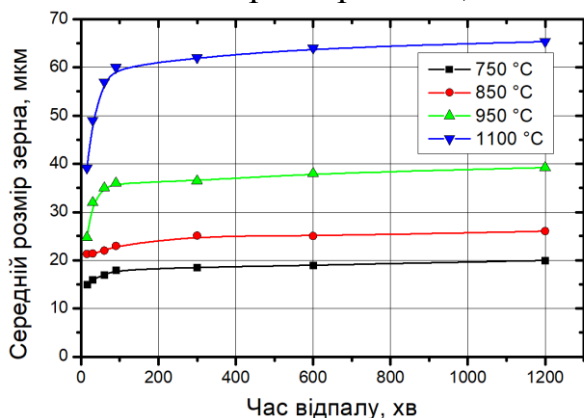


Рис. 6. Залежність середнього розміру зерна в прутках гафнію, деформованих прокаткою на 36%, від часу ізотермічного відпалу при різних температурах

Визначено закономірності зміни текстури при відпалі та оцінено можливості отримання безтекстурного прутка гафнію. Показано (Рис. 7.а), що відпал деформованих прутків гафнію призводить до переорієнтації зерен, зменшенню полюсної щільності $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 20\bar{2}1 \rangle$ та збільшенню щільності $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ і $\langle 21\bar{3}2 \rangle$ вздовж осі прутка, що супроводжується незначним збільшенням орієнтаційного параметра Кернса (Рис. 7.б), але не призводить до повного руйнування текстури деформації, що відповідає сучасному уявленню⁵ про перетворення текстури гафнію при відпалі.

⁴ 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.

⁵ 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.

Подібна закономірність спостерігалася й для екстрагованого гафнію⁶, але з дещо вищими значеннями по міцності. Подальше підвищення температури відпалу деформованих прутків гафнію призвело до незначного зниження відносного подовження, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням середнього розміру зерна.

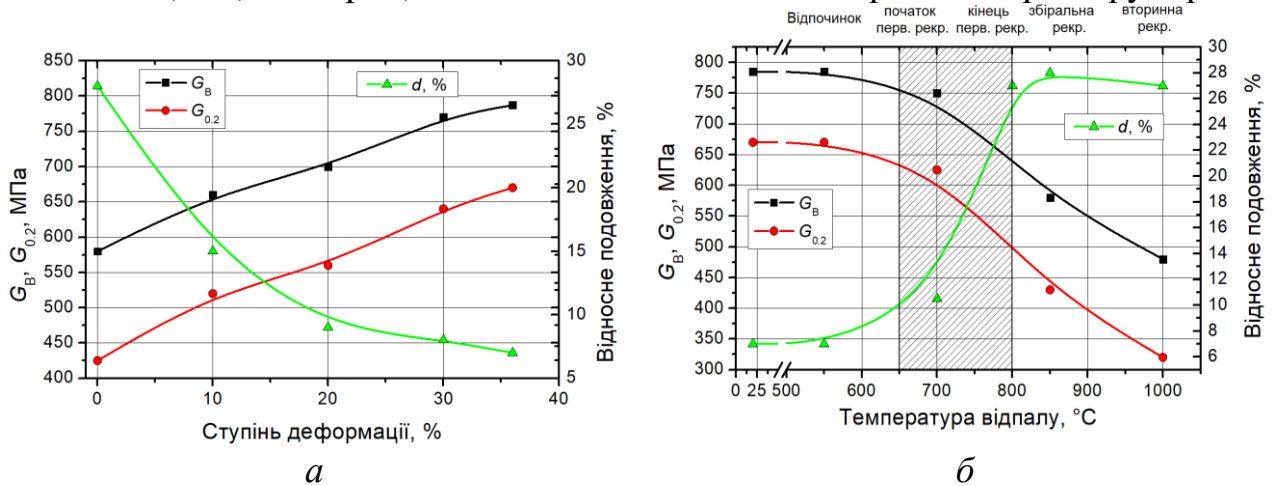


Рис.8. Залежність межі міцності, межі плинності й відносного подовження зразків вирізаних з прутків гафнію від ступеня фінішної деформації (кування) (а) і температури відпалу деформованих на 36% прутків гафнію (б)

Оскільки найбільше відносне подовження (~28%) при достатньо високій межі міцності (~575 МПа) притаманне зразкам з дрібнозернистою рекристалізованою структурою, з'являється можливість стверджувати, що найбільш прийнятний набір механічних властивостей (висока міцність та високе відносне подовження) буде мати пруток саме із зазначеними характеристиками структури.

Корозійні випробування тривалістю понад 38000 годин зразків гафнію складу ГФЕ-1 з різною структурою проведено при умовах найбільш наближених до умов а.з. реактора ВВЕР-1000 (в порівнянні з результатами наведеними в літературних джерелах⁷), а саме при температурі 350 °C і тиску 16,5 МПа в модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 при роботі на потужності.

Оскільки гафній є хімічним аналогом цирконію, а цирконієвий сплав Zr-1%Nb широко застосовується в якості конструкційного матеріалу оболонок тепловиділяючих елементів реактора ВВЕР-1000, то результати даного комплексу досліджень приведено поруч з результатами випробувань зразків сплаву Zr-1%Nb. Це дозволило запропонувати описати кінетику корозії зразків гафнію тими самими виразами, що і сплаву Zr-1%Nb, та порівняти корозійну стійкість зразків гафнію зі стійкістю матеріалу, який вже застосовується в а.з.

Кінетика корозії рекристалізованих зразків гафнію та цирконієвого сплаву

⁶ Коваленко И.М., Старолат М.П., Васильев А.А., Макаренко В.В., Ковтун К.В. Влияние термообработки на свойства и структуру гидроэкструдированного гафния // Физика и техника высоких давлений. 2009. Т.19. №4. С. 91-100.

⁷ Чернуха В.П., Красноручский 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, Украина, Алушта (Крым), Сентябрь 6-11 (2004). С.189-190.

Zr-1%Nb (E110) описується складною кривою, окремі ділянки якої відповідають степеневій і лінійній залежностям (Рис. 9). У початковий період часу (на степеневій ділянці) кінетичні криві окиснення зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb і гафнію, отримані гравіметричним методом, мають подібний характер і добре описуються стандартним рівнянням для цих матеріалів виду⁸:

$$\Delta G_n = K_n t^n, \quad (1)$$

де: ΔG_n – зміна маси на одиницю площі у початковий період окиснення (степеневі ділянки), мг/см²; t – час, год; K_n – константа швидкості; n – порядок реакції, який для гафнію складає $0,242 \pm 0,015$, а для цирконієвого сплаву $0,371 \pm 0,009$.

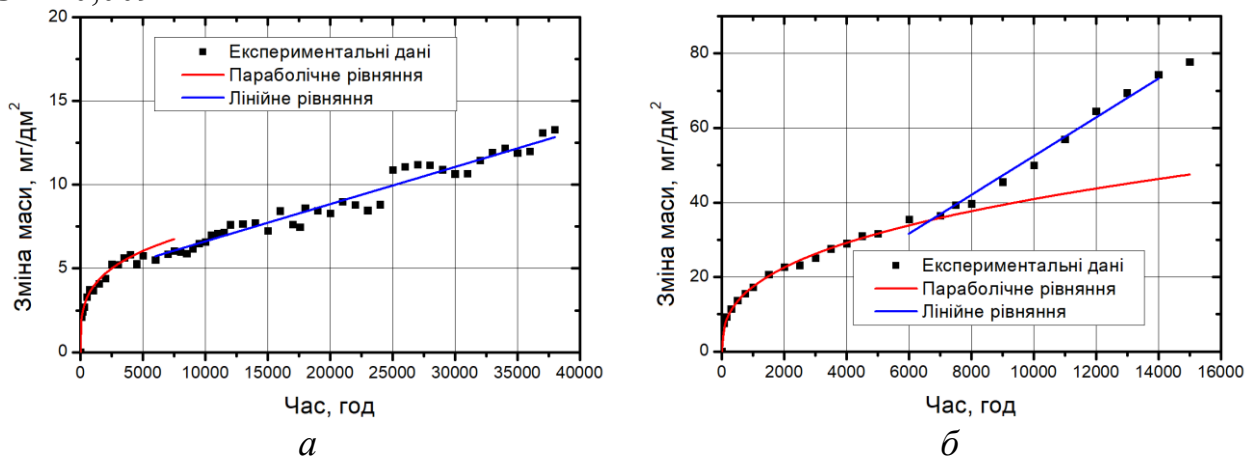


Рис. 9. Залежність зміни маси зразків гафнію (а) та цирконієвого сплаву Zr-1%Nb (б) від часу випробування при 350 °С і 16,5 МПа в модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000, побудована за даними експерименту, степеневому (1) та лінійному рівнянню (2)

При подальшому випробуванні зразків гафнію понад 6000 годин (Рис. 9.а), а цирконієвого сплаву понад 7000 годин (Рис. 9.б), зміна маси починає відповідати лінійній залежності, а швидкість корозії виражається константою, яка становить для зразків гафнію $0,000312 \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$ мг/(дм²·год), а для зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb – $5,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,62 \cdot 10^{-4}$ мг/(дм²·год).

У загальному випадку зміну маси зразків після перелому можна виразити рівнянням, що включає в себе приріст, отриманий при малих часах окиснення (початкова ділянка) і приріст після кінетичного перелому:

$$\Delta G_L = 0,725 \cdot t_{кр}^{0,242} + 0,000312 \cdot (t - t_{кр}) \quad (2)$$

де: ΔG_L – зміна маси на одиницю площі на лінійній ділянці окиснення, мг/дм²; $t_{кр}$ – час, при якому настає перелом (6 000), год; t – час випробування, який відповідає лінійній ділянці окиснення, год.

При дослідженні впливу структури прутків гафнію складу ГФЕ-1 на їх корозійну стійкість, встановлено, що кореляція між корозійною стійкістю, оціненою за результатами отриманими гравіметричним методом, та структурою

⁸ 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.

зразків, відсутня. Зразки гафнію з деформованою структурою (ступені деформації 13, 23 і 33 %) та структурою після відпалів при температурах 600, 650, 700, 750, 800, 1100 °С (які охоплюють всі основні стадії зміни структури при відпалах), мають високу корозійну стійкість та змінюють масу за подібними закономірностями (Рис. 10).

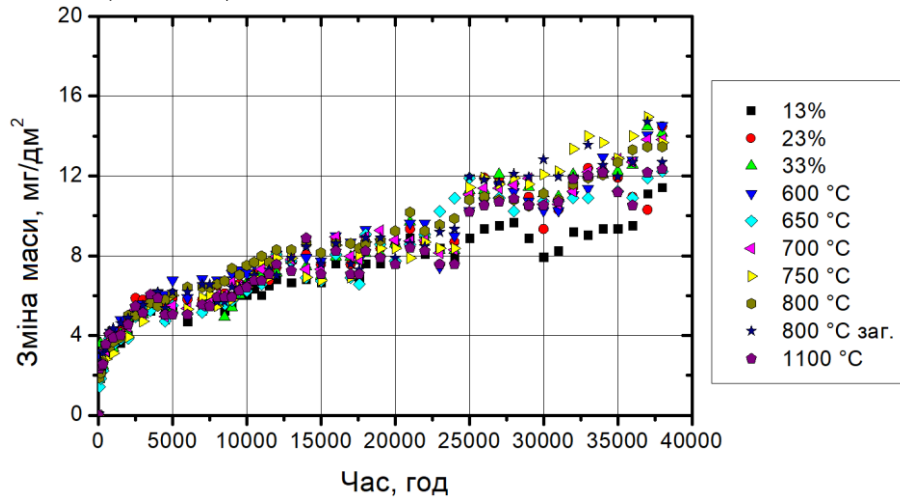


Рис. 10. Залежність зміни маси зразків гафнію від часу автоклавних випробувань при 350 °С і 16,5 МПа в модельному середовищі теплоносія першого контуру ВВЕР-1000

Постановка матеріалу в а.з. реактора передбачає обов'язкове обґрунтування його корозійної стійкості при параметрах ймовірних аварійних ситуацій пов'язаних з перегрівом активної зони.

На Рис. 11 представлено результати корозійних випробувань зразків гафнію складу ГФЕ-1 з рекристалізованою структурою при температурах в інтервалі 350...1100 °С в середовищі водяної пари в умовах найбільш наближених (у порівнянні з іншими літературними даними високотемпературних корозійних випробувань зразків гафнію складу ГФЕ-1) до умов а.з. реактора при ймовірних аварійних ситуаціях пов'язаних з перегрівом а.з.

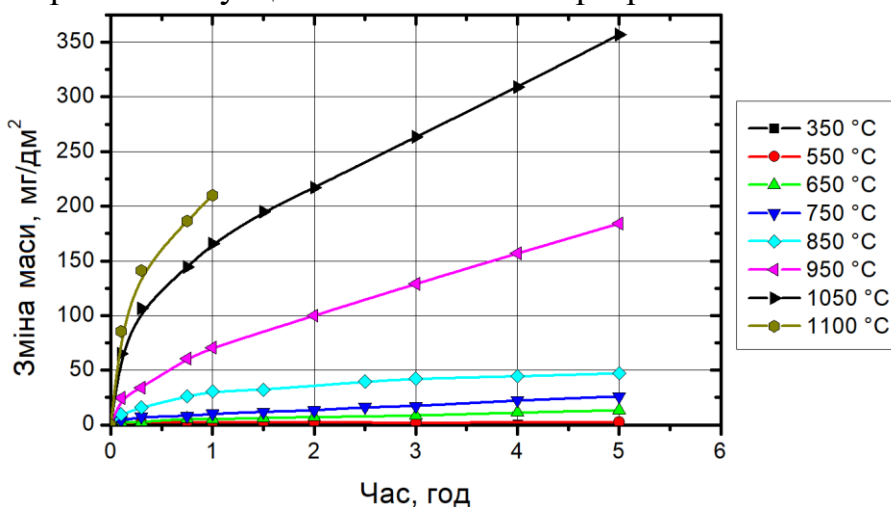


Рис. 11. Кінетика окиснення зразків металевого гафнію при температурах 350, 550, 650, 750, 850, 950, 1050 й 1100 °С протягом 5 годин у водяній парі

Корозія зразків гафнію при високій температурі у водяній парі має дві стадії. Перша стадія характеризується степеневою залежністю, в той час як друга – лінійною. Криві окиснення можуть бути описані рівняннями типу (1) і (2), але з іншими коефіцієнтами. Для початкової (степеневої) стадії окиснення, із

залежності $\ln K_n$ від $1/T$ та рівняння (3) визначено енергію активації (Q_n) для корозії зразків гафнію при температурі в інтервалі 350...750 °С, яка становить $37,17 \pm 1,8$ кДж/моль.

$$\Delta G_n = A_n \cdot \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right) \cdot t^n, \quad (3)$$

де: ΔG_n – зміна маси на одиницю площі, мг/дм²; A_n – константа, яка не залежить від температури; t – час випробування, год; R – газова константа, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура випробування, К; $n = \sim 0,3$. Для більш високих температур в інтервалі 750...1100 °С енергія активації становить $103,09 \pm 2,07$ кДж/моль.

Цей результат знайшов підтвердження в роботі⁹. Автори даної роботи показали, що кінетика високотемпературного окиснення сплаву гафнію в атмосфері кисню, в різних інтервалах температур, описується логарифмічним, параболическим та лінійним рівняннями з енергією активації 47,6, 150,4 та 109,0 кДж/моль для інтервалу температур 350...710 °С, 470...1200 °С та 900...1200 °С відповідно.

Показано, що зразки гафнію марки ГФЕ-1 мають значно вищу корозійну стійкість у водяній парі, ніж цирконієвий сплав Zr-1%Nb. Помітне збільшення усередненої за 1 годину швидкості окиснення гафнію спостерігається при температурі 850 °С, а для цирконієвого сплаву – вже при 650 °С (Рис. 12). Це призводить до того, що вже при температурі 1100 °С усереднена швидкість корозії Zr-1%Nb складає більше 1600 мг/(дм²·год), а досліджуваних зразків гафнію – 208 мг/(дм²·год).

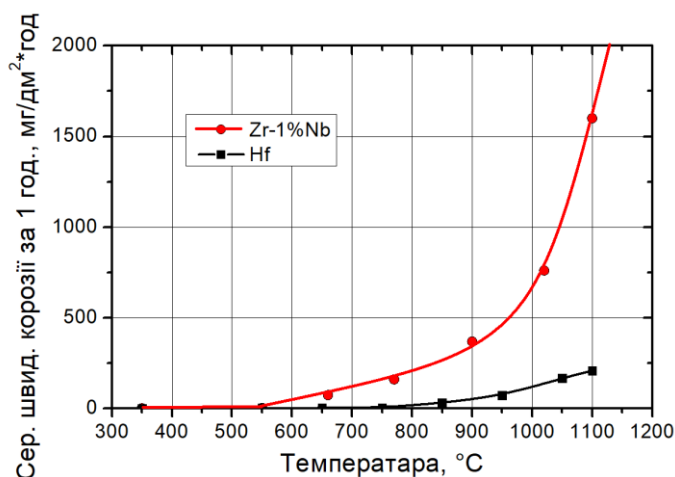


Рис. 12. Залежність середньої швидкості корозії зразків гафнію і Zr-1%Nb у водяній парі від температури

постановки виробу в а.з. без захисної оболонки потрібно порівняти його корозійну стійкість зі стійкістю інших матеріалів активної зони та підтвердити, що вона не буде нижче. В таблиці 1 наведено узагальнені дані, які отримані в рамках даної дисертаційної роботи, по основним показникам корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1 та іншим перспективним непорошковим нейтронно-поглинаючим матеріалам (гафній, щільні таблетки гафнату диспрозію) і основним конструкційним матеріалам активної зони (Zr+1%Nb, 06X18H10T, 08X18H10T) ВВЕР-1000.

⁹ Smeltzer W.W., Simnad M.T. Oxidation of Hafnium // Acta. Met. 5. 1957. P.328.

Таблиця 1.

Основні показники корозії зразків гафнію складу ГФЕ-1, інших нейтронно-поглинаючих матеріалів та основних конструкційних матеріалів активної зони

Матеріал	Швидкість зміни маси, $\text{мг/дм}^2 \cdot \text{год}$	Явно виражене осипання/розчинення оксидної плівки
Гафній складу ГФЕ-1	0,00035	відсутнє
Гафній ASTM B 776, партія 5/6 ¹⁰	0,00161	присутнє (витримка більш 12000 годин)
Гафнат диспрозію (3,7...4,9%)	0,00460	присутнє
Zr+1%Nb	0,00540	відсутнє
06X18H10T	0,00016	присутнє
08X18H10T	0,00038	присутнє

Згідно отриманим результатам, корозійна стійкість прутків гафнію з рекристалізованою структурою більш висока в 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. Це дозволяє запропонувати використовувати вироби з гафнію в а.з. реактора без захисної оболонки.

Вплив структурно-текстурного стану прутків гафнію на їх радіаційну стійкість оцінювався по взаємозв'язку орієнтаційного параметра Кернса зі схильністю до радіаційного росту.

Схильність матеріалів до радіаційного росту оцінено по коефіцієнту радіаційного росту, який розраховується як відношення зміни довжини прутка, виражене у відсотках, до флюенсу нейтронів, який відповідає даній зміні. Дані залежності довжини прутка від флюенсу нейтронів взяті з робіт по реакторному випробуванню зразків гафнію складу ГФЕ-1 в ДНЦ РФ НДІАР¹¹ (частина яких була виготовлена в НТК ЯПЦ ННЦ ХФТІ).

Згідно отриманим результатам, для зразків з однаковою структурою, подібно до цирконієвого сплаву, експериментально підтверджено припущення про існування кореляції¹² між радіаційним ростом прутків і орієнтаційним параметром Кернса (Рис. 13). Деформація радіаційного росту лінійно зменшується зі збільшенням параметра Кернса.

Найменший коефіцієнт радіаційного росту має зразок металевого гафнію складу ГФЕ-1 з параметром Кернса $\sim 0,33$, а найбільший з $\sim 0,04$.

¹⁰ 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.

¹¹ 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. С. 110.

¹² 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.

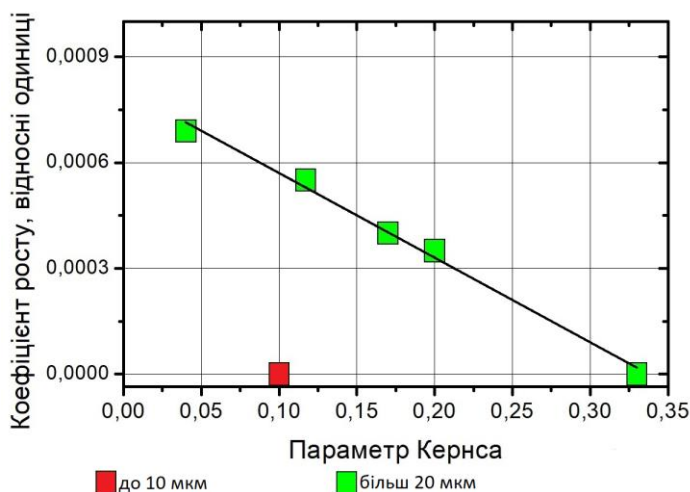


Рис. 13. Залежність коефіцієнта росту від орієнтаційного параметра Кернса

Це свідчить, що при опроміненні безтекстурних ($F_L = \sim 0,33$) прутків гафнію складу ГФЕ-1 з дрібнозернистою структурою до флюенса швидких нейтронів $7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, деформація радіаційного росту буде практично дорівнювати нулю.

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

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе наукове завдання – встановлення фізичних закономірностей зміни структури та текстури металевго 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 в складі комбінованого поглинача нейтронів Нf-В₄С системи управління і захисту з підвищеним ресурсом в умовах роботи без захисної оболонки в активній зоні реакторів ВВЕР-1000.

1. Вивчено основні явища перетворення структури і текстури, які виникають при холодній, теплій і гарячій деформації прутків металевго гафнію марки 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 складає 2,5...3% та температурно-часові інтервали первинної і збірної 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 параметра Кернса.

3. Вперше встановлено, що оптимальні механічні властивості (висока міцність ~575 МПа та високе відносне подовження 27...28%) властиві 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 збірна 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 рівняння, яке 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 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 в середовищі водяної пари при температурах в інтервалі 350...1100 °С. Запропоновано математичне описання 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. реактора.

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 значення текстурного орієнтаційного параметру Кернса.

8. Поєднання деформації з процесами, що відбуваються при відпалі, дозволяє отримати вироби з гафнію в 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 в виробах 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 системи управління і захисту, призначених до роботи в умовах реакторів типу ВВЕР.

СПИСОК РОБІТ, ЩО ОПУБЛІКОВАНО ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Красноруцкий В.С., **Зуёк В.А.**, Роеенко 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. 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 журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів» Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2016. №11. С. 30-35.
9. Красноруцкий 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. 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.
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.
14. Красноруцкий В.С., **Зуёк В.А.**, Роевко 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.
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.
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.
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.
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.
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.

ABSTRACT

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

Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences in the specialty 01.04.21 – radiation physics and nuclear safety. 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 arise at cold, warm and hot deformation of metal nuclear grade hafnium HFE-1 rods are received and analyzed. 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.

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 $3.12 \cdot 10^{-4} \pm 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$. The results obtained in the dissertation showed that the corrosion resistance of hafnium rods, with a recrystallized structure, is higher in comparison with other promising neutron-absorbing materials - dysprosium hafnate and iodine hafnium, as well as other structural materials that are widely used in the core of VVER-1000 reactors, such as Zr-1%Nb, 06Kh18N10T and 08Kh18N10T, which allows its use 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ is almost equals to zero when the rods are irradiated at a temperature of $260\ldots 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to a fast neutron fluence of $7.8\cdot 10^{21}\text{ cm}^{-2}$.

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 $20\text{ }\mu\text{m}$) 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.

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

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

АНОТАЦІЯ

Зуйок В.А. «Вплив термомеханічної обробки на фізико-механічні властивості та радіаційну і корозійну стійкість металевго гафнію». – Рукопис.

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

У дисертаційному дослідженні вирішена важлива наукова задача – встановлено вплив термомеханічної обробки на структуру та текстуру гафнію, а також встановлено їх зв'язок з основними характеристиками гафнію, які впливають на ресурс експлуатації виробів в активній зоні реактора ВВЕР-1000. Це дозволило при їх виготовленні, комбінацією 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 й зміну властивостей, які виникають при холодній, теплій та гарячій деформації прутків металевго гафнію марки ГФЕ-1. Отримано експериментальні дані щодо впливу відпалів при температурах в інтервалі $550\ldots 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на структуру деформованих прутків з різним наклепом (виготовлених за різними технологічними схемами). В роботі подаються й розглядаються результати дослідження залежності механічних властивостей, корозійної та радіаційної стійкості стрижнів гафнію від їх структури.

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 системи управління і захисту, призначених до роботи в умовах реакторів типу ВВЕР.

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

АННОТАЦИЯ

Зуёк В.А. «Влияние термомеханической обработки на физико-механические свойства и радиационную и коррозионную стойкость металлического гафния». – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.21 – радиационная физика и ядерная безопасность. Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт». Харьков, 2020.

В диссертационном исследовании решена важная научная задача – установлено влияние термомеханической обработки на структуру и текстуру гафния, а также определена их связь и основными характеристиками гафния, которые влияют на ресурс эксплуатации изделий в активной зоне реактора ВВЭР-1000. Это позволило, при их изготовлении, комбинацией деформации с отжигом, получить изделия из гафния с различным структурно-текстурным состоянием, а, следовательно, и с различными структурно-чувствительными свойствами.

В работе исследовано влияние различных видов (ковка, прокатка) и типов (горячая, теплая, холодная) деформации на изменение структуры и текстуры прутков гафния. Получены и проанализированы основные явления преобразования структуры и изменение свойств, которые возникают при холодной, теплой и горячей деформации прутков металлического гафния марки ГФЭ-1. Получены экспериментальные данные о влиянии отжигов при температурах в интервале 550...1100 °С на структуру деформированных прутков с разным наклепом (изготовленных по различным технологическим схемам). В работе представляются и рассматриваются результаты исследования зависимости механических свойств, коррозионной и радиационной стойкости прутков гафния от их структуры.

Полученные комплексные результаты расчетных, физических, экспериментальных исследований и испытаний, позволяют создавать в изделиях из гафния, при заданных параметрах термомеханической обработки, структурно-фазовое состояние с регулируемыми характеристиками радиационной и коррозионной стойкости и необходимыми показателями ресурса работы изделий в составе элементов системы управления и защиты, предназначенных для работы в условиях реакторов типа ВВЭР.

Ключевые слова: гафний, коррозия, механические характеристики, радиационный рост, структура, текстура.