

PACS: 62.20.-x

И.М. Коваленко<sup>1</sup>, М.П. Старолат<sup>2</sup>, А.А. Васильев<sup>2</sup>, В.В. Макаренко<sup>2</sup>,  
К.В. Ковтун<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГИДРОЭКСТРУДИРОВАННОГО ГАФНИЯ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
НАН Украины  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: kkovtun@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 31 марта 2009 года

*Показана возможность получения прутков гафния методом гидроэкструзии. При степени деформации 40% прочность прутков гафния достигает 1000 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%. Плотность дислокаций в таком материале составляет  $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Исследовано влияние температуры отжига на структуру и механические свойства гидроэкструдированного металла. Изучены характер поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение, а также изменение относительного сопротивления при термообработке. Установлено, что отжиг гидроэкструдированного гафния приводит к возврату его механических свойств и электросопротивления, изменению характера поверхности разрушения при механических испытаниях. Существенные изменения наблюдаются при температурах отжига выше 873 К. Начальная стадия рекристаллизации характеризуется неоднородностью по объему деформированного металла.*

**Ключевые слова:** гафний, гидроэкструзия, термообработка, структура, механические свойства, электросопротивление

### Введение

Гафний как конструкционный материал, который находит широкое применение в ядерной энергетике, еще недостаточно изучен с точки зрения изменения его свойств на различных стадиях механической и термической обработки при изготовлении из него необходимых изделий. Изменение свойств материала заготовок при обработке существенно зависит от содержания примесей. Так, имеется возможность загрязнения металла газовыми примесями при нагреве и проведении пластической деформации (ковке, прокатке, прессовании и т.д.) на воздухе без использования защитных оболочек. Поэтому представляет интерес изучение возможности изготовления прутковых изделий из гаф-

ния методом гидроэкструзии при комнатной температуре. Этот метод [1] позволяет деформировать труднообрабатываемые материалы для получения изделий с различной формой поперечного сечения. Гафний относится к труднообрабатываемым материалам, поэтому получение таких изделий методом гидроэкструзии представляется весьма перспективным.

Целью данных исследований было изучение возможности изготовления прутковых изделий из гафния методом гидроэкструзии, а также свойств и структуры полученных прутков после термообработки.

### Материал и методики исследований

В качестве исходного материала использовали слитки гафния марки ГФЭ-1 после электронно-лучевого переплава [2]. Из слитков, помещенных в чехлы из малоуглеродистой стали, горячей ковкой и последующим горячим прессованием были получены прутки, с которых химическим травлением удаляли стальную оболочку [3]. Полученные прутки гафния затем подвергали гидроэкструзии (рис. 1)\*.

Проведенные эксперименты показали, что исходный пруток гафния диаметром 9 мм можно гидроэкструдировать за один проход со степенью де-

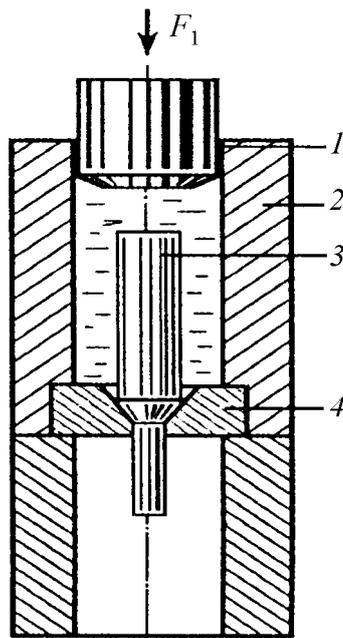


Рис. 1. Схема гидроэкструзии: 1 – пуансон, 2 – контейнер с рабочей жидкостью, 3 – заготовка, 4 – матрица

формации 40%. При этом возникают значительные внутренние напряжения, что приводит к появлению продольных трещин в прутках. Чтобы исключить образование трещин, исходные прутки перед гидроэкструзией предварительно отжигали при 1273 К в течение 1 h.

Механические свойства исследовали на образцах, вырезанных из прутков вдоль направления экструзии. При комнатной температуре изучали изменение микротвердости, прочности, относительного удлинения в зависимости от температуры отжига вплоть до температуры 1073 К. Значения прочностных характеристик и относительного удлинения получали при испытаниях на растяжение. Также были проведены исследования: возврата электросопротивления; микроструктуры методом оптической микроскопии; изменения структуры поверхности разрушения методом растровой электронной микроскопии, а дислокационной структуры – методом просвечивающей электронной микроскопии.

\* Эксперименты по гидроэкструзии проводили в Донецком ФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины.

Образцы для механических испытаний вырезали на электроискровом станке. Затем образцы шлифовали на наждачной бумаге и подвергали химической полировке в растворе, состоящем из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (по 10 ml) и  $\text{HF}$  (5 ml). Последующее травление таких образцов в растворе, состоящем из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  (по 45 ml) и  $\text{HF}$  (10 ml), позволило выявлять микроструктуру образцов гафния при исследовании с помощью оптического микроскопа.

Образцы для испытаний на растяжение имели поперечное сечение  $2 \times 0.7 \text{ mm}$  и рабочую длину 10 mm. Скорость деформации при растяжении составляла  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Зависимость нагрузки от удлинения исследуемых образцов записывали на двухкоординатном самописце. Из полученных кривых растяжения находили пределы пропорциональности и прочности, а также относительное удлинение. Структуру поверхности разрушения на образцах (после деформации растяжением до разрушения) исследовали методом растровой микроскопии на микроскопе РЭММА-202М.

Для изучения влияния термообработки на структуру и свойства материала образцы отжигали в вакуумной печи сопротивления при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  при различных температурах в течение 1 h. Для исключения влияния пленки оксинитридных соединений, образующихся на поверхности образцов, поверхностный слой толщиной около 10  $\mu\text{m}$  удаляли шлифовкой на наждачной бумаге, а слой толщиной около 20  $\mu\text{m}$  – химической полировкой.

Микротвердость образцов после механической и химической полировки измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на алмазной пирамидке 100 g.

Электросопротивление измеряли при комнатной температуре и при температуре жидкого азота на образцах, предназначенных для испытаний на растяжение, после предварительной химической полировки. Из полученных значений электрических сопротивлений при 300 и 77 K находили их отношение, которое указывало на изменение содержания дефектов кристаллической решетки гафния при отжиге.

Для изучения дислокационной структуры образцов гафния методом просвечивающей электронной микроскопии использовали электронный микроскоп TESLA-BS-613 при ускоряющем напряжении 100 kV. Утонение образцов гафния для этих исследований предварительно проводили в растворе для химической полировки (состав указан выше), а заключительную электрополировку – в растворе, содержащем 5 ml хлорной кислоты в 100 ml этилового спирта при температуре  $-70^\circ\text{C}$  и напряжении 30 V.

### Результаты исследований

Изменение характеристик прочности и пластичности в гидроэкструдированных прутках после отжига представлено на рис. 2. Из графика видно, что в результате обработки прочность гафния достигает 1000 МПа, предел пропорциональности – 870 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%. С повышением температуры отжига пластичность возрастает до 20%, а предел пропорциональности снижается более существенно, чем предел прочности.

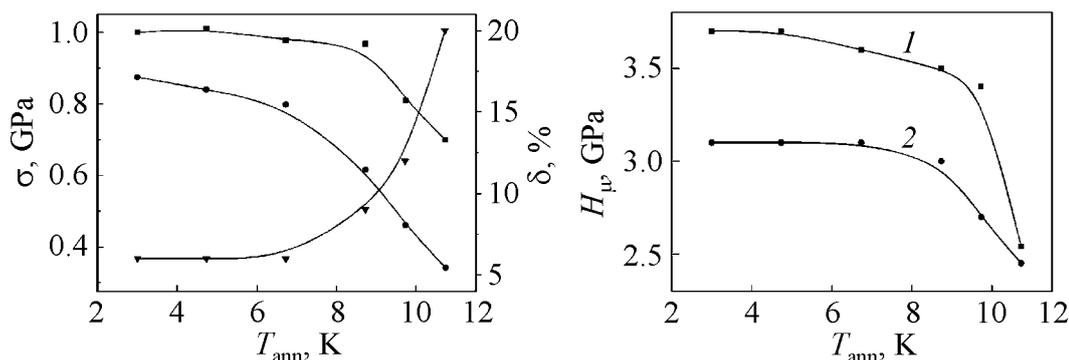


Рис. 2. Зависимость прочностных характеристик и относительного удлинения экструдированного гафния от температуры отжига:  $\blacksquare$  –  $\sigma_b$ ,  $\bullet$  –  $\sigma_{ys}$ ,  $\blacktriangledown$  –  $\delta$

Рис. 3. Зависимость микротвердости экструдированного гафния от температуры отжига: 1 – на боковой продольной поверхности, 2 – на торцевой поверхности прутка

Зависимость микротвердости от температуры отжига приведена на рис. 3. В деформированном состоянии микротвердость на боковой поверхности составляет 3700 МПа. Следует отметить, что микротвердость на торцевой поверхности цилиндрических экструдированных заготовок ниже, чем на боковой, и составляет 3100 МПа. При этом существенное снижение микротвердости наблюдается после отжига свыше 873 К, а различие в твердости экструдированного прутка на боковой и торцевой поверхностях становится незначительным.

Исследование микроструктуры боковой и торцевой поверхностей заготовок на оптическом микроскопе показало, что в результате гидроэкструзии исходные зерна, наблюдаемые на боковой поверхности, претерпевают значительные изменения за счет их удлинения и фрагментации (рис. 4). Если в исходной заготовке размер зерна на боковой поверхности составлял около 120  $\mu\text{m}$ , то после гидроэкструзии наблюдаются фрагменты шириной 10–15  $\mu\text{m}$  и длиной около 30  $\mu\text{m}$ . На торцевой поверхности полученных прутков обнаружены только отдельные фрагменты этих зерен размером около 10  $\mu\text{m}$ .

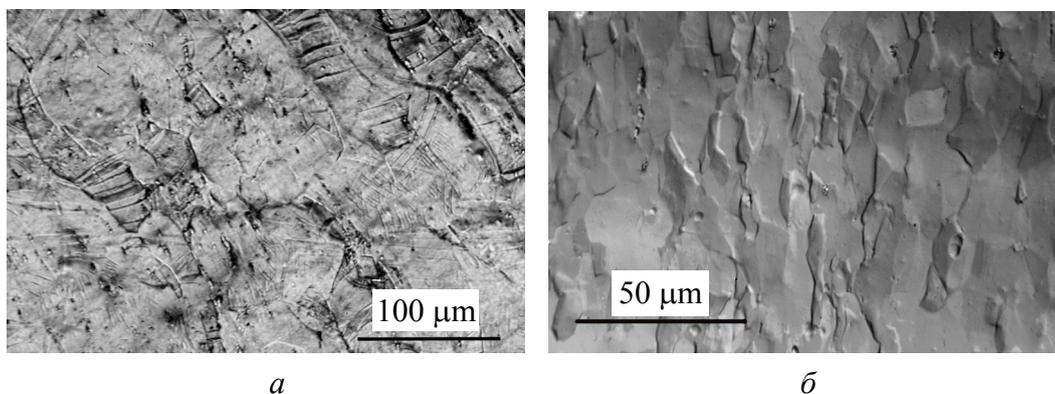
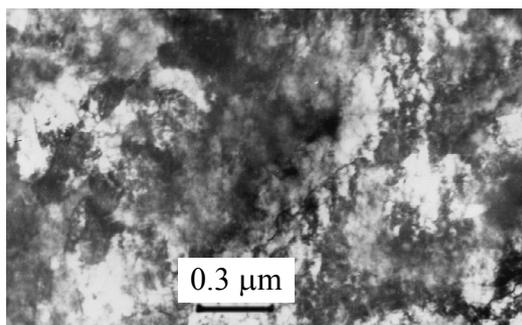


Рис. 4. Структура торцевой (а) и боковой (б) поверхностей гидроэкструдированного прутка гафния



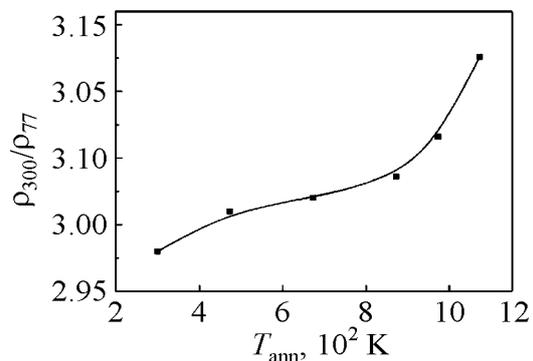
**Рис. 5.** Дислокационная структура гидроэкструдированного гафния до проведения термообработок

кристаллографических плоскостей представляют точечные рефлексы как от монокристаллического образца.

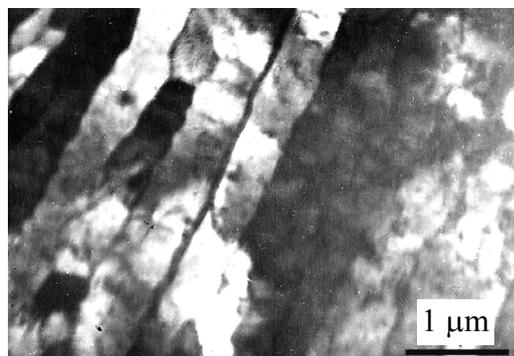
Из зависимостей механических свойств гидроэкструдированного гафния от температуры отжига видно, что такие характеристики, как микротвердость, прочность и пластичность, изменяются незначительно при повышении температуры отжига до 873 К, и только отжиг при более высоких температурах приводит к резкому снижению микротвердости, прочности и увеличению относительного удлинения. Предел пропорциональности более чувствителен к повышению температуры отжига и более заметно снижается при температурах отжига выше 673 К.

Изменение отношения электрического сопротивления  $\rho_{300}/\rho_{77}$  в зависимости от температуры отжига показано на рис. 6. При температуре отжига выше 873 К наблюдается резкий рост величины этого отношения.

Как видно из поведения механических свойств и электросопротивления, процессы возврата этих характеристик в зависимости от температуры отжига в гидроэкструдированном гафнии начинаются при нагреве выше 873 К. Поэтому исследования дислокационной структуры проводили на образцах, отожженных при 973 К. Структура, наблюдаемая в электронном микроскопе (рис. 7), соответствует начальной стадии рекристаллизации. Следует отметить,



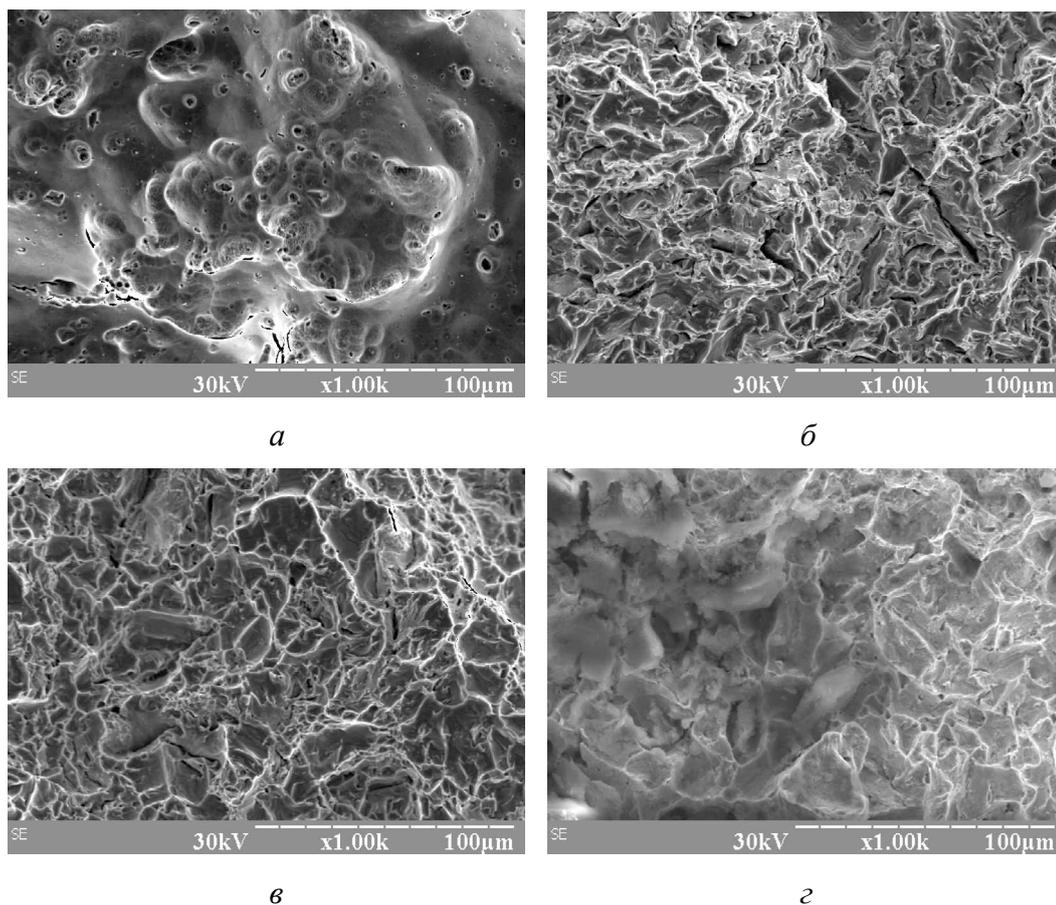
**Рис. 6.** Зависимость величины относительного сопротивления от температуры отжига



**Рис. 7.** Структура гидроэкструдированного гафния после отжига при температуре 973 К в течение 1 h

что этот процесс протекает неравномерно по объему образца. Наблюдаются отдельные рекристаллизованные зерна размером несколько микрон, которые соседствуют с полигонизованными блоками шириной  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  и длиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ . На других участках изученного образца наблюдаются полигонизованные блоки шириной  $\sim 0.4 \mu\text{m}$  и длиной несколько микрон.

Поверхности разрушения гидроэкструдированного неотожженного гафния после деформации растяжением при комнатной температуре в зависимости от температуры отжига, наблюдаемые в растровом электронном микроскопе, представлены на рис. 8. Их характерной особенностью является волокнистый вид структуры разрыва. Реализацию подобного характера проявления поверхности разрушения можно представить так, что зерна и их блоки в процессе деформации гидроэкструзией вытягиваются в виде нитевидных кристаллов, которые при растяжении деформируются, как псевдонитевидный материал. С повышением температуры отжига до 673 К вид поверхности разрушения становится типичным для мелкозернистых материалов с размером кристаллов 10–20  $\mu\text{m}$ , а наблюдаемые при большом увеличении ступеньки сколов свидетельствуют о протекании процесса хрупкого разрушения.



**Рис. 8.** Поверхности разрушения гидроэкструдированного гафния после деформации растяжением при комнатной температуре без отжига (*a*) и с отжигом (К) в течение 1 h: *б* – 673, *в* – 973, *г* – 1073

Как показал метод просвечивающей электронной микроскопии, после отжига при 973 К выявляется начальная стадия рекристаллизации. Размер отдельных блоков увеличивается до нескольких десятков микрон, а ступенек скола на поверхности отрыва этих блоков не наблюдается, что свидетельствует о переходе к вязкому разрушению. Отжиг при 1073 К приводит к рекристаллизации с образованием зерен величиной 10–30  $\mu\text{m}$ . Однако этот процесс протекает неравномерно по сечению образцов, о чем свидетельствуют большой разброс размеров зерен и структура поверхности разрушения при растяжении, характеризующаяся большим разбросом размеров зерен (рис. 8).

### Обсуждение результатов

Холодная пластическая деформация гафния приводит к сильному наклепу материала (что проявляется в резком увеличении прочности) и снижению пластичности. При прокатке наибольшая степень деформации без растрескивания заготовки составляет  $\sim 30\%$ , а в нашем случае при гидроэкструзии –  $40\%$ . Прочность гафния сорта ГФЭ-1 после прокатки на  $30\%$  при комнатной температуре достигает 950 МПа, а относительное удлинение снижается до  $5\%$  [4]. Деформация гидроэкструзией на  $40\%$  приводит к подобным значениям механических свойств, возврат которых при последующих отжигах должен быть соответственно подобным. Так, существенное снижение микротвердости, прочности и повышение пластичности в обоих случаях начинается после отжига при температурах выше 873 К. Изменение предела пропорциональности в зависимости от температуры отжига холоднокатаного и гидроэкструдированного гафния имеет подобные зависимости, т.е. существенное снижение этой величины начинается при температуре отжига выше 673 К.

Несколько отличается изменение отношения электросопротивлений  $\rho_{300}/\rho_{77}$  с повышением температуры отжига. В прокатанном гафнии наблюдается более существенное повышение этой величины при температуре отжига 873 К по сравнению с гидроэкструдированным материалом. В этом интервале температур возврат электросопротивления обычно связывают с уходом атомов внедрения и вакансий к местам стоков или их взаимной аннигиляции [5]. Незначительное уменьшение электросопротивления при отжиге при температуре около 800 К в гидроэкструдированном гафнии можно связать с существенным нагревом материала в процессе гидроэкструзии. Так, по данным [1], нагрев труднодеформированного металла способен достигать  $250^\circ\text{C}$ . Локальный разогрев в плоскостях скольжения дислокаций бывает значительно выше, что может существенно снизить концентрацию точечных дефектов по сравнению с деформацией прокаткой с небольшими степенями обжатия между проходами. Снижение предела пропорциональности при температуре отжига до 800 К может быть связано со стоком точечных дефектов к дислокациям, приводящим к увеличению расстояния между точками закрепления дислокаций.

При температурах отжига немного выше 800 К, как видно из зависимости  $\rho_{300}/\rho_{77}$  от температуры отжига, начинается процесс аннигиляции дислокаций, приводящий к снижению их плотности, что сопровождается уменьшением микротвердости, прочности и увеличением пластичности. Дальнейшее повышение температуры отжига сопровождается образованием блоков, свободных от дислокаций, и последующей рекристаллизацией. В этом случае прочностные характеристики металла определяются размером зерен и снижаются по закону Холла–Петча.

Как следует из электронно-микроскопических исследований, рекристаллизация в изученном материале протекает неравномерно по объему металла, что свидетельствует о неравномерном распределении остаточных напряжений по объему образца. Это, в свою очередь, можно объяснить различной ориентацией зерен в исходной заготовке по отношению к деформирующим напряжениям, что особенно существенно для металлов с ГПУ-решеткой.

### Выводы

1. Показана возможность изготовления прутков гафния гидроэкструзией при комнатной температуре. При испытаниях максимальная деформация заготовки достигала 40%.
2. Обнаружено, что прочность гафния при испытаниях на растяжение образцов, вырезанных вдоль направления экструзии, достигает 1000 МПа, а относительное удлинение снижается до 6%.
3. Установлено, что при отжиге гидроэкструдированного гафния его разупрочнение и возврат механических свойств происходят при температурах выше 873 К.
4. Изучена микроструктура и структура поверхности разрушения гидроэкструдированного гафния.

1. *В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк*, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
2. *И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, К.В. Ковтун, М.П. Коцарь, А.П. Мухачов*, Научные ведомости, Сер. Физика, Белгородский государственный университет, № 1, 127 (2001).
3. *В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов, З.Г. Карлина*, ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» вып. № 3, (1998); там же № 4, (1998).
4. *Р.В. Ажажа, А.А. Васильев, К.В. Ковтун, М.П. Старолат*, Труды XVIII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 8–13 сентября 2008 г., Алушта, Крым (2008), с. 178.
5. *Ван Бюрен*, Дефекты в кристаллах, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).

*I.M. Kovalenko, M.P. Starolat, A.O. Vasyl'ev, V.V. Makarenko, K.V. Kovtun*

## ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ ГІДРОЕКСТРУДОВАНОГО ГАФНІЮ

Показано можливість отримання прутків гафнію методом гідроекструзії. При деформації на 40% міцність прутків гафнію досягає 1000 МПа, а відносне подовження знижується до 6%. Щільність дислокацій в такому матеріалі складає  $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Досліджено вплив температури відпалу на структуру та механічні властивості гідроекструдованого металу. Вивчено характер поверхні руйнування зразків після випробувань на розтягування, а також зміну відносного електроопору при термообробці. Відпал гідроекструдованого гафнію призводить до повернення його механічних властивостей, електроопору, зміни характеру поверхні руйнування при механічних випробуваннях. Істотні зміни спостерігаються при температурах відпалу вище 873 К. Початкова стадія рекристалізації характеризується неоднорідністю по об'єму деформованого металу.

**Ключові слова:** гафній, гідроекструзія, термообробка, структура, механічні властивості, електроопір

*I.M. Kovalenko, M.P. Starolat, A.A. Vasil'ev, V.V. Makarenko, K.V. Kovtun*

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF HYDROSTATICALLY EXTRUDED HAFNIUM

A possibility of making hafnium bars by means of hydrostatic extrusion has been demonstrated. At a 40% deformation the strength characteristics of hafnium bars amounts to 1000 MPa, while the relative elongation decreases to 6%. Dislocation density in such a material makes  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Influence of the annealing temperature on structure and mechanical properties of hydroextruded metal has been studied. Surface of failure of the strain-tested samples has been also investigated as well as changes in resistance ratio at heat treatment. The annealing of hydroextruded hafnium results in the recovery of mechanical properties and electrical resistance, as well as in changes of the surface of failure during mechanical tests. Significant variations are observed at annealing temperatures exceeding 873 K. The initial stage of recrystallization is characterized by volume inhomogeneity of deformed metal.

**Keywords:** hafnium, hydroextrusion, annealing, structure, mechanical properties, electrical resistance

**Fig. 1.** The scheme of hydroextrusion procedure: 1 – punch, 2 – container with oil, 3 – billet, 4 – die

**Fig. 2.** Dependence of strength characteristics and relative elongation of extruded hafnium on the annealing temperature : —■— —  $\sigma_b$ , —○— —  $\sigma_{ys}$ , —▼— —  $\delta$

**Fig. 3.** Dependence of microhardness of extruded hafnium on the annealing temperature: 1 – on the lateral surface, 2 – on the frontal surface of the bar

**Fig. 4.** Structure of the frontal (a) and lateral (b) surface of the hydroextruded hafnium bar

**Fig. 5.** Dislocation structure of hydroextruded hafnium before heat treatment

**Fig. 6.** Dependence of the resistance ratio on the annealing temperature

**Fig. 7.** Structure of hydroextruded hafnium after annealing at a temperature of 973 K for 1 h

**Fig. 8.** Surface of failure of hydroextruded hafnium after tensile deformation at room temperature without annealing (*a*) and with annealing (K) for 1 h: *б* – 673, *в* – 973, *г* – 1073