

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАФНИЯ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Д.А. Негодин, М.Г. Штуца, С.Г. Ахтонов, Е.В. Ильенко, А.М. Кобызев*  
*ОАО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия*  
*E-mail: post@chmz.net*

Гафний обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих использование изделий на его основе в различных отраслях промышленности. Единственным предприятием на территории России, производящим гафний, является ОАО «Чепецкий механический завод». В настоящее время в ОАО ЧМЗ освоено производство металлического гафния с суммарным содержанием циркония и гафния не менее 99,8 мас.% ( $Zr < 1$  мас.%). Масса выплавливаемых слитков составляет до 1 т. Освоено производство широкой номенклатуры изделий из гафния. Наиболее ответственной продукцией являются пластины из гафния толщиной 0,60 мм, используемые для аварийных регулирующих кассет реакторов ВВЭР-440. Показано, что получаемые слитки и изделия из металлического гафния соответствуют по химическому составу, механическим и коррозионным свойствам российским и международным стандартам для реакторных материалов.

### ВВЕДЕНИЕ

Гафний обладает уникальным комплексом физико-химических свойств: высокой температурой плавления, высокими прочностными свойствами и хорошей пластичностью, высокой коррозионной стойкостью в воде и паре, большим сечением поглощения тепловых нейтронов. Благодаря вышеперечисленным свойствам гафний находит применение в различных отраслях промышленности: для изготовления поглощающих стержней и других конструкций атомных реакторов; для легирования жаропрочных сплавов, используемых в том числе в ракетной и космической технике; изготовления проволоки для катодов плазменной резки; получения монокристаллов для спецмагнитов, для производства стекла и керамики и др.

Основным направлением применения металлического гафния и изделий на его основе является атомная энергетика [1, 2, 3].

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ГАФНИЙ

ОАО «Чепецкий механический завод» является единственным предприятием в Российской Федерации по выпуску металлического циркония и изделий на его основе. В результате проведенных исследовательских и опытно-конструкторских работ к 2007 году на базе циркониевого производства ОАО ЧМЗ создана опытно-промышленная схема получения металлического гафния с суммарным содержанием циркония и гафния не менее 99,8 мас.% ( $Zr < 1$  мас.%), массовая доля примесей приведена в табл. 1.

В процессе получения ядерно-чистого циркония получают гидроокись гафния. В дальнейшем гидроокись переводят во фторгафнат калия, восстанавливаемую электролитическим методом до электролитического порошка. Порошок брикетуют и переплавляют в слитки. Масса слитков – до 1 т.

С 2009 года освоено промышленное производство изделий на основе гафния марки ГФЭ-1 собственного производства.

Товарным продуктом являются слитки, прутки, проволока и пластины.

Таблица 1  
Массовая доля примесей, не более мас.%

Элемент	Марка			
	ГФЭ-1 (ОАО ЧМЗ)	ГФИ1	ASTM	ATI Wah Chang [11]
Zr	1,0	1,0	по согласованию	0,2...4,5*
N	0,005	0,005	0,010	0,010
C	0,01	0,01	0,015	0,015
O	0,05	—	0,040	0,040
Fe	0,04	0,04	0,050	0,025
Si	0,005	0,005	0,010	0,010
Ni	0,02	0,05	0,005	0,005
Ti	0,005	0,005	0,010	0,010
Al	0,005	0,005	0,010	0,010
Ca	0,01	0,01	—	—
Mg	0,004	0,004	—	—
Mn	0,0005	0,005	—	—
Cr	0,003	0,003	0,010	0,010
Cu	0,005	—	0,010	0,010
Nb	0,01	—	0,010	0,010
Mo	0,01	0,1	0,0020	0,0020
W	0,01	—	0,015	0,015

*ГФЭ-1 — гафний производства ОАО ЧМЗ;*  
*ГФИ1 — йодидный гафний по ГОСТ 22517-77;*  
*ASTMB 776-06 GradeR1; ASTMB 737-05 GradeR1*  
*(ядерные материалы); \*в зависимости от марки.*

Наиболее ответственный вид продукции – пластины из гафния толщиной 0,60 мм, используемые при производстве аварийных регулирующих кассет (АРК) реакторов ВВЭР-440.

Схема получения пластин из гафния представляет собой выплавку слитка, горячую ковку в плиту, горячую прокатку в лист и последующую многостадийную холодную прокатку в лист требуемой толщины.

Ковка малых слитков выполняется на молотах методом ручнойковки, больших слитков — на автоматизированном ковочном комплексе.

Послековки производится механическая обработка поковок и получение плит под горячую про-

катку. Горячая прокатка проводится в одну стадию на стане ДУО-КВАРТО. После удаления газонасыщенного поверхностного слоя многостадийной холодной прокаткой получают листы.

Финишными операциями являются вакуумный отжиг, механическая обработка в размер (вырубка, фрезерование, сверление) и подготовка поверхности (химическая обработка, шлифование).

В результате проведения всех перечисленных операций получают пластины толщиной 0,60 мм.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механические свойства пластин из металлического гафния существенно зависят от степени деформации на последней холодной прокатке и режима финишной термообработки.

В табл. 2 приведены значения характеристик механических свойств изготавливаемых пластин, а также сравнительные значения требований ASTM, ATI Wah Chang.

Таблица 2

Характеристики механических свойств

Характеристика	Температура испытаний, °С	ГФЭ-1 (ОАО ЧМЗ) в состоянии поставки	ASTM*, не менее	ATI Wah Chang [11]
Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	20	540	400	400
	315	287	170	276
Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	20	215	150	150
	315	165	75	124
Относительное удлинение $\delta_5$ , %	20	35	22	20
	315	58	32	45

\*ASTM B 776-06 Grade R1; ASTM B 737-05 Grade R1 (ядерные материалы).

Дополнительно исследованы значения предела прочности и условного предела текучести при испытаниях в интервале температур до 500 °С.

Из табл. 2 видно, что механические свойства производимого гафния превышают требования ASTM. Превышение составляет более 35 %.

Значения характеристик механических свойств соответствуют данным, полученным в других работах [4, 5, 6], и не уступают, а по значению предела прочности и превосходят характеристики металлического гафния производства ATI Wah Chang [11].

## КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Эксплуатационной средой изготавливаемых пластин из гафния является вода или водяной пар при температуре 350...400 °С и давлении до 20 МПа.

Требованиями ASTM B 776-06 Grade R1 и ASTM B 737-05 Grade R1 предусмотрен контроль значений привеса (не более 10 мг/дм<sup>2</sup>) при испытаниях в воде при температуре 360 °С и давлении 18,5 МПа в течение 672 ч (28 сут).

Коррозионные испытания проведены при температурах 350 и 400 °С и давлении 20 МПа.

На рис. 1 приведены диаграммы зависимости значений привеса от продолжительности испытаний. Для сравнения приведены значения привеса образцов, изготовленных из металлического гафния производства компании ATI Wah Chang.

На рис. 2 показан внешний вид образцов до и после испытаний.

Увеличение массы образцов может быть описано уравнением  $\Delta m = k \cdot \tau^n$ , где  $\Delta m$  — привес, мг/дм<sup>2</sup>;  $\tau$  — время выдержки, ч;  $k$  и  $n$  — константы [8]. Коэффициенты для каждой диаграммы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы уравнений привеса

Условия испытаний	ATI Wah Chang		ОАО ЧМЗ	
	k	n	k	n
350 °С, 20 МПа, ~3000 ч	1,995	0,240	2,321	0,192
400 °С, 20 МПа, ~3000 ч	4,228	0,175	3,981	0,169

До коррозионных испытаний образцы имеют типичную металлическую поверхность: светло-серую, глянцевую.

После коррозионных испытаний при температурах 350 и 400 °С поверхность образцов — темная, глянцевая.

Коррозионная стойкость выпускаемого металлического гафния превышает коррозионную стойкость гафния производства ATI Wah Chang при исследованных режимах (см. рис. 1 и табл. 3).

Сопоставление полученных результатов с существующими данными затрудняется использованием исследователями различных методик, режимов и сред для проведения испытаний [7, 8, 9].

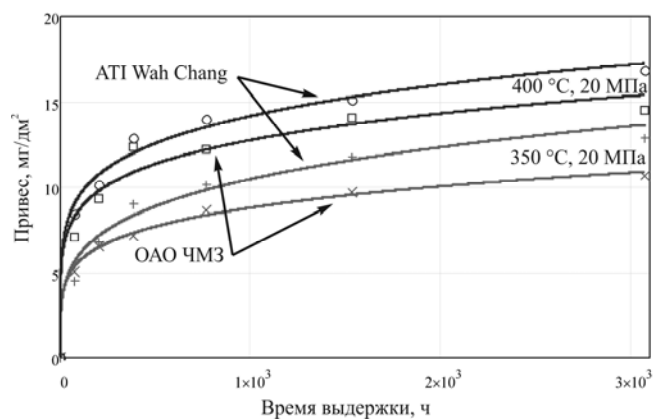


Рис. 1. Зависимости значений привеса от продолжительности коррозионных испытаний

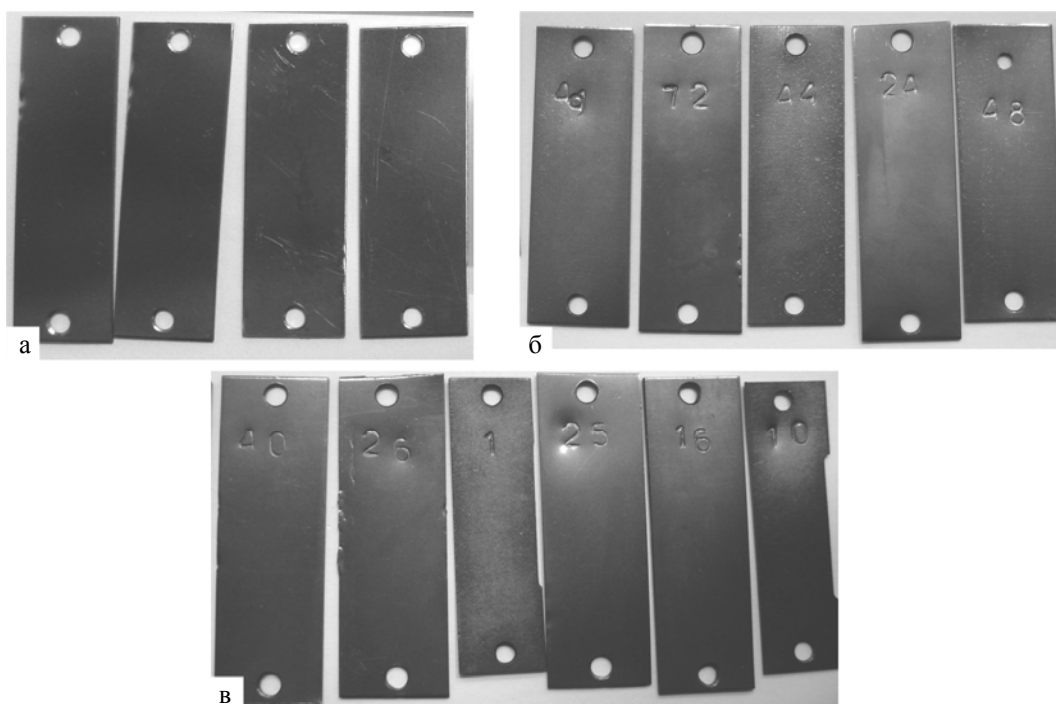


Рис. 2. Внешний вид образцов из гафния: а – до проведения испытаний; б – после коррозионных испытаний в режиме: 350 °С, 20 МПа, 3000 ч; в – после коррозионных испытаний в режиме: 400 °С, 20 МПа, 3000 ч

### МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные металлографические исследования пластин из гафния показали, что структура является однородной по всей толщине пластины, что свидетельствует о качественной проработке металла в

процессе изготовления. Структура – рекристаллизованная, равномерная по всему сечению. Размер зерна составляет 15...20 мкм, микротвердость – 216...250 кгс/мм<sup>2</sup>.

На рис. 3 приведен внешний вид микроструктуры образца в состоянии поставки.

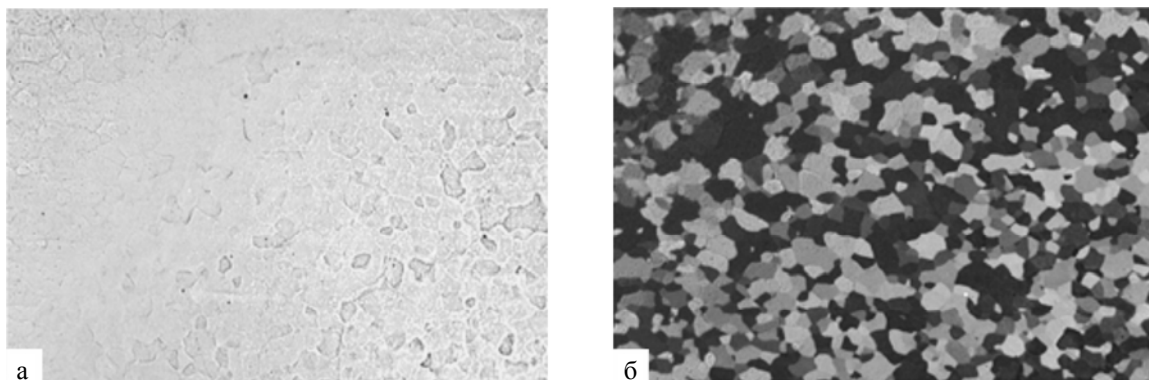


Рис. 3. Микроструктура пластины из гафния в состоянии поставки,  $\times 200$ : а – в белом и б – в поляризованном свете

## ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования морфологии поверхности методами растровой электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии показали наличие протяжен-

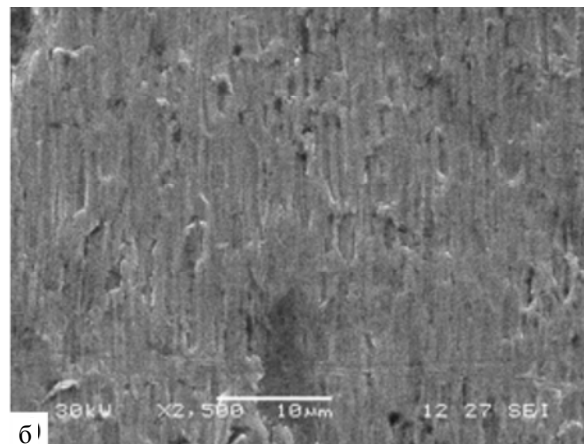
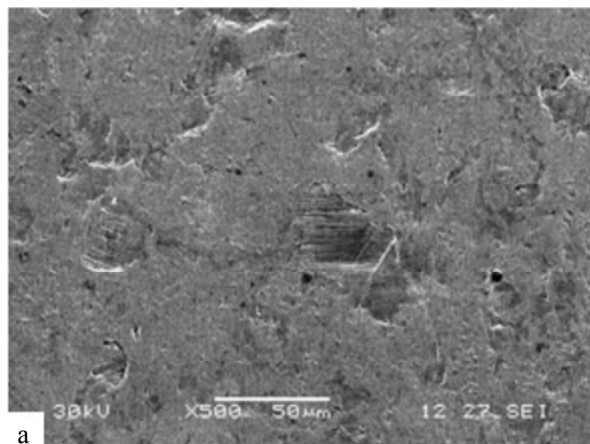


Рис. 4. Изображения поверхности образцов, полученные методами растровой электронной (а) и атомной силовой микроскопиями (б)

Анализ фазового состава поверхностных слоев образцов пластин методом рентгеновской дифрактометрии показал, что они состоят только из кристаллической фазы чистого гафния с гексагональной плотноупакованной решеткой, параметры  $a=0,32$  нм и  $c=0,506$  нм, что соответствует теоретическим данным  $a=3,1964$  нм и  $c=5,0511$  нм [10].

Методом рентгеноструктурного микроанализа (размер анализируемого участка: диаметр 30 мкм, глубина – 1 мкм) исследовали элементный состав поверхностных слоев образцов. Установлено, что основными примесями на поверхности являются кислород и углерод. В табл. 4 приведены данные по элементному составу различных мест образца.

Таблица 4  
Данные по элементному составу образца

Элементы	Спектр 1, ат.%	Спектр 2, ат.%
С К	44,97	27,41
О К	13,81	18,54
Hf М	41,22	54,05

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ОАО «Чепецкий механический завод» создано промышленное производство металлического гафния в слитках массой до 1 т, а также изделий из металлического гафния.

Разработаны новые схемы получения изделий из гафния, используемых в качестве элементов активных зон энергетических реакторов.

Сравнительный анализ показывает, что металлический гафний и изготавливаемые из него пластины полностью соответствуют российским и международным стандартам для реакторных материалов (химический состав, механические свойства, коррозионные свойства).

ных линий, характерных поверхности, которая прошла холодную прокатку. Шероховатость поверхности между линиями на различных участках образца составляет от 30 до 80 нм (рис. 4).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. И.А. Шека, К.Ф. Карлышева. *Химия гафния*. Киев: «Наукова думка», 1972, 454 с.
2. *Металлургия гафния* / Под ред. Д.Е. Томас, Е.Т. Хейс. М.: «Металлургия», 1967, 308 с.
3. В.Д. Рисованный, А.В. Захаров, Е.М. Муралева. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №3, с. 87–93.
4. А.К. Шиков, О.В. Бочаров, В.М. Аржакова, В.Н. Безумов, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова. Создание отечественного производства гафния (исследование свойств, структурных и текстурных изменений при плавке, деформации и термической обработке гафния) // *Национальная металлургия*. 2002, №6, с. 77–84.
5. Р.В. Ажажа, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, Л.Н. Чепурная, В.В. Макаренко, Л.С. Ожигов, В.И. Савченко, А.Г. Руденко, И.Н. Бутенко, К.В. Ковтун, А.В. Теруков. Исследование микроструктуры, текстуры и механических свойств прокатанного гафния // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, №6, с. 25–31.
6. А.А. Афанасьев, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов, И.М. Неклюдов, А.П. Мухачев. Изучение свойств кальциетермического гафния // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, №2, с. 19–20.
7. В.А. Зук, В.Н. Гулько, И.А. Петельгузов, М.В. Третьяков, Р.А. Рудь, И.В. Дикий, Н.В. Свицкарь. Кинетика коррозии калициетермического гафния // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2011, №2, с. 66–71.

8. В.В. Герасимов. *Коррозия реакторных материалов*. М.: «Атомиздат», 1980, 255 с.

9. D.D. Rishel, J.D. Smee, B.F. Kammenzind. The corrosion behavior of hafnium in high-temperature water environments // *Journal of Nuclear Materials*. 2002, v. 303, p. 210–225.

10. *Физическая энциклопедия. Гафний* / Под. ред. А.М. Прохорова. М.: «Советская энциклопедия», 1988, т. 1.

11. Hafnium. Technical Data Sheet. ATI Wah Chang. [http://www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/DS\\_HafniumAlloyAdd.pdf](http://www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/DS_HafniumAlloyAdd.pdf).

*Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.*

## **ПРОМИСЛОВЕ ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛЕВОГО ГАФНІЮ І ВИРОБІВ НА ЙОГО ОСНОВІ**

*Д.О. Негодін, М.Г. Штуца, С.Г. Ахтонов, Є.В. Ільєнко, А.М. Кобизєв*

Гафній володіє унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, що забезпечують використання виробів на його основі в різних галузях промисловості. Єдиним підприємством на території Росії, яке виробляє гафній, є ВАТ «Чепецький механічний завод». На даний час на ВАТ ЧМЗ освоєно виробництво металевого гафнію з сумарним вмістом цирконію та гафнію не менше 99,8 мас.% (Zr < 1 мас.%). Маса виплавлених злитків гафнію становить до 1 т. Освоєно виробництво широкої номенклатури виробів з гафнію. Найбільш відповідальною продукцією є пластини з гафнію товщиною 0,60 мм, які використовуються для аварійних регулюючих касет реакторів ВВЕР-440. Показано, що одержувані злитки та вироби з металевого гафнію відповідають за хімічним складом, механічним і корозійним властивостями російським і міжнародним стандартам для реакторних матеріалів.

## **COMMERCIAL PRODUCTION OF METAL HAFNIUM AND HAFNIUM-BASED PRODUCTS**

*D.A. Negodin, M.G. Shtutsa, S.G. Ahtonov, E.V. Ilenko, A.M. Kobzyev*

Hafnium possesses a unique complex of physical and chemical properties which allow the application of products on its basis in various industries. Joint Stock Company «Chepetsky Mechanical Plant» is the single enterprise which produces hafnium on the territory of Russia. The manufacture of metal hafnium with the total content of zirconium and hafnium, at least, 99,8 % of weights is developed at the present time at Joint Stock Company CHMZ. The weight of melted hafnium ingots is up to 1 ton. Manufacture of wide range of products from hafnium is implemented. The plates from a hafnium with thickness of 0.60 mm which are used for emergency control cartridges of VVER-440 reactors are the most critical product. It is shown that ingots and products obtained from metal hafnium correspond to the Russian and international standards for reactor materials in chemical composition, mechanical and corrosion properties.