
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПОСОБЫ ИХ ОБРАБОТКИ

УДК 669.621.78.019.84

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГАФНИЯ ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

И.М. Неклюдов, В.М. Ажжжа, П.Н. Вьюгов, К.В. Ковтун, М.Л. Коцарь, А.П. Мухачев
г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

В обзоре рассмотрены существующие способы производства гафния и его физические и ядерные свойства. Описана новая технология производства гафния, основанная на восстановлении тетрафторида гафния. Основные этапы технологии: разделение циркония и гафния, получение тетрафторида гафния с оптимальными физическими свойствами; восстановительные плавки тетрафторида гафния, получение гафния ядерной чистоты. Приведены данные по химическому составу, структуре, пластической деформации и механическим свойствам гафния. Приведены области применения гафния.

Разработанная и освоенная на Украине принципиально новая фторидная кальциетермическая технология получения гафния позволяет получать металл с содержанием сумм гафния и циркония 99,9% [1-4]. Химический состав гафния, полученного по различным технологиям, приведен в табл. 1.

При сравнении можно сделать вывод, что кальциетермическая технология позволяет существенно снизить содержание ряда нежелательных примесей, влияющих на пластичность металла, его коррозионные свойства. При всей схожести химических свойств гафния и циркония технология производства первого имеет весьма значительные особенности. Физические свойства гафния предъявляют специфические требования к массовым характеристикам технологических растворов, сохранению их стабильности в процессах экстракции, реэкстракции, упаривания.

Экстракционное разделение гафния и циркония производится из концентратов гафния с его содержанием от 30 до 90 %.

Сравнительные испытания различных видов оборудования, пульсколонн и центробежных экстракторов показали, что наилучшие результаты достигаются на центробежных экстракторах индивидуального назначения, конструкция которых была подобрана для конкретных технологических сред. В азотнокислом растворе с положением центробежного поля происходит неизбежное выпадение твердых осадков до 1 г/л,

которые существенно ограничивают эффективное время экстракции, забивают перетоки, кристаллизуются внутри аппарата. Оригинальность конструкции позволила избежать негативные последствия этого явления, обеспечить непрерывность процесса. Экстракционная технология получения гафния потребовала нового решения вопроса генерации экстрагента (смеси трибутилфосфата с углеводородным сырьём) с непрерывной очисткой его от продуктов гидролиза, моно- и дибутилфосфорных кислот, которые создают третью фазу и выводят процесс экстракции из равновесия, накапливают примесь кремния, содержание которого строго лимитируется пределом 50 ppm.

Выбор тетрафторида гафния в качестве соли для кальциетермического восстановления определен его физическими и химическими свойствами.

Возможность его глубокой сублимационной очистки от кислорода, азота подтверждена в ходе большого объема экспериментальных исследований.

Разработанная новая конструкция сублимационного аппарата, не имеющая аналогов, позволила обеспечить его производительность на уровне 100 кг/сут при высоком качестве продукта. Кальциетермическое восстановление гафния – процесс не новый, но его практическая реализация потребовала создания нового оборудования и новой технологии восстановления. Высокая температура плавления гафния 2222°C являет-

ся объективным препятствием для получения его в чистом виде в виде слитка. В процессе магнито-термического восстановления хлорида гафния образуется губка, переработка которой весьма специфична.

Нами была поставлена задача – получить в процессе восстановления компактный слиток гафния.

Решить эту проблему удалось с помощью ввода второго компонента карбонильного железа высокой степени чистоты в виде порошка. Сплав гафния с железом до 3,0-3,5% масс имеет температуру плавления 1800-1850 °С, что позволяет перегреть систему на 250-300 °С и получать достаточно полное разделение шлака, фтористого кальция и сплава гафния. Очистка от второго компонента методом электронно-лучевого рафинирования на установках различной мощности показала возможность достаточно полной очистки гафния от многих примесей при оптимальной скорости процесса [4, 5, 7].

В реакторах типа ВВЭР в России, на Украине применяются регулирующие стержни на основе карбида бора, которые имеют ряд существенных недостатков – прежде всего небольшой срок службы, необходимость хранения в специальных хранилищах, невысокую скорость падения активности. Обострение экологических проблем, повышение цен на составляющие сплавы индий – кадмий – серебро начали привлекать внимание ученых к гафнию. Большой опыт радиационных испытаний гафния имеется в НИИАР в России.

Полученные результаты по радиационной стойкости образцов подтверждают его стойкость вплоть до флюенса $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

Освоение кальциотермической технологии получения гафния ядерной чистоты в промышленном масштабе на Украине открыло возможность его применения на АЭС.

С 1997 года начались опытно-промышленные испытания гафния в стержнях защиты управления реактора типа ВВЭР на Ровенской АЭС.

Потенциальные мощности в производстве гафния позволяют получать до 30 т в год этого перспективного металла. Из-за отсутствия рынков его сбыта в странах СНГ гафний закладывается в резерв Минэнерго Украины.

Большой объем научно-исследовательских работ по изучению физико-механических свойств гафния был проведен в последние 10 лет.

Лист, пруток, труба, лента, проволока – все виды изделий были получены из кальциотермического гафния. Кальциотермический гафний прошел всесторонние испытания с применением оптической и растровой электронной микроскопии, микрозондового анализа. На образцах литого гафния изучены физико-механические свойства: твердость по Бринеллю, микротвердость, ударная вязкость, проведены статические испытания на растяжение при 20 и 900 °С [6, 8 – 10]. Основные физико-механические свойства гафния в литом состоянии приведены в табл.2. При 20 °С пластичность и ударная вязкость гафния невелики, но при температуре деформационной обработки слитков гафний имеет достаточную пластичность. Твердость гафния, полученного из сплавов гафний – алюминий и гафний – железо, составляет соответственно 150-180 и 190-220 НВ. Это, по-видимому, связано с более низким содержанием кислорода в металле вследствие раскисляющего действия алюминия [3].

Гафний марок ГФИ-1 и ГФЭ-1 был подвергнут деформационной обработке, включающей ковку слитка, выдавливание на гидравлическом прессе труб и прутков, холодную прокатку на роликовом и листовом станах, вакуумный отжиг на промежуточном и конечном размерах. Выпущены партии труб $\varnothing 13,5 \times 2,0 \times 1200 \text{ мм}$, $\varnothing 12,5 \times 2,0 \times 1200 \text{ мм}$, прутков $\varnothing 11,5 \times 1200 \text{ мм}$ и $\varnothing 10,5 \times 1200 \text{ мм}$, проволоки $\varnothing 3 \text{ мм}$. Изделия из гафния были подвергнуты прочностным, ударным и коррозионным испытаниям, результаты которых приведены в табл.2.

Трубы из гафния марок ГФИ-1 и ГФЭ-1 были облучены в реакторе СМ-2 в воде при температуре 280-310 °С и давления 16-20 МПа до флюенса быстрых нейтронов ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Свойства труб из гафния марок ГФИ-1 и ГФЭ-1 после реакторных испытаний приведены в табл.3.

Как видно, распухание, радиационный рост, микротвердость, прочность трубы из гафния ГФИ-1 после облучения несколько ниже, а пластичность немного выше, чем из гафния ГФЭ-1. При более повреждающих

Таблица 1

Химический состав отечественного и зарубежного гафния

№ п/п	Элемент	Стержни и проволока из магнитермического гафния ASTM В 737-84		Иодидный гафний Марка ГФИ-1 ГОСТ 22517-77		Кальциетермический гафний Марка КТГ ТУ 95.2195-90		
		Марка R-1	Марка R-2	Треб.	Факт.	Треб.	Факт. из Hf-Fe	Факт. из Hf-Al
Массовая доля, %								
1	Гафний + цирконий	не менее 99,8	не менее 99,6	не менее 99,8	не менее 99,9	не менее 99,8	не менее 99,92	не менее 99,94
2	Цирконий	2-4	2-4	не более 1,0	не более 0,8	не более 1,0	не более 0,7	не более 0,7
3	Азот	не более 0,010	не более 0,010	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
4	Алюминий	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
5	Ванадий	0,0050	0,010	-	-	-	-	-
6	Водород	0,0025	0,0035	-	-	-	-	-
7	Вольфрам	0,0150	0,0150	-	-	0,01	0,001	0,001
8	Железо	0,0250	0,050	0,04	0,007	0,04	0,02	0,003
9	Кальций	-	-	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001
10	Кислород	0,40	0,080	-	0,02	0,05	0,05	0,04
11	Кремний	0,010	0,020	0,005	0,004	0,005	0,005	0,003
12	Магний	-	-	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
13	Марганец	-	-	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003
14	Медь	0,010	0,015	-	-	0,005	0,002	0,002
15	Молибден	0,0020	0,0050	0,1	0,07	0,01	0,001	0,001
16	Никель	0,0050	0,010	0,05	0,01	0,02	0,01	0,003
17	Ниобий	0,010	0,020	-	-	0,01	0,002	0,002
18	Олово	0,0050	0,010	-	-	-	-	-
19	Тантал	0,020	0,050	-	-	-	-	-
20	Титан	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,001	0,001
21	Углерод	0,015	0,015	0,01	0,01	0,01	0,003	0,003
22	Уран	0,0010	0,0010	-	-	-	-	-
23	Хром	0,010	0,020	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001

Таблица 2

Свойства гафния в литом и деформированном отожженном состоянии

Свойства	Температура испытания, °С	Слиток	Труба после отжига /6/, требования заказчика	Труба после отжига /6/, фактические результаты
Твердость, НВ	20	150-220	-	-
Микротвердость, МПа	20	2500-3500	-	-
Ударная вязкость, дж/см ²	20	13-18	-	-
Условный предел текучести, σ_T , МПа	20	190	не менее 250	335-355
	380	-	не менее 200	220-250
	900	26-68	-	-
Предел прочности, σ_B , МПа	20	250-450	не менее 400	510-560
	380	-	не менее 300	380-420
	900	48-75	-	-
Относительное удлинение, δ , %	20	2-5	не менее 18	22-32
	380	-	не менее 20	22-40
	900	22-48	-	-
Свойства коррозии в воде, мм/год	350	-	-	0,005

Таблица 3
Свойства труб из гафния марок ГФИ-1 и ГФЭ-1
после облучения в реакторе СМ-2

Свойства	Марка исходного гафния	
	ГФИ-1	ГФЭ-1
Изменение объема, %	0,21	0,23
Изменение диаметра	0	0
Радиационный рост E, %	0,12	0,14
Микротвердость, МПа	2400	2700
Условный предел текучести σ_T , МПа	450	540
Предел прочности σ_B , МПа	530	620
Относительное удлинение общ., %	8,4	7,4
Увеличение массы образца, мг/дм ²	24	26

дозах разница в основных эксплуатационных свойствах изделий из гафния марок ГФИ-1 и ГФЭ-1, по-видимому, будет уменьшаться.

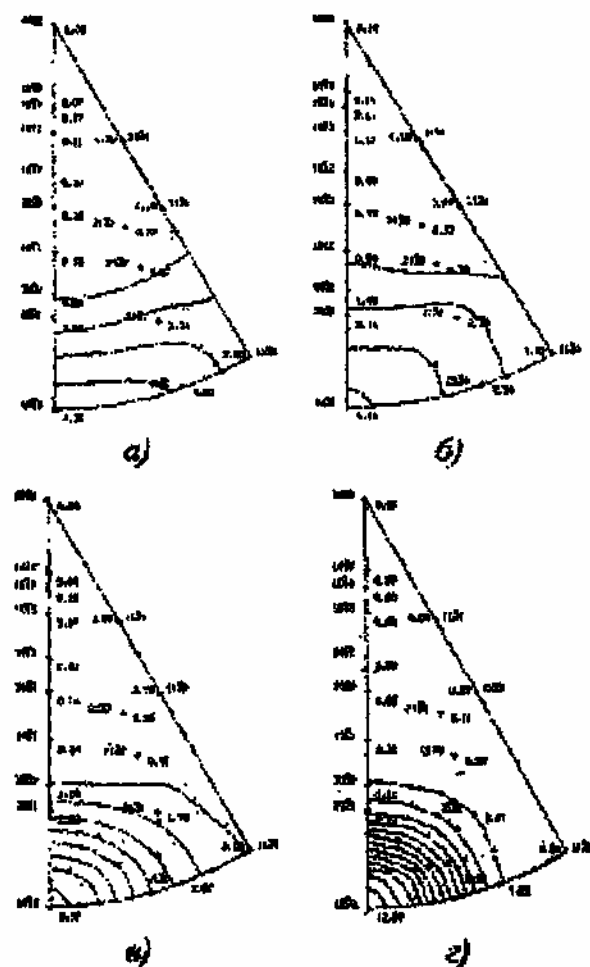


Рис. 1. Зависимость текстуры стержней от степени деформации в исходном состоянии: а) – 30%; б) – 60%; в) – 75%; г) – 86%.

Интересно проследить изменение текстуры в промышленном сорте гафния марки ГФЭ-1 в зависимости от степени деформации и отжига. В качестве материала использовали прутки, полученные выдавливанием, из слитка гафния электронно-лучевой плавки. Температура деформации 1000 °С, степень деформации – до 86 %. Прутки исследовали как в деформированном, так и в отожженном состоянии. Образцы отжигали в вакууме $1,33 \times 10^{-4}$ Па при 850 °С в течение одного часа. Содержание кислорода в металле составляло 0,04 % масс [1-3].

Аксиальная проекция текстуры стержня в исходном состоянии для четырех степеней деформации представлена на рис.1, а после вакуумного отжига – на рис.2 [8].

Текстура стержня в исходном состоянии относится к текстурам типа А, отвечающим преимущественной ориентации базисной плоскости вдоль оси стержня. Повышение степени деформации усиливает в стержнях аксиальную текстуру $(10\bar{1}0)$.

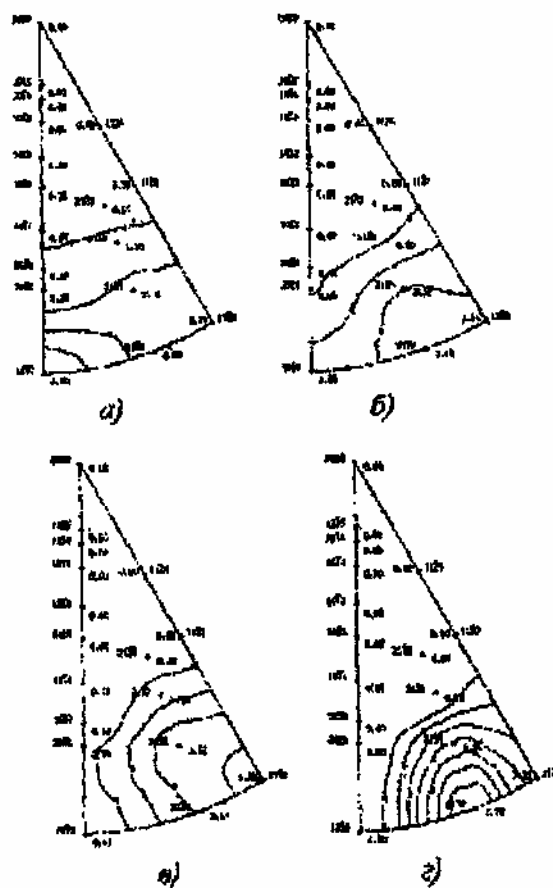


Рис. 2. Зависимость текстуры стержней от степени деформации в отожженном состоянии: а) – 30%; б) – 60%; в) – 75%; г) – 86%.

Исследовались свойства и структура выдавленного гафния [9]. Зависимость микротвердости от логарифма истинной деформации представлена на рис.3.

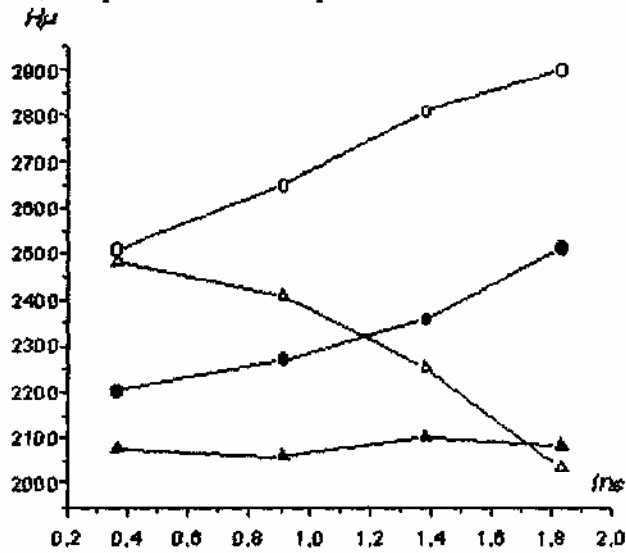


Рис. 3. Зависимость микротвердости от логарифма истинной деформации (светлые символы – параллельно оси деформации, темные символы – перпендикулярно оси деформации, о – до обжига, Δ – после обжига).

Первоначально слиток гафния ковали при температуре 1000° С на воздухе. Однако, как показали исследования прутков, прокованных на диаметр 32 мм, микротвердость по сечению прутка от середины к периферии увеличивается от 1870 МПа до 2150 МПа. Это увеличение микротвердости было вызвано насыщением гафния кислородом, что и подтвердилось при послойном анализе содержания кислорода. Содержание кислорода увеличивалось с 0,04 % в исходном состоянии до 0,08 % в двух миллиметрах от поверхности. По этой причине мы отказались в дальнейшем отковки и горячей обработки на воздухе без чехлов.

Слитки диаметром 90 мм подвергали выдавливанию и механико-термической обработке. Механические свойства деформированного гафния представлены на рис.4 [10]. Предел прочности увеличивается с 610 МПа до 750 МПа при увеличении степени деформации от 30 до 86 %. Пластичность при этом снижается до 5 %. После отжига предел прочности снижается до 550 МПа, а пластичность при этом увеличивается до 23 %.

Исследована зависимость текстуры от месторасположения по сечению прутка

(рис.5). Текстура как в центре прутка, так и на его периферии практически не отличается. Это, на наш взгляд, должно играть положительную роль при радиационном росте изделий.

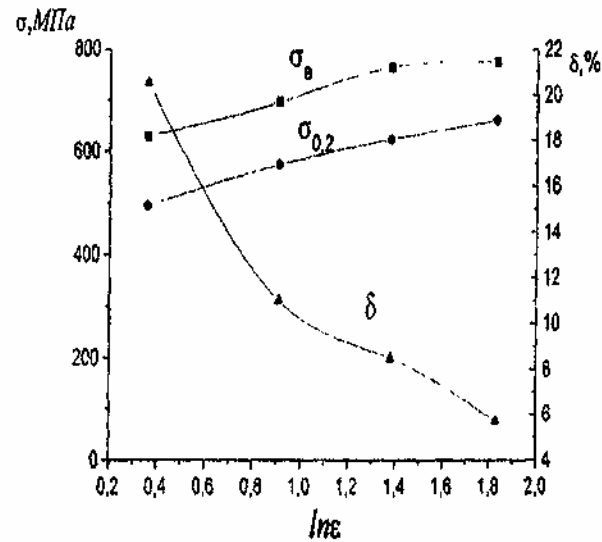


Рис. 4. Поведение механических свойств деформированного гафния: σ_в – предел прочности; σ_{0,2} – предел текучести; δ – пластичность.

Коррозионная стойкость изделий аналогичного назначения из гафния, полученного методом Кролля, примерно в 2-3 раза ниже, а объемное распухание в 1,5-2 раза выше. Это, по-видимому, связано с более низкой чистотой исходной магнетермической губки [5].

Реакторные испытания и послереакторные исследования показали, что гафний марок ГФИ-1 и ГФЭ-1 может быть использован в регулирующих стержнях ядерных реакторов с сохранением физической эффективности в течение 30 лет. Из стержней, содержащих в качестве поглощающего материала карбид бора, диборид хрома, оксид европия, гафниевый стержень обладает максимальной эффективностью.

Основным достоинством украинского гафния является его высокая чистота, что могло бы открыть возможности его широкого применения в атомной энергетике после проведения полного цикла радиационных испытаний, в светотехнике и радиотехнике, в качестве катодного материала большой интенсивности и стойкости, в машиностроении для упрочнения инструмента путем напыления нитрида гафния.

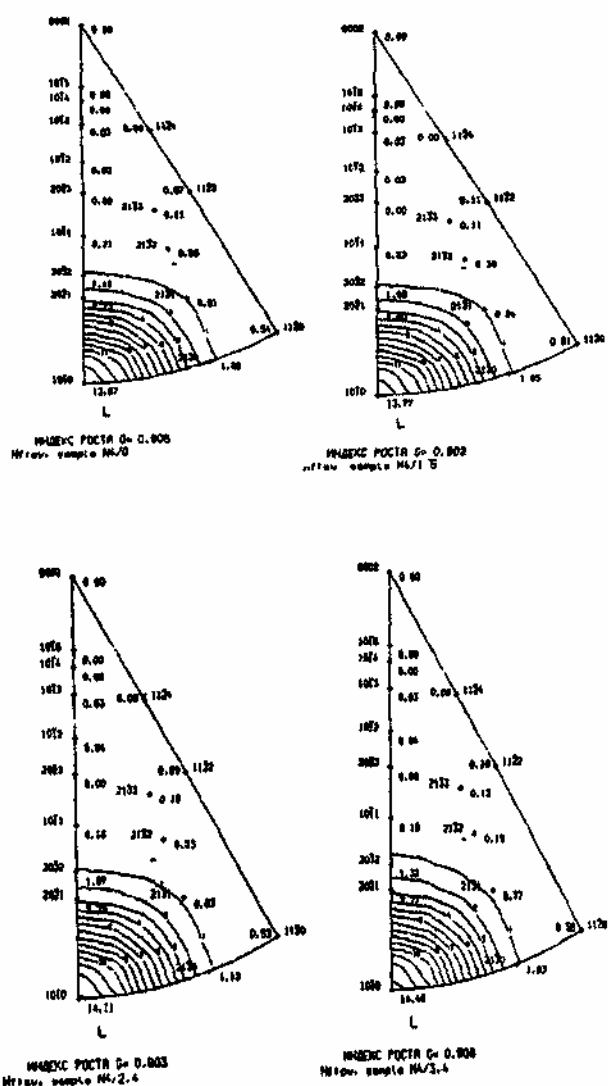


Рис. 5. Текстура материала на различных участках по сечению прутка.

Модифицирование жаропрочных сплавов на основе молибдена, вольфрама, тантала и ниобия гафнием существенно улучшает их физические свойства. Известны геттерные композиции титан – гафний для электровакуумных и газонаполненных ламп и телевизионных трубок.

Библиографический список

1. Коцарь М.Л. Теоретическое обоснование кальциетермического процесса получения циркония

и гафния из тетрафторидов через сплавы // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Химические проблемы ядерной энергетики. – 1989. – Вып. 1, 2. – С. 50.

2. Евстохин А.И., Леонтьев Г.А., Коцарь М.Л., Батеев Б.В., Зарембо Ю.И., Хвостова И.Ф. Очистка от примесей в процессе иодидного рафинирования гафния и его сплавов с никелем // Конструкционные материалы в атомной технике. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 15.

3. Коцарь М.Л., Ажажа В.М., Борисов М.И., Вьюгов П.Н., Иванов А.Н., Коровин Ю.Ф., Линдт К.А., Мухачев А.П., Федоров В.Д., Чупринко В.Г. Получение чистых циркония и гафния // Высокочистые вещества. – 1992. – Вып. 2. – С. 85.

4. Коцарь М.Л., Зорин А.А., Колыбанова Т.В., Хмелевцева Т.А. Расчет равновесного содержания кислорода в цирконии и гафнии в процессе кальциетермического восстановления их фторидов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Химические проблемы ядерной энергетики. – 1989. – Вып. 1, 2. – С. 41.

5. Рисованный В.Д., Клочков Е.П., Пономаренко В.Б. Гафний в ядерной технике. – Днепропетровск: Изд-во НИИАР, 1993.

6. Бочаров О.В., Коровин Ю.Ф., Линдт К.А., Мухачев А.П., Тулубцов С.Л. Полуфабрикаты из гафния высокой чистоты (слитки, прутки, трубы, проволока, лист, фольга) // Рекламно-техническое описание. – М.: ВНИИНМ, 1989.

7. Каганович С.Л. Цирконий и гафний. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.

8. Ажажа В.М., Малыгин Д.Г., Ковтун К.В., Вьюгов П.Н. (ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г. Харьков), Мухачев А.П. (ГНПП “Цирконий”, г. Днепропетровск). Изучение текстур выдавливания и рекристаллизации гафния // ВАНТ. – 1998. – Вып. 3(69), 4(70). – С. 80-81.

9. Ажажа В.М., Ковтун К.В., Вьюгов П.Н., Карлина З.Г. (ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г. Харьков), Мухачев А.П. (ГНПП “Цирконий”, г. Днепропетровск). Свойства и структура выдавленного гафния // ВАНТ. – 1998. – Вып. 3(69), 4(70). – С. 82.

10. Ковтун К.В., Вьюгов П.Н. (ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г. Харьков), Мухачев А.П. (ГНПП “Цирконий”, г. Днепропетровск), Афанасьев А.А. (Минэнерго, г. Киев) // ВАНТ. Труды конференции “Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике”, 14-19 июня 1999г., г. Алушта, Крым. – Харьков, 1999. – С. 115-117.