

*А.В. ЕФИМОВ*, д-р. техн. наук,  
*В.М. АЖАЖА*, д-р. физ.-мат. наук, член-корр. НАНУ,  
*Н.П. ПИЛИПЕНКО*, канд. физ.-мат. наук,  
*А.П. МУХАЧЕВ*, канд. физ.-мат. наук (г. Харьков)

## ГАФНИЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Розглянуто основні ядерно-фізичні характеристики гафнію як перспективного поглинаючого матеріалу для органів регулювання ядерних реакторів. Проаналізована фторидна кальцієстермічна технологія отримання гафнію високої чистоти, яка освоєна в Україні. Представлені основні фізико-механічні властивості і хімічний склад вітчизняного гафнію у порівнянні з металом, зарубіжного виробництва. З метою підвищення якості металу було проведено комплекс науково-дослідних робіт по удосконаленню металургійних процесів отримання високочистого гафнію та його деформаційної обробки.

The basic nuclear-physical properties of hafnium as perspective absorber material for regulatory authority of nuclear reactors are considered. Fluoride calcium thermal technology of obtaining of high pure hafnium, which mastered in Ukraine is analyzed. The basic physical-mechanical properties and chemical composition of not imported hafnium in comparison with metal of foreign production are represented. With the purpose of improvement of the quality of metal was offered and carry out the complex of researches on advancing metallurgical processes of obtaining high pure hafnium and its deformation processing.

Гафний является одним из наиболее перспективных конструкционных материалов в современном ядерном реакторостроении. В период строительства первых атомных энергоблоков возник интерес к гафнию как к поглощающему материалу. Исследованиями было установлено, что он наряду с высокой поглощающей способностью, обладает высокими механическими свойствами, радиационной и коррозионной стойкостью в воде при высоких давлениях и температуре. Но несмотря на это в период массового ввода в эксплуатацию атомных энергоблоков гафний не нашел заметного применения из-за высокой стоимости и малых объемов производства.

В реакторах ВВЭР, как и в аналогичных зарубежных реакторах PWR, органами регулирования служат кластерные сборки поглощающих элементов (пэлов) СУЗ. Кластерная сборка серийного реактора ВВЭР-1000 состоит из 18 пэлов, подвешенных к тряверсе, имеющей форму «снежинки» (см. рис.1) [1]. В штатных пэлах в качестве поглощающего материала используется виброуплотненный порошок карбида бора ( $B_4C$ ), с природным содержанием изотопа  $^{10}B$ . Оболочка пэла изготавливается из стали 06X18H10T. Кластерные сборки могут эксплуатироваться как в режиме автоматического регулирования (АР) мощности реактора, так и в режиме аварийной защиты (АЗ). В реакторе ВВЭР-1000 имеется 61 кластерная сборка СУЗ, из которых 6 работают в ре-

жиме АР, а остальные в режиме АЗ. Глубина погружения в активную зону стержней АР составляет от 1500 мм в начале кампании до 300 мм в конце кампании, а стержни АЗ при нормальной эксплуатации реактора находятся в поднятом состоянии на расстоянии ~ 100 мм от верхнего края активной зоны. Таким образом, при работе реактора все стержни СУЗ находятся в неравномерном нейтронном поле, что приводит к неравномерному выгоранию изотопа  $^{10}\text{В}$  в карбиде бора по высоте пэла. Наибольшим радиационным повреждениям подвержена нижняя его часть.

Сравнительно небольшой срок службы штатных пэлов ВВЭР-1000 (2 года в режиме АР и 5 лет в режиме АЗ) связан как со значительным охрупчиванием оболочки из стали 06Х18Н10Т, так и с распуханием поглотителя за счет реакции  $^{10}\text{В}(n,\alpha)^7\text{Li}$  при выгорании изотопа  $^{10}\text{В}$  более 40%, происходит заметный выход свободного гелия и начинает сказываться распухание частиц карбида бора и его силовое воздействие на оболочку.

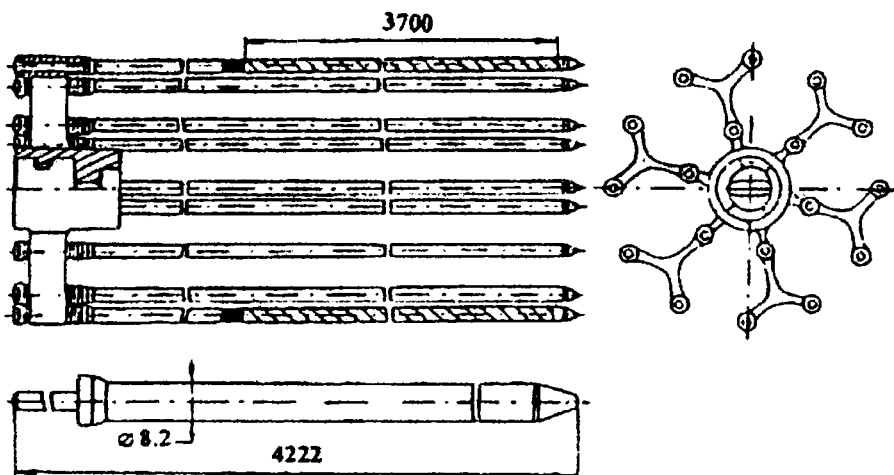


Рис. 1. Кластерная сборка СУЗ и пэл с порошком  $\text{В}_4\text{С}$  [2].

Многочисленными исследованиями [2,3], направленными на поиск способов увеличения срока службы кластерных сборок СУЗ, было установлено, что заметный прогресс в этом направлении может быть достигнут в случае использования в пэлах СУЗ реакторов с водой под давлением комбинированного  $(n,\alpha)$ - $(n,\gamma)$ -поглотителя. В результате чего вновь появился интерес к гафнию, относящемуся к числу  $(n,\gamma)$ -поглотителей, масштабы производства которого на настоящий момент уже удовлетворяют потребности атомной энергетики. Удовлетворительная работа регулирующих органов из гафния в активных зонах подводных лодок и ряде коммерческих водо-водяных реакторов позволяет применять гафний в качестве поглощающего материала в нижней

части пэла. Был разработан ряд новых конструкций пэлов с комбинированным использованием гафния и карбида бора. На рис. 2 показан один из вариантов пэл с увеличенной физической эффективностью и сроком службы, при использовании гафния в качестве поглощающего и конструкционного материала [2].

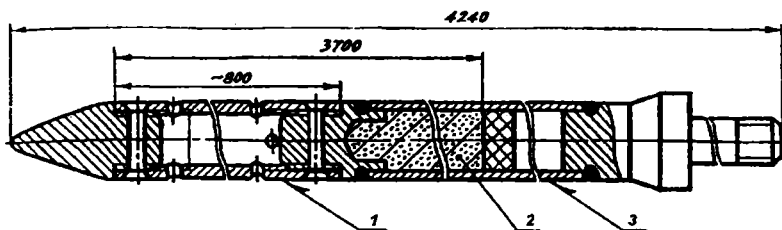


Рис.2. Модернизированный пэл ПС СУЗ реакторов ВВЭР-1000:  
1 – труба из гафния; 2 – карбид бора; 3 – оболочка пэл из сплава ЭП-630У

Рассмотрим несколько подробнее основные характеристики гафния. Гафний представитель IV В группы периодической системы. Вместе с титаном и цирконием он составляет замечательную тройку химически активных металлов. Химические свойства этих металлов очень похожи, но их применение принципиально различное из-за особенностей их физических свойств. Для реакторостроения особый интерес представляют цирконий и гафний. Гафнию присуща высокая поглощающая способность нейтронов, и он может использоваться в качестве поглощающего материала в пэлах СУЗ [4, 5].

В отличие от других материалов, поглощающих нейтроны, поперечное сечение поглощения гафния лишь медленно снижается при эксплуатации в условиях облучения благодаря изотопному составу естественного гафния (см. табл.1). По предварительным оценкам срок службы стержней из гафния может быть продлен до 30 лет и более, что связано с особенностями трансмутации изотопов гафния в потоке нейтронов (см. рис.3) [2]. Продукты распада изотопов гафния – лютеций и тантал (см. рис.3) также имеют достаточно высокие сечения поглощения нейтронов [6], что обеспечивает слабое снижение физической эффективности гафния в процессе его эксплуатации в реакторе. Физическая эффективность гафния характеризуется не только высоким сечением поглощения нейтронов, но и способностью поглощать нейтроны высоких энергий (гафний имеет семь сильных резонансов, лежащих в энергетическом интервале 1...10 эВ [7]). Относительная физическая эффективность гафния применительно к активной зоне ВВЭР-1000 составляет ~ 80 % от эффективности карбида бора [7].

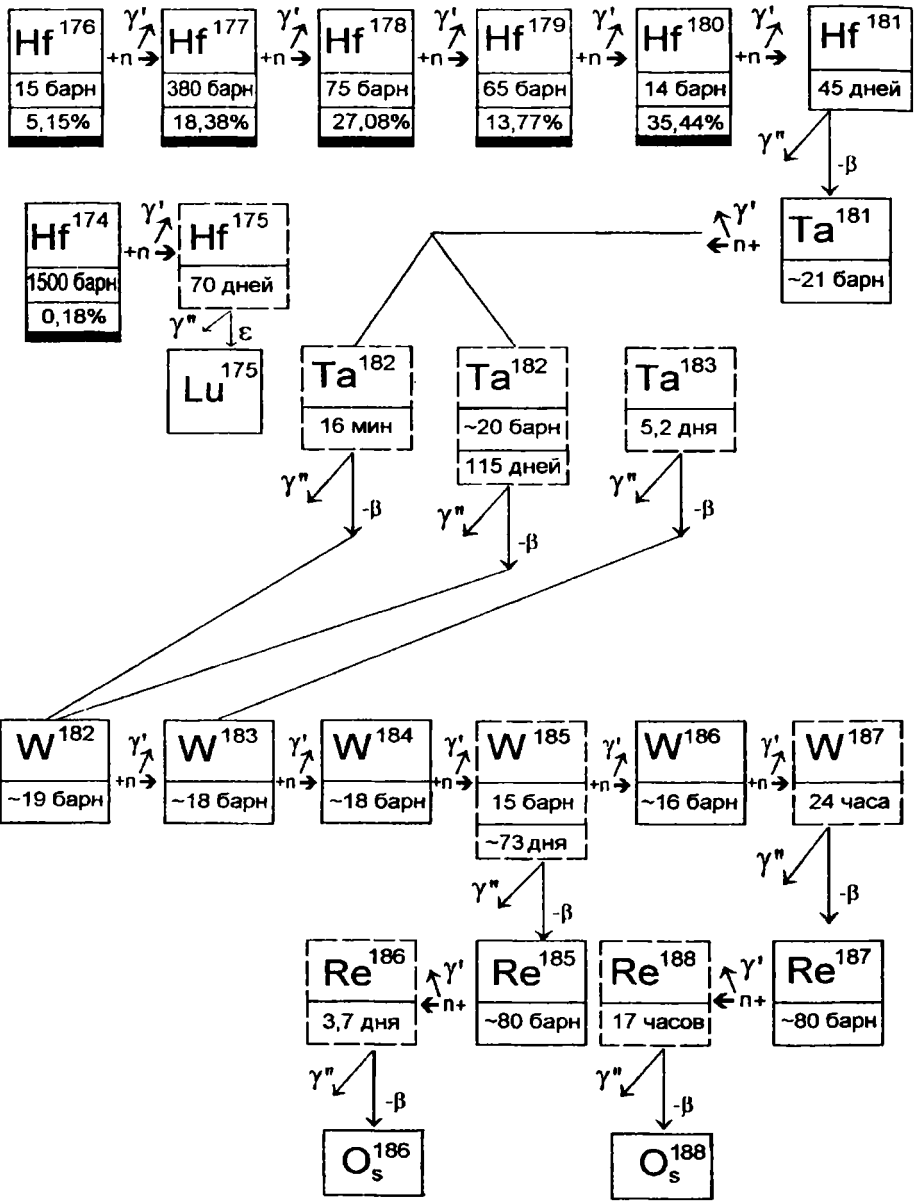


Рис. 3. Изотопные превращения при работе гафния в качестве поглотителя в стержнях СУЗ [2].

Повышенный интерес в Украине к гафнию, как к поглощающему материалу, обусловлен: во-первых, возможностью кардинального увеличения срока службы и надежности кластерных сборок пэлов СУЗ реакторов ВВЭР-1000, составляющих основу отечественной атомной энергетики; во-вторых, наша страна обладает большими запасами циркониевой руды (производство гафния тесно связано с циркониевым производством) и собственной промышленной базой по производству гафния и изделий из него (листов, прутков, труб и др.). В этой связи очевидно, что для Украины наиболее целесообразно использовать в пэлах СУЗ ВВЭР-1000 в качестве (n,γ)-поглотителя гафний.

Таблица 1

Поперечные сечения поглощения для изотопов гафния [4,5]

Изотоп	Распространенность, %	Поперечное сечение абсорбции (барн)	Вклад в полное поперечное сечение
$^{174}\text{Hf}$	0.16	500	0.8
$^{176}\text{Hf}$	5.2	26	1.4
$^{177}\text{Hf}$	18.6	371	68.8
$^{178}\text{Hf}$	27.1	80	21.7
$^{179}\text{Hf}$	13.8	49	6.7
$^{180}\text{Hf}$	35.2	13	4.6

В Украине на ГНПП «Цирконий» (г. Днепродзержинск) разработана и освоена принципиально новая фторидная кальциетермическая технология получения гафния [8]. Гидрометаллургический передел в технологии гафния является частью технологии очистки циркония, он характеризуется идентичностью операций и отличается увеличением числа ступеней экстракционного разделения. Процесс гидрометаллургического передела завершается получением фтористого соединения гафния – тетрафторида гафния ( $\text{HfF}_4$ ). В основе металлургического передела лежит процесс кальциетермического восстановления тетрафторида гафния и последующий двойной электронно-лучевой переплав черновых слитков. Выбор тетрафторида гафния в качестве соли для кальциетермического восстановления определен его физическими и химическими свойствами, а также возможностью его глубокой сублимационной очистки от кислорода и азота. Восстановление  $\text{HfF}_4$  кальцием позволяет получать компактные слитки гафния, а электронно-лучевые переплавы дают возможность достаточно полно очистить его от многих примесей. Такая схема позволяет получать гафний с содержанием сумм гафния и циркония 99,9%, пригодный для использования в ядерной энергетике. Химический состав гафния, полученного по различным технологиям, приведен в табл. 2. При сравнении можно сделать вывод, что кальциетермическая технология позволяет существенно снизить содержание ряда нежелательных примесей, влияющих на пластичность металла, его коррозионные свойства.

Химический состав отечественного и зарубежного гафния, мас.% [9]

Элемент	Магниетермический гафний ASTM B 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
	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
Гафний + цирконий	2-4	2-4	1,0	0,8	1,0	0,7	0,7
Азот	0,010	0,010	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
Алюминий	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
Ванадий	0,0050	0,010	-	-	-	-	-
Водород	0,0025	0,0035	-	-	-	-	-
Вольфрам	0,0150	0,0150	-	-	0,01	0,001	0,001
Железо	0,0250	0,050	0,04	0,007	0,04	0,02	0,003
Кальций	-	---	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001
Кислород	0,40	0,080	-	0,02	0,05	0,05	0,04
Кремний	0,010	0,020	0,005	0,004	0,005	0,005	0,003
Магний	-	-	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
Марганец	-	-	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003
Медь	0,010	0,015	-	-	0,005	0,002	0,002
Молибден	0,0020	0,0050	0,1	0,07	0,01	0,001	0,001
Никель	0,0050	0,010	0,05	0,01	0,02	0,01	0,003
Ниобий	0,010	0,020	-	-	0,01	0,002	0,002
Олово	0,0050	0,010	-	-	-	-	-
Титан	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,001	0,001
Углерод	0,015	0,015	0,01	0,01	0,01	0,003	0,003
Уран	0,0010	0,0010	-	-	-	-	-
Хром	0,010	0,020	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001

Большой объем научно-исследовательских работ по изучению физико-механических свойств кальциетермического гафния был проведен в последние годы. На образцах литого и деформированного гафния изучены: твердость по Бринеллю, микротвердость, ударная вязкость, микро- и макроструктура, проведены статические испытания на растяжение, влияние степени деформации на свойства и другие. Основные физико-механические свойства гафния в литом и в деформированном состоянии приведены в табл.3. Реакторные испытания и после реакторные исследования показали радиационную стойкость образцов гафния вплоть до флюенсов  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ .

Свойства гафния в литом и деформированном состоянии

Свойство	Температура испытаний, °С	Слиток	Труба после отжига	
			требования	фактич.
Твердость, НВ	20	150-220		
Микротвердость, МПа	20	2500-3500	-	-
Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	20	13-18	-	-
Условный предел текучести $\sigma_T$ , МПа	20	190	не менее 250	335...355
	380		не менее 200	380...250
	900	26...68	-	-
Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	20	250...450	не менее 400	510...560
	380		не менее 300	380...420
	900	48...75	-	-
Относительное удлинение $\delta$ , %	20	2...5	не менее 18	22...32
	380		не менее 20	22...40
	900	22...48	-	-
Коррозия в воде, мм/г	350	-	-	менее 0,005

С целью повышения качества кальциетермического гафния авторами был предложен и проведен комплекс научно-исследовательских работ по усовершенствованию металлургических процессов получения высокочистого гафния и его деформационной обработке [9-13].

На механические свойства гафния существенное влияние оказывает наличие газовых примесей, в частности, кислорода. Гафний образует с кислородом прочные соединения, поэтому снижение его в металле по основным механизмам удаления двухатомных газов во время электронно-лучевой плавки в вакууме практически невозможно. Для удаления кислорода из гафния было предложено вводить в металл третий компонент, который образовывал летучий окисел [10,11]. На основании анализа литературных данных в качестве раскислителя гафния был выбран алюминий и проведена термодинамическая оценка направления прохождения реакции между кислородом и алюминием в гафнии, из которой стало ясно, что реакция должна проходить в сторону раскисления гафния. Проведенные экспериментальные исследования показали, что добавка алюминия в кальциетермический гафний на стадии восстановления тетрафторида гафния кальцием с последующей электронно-лучевой плавкой понижает содержание кислорода в гафнии до 0,03...0,04 мас. %.

Для оптимизации процесса электронно-лучевой плавки была проведена расчетная оценка изменения концентрации металлических примесей (железа, алюминия, меди, никеля, титана, кремния и хрома) в гафнии при электронно-лучевой плавке в вакууме для различных температур расплава. Получены данные, характеризующие период времени, в течение которого концентрация примеси в гафнии при определенной мощности (температуре) уменьшается до величины  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Результаты экспериментальных исследований, про-

веденных по полученным параметрам, удовлетворительно совпадают с расчетными данными [11].

Проведены работы по отработке процессов получения изделий из кальциетермического гафния (пруток, труба, лист, лента и др.) и исследованию свойств полученных изделий [12]. Выполнены работы по усовершенствованию конструкций сублимационных аппаратов и режимов сублимационной очистки, что позволило обеспечить высокое качество продукта. Ведутся работы по усовершенствованию процесса кальциетермического восстановления и других процессов металлургического передела [13].

Освоение кальциетермической технологии получения гафния ядерной чистоты в промышленном масштабе в Украине открывает возможность его широкого применения в атомной энергетике. А положительный опыт эксплуатации пэлов на основе комбинированного В<sub>4</sub>С–Hf-поглотителя позволит приступить к целенаправленному расширению производства гафния, а также отработке процессов получения изделий из него с заданным комплексом свойств для нужд украинских АЭС.

- Список литературы: 1. *Рисованый В.Д., Варлашова Е.Е. и др.* Сравнительные характеристики кластерных сборок ВВЭР-1000 и PWR // Атомная энергия. 1998. Т. 84. Вып. 6. С. 508-513.
2. *Пономаренко В.Б., Пославский А.О. и др.* Органы регулирования и СВП ядерных реакторов ВВЭР-1000 и пути их совершенствования // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1994. Вып.2(62), 3(63). С. 95-113.
3. *Бочаров О.В., Ватулин А.В. и др.* О целесообразности применения гафния в органах управления реакторов различного назначения. Сборник докладов V Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Т.1. Ч. 2. Димитровград, 1998. С. 194-198.
4. *Рисованый В.Д., Ключков Е.П., Пономаренко В.Б.* Гафний в ядерной технике. Димитровград: НИИАР. 1993. 143 с.
5. *Tricot R.* The metallurgy and functional properties of hafnium // J. Nucl. Materials. 1992. P.277-288.
6. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. Киев. 1965.
7. *Афанасьев А.А., Конотоп Ю.Ф., Одейчук Н.П.* Гафний – перспективный поглотитель для пэлов СУЗ ректоров ВВЭР-1000 АЭС Украины // ВАНТ. Серия: Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. (78). 2000. № 4. С. 95-113.
8. *Коровин Ю.Ф., Чутринко В.Г. и др.* Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // ВАНТ. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1994. Вып. 2(62), 3(63). С. 114-124.
9. *Неклюдов И.М., Ажажа В.М. и др.* Новая технология производства гафния ядерной чистоты // Научные ведомости. Серия: Физика. 2001. № 4 (14). С. 127-132.
10. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н. и др.* Исследование процесса рафинирования кальциетермического гафния при введении добавок // ВАНТ. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 14-19 июня 1999. Алупшта. Крым. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1999. С. 38-40.
11. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н. и др.* Очистка кальциетермического гафния // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. С. 50-54.
12. *Ажажа В.М., Ковтун К.В. и др.* Свойства и структура выделенного гафния // ВАНТ. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1998. Вып.3(69), 4(70). С.82.
13. *Коцарь М.Л., Ажажа В.М. и др.* Получение чистых циркония и гафния // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 85-92.

Поступила в редколлегию 14.04.04