

轧制工艺对铪板组织及性能的影响

张凯悦, 姚修楠, 赵鸿磊, 陈昊, 胡淑娟
(西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 针对传统热轧工艺制备的铪板屈服强度低、易变形、无法满足核反应堆堆芯用铪板性能要求等问题, 分别采用热轧和热轧+冷轧两种工艺制备了厚度为 5.5 mm 的铪板, 通过金相组织和断口形貌观察, 分析了轧制工艺对铪板拉伸力学性能和腐蚀性能的影响规律。结果表明: 采用热轧+冷轧工艺制备铪板时, 其滑移系少, 冷轧时孪晶及位错密度增加, 相较热轧工艺铪板获得的晶粒尺寸更小, 因此, 板材的强度和屈强比得到明显提高, 且其腐蚀性能及相关物理特性也均符合核反应堆堆芯用铪板的性能要求。采用轧制工艺制备铪板时, 在热轧后增加冷轧, 有利于获得综合性能更优的铪板。

关键词: 铪板; 热轧; 冷轧; 力学性能; 微观组织; 腐蚀性能

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2023.10.022

中图分类号: TG335.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3940 (2023) 10-0145-05

Influence of rolling process on microstructure and properties for hafnium plate

Zhang Kaiyue, Yao Xiunan, Zhao Honglei, Chen Hao, Hu Shujuan
(Xi'an Nobel Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: For the problems of low yield strength, easy deformation, and inability to meet the performance requirements of hafnium plates used in nuclear reactor cores prepared by traditional hot rolling process, hafnium plates with thickness of 5.5 mm were prepared by hot rolling and hot rolling+cold rolling processes. Then, the influence laws of rolling process on the tensile mechanical properties and corrosion properties of hafnium plates were established by observation of metallographic structure and fracture morphology. The results show that when the hafnium plate is prepared by hot rolling + cold rolling process, the slip system is small, and the density of twins and dislocations increases during cold rolling. Compared with the hot rolling process, the grain size of the hafnium plate is smaller, so the strength and yield ratio of the hafnium plate are obviously improved, and its corrosion performance and related physical properties also meet the performance requirements of hafnium plate for nuclear reactor core. Therefore, when hafnium plate is prepared by rolling process, adding cold rolling after hot rolling is beneficial to obtain the hafnium plate with better comprehensive performance.

Key words: hafnium plate; hot rolling; cold rolling; mechanical properties; microstructure; corrosion property

金属铪是一种难熔金属材料, 熔点为 $(2222 \pm 30)^\circ\text{C}$, 位于 IVB 族, 具有硬度大、熔点高、耐腐蚀性好、加工性能好等优点, 可广泛应用于原子能工业、信息产业、生物工程和军事科学等领域^[1-2]。铪在自然界中主要与锆共生存在, 其热中子吸收截面大 (115b), 且在超中子吸收范围内具有良好的共振吸收, 发生裂变反应后的每一代产物均为铪, 因此, 通过吸收热中子可有效控制核反应堆的反应

速度, 是反应堆控制棒组件的首选材料^[3]。

铪在室温下为密排六方结构 (HCP), 具有相对较少的独立滑移系, 除位错滑移外, 孪晶变形是其变形的的主要方式。高温下, 金属铪会发生同素异晶转变, 由密排六方结构转变为体心立方结构 (BCC), 这可以有效适应其沿 C 轴的应变^[4-6]。因此, 通常采用热轧工艺来制备铪板, 然而通过热轧方式制备的铪板的屈服强度低, 材料易变形, 无法满足核反应堆堆芯用铪板的强度要求。目前, 国内对于铪板的力学性能的研究较为有限。温亚捷^[7]通过定量表征 O、N、C 等非金属元素含量, 系统地研究了纯度对铪组织性能的影响; 针对反应堆堆芯用铪板, 黄洪文等^[8]研究了不同热处理制度对力学性能、腐蚀性能及线膨胀系数等物理性能的影响; 郑

收稿日期: 2023-03-13; 修订日期: 2023-06-15

基金项目: 西安市“揭榜挂帅”制技术攻关类第二批课题任务 (XNJK22-07)

作者简介: 张凯悦 (1991-), 女, 硕士, 工程师

E-mail: 1085499302@qq.com

刚等^[9]对比分析了退火温度对冷加工态铪棒的组织及力学性能的影响。上述研究集中在对微观组织的表征和力学性能的检测上, 尚未有涉足轧制工艺对铪板性能提高的研究。

本文通过热轧和热轧+冷轧两种不同的轧制工艺制备了铪板, 并对比研究了铪板在组织形貌、力学性能、腐蚀性能、断口形貌及物理特性间的差异, 以便优化核反应堆堆芯用铪板的制备工艺, 进而得到性能稳定, 特别是屈服强度满足要求的铪板。

1 试验材料与方法

本文采用碘化反应制得的直径为 $\Phi 25 \sim \Phi 35$ mm 的晶条铪作为原料, 再将晶条铪制备成电极, 并通过电子束熔炼最终得到直径为 $\Phi 100$ mm 的铪锭, 铪锭的化学成分如表 1 所示。

表 1 铪锭的化学成分 (% , 质量分数)

Table 1 Chemical compositions of hafnium ingot (% , mass fraction)

C	H	O	N	Zr	Fe	Mn	Mo	Si	Hf
0.001	0.0002	0.003	0.002	0.11	0.005	0.0018	0.001	0.001	余量

将铪锭通过下料、锻造、表面处理等工序制备得到铪板坯, 再通过轧制得到厚度为 5.5 mm 的铪板。其中轧制工艺分为两种: (1) 热轧工艺, 采用 550 轧机将厚度为 55 mm 的铪板坯经多道次直接热轧至厚度为 5.5 mm 的铪板, 热轧温度为 800 °C; (2) 热轧+冷轧工艺, 首先采用 550 轧机将厚度为 55 mm 的铪板坯经多道次热轧至厚度为 8.0 mm 的铪板, 热轧温度为 800 °C, 再采用 550 轧机将其经多道次冷轧至厚度为 5.5 mm 的铪板。两种工艺在铪板轧制完成后均进行成品退火处理, 退火温度均为 720 °C, 保温 1 h。

通过以上热轧、热轧+冷轧两种轧制工艺得到厚度为 5.5 mm 的铪板, 分别命名为 HR 和 HR/CR。采用 LEICA 倒置金相显微镜进行金相组织观察; 通过 INSTRON 1185 万能材料试验机进行室温/高温拉伸力学性能测试, 铪板断后伸长率 $A_{50\%}$ 的标距为 50 mm; 通过 JSM-6460 扫描电子显微镜对铪板拉伸断口形貌进行观察; 通过 HTZC-17003 高压釜进行腐蚀性能检测, 测试条件为: 温度为 320 °C、水压为 18 MPa, 测试时间为 672 h; 最后, 对铪板的线膨胀系数、弹性模量及泊松比等物理性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 金相组织

图 1 为 HR、HR/CR 两种轧制工艺制备的铪板沿横截面方向 (横向) 和沿轧制方向 (纵向) 观察到的金相组织。从图 1 中可以看出, 经 720 °C 热处理后两种铪板均形成均匀的等轴晶组织。经评估, HR 铪板横向和纵向上的晶粒度均为 9.0 级, 再结晶率为 100%; HR/CR 铪板横向和纵向上的晶粒度均为 10 级, 再结晶率为 100%。对比得出, HR/CR 铪板的晶粒较 HR 铪板晶粒更细。

HR/CR 工艺所获得的铪板晶粒更细小, 这是因为在冷轧过程中形成了更高密度的位错。尽管 HR、HR/CR 两种轧制工艺下, 加工率均为 90%, 然而, HR 铪板是在 800 °C 一次完成, 在轧制过程中板材组织发生了动态再结晶 (完全再结晶温度为 600 ~ 700 °C); 此外, 后续 720 °C 退火时, 板材形成均匀等轴晶粒的同时, 也产生了板材晶粒长大的负面效果, 这不利于铪板强度的增加。对比而言, HR/CR 铪板, 其热轧加工率为 60%, 冷轧加工率为 30%, 由于冷轧位错密度的增加, 其完全再结晶温度提高至 700 ~ 740 °C。因此, 720 °C 退火处理时, 板材组织发生回复, 冷轧形成的较小晶粒组织并未发生长大, 从而获得了更为细小的晶粒组织, 这有助于获得强韧性匹配更佳的力学性能。

2.2 拉伸性能

表 2 为两种轧制工艺制备的铪板的室温/高温拉伸力学性能结果。室温下, HR 铪板的屈服强度 R_{eL} 和抗拉强度 R_m 的平均值分别为 (189±3) MPa 和 (387±5) MPa, 屈强比约为 0.49。320 °C 高温下, HR 铪板的屈服强度和抗拉强度略有降低, 其平均值分别为 (153±3) MPa 和 (275±5) MPa, 屈强比约为 0.55。从上述结果看, HR 铪板的屈服强度及屈强比均偏低, 无法满足核反应堆堆芯用铪板的强度要求。对比 HR/CR 铪板, 其室温屈服强度和抗拉强度分别提高至 (243±12) MPa 和 (460±14) MPa, 较 HR 铪板分别提高了 28.5% 和 18.9%。320 °C 高温时, HR/CR 铪板的屈服强度、抗拉强度分别为 (210±14) MPa、(323±11) MPa, 较 HR 铪板分别提高了 37.2% 和 17.5%。HR/CR 铪板的室温、高温屈强比分别约为 0.53 和 0.64。综上, 铪板在经过热轧+冷轧处理后, 较单一热轧, 其强度和屈强比均得到显著提升。上述数据表明, HR/CR 铪板具有

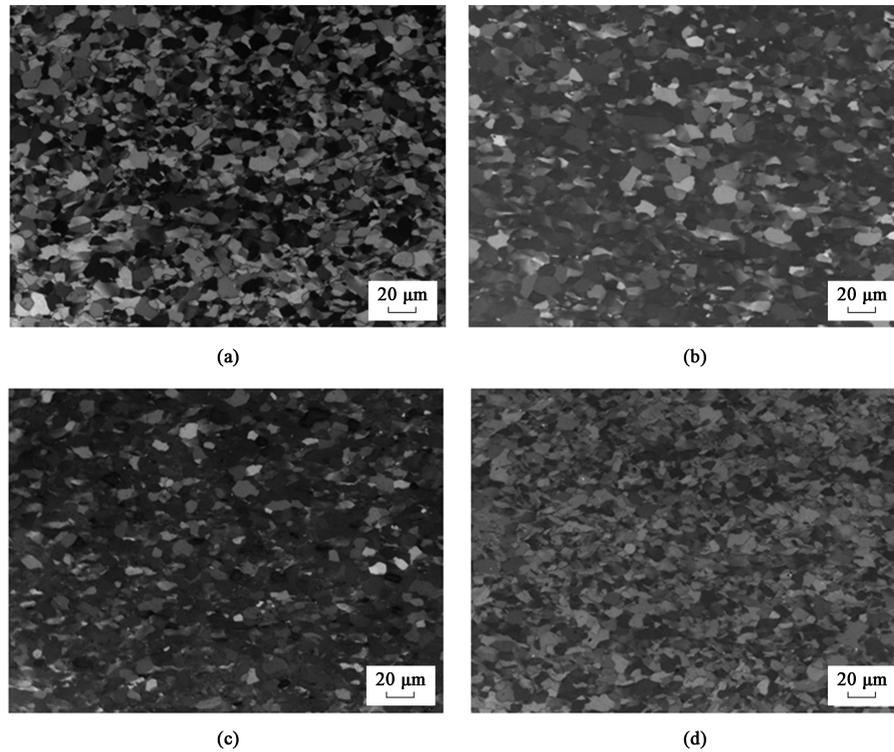


图 1 HR 和 HR/CR 钐板的横纵向金相组织

(a) HR, 横向 (b) HR, 纵向 (c) HR/CR, 横向 (d) HR/CR, 纵向

Fig. 1 Metallographic structures of HR and HR/CR hafnium plates along transverse and longitudinal directions

(a) HR, transverse direction (b) HR, longitudinal direction (c) HR/CR, transverse direction (d) HR/CR, longitudinal direction

表 2 HR 和 HR/CR 钐板的室温/高温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of HR and HR/CR hafnium plates at room temperature/high temperature

轧制工艺	室温			320 °C		
	R_m / MPa	R_{eL} / MPa	$A_{50\%}$	R_m / MPa	R_{eL} / MPa	$A_{50\%}$
HR	385	189	45.5%	270	149	60.0%
	392	192	45.0%	280	155	59.0%
	383	187	46.0%	275	151	61.5%
HR/CR	446	233	35.0%	313	197	40.5%
	460	240	32.0%	323	208	41.5%
	474	256	31.0%	334	225	39.0%

良好的室温/高温屈服强度和抗拉强度，能够满足核反应堆用钐板的强度要求。

HR/CR 钐板的强度和屈强比较 HR 钐板显著提高。分析认为：一方面，当温度升高时，钐会发生同素异晶转变，在室温下为密排六方结构（ α 相），高温时为体心立方结构（ β 相）^[10]，采用 HR/CR 工艺，钐板最终的成品轧制为冷轧，室温条件下形变主要以孪晶方式进行，晶粒不会在 C 轴方向发生

变化，形变面为柱面，形变方向沿 HCP 结构的 A 轴方向；而 HR 钐板成品轧制是在 800 °C 下进行，形变过程中晶粒出现 C 轴方向的尺寸变化，变形方式更接近于体心立方材料的变形^[11-12]，因此，HR/CR 钐板的强度和屈强比较 HR 钐板显著提高。另一方面，相同温度退火后，HR/CR 钐板的晶粒尺寸更小，有利于获得高强度的钐板。

2.3 腐蚀性能

图 2 为 HR、HR/CR 工艺制备的钐板腐蚀增重曲线图。两种钐板试样经 28 天腐蚀试验后，HR 钐

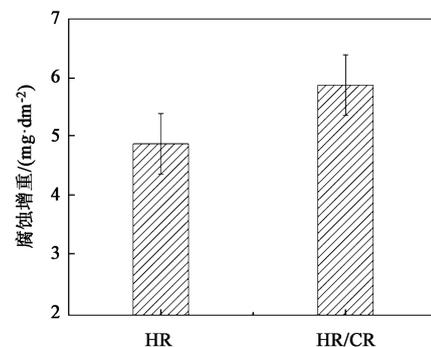


图 2 HR 和 HR/CR 钐板腐蚀增重图

Fig. 2 Weight gain diagram of HR and HR/CR hafnium plates corrosion

板的平均腐蚀增重为 $4.89 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ，HR/CR 铅板的平均腐蚀增重为 $5.88 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ，后者的腐蚀增重较前者增加了 20.2%。HR/CR 铅板试样的腐蚀增重更大，这是因为：经过冷轧后铅板的孪晶及位错组织增多，晶粒的大角度迁移程度也相对更大^[13-14]。同时，与图 1 反应结果相对应，HR/CR 晶粒更加细小，从而孪晶界、晶界、大角度位错面积更大，而这些界面为腐蚀元素的快速扩散通道，从而导致 HR/CR 铅板试样的腐蚀增重要稍大于 HR 铅板。但 HR/CR 铅板的腐蚀性能仍能够满足 ASTM

G2/G2M-2019^[15]的要求。

2.4 断口形貌

图 3 为铅板退火后的室温/高温拉伸断口形貌。两种轧制工艺制备的铅板的宏观拉伸断口均出现颈缩现象，可归类于塑性断裂。对比可知：HR 铅板室温/高温拉伸断口的韧窝与 HR/CR 铅板室温/高温拉伸断口的韧窝的偏差较小；但铅板在 320 °C 高温拉伸的断口韧窝均较室温拉伸断口韧窝有所长大，高温拉伸下，伸长率增加，材料塑性得到提高，这与板材室温/高温拉伸结果相符。

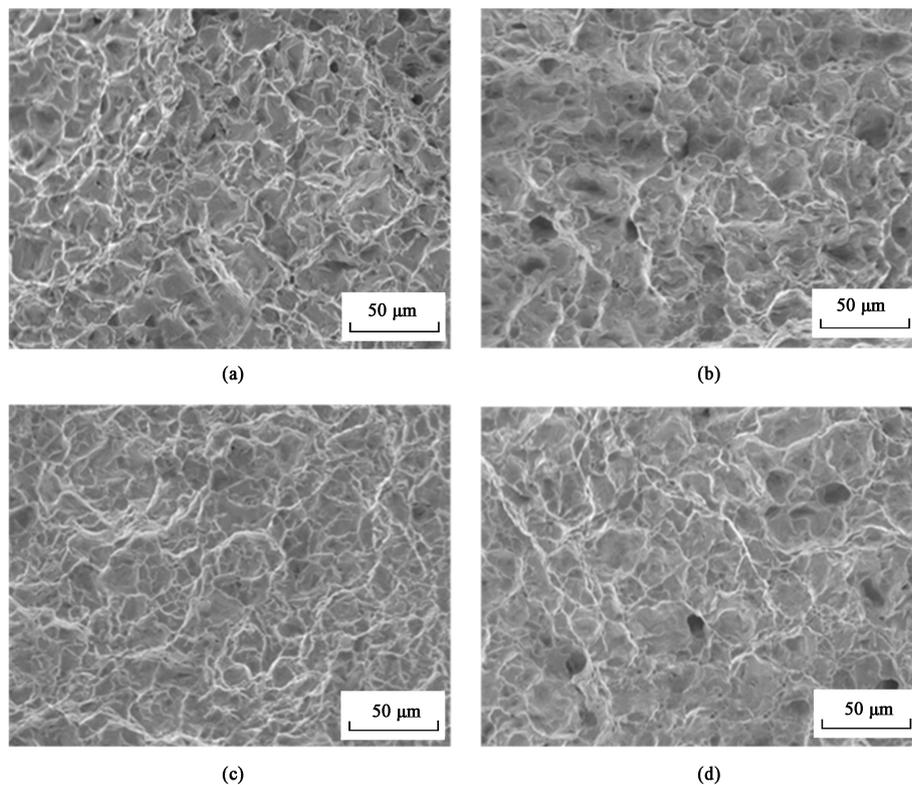


图 3 HR 和 HR/CR 铅板室温/高温拉伸断口形貌

(a) HR, 室温 (b) HR, 高温 (c) HR/CR, 室温 (d) HR/CR, 高温

Fig. 3 Tensile fracture morphologies of HR and HR/CR hafnium plates at room temperature and high temperature

(a) HR, room temperature (b) HR, high temperature (c) HR/CR, room temperature (d) HR/CR, high temperature

2.5 物理性能

表 3 为 HR、HR/CR 铅板退火后的线膨胀系数、弹性模量及泊松比的相关测量结果。可以看出，无论是 HR 铅板，还是 HR/CR 铅板，两者间的线膨胀系数、弹性模量及泊松比整体相差不大，符合核反应堆堆芯用铅板相关物理特性的技术要求。对比发现，两种工艺制备的铅板相关物理特性均明显小于文献的参考值^[16-18]，这是由于目前所使用的晶条铅的纯度更高，Zr、O 等含量均有所降低，因此，相关铅材的物理特性也较文献中的结果有所变化。

表 3 HR 和 HR/CR 铅板的物理性能

Table 3 Physical properties of HR and HR/CR hafnium plates

类型	线膨胀系数/ ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	弹性模量/GPa		泊松比	
	25~350 °C	30 °C	350 °C	30 °C	350 °C
热轧	6.1679	138.54	121.54	0.266	0.287
热轧+冷轧	6.2140	140.06	122.35	0.282	0.308
文献参考	6.5400	145.00	—	0.328	—

3 结论

(1) 经相同温度退火后, HR/CR 钆板较 HR 钆板的晶粒更加细小, 细小晶粒有利于钆板强度的提高。

(2) 室温下, HR/CR 钆板的屈服强度和抗拉强度较 HR 钆板分别提高了 28.5% 和 18.9%; 320 °C 高温下, HR/CR 钆板的屈服强度、抗拉强度较 HR 钆板分别提高了 37.2% 和 17.5%。

(3) HR/CR 钆板的材料拉伸性能、腐蚀性能及相关物理特性均符合核反应堆堆芯用钆板的性能要求。因此, 通过轧制方式制备钆板时, 在热轧后增加冷轧, 有利于获得综合性能更优的钆板。

参考文献:

- [1] 邓孝纯, 李慧, 张汉鑫, 等. 钆的应用及金属钆的制备工艺 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47 (3): 62-65.
Deng X C, Li H, Zhang H X, et al. Application of hafnium and preparation process of metal hafnium [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47 (3): 62-65.
- [2] Yu S W, Lu K, Ni S, et al. Deformation mechanism of pure hafnium under high speed compression [J]. Materials Characterization, 2020, 169 (1): 110639-110648.
- [3] 熊炳昆. 金属钆的制备及应用 [J]. 稀有金属快报, 2005, 24 (5): 46-47.
Xiong B K. Preparation and application of hafnium metal [J]. Rare Metal Bulletin, 2005, 24 (5): 46-47.
- [4] Cerreta E, Yablinsky C A, Gray G T, et al. The influence of grain size and texture on the mechanical response of high purity hafnium [J]. Materials Science & Engineering: A, 2007, 456 (1-2): 243-251.
- [5] Zhao H L, Song M, Ni S, et al. Atomic-scale understanding of stress-induced phase transformation in cold-rolled Hf [J]. Acta Materialia, 2017, 131 (1): 271-279.
- [6] Zhao H L, Hu X Y, Song M, et al. Mechanisms for deformation induced hexagonal close-packed structure to face-centered cubic structure transformation in zirconium [J]. Scripta Materialia, 2017, 132: 63-67.
- [7] 温亚捷. 金属钆的纯度对其显微组织及力学性能的影响研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
Wen Y J. Study on the Influence of the Purity of Hafnium Metal on Its Microstructure and Mechanical Properties [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [8] 黄洪文, 武宇, 叶林, 等. 反应堆控制棒钆板性能研究 [J]. 原子能科学技术, 2009, 43 (Z2): 316-318.

- Huang H W, Wu Y, Ye L, et al. Study on the performance of reactor control rod hafnium plate [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43 (Z2): 316-318.
- [9] 郑刚, 徐广胜, 王凯旋, 等. 真空退火温度对冷加工态钆棒组织和力学性能的影响 [J]. 钛工业进展, 2016, 33 (2): 42-44.
Zheng G, Xu G S, Wang K X, et al. Effect of vacuum annealing temperature on microstructure and mechanical properties of cold-worked hafnium rod [J]. Progress in Titanium Industry, 2016, 33 (2): 42-44.
- [10] 《稀有金属材料加工手册》编写组. 稀有金属材料加工手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
Compilation Group of the Handbook of Rare Metal Materials Processing. Rare Metal Material Processing Manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [11] 郭雅芳, 汤笑之, 俎群. 密排六方金属中的孪生及孪晶位错机制 [J]. 固体力学学报, 2021, 42 (2): 107-120.
Guo Y F, Tang X Z, Zu Q. Twin and twin dislocation mechanism in close-packed hexagonal metals [J]. Journal of Solid Mechanics, 2021, 42 (2): 107-120.
- [12] Liang Y X, Yang X F, Gong M Y, et al. Interactions between dislocations and three-dimensional annealing twins in face centered cubic metals [J]. Computational Materials Science, 2019, 161: 371-378.
- [13] Zhao H L, Song N, Min S, et al. Grain refinement via formation and subdivision of microbands and thin laths structures in cold-rolled hafnium [J]. Materials Science & Engineering: A, 2015, 645 (10): 328-332.
- [14] 武宇, 姚修楠, 田锋, 等. 轧制工艺对 Zr-4 合金带材织构取向及腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41 (12): 2238-2242.
Wu Y, Yao X N, Tian F, et al. Effect of rolling process on texture orientation and corrosion resistance of Zr-4 alloy strip [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41 (12): 2238-2242.
- [15] ASTM G2/G2M-2019, Standard test method for corrosion testing of products of zirconium, hafnium, and their alloys in water at 680 °F or in steam at 750 °F [S].
- [16] Zhu H Y, He X F, Liu Z R. The preferred slip plane of nuclear material of Hafnium: A first-principles study [J]. Computational Materials Science, 2019, 157: 25-30.
- [17] Nielsen R H. Hafnium and hafnium compounds [J]. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2004, (17): 191-202.
- [18] 黄洪文, 叶林, 钱达志, 等. 新型钆控制棒的研制 [J]. 核动力工程, 2008, 29 (3): 48-51.
Huang H W, Ye L, Qian D Z, et al. Development of a new type of hafnium control rod [J]. Nuclear Power Engineering, 2008, 29 (3): 48-51.