

УДК 669.187

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА ЦИРКОНІЮ І ЙОГО СПЛАВІВ¹

І. С. Ковінський

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

Висвітлено проблеми отримання цирконію ядерної чистоти для атомних реакторів. Приведені дані та характеристики металу, отриманого різними способами. Описано переваги електронно променевої плавки.

Освещены проблемы получения циркония ядерной чистоты для атомных реакторов. Приведены данные и характеристики металла, полученного разными способами. Описаны преимущества электронно-лучевой плавки.

The problems of zirconium atomic purities obtaining is described. The data and features of material, which was obtained by different manufacturing routes, are brought. The advantage of electronic-beam remelting is described.

Вступ

Цирконій в наш час не належить до рідкісних металів, а є “металом № 1 атомного сторіччя” та виготовляється до декількох тисяч тонн на рік. Нелегований цирконій, якщо не згадувати про використання його як дегазуючого, розкислюючого та легуючого елемента в сплавах чорних та кольорових металів, має обмежене використання [1].

Сучасний стан виробництва цирконію і методика проведення досліджень

В наш час існує декілька способів одержання металічного цирконію (табл. 1):

- 1) магнійтермічний – губка цирконія;
- 2) електролітичний – порошок цирконія;
- 3) кальційтермічний – циліндричний зливочок ~ 600×200мм;
- 4) йодидний – прутки діаметром 20-25мм.

¹-роботу виконано під керівництвом д.т.н., проф. С.В. Ладохіна, Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України

Таблиця 1 Хімічний склад первинного металічного цирконію, мас.%

Метод отримання	O	N	H
Магнійтермічний	0,06-0,09	0,004	0,0008-0,002
Електролітичний	0,08-0,12	0,003-0,007	0,0008-0,002
Кальційтермічний	≤0,14	0,004	-
Йодидний	0,04	0,001	0,0008-0,002

Основним способом одержання зливків цирконію та його сплавів є подвійний вакуумно-дуговий перепплав (ВДП), для якого з губки або порошку виготовляють електрод пресуванням у прохідну матрицю, або спіканням з наступним зварюванням у нейтральній атмосфері. Легуючі компоненти вводять у піч в вигляді брикетів або запресовують у витратний електрод [2].

До електродів висуваються такі вимоги:

- висока міцність, в тому числі для витримування власної ваги;
- точність розмірів, відхилення на 1 м довжини не більше 3°мм;
- здатність проводити струми високої густини.

В умовах виробництва та утворення великої кількості звороту, в ВДП можливо переробляти лише 20-30 % від маси електроду, при збільшенні кількості звороту в електроді зменшується його міцність та електропровідність, що є неприпустимим. Подвійний вакуумно-дуговий перепплав роблять тому, що перший перепплав сприяє очистці сплаву цирконію від ряду легких домішок, але не забезпечує гомогенізації сплаву по перетину та висоті злитку. Крім того легкі домішки та гази не дозволяють виключити пористості, особливо на поверхні злитку, тому для отримання якісних злитків, гомогенних, особливо з точки зору розподілу легуючих елементів, застосовується подвійний перепплав.

У ВДП швидкість плавки, температура розплавленого металу та тривалість його перебування у рідкому стані жорстко скріплені один з одним. Для того, щоб збільшити тривалість перебування у рідкому стані, треба зменшити потужність, яка подається для утворення дуги, а це призводить до зниження температури. Збільшення потужності приводить до підвищення швидкості плавки та лише до незначного підвищення температури. Ці умови є несприятливими для видалення летучих домішок, тому що для збільшення швидкості випаровування необхідно підвищення температури, а для повноти випаровування – більш тривалий час. Випаровування летучих домішок зменшується також відносно високим тиском у зоні дугового розряду, який може бути на 2-3 порядку вищий, ніж номінальний, який вимірюється у стінок плавильної камери [3].

В Україні існує технологія виробництва металічного цирконію способом кальційтермічного відновлення з його тетрафториду. Ця

технологія реалізована на ДНВП «Цирконій» (м. Дніпродзержинськ). Але подальший переплав кальційтермічного цирконію у ВДП є недоцільним через залишкові включення кальцію та складність виготовлення електроду.

Цю проблему вирішує електронно-променева плавка (ЕПП). Перевагою процесу є також можливість плавлення негабаритної шихти [4].

Виготовлення магнійтермічного цирконію є перспективним напрямком як для Росії, так і для України, собівартість електролітичного цирконію на 20–30 % більша ніж губки магнійтермічного цирконію [5, 6]. Крім того, при плавці електролітичний порошок потребує додавання йодидного цирконію через великий вміст кисню, що збільшує вартість процесу виготовлення зливків.

При переплаві магнійтермічного металу за думкою вітчизняних фахівців доцільно використовувати електронно-променеву плавку, яка вирішує проблему з приготуванням електроду (шихти), проміжна ємність дає можливість витримувати метал в рафінуючому середовищі стільки часу, скільки потрібно для повного видалення домішок [5]. Тиск при плавленні цирконію здійснює великий вплив на ступінь його рафінування. Про це свідчить вміст домішок в цирконії, отриманому різними способами (табл. 2).

Таблиця 2 Вміст домішок в цирконії, виплавленому електродуговим та електронно-променевим способом та його твердість

Плавка	Вміст домішок, мас.%			Твердість HV, кг/мм ²
	H	N	O	
Електродугова	0,001	0,003–0,01	0,019–0,025	180
Електронно-променева плавка	0,0003	0,002–0,006	0,012–0,016	140

Особливо важливо відзначити, що в результаті електронно-променевої плавки різко зменшується вміст азоту, який сильно погіршує корозійну стійкість цирконію.

Висновки

З наведених прикладів можна побачити, що при використанні електронно-променевої плавки здійснюється очистка цирконію від кисню, азоту та від багатьох металевих домішок з високою пружністю пари. Це дає можливість використовувати в якості шихти цирконій, отриманий будь-яким з вище наведених способів, з різким зниженням собівартості, через низькі затрати на приготування електроду.

У порівнянні з ВДП, електронно-променева плавка цирконію дає значно кращі результати по дегазації та його корозійної стійкості.

Електронно променева плавка має такі переваги:

- поверхня розплаву підлягає дії рафінуючого середовища – вакууму;
- метал у кристалізаторі не забруднюється домішками ні на якому етапі процесу;
- хід плавки можна безперервно спостерігати візуально;
- час перебування метала у рідкому стані, подача шихти та витягання зливка легко регулюється;
- розплав можна витримувати при необхідній температурі, використовувати перегрів для проведення реакцій та випаровування домішок.

Література

1. Электронно-лучевая плавка циркония / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко // Вопросы атомной науки и техники. – ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ», г. Харьков, 2000. – С. 3-11
2. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
3. Металлургия циркония и гафния /Барышников Н. В., Герер В. А., Денисова Н. Д. и др. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
4. Получение литых трубных заготовок из сплавов циркония в электронно-лучевых установках / С.В. Ладохин, В.Г. Шмигидин, В.Б. Чернявский и др. // ВАНТ. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.– 1999. – №2. – С. 21-27.
5. Ладохин С.В., Вахрушева В.С. Перспективы применения электронно-лучевой плавки для получения сплавов циркония в Украине // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 4. – С.22-27.
6. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них / А.К. Шиков, А.Д. Никулин, А.В. Никулина и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 5-14.