

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА ДЛЯ СИСТЕМ РЕЛЕЙНОЙ ЗАЩИТЫ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

В.А. Финкель, Л.П. Дегтяренко, В.В. Деревянко, Т.В. Сухарева, Ю.Н. Шахов
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

Разработана принципиально новая технология получения материалов на основе серебра для систем релейной защиты АЭС – пружинно-контактных сплавов Ag – Ni – Mg. На первом этапе технологического процесса в глубоком вакууме производится выплавка двухкомпонентного сплава Ag – Ni, на втором этапе на специально разработанном оборудовании производится выплавка и закалка трехкомпонентного сплава Ag – Ni – Mg. Отходы производства сплавов Ag – Ni и Ag – Ni – Mg использованы для получения высокочистого серебра методом вакуумной дистилляции. Из слитков сплава Ag – Ni – Mg получена лента и проволока различных размеров. Пружинно-контактные материалы на основе сплава Ag – Ni – Mg прошли апробацию и применяются для промышленного изготовления ряда изделий коммутационной техники.

1. ВВЕДЕНИЕ

Пружинно-контактные сплавы с внутренним окислением на основе серебра широко применяются в коммутационной технике, в том числе в системах релейной защиты атомных электростанций (АЭС) [1]. Из многочисленных сплавов – твердых растворов, для которых характерен эффект внутреннего окисления (Ag – Al, Ag – Be, Ag – Cd, Ag – Y, Ag – Mg, Ag – Ni – Mg, Ag – Au – Ni – Mg, Ag – Ni – Mg – Zr, Ag – Mn, Ag – Pd – Mg и т. п.), наиболее часто в качестве материалов коммутационной техники применяют трехкомпонентный сплав Ag – Ni – Mg, содержащий 0.1...0.25 % Ni и 0.15...0.32 % Mg [2, 3], в странах СНГ называемый CrMgH99, в США – ELKONIUM®63. Проволочные и ленточные материалы, изготовленные из сплава CrMgH99, после относительно низкотемпературного вакуумного отжига при 300...400 °С становятся настолько пластичными, что их можно легко обрабатывать путем штамповки, прессования и т.п. В результате реализации процесса внутреннего окисления, проводимого, как правило, на готовых изделиях коммутационной техники путем кратковременного отжига в окислительной атмосфере, наблюдается существенное упрочнение сплава.

Природа процесса внутреннего окисления до конца не установлена, несмотря на то, что изучение пружинно-контактных сплавов начаты еще в конце 60-х годов. Считают, что высокие упругие свойства этих материалов обеспечиваются присутствием в металлической матрице оксидных включений, образующихся в результате внутреннего окисления одного из компонентов сплава, вокруг которых возникает повышенная плотность дислокаций. Основные представления относительно процесса внутреннего окисления сплавов на основе серебра сводятся к следующему [4]:

- сплав должен быть достаточно «прозрачным» для кислорода;

- для протекания процесса необходим диффузионный поток кислорода из окружающей среды в матрицу сплава. Для этого в твердом растворе вводимая примесь (например, Mg в сплаве Ag – Ni – Mg) должна связываться с кислородом в достаточной степени стабильный оксид:



- диффузионный поток кислорода должен быть значительно сильнее, чем встречный поток легирующего элемента с высоким сродством к кислороду (Mg). Иными словами, при $T = \text{const}$ должно выполняться условие:

$$c_{\text{O}}^{\text{max}} D_{\text{O}} \gg c_{\text{Mg}}(0) D_{\text{Mg}}, \quad (2)$$

где D_{O} та D_{Mg} – коэффициенты диффузии кислорода и легирующего элемента (Mg) в твердом растворе, например, Ag(Ni, Mg, O); $c_{\text{Mg}}(0)$ – начальная концентрация легирующего элемента (Mg) в твердом растворе Ag(Ni, Mg); $c_{\text{O}}^{\text{max}}$ – максимальная растворимость кислорода в сплаве Ag(Ni, Mg).

При выделении частиц MgO глубина зоны внутреннего окисления (ξ) зависит от времени отжига (τ) как

$$\xi^2 = 2 c_{\text{O}}^{\text{max}} D_{\text{O}} / c_{\text{Mg}} \tau. \quad (3)$$

2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА

В состав пружинно-контактных сплавов на основе серебра входят элементы, существенно отличающиеся по растворимости в серебряной матрице по упругости паров, по температуре плавления и т. п. (так максимальная растворимость никеля в серебре не превышает 0.1 %, в то время как растворимость магния достигает ~ 9 %). Хотя получение подобных сплавов при достаточно высоких температурах возможно, например, путем дуговой плавки, электрон-

но-лучевой плавки и т.п. [2], распределение легирующих элементов в матрице сплавов при этом оказывается неоднородным. Как следствие, в процессе механической и термической обработок сплавов возникают большие внутренние напряжения, а в процессе окисления формируется неоднородное распределение оксидных частиц. Все это приводит к снижению качества продукции из пружинно-контактных сплавов – ленты и проволоки – и, в конечном итоге, изделий коммутационной техники для систем релейной защиты АЭС.

В этой связи получение пружинно-контактных сплавов, однородных по составу и свойствам, требует разработки принципиально новых путей. Разработанная в настоящей работе схема комплексного безотходного процесса получения сплава Ag – Ni – Mg и изделий из него показана на рис. 1.

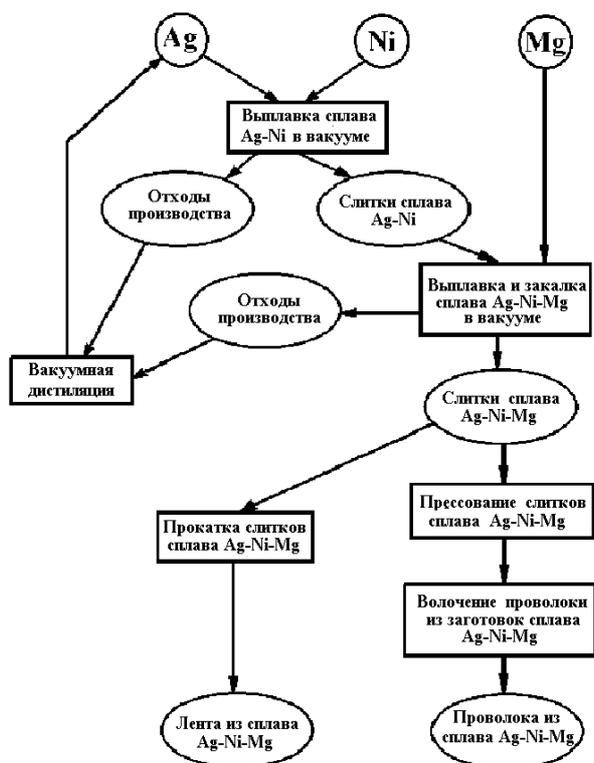


Рис. 1. Схема технологического процесса выплавки сплава Ag – Ni – Ag

Данная технология является по существу безотходной. Отходы, образующиеся на различных стадиях технологического процесса, подвергаются вакуумной дистилляции (см. рис. 1). Отходы производства коммутационной техники (в данном случае отходы сплава Ag – Ni – Mg) являются весьма благоприятными объектами для эффективного применения вакуумной дистилляции, так как

- упругость паров Ni при температуре расплава в дистилляционном тигле (1100...1200 °C) на несколько порядков ниже, чем упругость паров Ag;

- упругость паров Mg опять же на несколько порядков превышает упругость паров Ag, и этот элемент легко испаряется при осаждении на колонку (рабочая температура ~ 700...800 °C).

В результате вакуумной дистилляции получено серебро чистотой не ниже 99.99 % (табл. 1).

Таблица 1
Химический анализ дистиллированного серебра

Элемент	Мас. %	Элемент	Мас. %
C	0.00052	S	0.000025
N	0.000046	K	0.000025
O	0.00015	Ca	0.000019
Na	0.000026	Fe	0.0001
Al	0.000028	Cu	0.0019
Sb	0.000093	Ag	> 99.99

Первый шаг нового технологического процесса – получение двухкомпонентного сплава Ag – Ni путем достаточно длительной плавки композиции Ag + ~0.1% Ni в графитовых тиглях в вакуумной печи сопротивления. Продолжительное время плавки обеспечивает равномерное распределение труднорастворимой легирующей добавки Ni, введение которой в серебро приводит к модификации микроструктуры – измельчению зерна.

Второй шаг – получение трехкомпонентного сплава Ag – Ni – Mg, в состав которого входит легколетучая добавка (Mg), ответственная за внутреннее окисление. Для выплавки сплава Ag – Ni – Mg разработан оригинальный технологический процесс. Схема устройства для выплавки и закалки сплава приведена на рис. 2.

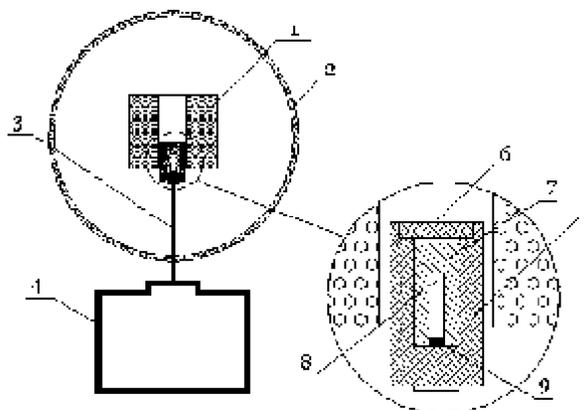


Рис. 2. Схема устройства для выплавки и закалки сплава Ag – Ni – Mg:

- 1 – печь сопротивления; 2 – вакуумная камера; 3 – шток; 4 – редуктор; 5 – тигель; 6 – крышка тигля; 7 – слиток Ag – Ni; 8 – Mg (порошок); 9 – пробка (Ag-Ni)

Для получения сплава в равновесном состоянии изготавливаются заготовки в виде слитков из сплава Ag – Ni с «шахтой» для загрузки порошка Mg. Затем цилиндрическая заготовка Ag – Ni + Mg помещается в графитовый тигель, который монтируется на свое-

образном «лифте», позволяющем быстро вводить тигель в доведенную до высокой температуры вакуумную печь сопротивления. В течение достаточно кратковременной плавки имеется практически равномерное распределение магния по слитку без существенных потерь этого элемента.

После завершения плавки с помощью того же «лифта» тигель с расплавом сплава Ag – Ni – Mg быстро выводится из печи, при этом происходит направленная кристаллизация сплава из высокотемпературного состояния, усадочная раковина в слитке не образуется и плотность слитков ($\rho = 10.5 \text{ г/см}^3$) близка к теоретической.

3. МАТЕРИАЛЫ КОММУТАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

Разработана также технология получения полосы (ленты) толщиной 0.1...0.6 мм и проволоки диаметром 0.5...3.0 мм из сплава Ag – Ni – Mg. Использовались приемы и методы прецизионной прокатки, прессования и волочения. Подчеркнем, что в соответствии с нормативными документами предельное отклонение толщины полос не должно было превышать 10...15 мкм.

Полученные материалы подвергались механическим испытаниям в соответствии с требованиями нормативных документов в трех различных состояниях: после прокатки или волочения (в «твердом состоянии»), после отжига в вакууме при 350°C (в «мягком состоянии»), после отжига на воздухе при 730...740 °C (в «окисленном состоянии»). Типичные значения механических свойств ленты толщиной 0.16 мм из сплава Ag – 0.1 % Ni – 0.15 % Mg приведены в табл. 2.

Таблица 2
Механические свойства ленты из сплава Ag – 0.1 % Ni – 0.15 % Mg

Состояние	Микротвердость H_v , кг/мм ²	Число перегибов без разрушения
Твердое	90...110	11...12
Мягкое	50...60	40...50

ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СРІБЛА ДЛЯ СИСТЕМ РЕЛЕЙНОГО ЗАХИСТУ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

В.О. Фінкель, Л.П. Дегтяренко, В.В. Дерев'янюк, Т.В. Сухарева, Ю.М. Шахов

Розроблена принципово нова технологія одержання матеріалів на основі срібла для систем релейного захисту АЕС - пружинно-контактних сплавів Ag - Ni - Mg. На першому етапі технологічного процесу в глибокому вакуумі виробляється виплавка двохкомпонентного сплаву Ag - Ni, на другому етапі на спеціально розробленому устаткуванні виробляється виплавка і загартування трикомпонентного сплаву Ag - Ni - Mg. Відходи виробництва сплавів Ag - Ni і Ag - Ni - Mg використані для одержання високочистого срібла методом вакуумної дистиляції. Зі злитків сплаву Ag - Ni - Mg отримані стрічка і дріт різних розмірів. Пружинно-контактні матеріали на основі сплаву Ag - Ni - Mg пройшли апробацію і застосовуються для промислового виготовлення ряду виробів комутаційної техніки.

RECEPTION OF MATERIALS ON THE BASIS OF SILVER FOR SYSTEMS OF RELAY PROTECTION OF ATOMIC POWER STATIONS

V.A. Finkel, L.P. Degtyarenko, V.V. Derevyanko, T.V. Sukhareva, Ju.N. Shakhov

Essentially new technology of reception of materials is developed on the basis of silver for systems relay protection of the atomic power station – spring-contact alloys Ag – Ni – Mg. At the first stage of technological process in deep vacuum the melt of

Окисленное	160...180	испытание не предусмотрено
------------	-----------	----------------------------

При внедрении в промышленное производство ленты и проволоки из сплава Ag – Ni – Mg для изготовления различных типов изделий коммутационной техники проведены испытания последних на долговечность и износостойкость как в стандартных условиях, так и при воздействии специальных факторов (повышенная влажность воздуха, соляной туман, иней, роса и т.п.). Установлено, что реле, изготовленные с применением ленты и проволоки из сплава Ag – Ni – Mg, полученного по описанной выше технологии, отработали двойной срок службы без отказов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана принципиально новая вакуумная безотходная технология получения пружинно-контактных сплавов на основе серебра.
2. Из полученных материалов изготовлены лента и проволока различных типоразмеров для применения в коммутационной технике.
3. Опытные образцы изделий коммутационной техники, выпущенные в промышленных условиях с использованием полученных лент и проволок из сплава Ag – Ni – Mg, успешно прошли стандартные испытания на долговечность и износостойкость.
4. Результаты исследований внедрены в промышленность Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Akbi and A. Lefort // *J. of Physics D – Appl. Physics*. 1998, v. 31, N11, p. 1301.
2. В.А. Мастеров, Ю.В. Самсонов. *Серебро, сплавы и биметаллы на его основе*: Справочник. М.: «Металлургия», 1979.
3. L. Köller, M. Jenko, B. Pracek, and S. Vrohovec // *Vacuum*. 1995, v. 46, N8-10, p. 827.
4. C. Wagner // *Zs. Electrochemie*. 1959, v. 63, N7, p. 772.

two-component alloy Ag – Ni is made, at the second stage on specially developed equipment the melt and training of three-component alloy Ag – Ni – Mg is made. Waste products of manufacture of alloys Ag – Ni and Ag – Ni – Mg are used for reception ultra pure silver by a method of vacuum distillation. From ingots of alloy Ag – Ni – Mg the tape and a wire of the various sizes is received. Spring-contact materials on the basis of alloy Ag – Ni – Mg have passed approbation and are applied to industrial manufacturing of some products of switching technique.