



ЦИРКОНИЙ: СПЛАВЫ, СВАРКА, ПРИМЕНЕНИЕ (Обзор)

В. Е. БЛАЩУК, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Описаны достоинства циркония и его сплавов по сравнению с другими конструкционными материалами, способы производства и применения их в промышленности, а также особенности сварки. Отмечены области применения циркония и его сплавов, а также перспективы их использования.

Ключевые слова: сварка, цирконий и его сплавы, производство, применение

Прогресс науки и техники во многих отраслях (энергетике, металлургии, машиностроении, авиационном и ракетостроении) напрямую связан с применением принципиально новых материалов с их неизвестными ранее свойствами. Так, благодаря развитию атомной энергетики, связанному с расширением использования материалов с низким сечением захвата тепловых нейтронов и сочетающих это свойство с достаточной прочностью и коррозионной стойкостью в воде и водяном паре при повышенных температурах, созданы предпосылки для освоения производства циркония в промышленных масштабах. Были разработаны технологии производства циркония и его сплавов необходимой для атомной промышленности чистоты, в частности, для материалов оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) в различных типах ядерных реакторов. Расширение производства циркония и его сплавов, а также некоторое сокращение их использования в атомной энергетике создали условия для их применения при изготовлении химического оборудования.

Цирконий считается редким элементом. Однако по распространенности на Земле он входит в первую треть всех известных элементов. Неизменным спутником циркония является гафний. Оба элемента присутствуют в одном минерале — цирконе (гафний в 50...60 раз в меньших количествах, чем цирконий). В Украине цирконий встречается и добывается из россыпей вместе с титановыми минералами. Издавна известны 11 комплексных титаноциркониевых месторождений, запасы которых Украина обеспечена на значительный период и является монополистом в СНГ. Добыча титаноциркониевых руд в Украине составляет 20 % мировой [1].

Цирконий открыт в 1789 г. М. Г. Клапротом¹ в минерале цирконе. Происхождение этого названия объясняют по-разному: от арабского слова «заркун» — минерал или от двух персидских слов «цар» — золото и «гуп» — цвет (из-за золотистой окраски драгоценной разновидности циркона — ги-

ацинта). Металлический цирконий впервые получен Й. Я. Берцелиусом² путем восстановления фторцирконата калия металлическим натрием. Чистый пластичный цирконий получен в 1925 г. путем термической диссоциации йодида циркония (так называемый йодидный цирконий). Этот способ, разработанный голландскими учеными А. ван Аркелом и И. де Буром, получил сначала некоторое распространение, однако высокая стоимость полученного циркония существенно ограничила области его применения. Следующим этапом в разработке более дешевого способа стал усовершенствованный метод Кролля. Схема этого производства предусматривает две основные стадии — хлорирование диоксида циркония и восстановление полученного четыреххлористого циркония металлическим магнием (магнийтермический) или кальцием (кальцийтермический цирконий) под слоем расплавленного металла. Конечный продукт — циркониевая губка, которая переплавляется в компактный металл дуговой вакуумной плавкой или электронно-лучевой плавкой в вакууме [2–4].

Цирконий относится к переходным металлам IVA группы периодической системы (титан, цирконий, гафний). Все металлы этой группы полиморфны, имеют гексагональную решетку для низкотемпературной (α) и объемно центрированную для высокотемпературной (β) модификации. Они мало отличаются по значениям атомных радиусов и способны со многими элементами образовывать твердые растворы. Непрерывные твердые растворы образуются с металлами, имеющими изоморфную структуру.

При взаимодействии титана, циркония и гафния друг с другом образуются непрерывные твердые растворы с обеими модификациями. Тройная система Ti–Zr–Hf является пока единственной известной системой, в которой сочетается два вида непрерывных твердых растворов двух (α - и β -) модификаций. Это создает хорошие предпосылки для непосредственной сварки циркония с титаном даже при наличии в сплаве циркония добавок гафния. β -Zr образует с ниобием, танталом и ураном непрерывные твердые растворы [5].

Цирконий является металлом повышенной стойкости в ряде агрессивных химических сред [6–9]. По этой причине он является уникальным конструкционным материалом для изготовления узлов химического оборудования, находящихся в кон-

¹ Мартин Генрих Клапрот [01.12.1743 (Вернигероде) – 01.01.1817 (Берлин)] — немецкий химик и естествоиспытатель.

² Йенс Якоб Берцелиус [20.08.1779 (Веверсунда) – 07.08.1848 (Стокгольм)] — известный шведский химик и минеролог.

такте поочередно то с горячими сильными кислотами, то с горячими едкими щелочами.

Цирконий, имеющий наименьшее по сравнению с другими конструкционными материалами эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ($S = 0,18 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), является идеальным материалом для установок по выработке ядерной энергии. Однако это свойство характерно для циркония, не содержащего даже малых примесей гафния ($S = 115 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$). Поскольку многие физико-химические свойства гафния и циркония близки, получение высокочистого циркония, не содержащего гафния, представляет определенное затруднение. Промышленность в массовых количествах выпускает два вида сырьевого циркония — реакторный (не содержащий гафния) и общего потребления (содержащий до 4,5 % Hf). В таких количествах гафний практически не влияет на коррозионную стойкость циркония в агрессивных средах, а отсутствие рафинирования для удаления гафния приводит к значительному снижению стоимости полуфабрикатов из циркония. С точки зрения инженера-конструктора химического оборудования, не связанного с реакторостроением, любые сплавы циркония являются подходящим материалом в тех случаях, когда необходима особая коррозионная стойкость, характерная для данного металла.

Цирконий практически не подвержен действию горячей воды и водяного пара. Однако при повышенных температурах (около 380...400 °С) под влиянием длительного воздействия перегретой воды наблюдается охрупчивание циркония, что объясняется постепенным окислением металла и растворением в нем водорода, образующегося из воды [10].

Незначительные количества вредных примесей (газов) резко ухудшают свойства циркония. Одной из наиболее вредных примесей является азот [11]. Цирконий активно взаимодействует с азотом и кислородом, образуя соединения ZrN и ZrO₂, характеризующиеся тугоплавкостью и высокой твердостью, увеличение содержания азота в цирконии резко ухудшает коррозионную стойкость. Влияние азота проявляется тем резче, чем выше температура

испытаний (при эксплуатации в воде). Вредное влияние азота может быть уменьшено легированием циркония оловом. Из элементов внедрения в цирконии лишь кислород рассматривается не только как вредная примесь, но и как легирующий элемент [12]. Под воздействием кислорода наблюдается упрочнение, увеличение сопротивления ползучести, относительно слабое влияние на коррозионную стойкость циркония и некоторых его сплавов.

При температуре 300...1000 °С цирконий быстро адсорбирует водород, при этом он становится хрупким, более твердым, магнитная восприимчивость при насыщении водородом снижается. При температурах, выше температуры эвтектоидного превращения, стабилизаторы α -фазы (олово, сурьма, алюминий, торий, кадмий, кислород, азот, редкоземельные элементы) увеличивают растворимость водорода, а β -стабилизаторы уменьшают. При более низких температурах эффект незначителен. Растворимость водорода в β -Zr уменьшается по мере повышения содержания кислорода. Растворенный в цирконии водород меньше влияет на коррозионную стойкость, чем азот, но приводит к разрушению по механизму замедленного гидридного растрескивания. Вредное действие гидридных пластин заканчивается при 200 °С. При 1200...1300 °С в условиях высокого вакуума водород может быть удален [13, 14].

При взаимодействии циркония с углекислым газом образуются оксиды и карбиды циркония, при реакции с парами воды ($t \approx 300 \text{ °C}$) — оксиды и гидриды. Углерод ускоряет коррозию в воде и паре. Кроме того, влияние оказывают также примеси алюминия, бериллия, кальция, кадмия, магния, свинца. Примеси железа, кремния и др. повышают коррозионную стойкость, блокируя действие вредных примесей. Оказывает влияние не только абсолютное количество примесей, но и изменение соотношения положительно (железо, хром, никель) и отрицательно (азот, водород, алюминий) влияющих примесей. Все это определяет общее коррозионное поведение сплавов циркония [2–6].

Наибольшее применение цирконий и его сплавы нашли в экономичной атомной энергетике в ка-

Таблица 1. Сплавы на основе циркония, применяемые в атомной энергетике

Марка сплава	Содержание основных легирующих элементов, %					Тип реактора	Страна разработчик (год разработки)
	Nb	Sn	Fe	O	другие		
Э110	1,0	—	—	< 0,16	—	ВВЭР; РБМК	СССР (1958)
Э125	2,5	—	—	—	—	ВВЭР; РБМК; CANDU	»»
Э635	1,0	1,0...1,5	0,3...0,5	—	—	ВВЭР; РБМК; PWR; BWR; CANDU	СССР (1971)
Zry-2	—	1,2...1,8	0,07...0,2	—	≤ 0,08 Ni 0,05...0,15 Cr	BWR	США (1952)
Zry-4	—	1,2...1,8	0,18...0,24	—	0,07...0,13 Cr	PWR	»»
ZIRLO	1,0	1,0	0,1	—	—	PWR	США (1990)
M4	—	0,5	0,6	0,12	0,3 V	PWR	Франция (1997)
M5	1,0	—	—	0,12	—	PWR	»»
NDA	0,1	1,0	0,27	—	0,16 Cr	BWR	Япония (1990)
MDA	0,5	0,8	0,2	—	0,1 Cr	PWR	»»



Таблица 2. Сплавы циркония по классификации ASTM

Материал	Коммерческое название	Марка по ASTM (UNSNNumber)	Массовая доля элементов, %*				
			Zr + Hf	Sn	Nb	Fe + Cr	[O] _{max}
Цирконий технической чистоты	Zircadine 702	R60702**	99,2	—	—	≤ 0,2	0,16
		R60001***					
Сплавы	Zircadine 704	R60704**	97,5	1,0...2,0	—	0,2...0,4	0,18
	Zircaloy-2	R60802***					
	Zircadine 705	R60705**	95,5	—	2,0...3,0	≤ 0,2	0,18
	Zircadine 706	R60706**	95,5	—	2,0...3,0	≤ 0,2	0,16
	Zr-2,5Nb	R60901***					

*Максимальное содержание газов: 0,0005 % [H], 0,025 % [N], 0,05 % [C]. **Сплав общего назначения (максимальное содержание гафния 4,5 %). ***Сплав для атомной энергетики (максимальное содержание гафния 0,010 %).

честве оболочек твэлов, канальных труб и других конструктивных узлов активной зоны энергетических реакторов [8, 9, 15–17]. В табл. 1 приведены составы циркониевых сплавов, используемых в активных зонах реакторов. Основным легирующим элементом как для бинарных, так и многокомпонентных сплавов является ниобий. В табл. 2 приведены составы сплавов циркония по классификации ASTM. Цирконий технической чистоты (табл. 2) не нашел применения ни в отечественной (Э100), ни в зарубежной атомной энергетике.

В Украине разработаны сплавы циркония реакторной чистоты марок КТЦ-100 (аналог Э100), КТЦ-110 (Э110) и КТЦ-125 (Э125) на базе кальцийтермического циркония (КТЦ) с дополнительным рафинированием. Применение электронно-лучевого переплава позволяет очищать сплавы КТЦ от шлаковых включений и примесей более летучих чем цирконий [18].

Сплавы Э110 и Э635 нашли применение в состоянии, близком к рекристаллизованному. В исходном состоянии это обеспечивает их более высокую пластичность. В результате легирования ниобием они поглощают существенно меньшее количество водорода, что выгодно отличает их от сплавов типа циркалай. Разработанные процессы их передела обеспечивают оптимальную текстуру, исключаящую неблагоприятную ориентацию гидридов. Сплавы Э110 и Э635 обладают высоким сопротивлением коррозии при эксплуатации в воде под давлением в результате образования на поверхности изделий тонких оксидных пленок. Однако по сопротивлению коррозии в кипящей воде сплавы Э110 и Э635 существенно различаются. При наличии поверхностного или объемного кипения на изделиях из сплава Э110 наблюдается «нодульная» коррозия, которая отсутствует на ана-

логичных из сплава Э635. Это связано с отличием химических составов α -твердого раствора, составляющего основу сплавов. Обогащение α -твердого раствора в сплаве Э635 железом увеличивает его сопротивление коррозии в результате диффузионного растворения интерметаллидных частиц под действием нейтронного облучения. Этим же объясняется его более высокое сопротивление ползучести. Сплав Э635 обладает высоким сопротивлением радиационному росту в результате особой дислокационной структуры, а также высокой стойкостью к так называемому замедленному гидридному растрескиванию. В табл. 3 приведены типичные механические свойства некоторых сплавов циркония.

Наряду с указанными разработан еще ряд сплавов циркония, которые пока не нашли практического применения. Разработана также группа жаропрочных сплавов (например, сплав Zr-3,2Sn-1,1Mo-1,1Nb и другие, имеющие, однако, низкую коррозионную стойкость [8, 9]).

Для циркония и его сплавов нашли применение следующие способы сварки: электронно-лучевая (ЭЛС), плазменная (ПС) и микроплазменная (МПС), неплавящимся электродом в инертных газах с местной защитой (ТИГ) и в камерах с контролируемой атмосферой, контактная и в твердой фазе [8, 9, 19–27].

Перед сваркой кромки соединяемых изделий подвергаются механической обработке с двух сторон по обе стороны от стыка (зачистка на ширину 20...30 мм от стыка наждачным кругом, шабером с последующим обезжириванием). С целью уменьшения возможности насыщения поверхностных слоев металла водородом целесообразно избегать травления кромок перед сваркой. Однако в отдельных случаях допускается химическая очистка кромок при тщательном соблюдении всех требований технологических инструкций [23].

ЭЛС в вакууме не хуже $1,33 \cdot 10^{-3}$

Па является одним из самых перспективных способов сварки плавлением циркония и его сплавов, так как при этом создаются хорошие условия по чистоте атмосферы. При этом целесообразно применять системы откачки, обеспечивающие получение высокого безмасляного

Таблица 3. Механические свойства циркония и его сплавов при различных температурах испытаний

Материал	σ_b , МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа		δ , %	
	20 °С	300 °С	20 °С	300 °С	20 °С	300 °С
Цирконий подвидный, дугового переплава	220	120	80	45	45	55
Zircaloy-2	480	200	310	100	22	35
Э110 (Н-1)	350	200	200	120	30	33
Э125 (Н-2,5)	450	300	280	200	25	23

вакуума. При ЭЛС пластин из сплавов Э110 и Э125 обеспечивается кратковременная прочность сварных соединений, составляющая не менее 0,9 такого же показателя основного металла (ОМ), в диапазоне температур испытаний 20...300 °С. При ЭЛС существенно снижается содержание кислорода в металле шва в результате вакуумной экстракции, что изменяет эксплуатационные характеристики сварного соединения.

Основной проблемой при ЭЛС сплавов циркония является пористость сварных швов, выявляемая рентгенографическим контролем. Исследования показали, что главной причиной такой пористости являются микрозагрязнения органическими материалами свариваемых поверхностей. Предупредить пористость можно комплексом мер по поддержанию культуры производства и максимальной дегазацией стыка во время сварки с помощью технологических режимов ЭЛС и конструкции деталей в зоне соединения [24].

При сварке плавлением в металле шва сплавов Э110 и Э125 образуется неравновесная α' -фаза переменного состава — пересыщенный твердый раствор ниобия в α -Zr. При этом наряду с α' -фазой в металле ЗТВ присутствует остаточная нераспавшаяся в процессе охлаждения высокотемпературная β -фаза циркония — твердый раствор ниобия в β -Zr также переменного состава. Наличие в металле шва и ЗТВ неравновесных α' и β -фаз снижает коррозионную стойкость сварного соединения. Отжиг в ($\alpha + \beta$)-Nb-области диаграммы состояния системы Zr-Nb обеспечивает более высокую коррозионную стойкость, чем отжиг в ($\alpha + \beta$)-Zr-области. Однако при этом требуются большие выдержки (50...100 ч), что является неудобным и неэкономичным.

В настоящее время для соединения циркония и его сплавов наиболее широкое применение в химическом машиностроении нашли сварка неплавящимся (ТИГ) и плавящимся (МИГ) электродами в инертных газах — аргоне, гелии и их смесях [22]. При сварке циркония (и титана) в зависимости от размеров и конфигурации свариваемых изделий применяются следующие методы защиты зоны сварки и остывающих участков сварного соединения инертными газами:

общая защита свариваемого изделия в камере с контролируемой атмосферой. Применение таких камер обеспечивает наиболее надежную и стабильную защиту зоны сварки и остывающих участков сварного соединения с лицевой и обратной стороны. Перед заполнением камеры инертным газом в ней создается вакуум не хуже $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. При сварке циркония для заполнения камер используется гелий или смесь (об. %): 75He + 25Ar. При заполнении камер аргоном повышается склонность к порообразованию. Используемый газ перед подачей в камеру подвергается дополнительной очистке и осушению. Применение в случае такой сварки бинарных смесей с кислородом и азотом позволяет легировать швы циркония из газовой фазы с целью повышения прочности металла шва. При этом легирование кислородом металла шва на сплаве Э125

в диапазоне концентраций 0,05...0,15 мас. % повышает прочность сварного соединения после термической обработки на 20 % без заметного снижения пластичности и ударной вязкости. Однако при достаточной протяженности сварного шва в нем невозможно добиться равномерного содержания легирующих газов;

местная защита зоны сварки с использованием местных камер. Нашла применение в основном при сварке поворотных и неповоротных стыков трубопроводов;

местная, струйная защита зоны сварки и остывающих участков сварного соединения с помощью перемещающегося сопла горелки с закрепленной на ней удлиненной насадкой для обдува остывающих участков, а также обратной стороны сварного соединения с помощью обдувочных приспособлений различной конструкции.

Наибольшее применение для соединения сплавов циркония получили автоматическая и ручная сварка неплавящимся электродом со струйной защитой инертным газом зоны сварки и остывающих участков сварного соединения с подачей и без подачи присадочной проволоки.

В отечественной практике при сварке циркониевых сплавов применяются присадочные проволоки различных диаметров из сплавов Э100, Э110 и Э125 (ТУ 952118-90), в зарубежной (в соответствии с AWS A5-90) марки ERZr2 — для циркония коммерческой чистоты (сплав UNS R60702), ERZr3 — для сварки сплава Zr-1,5Sn (сплав UNS R60704) и марки ERZr4 — для сварки сплава Zr-2,5Nb (сплавы UNS R60705 и R60706). Проволоки из циркониевых сплавов выпускаются только «реакторной» чистоты, т. е. с очень малым содержанием гафния и примесей внедрения.

Защитные приспособления, используемые при сварке титана, не обеспечивают необходимого качества защиты, оцениваемого по цвету побежалости. Поэтому требуется увеличение их геометрических размеров с целью расширения зоны защиты, а также использование различных приспособлений (например, снабженных водяным охлаждением) для увеличения интенсивности отвода тепла от зоны сварки. При сварке циркония зависимость качества защиты от скорости сварки и времени нахождения горячих участков в зоне защиты инертным газом выражена более отчетливо, чем при сварке титана. Использование при сварке циркония в качестве защитного газа гелия позволяет в 2 раза (по сравнению с аргоном) увеличить скорость охлаждения зоны сварки. Это ограничивает развитие химической неоднородности в сварном соединении и приводит к улучшению его свойств. Однако применение сварки в гелии ограничивается его высокой стоимостью по сравнению с аргоном.

При сварке листов малых толщин из циркония нашел применение импульсный процесс сварки ТИГ, обладающий широким диапазоном регулирования теплового воздействия дуги на металл. К достоинствам такой сварки следует отнести большие допуски на подготовку кромок, установку подкладок и фиксирующих приспособлений, а также



уменьшение коробления свариваемых листов. Эти факторы позволяют снизить затраты на сварочные работы в связи с уменьшением времени сварки и резким сокращением количества дефектов.

С целью ускорения процесса установления равновесного состояния в металле сварного соединения при послесварочной термической обработке сплавов циркония нашел применение предварительный наклеп. Холодная пластическая деформация, а также проведение термоциклической обработки для создания предварительного наклепа способствуют более быстрому и полному распаду α -фазы в сварном соединении при последующей термообработке. Кроме того, размеры возникающих частиц β -Nb (сплавы системы Zr-Nb) уменьшаются, а их распределение в матрице становится равномерным.

Сплавы циркония хорошо соединяются всеми способами контактной сварки — точечной, шовной, стыковой, оплавлением. Высокое сопротивление в сочетании с низкой теплопроводностью облегчают этот процесс. Режимы точечной сварки циркония по плотности тока превышают режимы при сварке сплавов титана тех же толщин в 1,6...1,7 раза. Шовная сварка выполняется с дополнительной защитой аргоном [25].

Сплавы циркония соединяются диффузионной сваркой в вакууме не хуже $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при температурах 750...950 °С и времени сварки 20 мин.

Для соединения трубопроводов из циркония, кроме уже указанных способов, нашли применение магнитно-импульсная сварка и сварка трением. Исследования сварных соединений труб из сплавов циркония показали, что прочность сварных соединений трубчатых образцов при переменных нагрузках зависит от способа сварки и конструкции сварного соединения. На статическую прочность указанные факторы не влияют. При этом выносливость соединений, выполненных магнитно-импульсной и контактно-стыковой сваркой, в 2,5...3 раза ниже такого же показателя для труб, выполненных ЭЛС. Поэтому указанные способы сварки нашли ограниченное применение для соединения труб из сплавов циркония при всей простоте их выполнения.

Сварка трением труб из сплавов циркония производится в твердом состоянии с подачей аргона в зону стыка и позволяет получить достаточно надежные сварные соединения в том случае, если в процессе сварки температура металла, формирующего сварное соединение, не будет превышать температуры полиморфного превращения сплава, а стык подвергается термообработке в ($\alpha+\beta$)-области диаграммы состояния системы Zr-Nb. В этом случае металл, разогретый до высоких температур на стадии проковки, выдавливается в грат и удаляется. Оставшийся в сварном соединении металл имеет мелкозернистую структуру с малой степенью структурной и химической неоднородности. При испытании на малоцикловую усталость показатели долговечности сварных соединений, выполненных ЭЛС и сваркой трением, равноценны [26].

При сварке плавлением циркония с другими металлами большое значение имеет правильный выбор способа и техники сварки. В связи с высокой стоимостью циркония часто является экономически целесообразным изготовление комбинированных Ti-Zr-сварных конструкций [21]. При автоматической сварке ТИГ технического титана ВТ1-0 со сплавами Э110 и Э125 для увеличения объемной доли более тугоплавкого металла (циркония) в металле шва вольфрамовый электрод смещается в его сторону на 1,5...2 мм. При смещении вольфрамового электрода в сторону стыка проплавление циркония ухудшается и при этом получают непровары и образуются наплывы. При сварке сплавов ВТ1-0+Э110 в металле шва образуется α' -фаза с ППУ-решеткой, а при сварке ВТ1-0+Э125 — малое количество β -Zr-фазы. При этом термообработка в α -области (вакуум не хуже $0,2 \cdot 10^{-2}$ Па) не приводит к образованию в металле шва равновесной β -Zr-фазы. В нем сохраняется структура мартенситного типа α' -фазы. В структуре металла ЗТВ со стороны Ti- и Zr-сплавов существенных изменений не наблюдается. В то же время при термообработке в β -области наблюдается полная перекристаллизация металлов шва и ОМ. Происходит частичная гомогенизация твердого раствора и снижение микрохимической неоднородности, а также интенсивный рост зерен в ОМ и металле ЗТВ. В металле шва размер первичных β -зерен практически не изменяется. Замедленное охлаждение приводит к образованию в металле шва и ОМ грубой крупногочечатой структуры α -фазы, характерной для двухфазных Zr + Ti-сплавов, охлаждаемых с малой скоростью из β -области. Структура ОМ (ВТ1-0) и металла ЗТВ представляет собой крупнопластинчатую α -фазу. Однако несмотря на то, что титан и цирконий расположены в одной группе периодической системы и являются металлами-аналогами, образующими непрерывный ряд твердых растворов, их металл шва имеет сравнительно низкие показатели пластичности и ударной вязкости. Все это еще больше усугубляется при сварке сплавов циркония с высокопрочными $\alpha + \beta$ -титановыми сплавами. Для соединения таких листовых сплавов (например, Э-125+ВТ3-1) находит применение точечная ЭЛС без присадки с использованием проплавления точки с помощью повторного прохода со стороны сплава циркония таким образом, чтобы проплавить интерметаллидную прослойку для улучшения пластических свойств сварного соединения.

Сварка взрывом нашла применение для получения биметалла цирконий-сталь, а также выполнения нахлесточного соединения труба из сплава Э125 с трубой из нержавеющей стали. При этом наличие дисперсионных интерметаллидов в зоне контакта не ухудшает механические свойства сварного соединения, отличающегося высокой термической стабильностью при температуре 400 °С. Проведены также успешные эксперименты по холодной сварке образцов циркония и нержавеющей стали. При испытании таких соединений на ма-

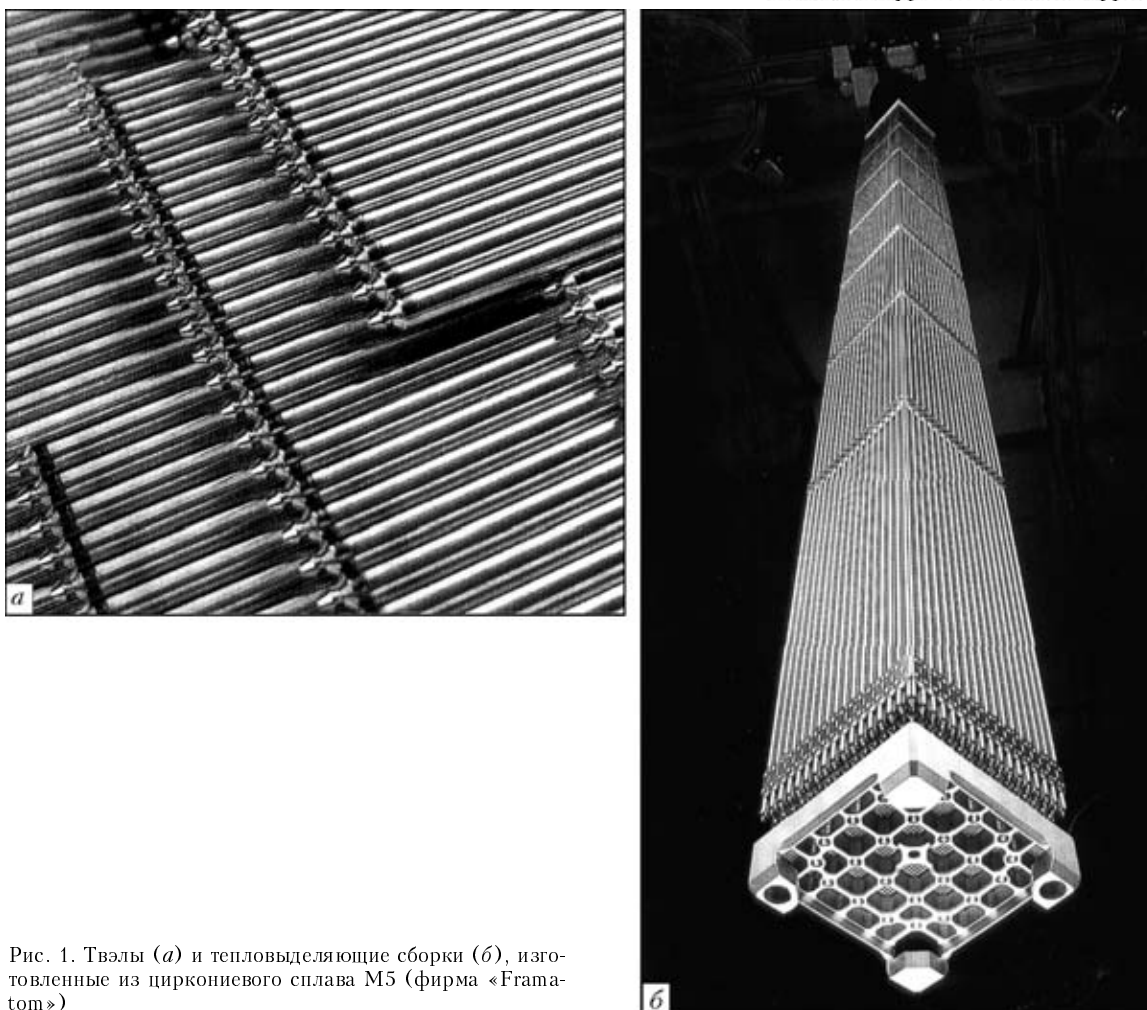


Рис. 1. Твэлы (а) и тепловыделяющие сборки (б), изготовленные из циркониевого сплава М5 (фирма «Framatom»)

лоцикловую усталость разрушение происходит по цирконию [8, 9, 19].

Технологические процессы изготовления сварных изделий из сплава Э125 обязательно включают послесварочный отжиг. Последний в вакууме или инертных газах крупногабаритных изделий или их отдельных узлов связан с определенными трудностями — отсутствием необходимого оборудования, значительным увеличением стоимости и др. При отжиге на воздухе происходит интенсивное взаимодействие циркония с активными газами. В то же время при температуре отжига 470... 480 °С (длительность 2 ч) происходит повышение пластичности металла сварного соединения в результате частичного распада мартенсита. Охрупчивающее влияние поглощенных газов из атмосферы проявляется мало. В процессе такого отжига на поверхности циркония образуется пленка черного цвета, обладающая хорошим сцеплением с подложкой. Она представляет собой твердый раствор циркония в диоксиде циркония с небольшим количеством нитрида циркония. Такое окисление сварных соединений в результате отжига на воздухе повышает их коррозионную стойкость и препятствует наводороживанию. При сварке сплавов Э100 и Э110 отжиг необязателен, так как в исходном состоянии сплавы обладают достаточно большими запасами пластичности и ударной вязкости.

Сплавы системы Zr–Nb и их сварные соединения имеют высокую коррозионную стойкость и не склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением во многих высокоагрессивных технологических средах химической промышленности. Для повышения сопротивляемости сварных соединений и конструкций из сплавов циркония преждевременному разрушению в агрессивных средах необходимо применение рациональных конструкций и технологий сварки [6–10, 15–21, 23, 27].

Первым потребителем металлического циркония являлась черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем, превосходящим марганец и титан. Одновременно он уменьшает содержание газов и серы в сталях. Значительное количество циркония потребляет и цветная металлургия. Кроме того, он используется для легирования титана, алюминия, молибдена и др., повышая коррозионную стойкость и механические свойства сплавов.

Главной отраслью применения циркония и его сплавов является атомная энергетика. Первой крупной конструкцией из циркония был реактор, установленный на первой американской атомной подводной лодке «Наутилус». Позже выяснилось, что выгоднее изготавливать из циркония оболочки твэлов и тепловыделяющие сборки (рис. 1), а не стационарные детали активной зоны реактора.



Рис. 2. Сварной транспортно-технологический контейнер из сплава Э110 вместимостью 20 л

Химическая промышленность становится все более крупным потребителем изделий из циркония



Рис. 3. Сварной трубный теплообменник-подогреватель из сплава Э125

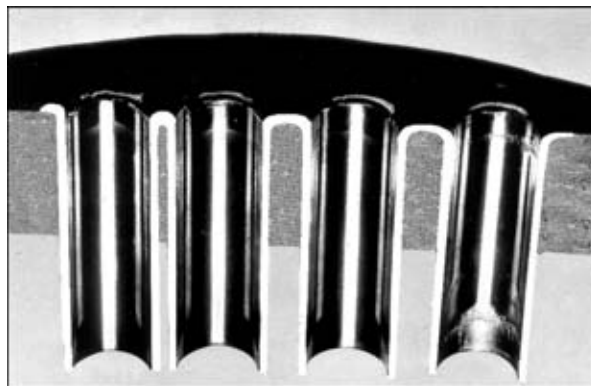


Рис. 4. Макрошлиф сварных соединений трубной решетки (BT1-0) с трубками (Э125)

и его сплавов. Высокая коррозионная стойкость и сравнительно высокая температура плавления (1865 °С) создают благоприятные условия для его широкого использования. Цирконий нашел применение и в текстильной промышленности для изготовления фильер при производстве искусственных волокон; при изготовлении химического оборудования, эксплуатируемого в условиях повышенных температур и агрессивных сред (насосов, деталей горячей запорной арматуры, теплообменников, фильтров, реакторов, емкостей, лабораторного и медицинского оборудования), а также при производстве уксусной кислоты. Более широкое применение циркония сдерживается его высокой стоимостью. В качестве альтернативы нашла применение внутренняя облицовка титанового оборудования полотнищами из сплавов циркония. Для защиты колонны (основной металл корпуса — титановый сплав BT1-0) деполяризации паральдегида была изготовлена свободно прилегающая футеровка из сплава Э125 толщиной 2 мм. Колонна успешно эксплуатируется в производственных условиях [8].

В транспортно-технологическом контейнере (рис. 2) все детали, контактирующие с агрессивной жидкостью (четырёххлористый кремний или четыреххлористый германий особой чистоты), изготовлены из листового сплава Э110 толщиной 2 мм. При изготовлении контейнера использовали как ручную, так и автоматическую сварку ТИГ. Для изготовления вспомогательных деталей, не контактирующих с агрессивной средой, использован титан марки BT1-0 толщиной 2 мм. Детали приваривали к корпусу транспортно-технологического контейнера через вставки из Э110. Проведенные исследования показали, что качество транспортируемых сред (допустимое содержание металлических и водородсодержащих примесей) практически не отличается от исходного по истечении трех месяцев (гарантийного срока хранения). Благодаря использованию транспортно-технологических контейнеров, изготовленных из циркония, устраняется проблема утилизации ранее применявшихся одноразовых флаконов малой вместимости из специального стекла или фторопласта [21].

Сварной трубный теплообменник-подогреватель для нагрева предгидролизного раствора при производстве TiO_2 (рис. 3) представляет собой шес-

тисекционную трубную конструкцию с площадью рабочей поверхности 36 м² (диаметр 3200 мм, высота 2650 мм). Несущие трубы диаметром 70×3,5 мм и трубы регистров диаметром 50×3 мм изготовлены из сплава Э125. Для сварки использована ручная ТИГ с присадкой из сплава Э110 [21]. Теплообменники такого типа успешно эксплуатируются в титановой промышленности.

При изготовлении теплообменника для процесса обезжиривания уксусной кислоты трубную решетку изготавливали из титанового сплава ВТ1-0 толщиной 80 мм, а трубки — из циркониевого сплава Э125 (рис. 4). Трубки с трубной решеткой соединяли ручной ТИГ без присадки путем оплавления торцов трубок, выступающих на 2...2,5 мм над поверхностью решетки. Обследование теплообменника через 15 тыс. ч эксплуатации подтвердило возможность и перспективность изготовления таких аппаратов.

Благодаря высокой коррозионной стойкости цирконий нашел применение для изготовления различного хирургического инструмента. Установлено, что чистый цирконий не вызывает каких-либо реакций и изменений в мышечных тканях, костях и мозге человека. Из него делают кровоостанавливающие зажимы, черепные пластины и даже нити для наложения швов при операциях на мозге.

1. Атлас «Геологія і корисні копалини України» / За ред. Л. С. Галецького. — К.: УЦТП «Геос-XXI століття», 2001. — 168 с.
2. Тугоплавкие материалы в машиностроении: Справочник / Под ред. А. Т. Гуманова, К. И. Портного. — М.: Машиностроение, 1967. — 392 с.
3. Дуглас Д. Металловедение циркония: Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1975. — 360 с.
4. Электроно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
5. Металлохимические свойства элементов периодической системы / Под ред. И. И. Корнилова. — М.: Наука, 1966. — 351 с.
6. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. — М.: Металлургия, 1986. — 359 с.
7. Коррозия конструкционных материалов: Справочник / Под ред. В. В. Батракова. — В 2 кн. — М.: Металлургия, 1990. — Кн.1 — 344 с., Кн.2. — 320 с.
8. Blaszczuk V. E. Corrosion of zirconium alloy welding joints. — 1999. — 11. — 84 p. — (Welding and Surfacing Reviews).
9. Tubielewicz K., Blaszczuk W., Melechov R. Technologiczne właściwości cynku. — Czestochowa: Politechnika Czestochowska, 2001. — 83 S.
10. Равномерная и «нодульная» коррозия сплавов циркония в условиях эксплуатации / В. И. Перехожев, Л. П. Синель-

- ников, А. Н. Тимохин и др. // Металловед. и терм. обработка мет. — 2003. — № 10. — С. 26–31.
11. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю. Кинетика взаимодействия азота с жидкими цирконием и титаном // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 32–37.
 12. Черняева Г. П., Стукалов А. И., Грицына В. М. Поведение кислорода в цирконии // ВАНТ. Тр. конференции: Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике, 14–19 июня 1999 г., Алушта. — С. 94–99.
 13. Власов Н. М., Федик И. И. Водородное охрупчивание сплавов циркония // Металловед. и терм. обработка мет. — 2003. — № 8. — С. 48–51.
 14. Иванова С. В., Шиков А. К., Бочаров О. В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации — фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Там же. — 2003. — № 8. — С. 40–47.
 15. Соловьев Ю. В., Булатов Г. С., Гедговд К. Н. Механические свойства и коррозионное растрескивание под напряжением циркониевых сплавов // Металловедение. — 2000. — № 4. — С. 19–27.
 16. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок / М. И. Солонин, Ф. Р. Решетников, А. Г. Иолтуховский, А. В. Никулина // Физ. и хим. обраб. материалов. — 2001. — № 4. — С. 17–27.
 17. Никулина А. В. Цирконийниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // Металловед. и терм. обработка мет. — 2003. — № 8. — С. 7–13.
 18. Зеленский В. Ф. К истории становления и развития атомного материаловедения в Украине // Прогрессивные материалы и технологии. — Т. 1. — Киев: Академперіодика, 2003. — С. 382–419.
 19. Гуревич С. М. Справочник по сварке цветных металлов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Киев: Наук. думка, 1990. — 512 с.
 20. Welding of refractory metals / E. A. Asnis, A. B. Goncharov, M. M. Nerodenko, E. P. Polishchuk. — 1995. — 5. — 83 p. — (Welding and Surfacing Reviews).
 21. Блащук В. Е., Шеленков Г. М., Трояновский В. Э. Сварка циркониевых сплавов Э110 и Э125 // Автомат. сварка. — 1997. — № 12. — С. 31–34.
 22. American Welding Society, Welding Handbook / 8th Ed. — Miami, Florida: AWS, 1998. — Vol. 4. — 621 p.
 23. Влияние условий защиты при сварке и качества подготовки поверхности на коррозионную стойкость сварных соединений циркония / М. И. Плышевский, Н. С. Рассошкина, А. Н. Семенов, В. Н. Тюрин // Свароч. пр-во. — 2001. — № 1. — С. 45–48.
 24. О причинах образования дефектов в швах из сплава Э110, выполненных ЭЛС, и методы борьбы с ним / В. И. Васильков, А. А. Кислицкий, Н. В. Онучин и др. // Автомат. сварка. — 2002. — № 5. — С. 41–43.
 25. Герметизация ТВЭлов для ядерных реакторов методом контактной стыковой сварки / Л. Т. Бабкин, К. К. Сухов, Д. В. Санников и др. // Свароч. пр-во. — 1999. — № 8. — С. 35–38.
 26. Сварка трением труб из сплавов Zr–2,5 Nb / М. И. Плышевский, Н. С. Рассошкина, А. Н. Семенов, В. Н. Тюрин // Там же. — 2000. — № 1. — С. 9–12.
 27. Блащук В. Е., Поляков С. Г. Коррозионное растрескивание сварных соединений циркониевого сплава Э125 // Автомат. сварка. — 1997. — № 4. — С. 30–33.

The paper describes the advantages of zirconium and its alloys compared to other structural materials, methods of their production and application in industry, as well as welding features. Applications of zirconium and its alloys, as well as prospects for their use are mentioned.

Поступила в редакцию 02.02.2005