

ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАФИНИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*О.Е. Кожевников, Н.Н. Пилипенко, Ю.С. Стадник, В.Д. Вирич,
М.Ф. Кожевникова, И.Г. Танцюра
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина
E-mail: kozhevnikov@kipt.kharkov.ua*

Проведены расчет эффективных коэффициентов распределения примесных элементов в цирконии, а также расчет изменения концентрации примесей с учетом их испарения в процессе зонной перекристаллизации (ЗП). Экспериментально исследовано рафинирование циркония методом ЗП, показано, что экспериментальные данные распределения и удаления примесей при ЗП находятся в хорошем согласии с расчетными данными. Получены образцы циркония чистотой 99,87 мас.%, исследованы их структура и микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

В ближайшие 50–60 лет реакторы на тепловых нейтронах будут занимать доминирующее положение в парке ядерных энергоблоков, вырабатывающих электроэнергию. Базовым материалом активных зон этих реакторов будут оставаться материалы на основе циркония, обладающие оптимальным сочетанием ядерных, коррозионных, механических, тепловых и других физико-химических характеристик [1, 2]. Усовершенствование циркониевых материалов позволит повысить эффективность действующих энергоблоков, увеличить глубину выгорания топлива, продлить проектный ресурс, обеспечить эксплуатационную надежность и безопасность ядерных установок.

Примеси в цирконии и его сплавах (O, C, Si, P, Mg, K, Ca, Cl, F, Ni, H и др.), даже в небольших количествах, оказывают отрицательное влияние на структуру и свойства, что может привести к изменению механических и коррозионных свойств материалов, а также к изменению режимов деформации и термообработки.

Освоение новых и улучшение существующих циркониевых сплавов невозможно без глубокого исследования процессов получения циркония высокой чистоты. В связи с этим является необходимым исследование закономерностей поведения примесей при процессе получения высокочистого циркония физическими методами, а также влияния примесного состава на его характеристики.

Целью работы являлись физическое обоснование и экспериментальное исследование поведения примесей при проведении процесса рафинирования циркония методом бестигельной зонной плавки в вакууме, получение циркония высокой чистоты и исследование его структуры и микротвердости.

ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЦИРКОНИЯ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Зонная перекристаллизация (ЗП) является одним из наиболее эффективных способов рафинирования

металлов и получения их в монокристаллическом виде. Метод основан на практическом использовании явления различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах основного компонента [3, 4].

Характеристикой процесса ЗП является коэффициент распределения k , представляющий отношение концентрации примеси в твердой фазе C_T к концентрации в расплаве $C_Ж$:

$$k = C_T / C_Ж \quad (1)$$

Численное значение параметра k зависит от нескольких факторов: характера фазовой диаграммы, образуемой основным компонентом и примесью; условий затвердевания; скорости перемещения расплавленной зоны; интенсивности перемешивания и т. д. Если $k < 1$, то затвердевающий материал становится чище, а расплав насыщается примесью.

Различают понятия равновесного и эффективного коэффициентов распределения. Равновесный коэффициент k_0 обычно определяют из двойных диаграмм состояния «основа–примесь» по отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. Предполагается, что k_0 не зависит от концентрации примеси в основном материале и температуры. Точный расчет k_0 на основе фазовых диаграмм достаточно сильно ограничен, так как ЗП применяется в основном для очистки от малых концентраций примесей, а имеющиеся фазовые диаграммы недостаточно точны в этой области концентраций. Поэтому расчет равновесного коэффициента следует рассматривать только в качестве ориентировочной оценки значения. На практике величина k_0 может быть достигнута лишь при очень медленном перемещении зоны.

При проведении ЗП необходимо, чтобы скорость кристаллизации была больше скорости диффузии примеси в твердой фазе основного материала, но и не превышала некоторого оптимального значения. В этом случае движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, чем она успевает равномерно распределиться в расплаве, и перед фронтом кристаллизации возникает

обогащенная примесью область, называемая диффузионным слоем. Ширина диффузионного слоя зависит от диффузионной способности примеси, вязкости расплава, характера движения жидкости, скорости кристаллизации.

Поэтому основной характеристикой зонного разделения примесей является эффективный коэффициент разделения $k_{эф}$, который можно выразить формулой Бартона–Прима–Слихтера [3]:

$$k_{эф} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v\delta}{D}}}, \quad (2)$$

где v – скорость перемещения зоны; δ – ширина диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии примеси в жидкости.

Отношение $v\delta/D$ является безразмерным и называется приведенной скоростью кристаллизации. Значение коэффициента диффузии D для большинства металлов равняется $D \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Ширина диффузионного слоя в случае умеренного перемешивания расплава в зоне составляет $\delta \approx 0,01$ см. Следовательно, соотношение $\delta/D \approx 200$ с/см.

Для малых концентраций примесей расчет равновесного коэффициента k_0 удобно проводить исходя из термодинамических констант. Полагая, что примесь с малой концентрацией образует твердый раствор с основой, равновесный коэффициент распределения k_{0i} для i -й примеси можно определить из частного случая уравнения Шредера–Ле Шателье [5]:

$$\ln \frac{C_{жi}}{C_{твi}} = -\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_{осн}^{пл}} - \frac{1}{T_i^{пл}} \right) = \lambda_i \quad (3)$$

и тогда

$$\frac{C_{жi}}{C_{твi}} = e^{\lambda_i} \quad \text{и} \quad k_{0i} = \frac{1}{e^{\lambda_i}}, \quad (4)$$

где $C_{жi}$ и $C_{твi}$ – концентрации i -й примеси в жидкой и твердой фазах основного компонента; ΔH_i – мольная теплота плавления i -й примеси, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К); $T_{осн}^{пл}$ – температура плавления основы; $T_i^{пл}$ – гипотетическое значение температуры плавления i -й примеси, которое выбирается из вида диаграммы состояния.

Для диаграмм состояния, образующих непрерывный ряд твердых растворов, диаграмм перитектического типа во всем интервале концентраций, а также для примесей, диаграммы которых с основным металлом неизвестны, $T_i^{пл}$ соответствует температуре плавления примесного элемента. В случае диаграмм состояния, имеющих ряд эвтектических и перитектических превращений, значение $T_i^{пл}$ выбирается соответствующим

минимальной температуре превращения эвтектического или перитектического типа (табл. 1).

Хорошая степень очистки от легколетучих металлических примесей достигается при больших скоростях передвижения зоны. Так, проведение одного–двух проходов ЗП со скоростью 16 или 8 мм/мин приводит к значительному снижению содержания примесей, для которых значение давления насыщенного пара p_0 при температуре плавления основного металла является достаточно высоким. В случае циркония при $T_{Zr}^{пл} = 2125$ К такие металлы, как Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Ti, Cr и др., характеризуются значением $p_0 > 1 \cdot 10^{-1}$ Па. Давление насыщенного пара циркония при такой температуре равно $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па [6].

Для очистки от тугоплавких металлических примесей и примесей, имеющих низкое давление насыщенного пара при $T_{Zr}^{пл}$, потребуется проведение многоэтапной ЗП. Несколько проходов ЗП с малой скоростью (4, 2 и 1 мм/мин) позволят уменьшить их концентрации.

Оптимальной скоростью перемещения зоны при очистке циркония, когда возможно провести эффективное рафинирование при меньшем количестве проходов, является 2 мм/мин.

Таким образом, определив значения k_0 по соотношениям (3), (4), можно по формуле (2) рассчитать значение эффективного коэффициента распределения $k_{эфi}$ для i -й металлической примеси в цирконии, найдя скорость перемещения зоны равной $v=2$ мм/мин, а соотношение – $\delta/D \approx 200$ с/см (см. табл. 1).

Анализ опубликованных в работе [7] диаграмм состояния двойных металлических систем «цирконий–примесь» и проведенные расчеты равновесного коэффициента k_{0i} (см. табл. 1) позволяют сделать вывод, что при проведении ЗП вследствие различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах циркония будет возможным провести рафинирование от большинства металлических примесей и некоторых элементов внедрения (Al, Be, Fe, Ca, Si, Mn, Cu, C, H и др.). Малые добавки этих примесей понижают температуру плавления циркония, и для них $k_0 < 1$.

Добавки некоторых примесей (Hf, O, N) повышают температуру плавления циркония, и для них значение равновесного коэффициента распределения $k_0 > 1$.

Полученные результаты значений k_{0i} (см. табл. 1) находятся в хорошем согласии с данными, приведенными в работе [8].

Расчеты эффективного коэффициента распределения позволяют сделать вывод, что хорошая степень очистки от примеси будет достигаться в случае, когда $k_{эфi}$ значительно отличается от единицы (Al, Be, Fe, Si, Cu, Ni, Pb). Будет достаточно двух–трех проходов зоны с малой скоростью $v=2$ мм/мин.

Таблица 1

Расчетные значения равновесного k_{oi} и эффективного коэффициентов распределения $k_{эф_i}$ для i -й металлической примеси в цирконии

Элемент	T^{nl} , К	T^{nl}_i , К	ΔH_i , кДж/моль	k_{oi}	$k_{эф_i}$
1. Цирконий	2125	2125	19,2	1	1
2. Алюминий	933,5	933,5	10,75	0,46	0,62
3. Бериллий	1562	1223	12,21	0,60	0,74
4. Гафний	2500	2500	25,1	1,23	1,1
5. Железо	1812	1201	13,8	0,54	0,70
6. Кальций	1112	1112	9,2	0,62	0,76
7. Кремний	1687	1643	50,6	0,43	0,59
8. Марганец	1519	1408	13,4	0,68	0,80
9. Медь	1357	1163	13,01	0,54	0,70
10. Молибден	2890	1826	28	0,77	0,87
11. Никель	1728	1233	17,61	0,49	0,65
12. Ниобий	2742	2013	26,8	0,92	0,95
13. Свинец	600	600	4,77	0,50	0,66
14. Титан	1943	1808	18,8	0,83	0,90
15. Хром	2136	1605	21	0,68	0,80

Для очистки от примесей с достаточно высокой температурой плавления (Mo, Nb, W, Ti, Cr), для которых значение $k_{эф_i}$ незначительно отличается от единицы, потребуется проведение от 5 до 10 проходов ЗП. При этом будет осуществляться процесс постепенного смещения примесей в концевую часть образца.

При проведении зонной плавки в вакууме кроме очистки материала в результате зонного перераспределения примесей также происходит рафинирование и вследствие испарения примесей, имеющих высокое давление насыщенного пара при температуре плавления основного материала. Так, при $T^{nl}_{Zr} = 2125$ К следует ожидать уменьшения концентрации целого ряда примесей (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Ti и др.). Среди существующих методик расчета изменения концентраций примесей при прохождении испарения наиболее удобной представляется методика, предложенная в работе [9].

Приведенный коэффициент испарения i -й примеси g_i (безразмерная величина), позволяющий охарактеризовать процесс, рассчитывается по формуле:

$$g_i = \frac{2\alpha_i\gamma_i p_i^0 V l}{17,16vr \sqrt{\frac{A_i T_{осн}^{nl}}{\eta_i}}}, \quad (5)$$

где α_i – коэффициент Ленгмюра; p_i^0 – давление насыщенного пара при температуре T^{nl}_{Zr} , Торр; γ_i – коэффициент активности; A_i – атомный вес в конденсированной фазе; η_i – число атомов в молекуле пара; $V = A_{осн}/\rho_{осн}$ – атомный (молярный) объем основного компонента; r – радиус

расплавленной зоны; l – длина зоны; v – скорость перемещения зоны.

При небольших скоростях перемещения зоны (1..4 мм/мин) в средней части рафинируемого образца устанавливается область квазистационарной концентрации. Значение концентрации i -й примеси после n -го числа проходов C_{ni} в квазистационарной области можно выразить соотношением, которое является допустимым только при рассмотрении малых концентраций:

$$C_{ni} = C_{oi} \left(\frac{k_{эф_i}}{k_{эф_i} + g_i} \right)^n, \quad (6)$$

где C_{oi} – концентрация примеси в исходной заготовке.

В табл. 2 показаны расчеты, проведенные по формулам (5), (6), значений приведенного коэффициента испарения g_i и предполагаемой концентрации примесей C_{ni} в квазистационарной области после ЗП со скоростью 2 мм/мин. При подсчетах были приняты условия, характерные для случая бестигельной зонной плавки тугоплавких металлов с малым содержанием примесей: 1) коэффициент активности $\gamma_i = 1$, так как при T^{nl}_{Zr} не ожидается взаимодействий между атомами Zr и примесного элемента с образованием каких-либо устойчивых связей; 2) испарение примесей происходит в молекулярном режиме в виде одноатомных молекул из умеренно перемешиваемого расплава ($\alpha_i = 1$, $\eta_i = 1$). Мольный объем циркония равен $V = 14,1$ см³/моль, ширина расплавленной зоны сравнима с радиусом стержня $l \approx r \approx 4$ мм.

Таблица 2

Расчетные значения приведенного коэффициента испарения g_i и концентрации C_i для i -й металлической примеси в цирконии

Элемент	C_{0p} мас. %	p_{0b} Торр, при $T = 2125$ К [5]	A_b г/моль	g_i (расч.) при $v=2$ мм/мин	C_{ni} после двух проходов с $v=2$ мм/мин
1. Цирконий	99,7	$2 \cdot 10^{-5}$	91,22	$2,2 \cdot 10^{-6}$	–
2. Алюминий	$2,2 \cdot 10^{-4}$	35	26,98	7,21	$1,4 \cdot 10^{-6}$
3. Бериллий	$<1 \cdot 10^{-5}$	15	9,01	5,35	$1,5 \cdot 10^{-7}$
4. Гафний	0,075	$1 \cdot 10^{-6}$	178,49	$8 \cdot 10^{-8}$	0,075
5. Железо	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1,5	55,85	0,21	0,005
6. Кальций	$2 \cdot 10^{-5}$	700	40,08	118,4	$8 \cdot 10^{-10}$
7. Кремний	$2,3 \cdot 10^{-4}$	35	28,09	7,07	$1,4 \cdot 10^{-6}$
8. Марганец	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1000	54,94	144,4	$1,4 \cdot 10^{-9}$
9. Медь	$9,5 \cdot 10^{-4}$	10	63,55	1,34	$1 \cdot 10^{-4}$
10. Молибден	$<6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	95,94	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$
11. Никель	$4 \cdot 10^{-3}$	82	58,69	11,46	$1,1 \cdot 10^{-5}$
12. Ниобий	$<5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	92,91	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$
13. Свинец	$<1 \cdot 10^{-4}$	1000	207,19	74,37	$7,7 \cdot 10^{-9}$
14. Титан	$5 \cdot 10^{-4}$	0,009	47,88	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$
15. Хром	$3,5 \cdot 10^{-3}$	34	52	5	$6,5 \cdot 10^{-5}$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения высокочистых образцов циркония был выбран метод вертикальной бестигельной зонной плавки круглых стержней в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па с электронно-лучевым нагревом. Метод достаточно подробно описан в работах [4, 10]. К преимуществам этой методики можно отнести: возможность проводить выращивание монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов с температурой плавления свыше 2000 К; отсутствие тигля; создание узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов; высокую удельную концентрацию мощности.

В качестве исходного материала использовался йодидный цирконий промышленного производства с чистотой 99,7 мас.%. Процесс рафинирования проводился в несколько этапов. После выполнения прогрева исходной заготовки с целью обезгаживания и проведения этапов рафинирования методом зонной плавки с различными скоростями (от 16 до 1 мм/мин) были получены образцы в виде цилиндрических стержней длиной 100...300 мм, с сечением диаметром 8...10 мм.

Для получения крупных зерен металла проводились эксперименты с применением методики медленного нагрева и охлаждения слитка в области температуры полиморфного превращения $T_S = 1138$ К (этапы термоциклирования). Они проводились при нескольких циклических проходах

в течение 4...6 ч. Металлографические исследования показали наличие крупных зерен циркония (с размерами до 5...7 мм).

Результаты содержания примесей в цирконии были получены методом лазерной масс-спектрометрии с использованием энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2, состоящего из лазерного масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой по Маттауху–Герцогу МС 3101 и регистрирующего микрофотометра ИФО-451. Погрешность результатов анализа характеризовалась величиной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30. Предельная чувствительность метода анализа по металлическим примесям составила $\sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$ ат.%.

Перед проведением металлографических исследований слиток циркония разрезался на цилиндрические столбики длиной 10...12 мм и диаметром 8...10 мм. Торцы образцов шлифовались и подвергались травлению для выявления микроструктуры. Оптическим методом при использовании микроскопа ММР-4 проводилось визуальное изучение шлифов и фотографирование зеренной структуры.

Результаты элементного анализа образцов циркония до и после рафинирования и сравнение с расчетными данными приведены в табл. 3 (для проведения анализа о перераспределении примесей по слитку после ЗП образцы вырезались из различных частей по длине стержня).

Таблица 3

Содержание примесей в образцах йодидного и рафинированного циркония

Элемент	Концентрация, мас.%			
	Исходный йодидный Zr	1 образец (из начальной части стержня)	2 образец (из средней части)	3 образец (из концевой части)
1. Цирконий	99,71	99,86	99,87	99,79
2. Гафний	0,075	0,055	0,052	0,065
3. Азот	0,001	0,001	0,001	0,001
4. Кислород	0,18	0,068	0,067	0,096
5. Углерод	0,01	0,006	0,006	0,006
6. Алюминий	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
7. Бериллий	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
8. Железо	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,001	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,002
9. Кальций	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
10. Кремний	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
11. Марганец	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
12. Медь	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
13. Молибден	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$
14. Никель	$4 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,002	0,006
15. Ниобий	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$
16. Свинец	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
17. Титан	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
18. Хром	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Сравнение результатов элементного анализа образцов рафинированного циркония (см. табл. 3) с расчетными данными (см. табл. 2) позволяет сделать вывод о достаточно хорошей точности модельной методики (расчеты с приемлемой степенью точности подтверждаются почти по всем металлическим примесям).

Некоторое улучшение чистоты циркония по содержанию гафния (в 1,5 раза) можно объяснить смещением в концевую часть слитка возможных карбидов и оксидов гафния (концентрация была снижена с 0,075 до 0,052 мас.%).

Очистка циркония от примесей железа и никеля (концентрация Fe снижена в 11, Ni – в 2 раза) происходила как в результате их испарения, так и вследствие зонной перекристаллизации со смещением в концевую часть образца ($k_{эф}$ равняется для них 0,7 и 0,65 соответственно).

Значительно была понижена концентрация примесей, для которых давление насыщенного пара при температуре плавления циркония является высоким. Так, концентрация Cr снижена в 700; Cu в 90; Al в 30; Mn в 9; Si в 3,3; Ca в 1,5 раза.

Рафинирование циркония от газообразующих примесей при ЗП с электронно-лучевым нагревом происходит вследствие прохождения нескольких процессов.

Водород уходит на этапах предварительного прогревания и зонной плавки с высокой скоростью (газообразные H_2 , H_2O).

Углерод улетучивается в виде газовых молекул CO и CO_2 . Также происходит процесс смещения карбидов различных элементов (гафния, циркония и др.) в концевую часть слитка. В результате проведения ЗП концентрация C была снижена в 1,6 раза (с 0,01 до 0,006 мас.%).

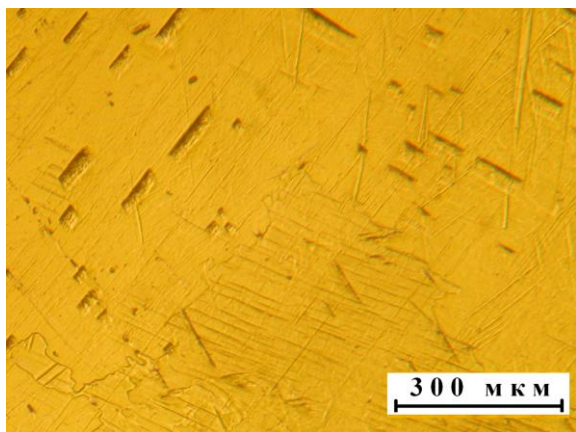
Некоторое уменьшение содержания кислорода происходит на этапах прогревания и зонной плавки в результате образования газообразных молекул (CO, CO_2 , H_2O). Также очистка может происходить вследствие смещения при перекристаллизации к концевой части образца возможных тугоплавких оксидов (HfO_2 , ZrO_2 и др.). Концентрация O была понижена в 2,7 раза (с 0,18 до 0,067 мас.%).

Полученные экспериментальные результаты по испарению примесей и их зонному перераспределению в процессе ЗП йодидного циркония хорошо согласуются и дополняют данные, приведенные в работах [11, 12].

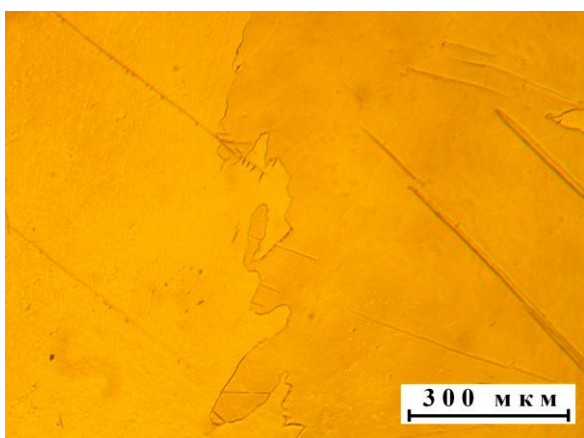
Полученные образцы циркония характеризовались чистотой 99,87 мас.%.

На рисунке показаны фотографии микроструктуры образцов циркония до и после зонного рафинирования, из которых видно, что структура зонноплавленного циркония более

совершенна, границы зерен чистые, малое число структурных дефектов и почти полное отсутствие включений.



а



б

Микроструктура образцов исходного йодидного (а) и зонноплавленного (б) циркония

Измерения микротвердости образцов по Виккерсу показали, что если для исходного йодидного циркония значение равнялось $H_{\mu} = 980 \dots 1110$ МПа, то для образца после ЗП $H_{\mu} = 930 \dots 980$ МПа.

ВЫВОДЫ

Проведена оценка вклада рафинирующих факторов при зонной плавке циркония (испарение легколетучих металлических примесей, зонное перераспределение примесей). Применение комплексной методики, включающей вакуумную бестигельную зонную плавку и термоциклирование

в области температуры полиморфного превращения, позволило получить высокочистые образцы циркония с чистотой 99,87 мас.%. Концентрация примесей была значительно снижена (концентрация Hf была понижена в 1,5; O – 2,7; C – 1,6 раза; металлических примесей – в 1,5...700 раз). Исследовано распределение примесей по длине слитка, изучены структура и микротвердость образцов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.С. Займовский, Е.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, 453 с.
2. D.L. Douglass. *The Metallurgy of Zirconium*. Vienna: IAEA, 1971, 466 p.
3. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
4. Д.Г. Ратников. *Бестигельная зонная плавка*. М.: «Металлургия», 1976, 224 с.
5. Р. Лодиз, Р. Паркер. *Рост монокристаллов*. М.: «Мир», 1974, 540 с.
6. А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М.: «Изд-во АН СССР», 1961, 396 с.
7. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: «Машиностроение», с. 1996-2000.
8. И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
9. Ш.И. Пейзулаев. Учет испарения примесей при зонной плавке // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы*. 1967, т. 3, №9, с. 1523-1532.
10. П.Н. Вьюгов, О.Е. Кожевников, Т.Ю. Рудычева. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (18)*. 2009, №6, с. 19-24.
11. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 161 с.
12. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, Н.Н. Пилипенко. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 89 с.

Статья поступила в редакцию 21.08.2018 г.

ФІЗИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ ЦИРКОНІЮ МЕТОДОМ ЗОННОЇ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ

О.Є. Кожевніков, М.М. Пилипенко, Ю.С. Стаднік, В.Д. Вірич, М.Ф. Кожевнікова, І.Г. Танцюра

Проведено розрахунок ефективних коефіцієнтів розподілу домішкових елементів у цирконії, а також розрахунок зміни концентрації домішок з урахуванням їх випаровування в процесі зонної перекристалізації (ЗП). Експериментально досліджено рафінування цирконію методом ЗП, показано, що експериментальні дані розподілу і видалення домішок при ЗП добре узгоджуються з розрахунковими даними. Отримані зразки цирконію чистотою 99,87 мас.%, досліджені їх структура і микротвердість.

PHYSICAL BASES AND EXPERIMENTAL STUDY ZIRCONIUM REFINING BY ZONE RECRYSTALLIZATION

O.E. Kozhevnikov, M.M. Pylypenko, Yu.S. Stadnik, V.D. Virich, M.F. Kozhevnikova, I.G. Tantsyura

The calculations of effective distribution coefficients of impurity elements in zirconium, as well as the calculation of the change in the concentration of impurities, taking into account their evaporation in the process of zone recrystallization (ZR) are carried out. Zirconium refining has been experimentally investigated by zone recrystallization method, and it has been shown that the experimental data on the distribution and removal of impurities during ZR are in good agreement with the estimated data. The zirconium samples with a purity of 99.87 wt.% were obtained, their structure and microhardness were investigated.