

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ:  
**ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 669:296

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА ЦИРКОНИЯ**

*В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, В.И.Лапшин, Н.Н.Пилипенко*  
*ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ», г. Харьков*

В статье рассмотрены физико-химические закономерности очистки циркония при электронно-лучевой плавке (ЭЛП) в вакууме; рассмотрены основные технологические схемы проведения процесса электронно-лучевой плавки, даны уравнения, описывающие процесс рафинирования; приведены некоторые энергетические характеристики ЭЛП циркония и других тугоплавких металлов; рассмотрены существующие системы вакуумной откачки установок ЭЛП; приведены данные по ЭЛП йодидного и кальциетермического циркония; рассмотрены особенности плавки и нагрева циркония в различном вакууме.

**ВВЕДЕНИЕ**

Металлургия циркония получила интенсивное развитие после того, как цирконий стал основным компонентом конструкционных сплавов для атомной техники. Достаточно сказать, что мировое производство циркония с 1949 по 1959 гг. выросло в сто раз. Цирконий обладает рядом уникальных свойств - малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая температура плавления, хорошие коррозионные свойства. Все это сделало цирконий основой конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. Это потребовало разработки методов получения циркония «реакторной чистоты».

Цирконий в современной экономической жизни Украины приобретает одно из первостепенных значений. Во-первых, Украина по запасам циркониевых песков занимает одно из ведущих мест в мире и первое среди стран СНГ. Во-вторых, в ближайшее столетие атомная энергетика станет преобладающей отраслью энергетического комплекса Украины, а потребность в изделиях отечественного производства из циркониевых сплавов для АЭС Украины уже после 2000 года составит ~ 150 тонн/год. Одним из основных методов рафинирования циркония является электронно-лучевая плавка, которая позволяет получать из черного кальциетермического циркония (КТЦ) чистый металл, из которого можно получать сплавы и изделия для атомной техники. Известно, что примеси внедрения - кислород, азот, углерод сильно влияют на механические и коррозионные свойства, поэтому в работе уделяется большое внимание вопросам рафинирования циркония от этих примесей в различном вакууме для получения высокочистого циркония с малым содержанием примесей методом ЭЛП.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
РАФИНИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ ПРИ ЭЛП**

Цирконий, полученный кальциетермическим восстановлением, после рафинирования должен иметь содержание примесей не хуже, чем у металла, полученного другими способами восстановления –

электролитическим, магнетермическим, иодидным. Так как основным методом рафинирования черного кальциетермического металла является электронно-лучевая плавка, то рассмотрим процессы, которые будут происходить при ЭЛП циркония в вакууме и приводить, или не приводить к рафинированию металла.

Процесс электронно-лучевой плавки (ЭЛП) заключается в расплавлении исходного слитка в вакууме и последующей его кристаллизации. Основным механизмом рафинирования металлов от металлических примесей при нагреве в вакууме является - испарение легколетучих металлических примесей. При молекулярном испарении в вакууме, когда испаряемые компоненты не возвращаются в расплав, а осаждаются на стенках камеры, максимальная скорость испарения  $W_{\max}$  связана с равновесным давлением пара  $P_0$  уравнением Лэнгмюра:

$$W_{\max} = \alpha P \sqrt{\frac{M}{2\pi R T_u}}, \quad (1)$$

где  $T_u$  - температура испарения;  $M$  - молекулярная масса металла;  $\alpha$  - коэффициент испарения, зависящий в основном от состояния и чистоты поверхности, а также от различия молекулярного состава пара и конденсированной фазы;  $P$  - упругость пара;  $R$  - газовая постоянная.

Степень разделения основного металла и примеси при этом будет определяться выражением:

$$\beta_m = \frac{p_1^0 N_1 \gamma_1}{p_2^0 N_2 \gamma_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (2)$$

где  $p_1^0, p_2^0$  - давление пара;  $N_1, N_2$  - молярная доля;  $\gamma_1, \gamma_2$  - коэффициент активности примеси и основного металла, соответственно. Видно, что степень разделения будет определяться отношением упругостей насыщенного пара примеси и металла основы. Легче будет отгоняться из металла элемент, обладающий более высокой активностью, при равных прочих условиях.

Процесс ЭЛП циркония характеризуется наличием предельных степеней очистки от более летучих металлических примесей. В табл.1 приведены расчетные минимально достижимые концентрации примесей в каль-

циетермическом цирконии после ЭЛП [3]. Расчет минимально достижимой концентрации примеси ( $N_{min}^{Me}$ ) выполнялся исходя из равенства единице коэффициента разделения по формуле:

$$N_{min}^{Me} = \frac{P_{Zr}^0}{\gamma_{Me} P_{Me}^0} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{Zr}}} \quad (3)$$

Исходя из этих соотношений, можно разделить металлические примеси, содержащиеся в металле, следующим образом:  $\beta \gg 1$  примеси Be, Cd, Ca, K, Li, Mn, Pb, Cl, F, Cu, Fe;  $\beta \ll 1$  примеси Hf, W, Ta, Mo, Nb;  $\beta \approx 1$  примеси Si, Ni, Ti, V, C. В процессе ЭЛП циркония может быть затруднена его очистка до требуемого уровня от примесей кобальта, кремния и никеля. Из табл.1 следует, что очистка циркония от более летучих примесей уменьшается в рядах: Zn > Be > Mn > Al > Cr > Cu > V > Fe > Co > Ni > Si, Mo, Nb, Hf, W.

Таблица 1  
Минимальные расчетные концентрации примесей в цирконии в молекулярном режиме испарения

Примесь	Коэффициент активности, $\gamma_{Me}$	Расчетная концентрация, мас. %
Алюминий	0,07	$9,1 \cdot 10^{-4}$
Бериллий	0,38	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Ванадий	0,72	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Железо	0,052	$4,4 \cdot 10^{-2}$
Кобальт	0,011	$3,3 \cdot 10^{-1}$
Кремний	0,0006	1
Марганец	0,18	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Медь	0,088	$4,8 \cdot 10^{-3}$
Никель	0,004	0,9
Хром	0,14	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Цинк	0,025	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Реакции поглощения и выделения двухатомных газов из металлов могут протекать по механизмам согласно [12,22], при этом можно различать следующие этапы:

1. Перенос газовой молекулы через газовую фазу к металлической поверхности с последующей физической адсорбцией молекулы.

2. Диссоциация газовой молекулы с одновременной хемосорбцией газовых атомов.

3. Переход атома через металлическую поверхность.

4. Диффузия атома газа в кристаллическую решетку.

При дегазации эти этапы повторяются в обратном порядке лишь для систем металл-водород и металл-азот (в благородных металлах это справедливо и для системы металл-кислород). Удаление кислорода из большинства металлов происходит путем образования молекулы оксида основного металла или углерода, которая затем и испаряется в газовую фазу. Возможны еще и другие пути удаления кислорода из металлов - осадочное раскисление, дистилляционное раскисление за счет образования летучих субоксидов, а также введение в основной металл третьего компонента, образующего соединение с кислородом, которое имеет более высокую упругость пара, чем у оксидов основного металла. Ниже приведены реакции растворения газов в цирконии и

реакции образования соединений циркония с азотом и кислородом согласно [22]. Предельная растворимость углерода, азота и кислорода в цирконии приведена на рис.1 [22].

Цирконий образует прочные соединения с азотом и кислородом, поэтому снижение содержания этих примесей в нем по основным механизмам удаления двухатомных газов во время электронно-лучевой плавки в вакууме практически невозможно. В основном это касается удаления азота из циркония. Снизить содержание азота в цирконии можно лишь на предварительной стадии восстановления.

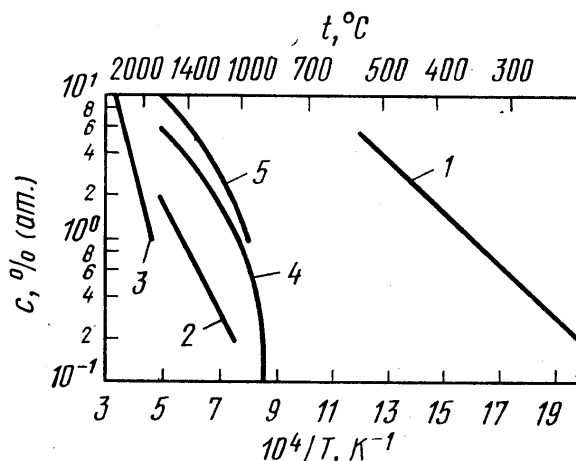
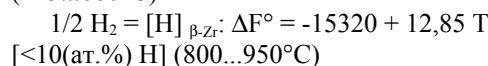
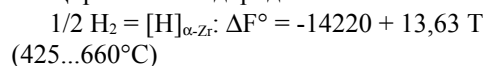
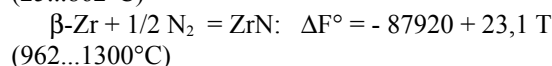
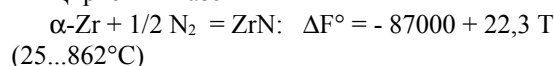


Рис. 1. Пределы растворимости водорода, углерода, азота и кислорода в цирконии [22]: 1 -  $[H]_{\alpha-Zr}$ ; 2 -  $[C]_{\beta-Zr}$ ; 3 -  $[C]_{ZrЖ}$ ; 4 -  $[N]_{\beta-Zr}$ ; 5 -  $[O]_{\beta-Zr}$

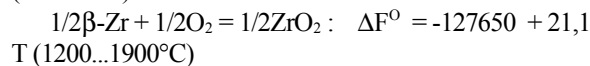
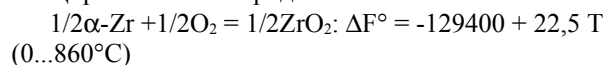
Цирконий - водород



Цирконий - азот



Цирконий - кислород



Таким образом, после ЭЛП содержание газовых примесей в цирконии может практически не меняться. При нагреве циркония в вакууме даже при очень низких давлениях концентрация газов и углерода может возрастать в результате взаимодействия с остаточными газами вакуумной камеры.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ЭЛП

Основные технологические схемы электронно-лучевой плавки приведены на рис.2: это - переplав стержневых заготовок в кристаллизатор (а,б); гарнисажная плавка (в); переplав с промежуточной емкостью и последующей вытяжкой слитка (г).

Согласно [1] первый способ плавки получил наиболее широкое применение. В зависимости от типа и количества электронно-лучевых пушек, он

может реализоваться как с вертикальной, так и с боковой подачей электрода (см. рис.2 а,б). При этом способе металл может рафинироваться на стадиях образования жидкой пленки на торце заготовки, падения капель расплавленного металла, и с зеркала жидкого металла в кристаллизаторе. При вертикальной подаче заготовки, ее торец за счет оплавления электронными пучками принимает форму конуса, что увеличивает реакционную поверхность расплавленного слоя по сравнению с боковой подачей заготовки. Кинетическое уравнение для этого способа в установившемся режиме имеет вид [1]:

$$\frac{C_0}{C} = \left(1 + \frac{K_{ef}^1}{P}\right) \left(1 + \frac{F K_{ef}^2}{S P}\right), \quad (4)$$

где  $C_0, C$  - содержание примеси в исходном и рафинированном металлах;  $F$  - площадь поверхности жидкой пленки на оплавляемом торце заготовки,  $\text{см}^2$ ;  $S$  - площадь реакционной поверхности,  $\text{см}^2$ ;  $K_{ef}^1, K_{ef}^2$  - константы массообмена для жидкого металла в кристаллизаторе и на оплавляемом конце заготовки, соответственно,  $\text{см}/\text{с}$ ;  $P$  - удельная производительность, под которой следует понимать объем рафинируемого металла в единицу времени на единицу реакционной поверхности,  $\text{см}/\text{с}$ .

При гарниссажной плавке (см. рис.2в) металл, или предварительно подготовленная шихта расплавляется в тигле. После чего жидкий металл или сплав выдерживается в расплавленном состоянии определенное время (возможно применение электромагнитного перемешивания), а затем сливается в изложницу. Кинетический процесс рафинирования описывается следующим уравнением [1]:

$$\frac{C_0}{C} = e^{K_{ef} \frac{S}{V} \tau} = e^{\frac{K_{ef}}{P}}, \quad (5)$$

где  $C_0, C$  - содержание примеси в исходном и рафинированном металлах;  $K_{ef}$  - эффективная константа массообмена для жидкого металла в тигле,  $\text{см}/\text{с}$ ;  $S$  - площадь реакционной поверхности,  $\text{см}^2$ ;  $V$  - объем рафинируемого металла,  $\text{см}^3$ ;  $\tau$  - время выдержки жидкого металла, с.

Схема ЭЛП заготовки, представленная на рис.2з, представляет собой так называемую плавку с промежуточной емкостью. При плавке по этому способу примеси из металла удаляются с поверхности жидкой ванны на оплавляемой заготовке, с поверхности капель жидкого металла, с поверхности ванны жидкого металла в промежуточной емкости и, наконец, с зеркала металла в кристаллизаторе. Кинетическое уравнение для этого способа в установившемся режиме имеет вид [1]:

$$\frac{C_0}{C} = \left(1 + \frac{K_{ef}^0}{P'}\right) \left(1 + \frac{F K_{ef}^1}{S_{ne} P'}\right) \left(1 + \frac{S_{kp} K_{ef}}{S_{ne} P'}\right), \quad (6)$$

где  $S_{ne}, S_{kp}$  - площадь реакционной поверхности переплавляемой заготовки и кристаллизатора, соответственно,  $\text{см}^2$ ;  $K_{ef}^0, K_{ef}^1, K_{ef}$  - константы массообмена для жидкого металла в кристаллизаторе и на оплавляемом конце заготовки и в промежуточной емкости, соответственно,  $\text{см}/\text{с}$ .

Эти и другие способы ЭЛП в настоящее время применяются для рафинирования циркония, а также

иных тугоплавких металлов [1,2,5,6]. Авторы [1,5] считают, что проведение переплава заготовки при развитой поверхности на торце приводит к более эффективному рафинированию, чем при выдержке расплавленного металла в тигле. Плавка с промежуточной емкостью может обеспечить большую производительность, при одинаковой степени рафинирования, но по угару металла и по удельному расходу электроэнергии несколько уступает переплаву в кристаллизатор (без промежуточной емкости).

Способ ЭЛП с промежуточной емкостью применяется при рафинировании черного кальциетермического циркония после восстановления и получения слитков чистого циркония, или его сплавов. В настоящее время в ГНПП «Цирконий» плавка черного металла и вытяжка слитка происходят в одной камере.

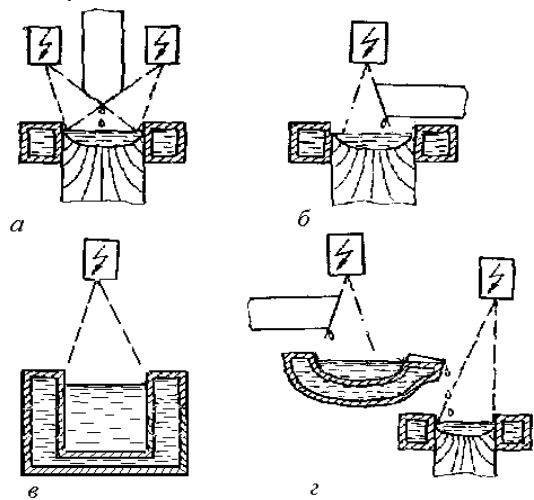


Рис. 2. Основные технологические схемы электронно-лучевой плавки [1,5,6]: а - с вертикальной, б - горизонтальной подачей заготовок; в - гарниссажная плавка; г - плавка с промежуточной емкостью

Проведение такого процесса в одной камере плавки имеет ряд недостатков, а именно: большое газовыделение из образца черного кальциетермического циркония, разбрызгивание черного металла может привести к попаданию шлака и газовых примесей в слиток чистого металла, что не гарантирует на 100 % получение качественного металла. Более приемлемой является схема плавки, где процесс рафинирования черного металла и процесс получения слитков чистого металла проводится в камере, разделенной перегородками, как показано на рис. 3 [2]. Исходный материал плавят и легируют способом индукционной вакуумной плавки. В промежуточном ковше с электронно-лучевым подогревом расплавленный металл обезгаживается, после чего сливается по лоткам в кристаллизатор.

Способ ЭЛП с промежуточной емкостью применяется при рафинировании черного кальциетермического циркония после восстановления и получения слитков чистого циркония, или его сплавов. В настоящее время в ГНПП «Цирконий» плавка черного металла и вытяжка слитка происходят в одной камере

Проведение такого процесса в одной камере плавки имеет ряд недостатков, а именно: большое газовыделение из образца черного кальциетерми-

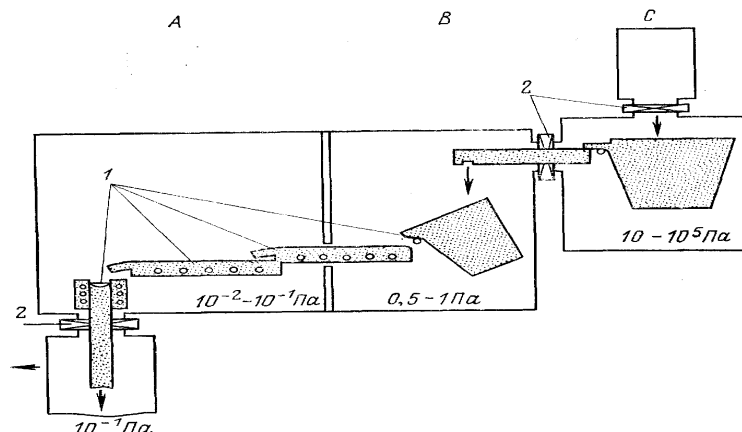


Рис.3. Схема электронно-лучевой плавильной установки (фирма Airco-Temescal, США) [2]. А - камера высоковакуумного рафинирования; В - вакуумная индукционная печь для рафинирования и поддержания металла в расплавленном состоянии; С - вакуумная индукционная плавильная печь для расплавления, рафинирования и легирования. 1 - промежуточный тигель, лотки и кристаллизатор с электронно-лучевым нагревом расплава; 2 - шлюзовой вентиль

ческого циркония, разбрызгивание черного металла может привести к попаданию шлака и газовых примесей в слиток чистого металла, что не гарантирует на 100 % получение качественного металла. Более приемлемой является схема плавки, где процесс рафинирования черного металла и процесс получения слитков чистого металла проводится в камере, разделенной перегородками, как показано на рис. 3 [2]. Исходный материал плавят и легируют способом индукционной вакуумной плавки. В промежуточном ковше с электронно-лучевым подогревом расплавленный металл обезгаживается, после чего сливается по лоткам в кристаллизатор. Согласно японской заявке, рафинирование губчатого активного металла (Ti, Zr, Hf) методом ЭЛП проводят в вакуумированном аппарате, разделенном на два отделения перегородкой из огнеупорного материала. Образующиеся в первом отделении пары хлоридов или фторидов выводят из аппарата. Основное рафинирование расплава и его непрерывную отливку в водоохлаждаемый кристаллизатор проводят в высоком вакууме во втором отделении [3].

### НЕКОТОРЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛП ЦИРКОНИЯ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

При ЭЛП основная энергия электронного пучка затрачивается на плавление заготовки (электрода) и поддержание жидкой ванны в кристаллизаторе при определенной температуре. Из исходной мощности электронного пучка  $P_0$  в тепловую может превращаться часть  $P_q$ . Потери энергии электронного пучка на отражение, рентгеновское излучение, вторичную эмиссию зависят от вида металла и могут составить от 5 до 35 % [6]. Баланс мощности при ЭЛП заготовки показан на рис.4 [2]. Доля мощности  $P_{q1}$ , приходящаяся на переплавляемый материал, затрачивается на нагрев материала до точки плавления

$P_{11}$  и на компенсацию скрытой теплоты плавления  $P_{21}$ , покрытие потерь тепла излучением с поверхности заготовки  $P_{S1}$  и отвод тепла по заготовке к ее держателю  $P_{L1}$  за счет теплопроводности, а также на компенсацию скрытой теплоты испарения на поверхности заготовки  $P_{31}$ . Таким образом, баланс мощности на заготовке имеет вид:

$$P_{q1} \approx P_{11} + P_{21} + P_{S1} + P_{31} + P_{L1}. \quad (7)$$

На кристаллизатор приходится мощность  $P_{q2}$  пучка, так что  $P_q \approx P_{q1} + P_{q2}$ . Энергетические затраты на поддержание расплава очень высоки, что обусловлено потерями на излучение с поверхности  $P_{S2}$ , испарением металла  $P_{32}$ , теплоотводом в водоохлаждаемый кристаллизатор и поддон  $P_{L2}$ , учитывая, что с жидким металлом, перетекающим в кристаллизатор, поступает мощность  $P_{11} + P_{21}$ . Таким образом, баланс мощности на ванне будет следующим:

$$P_{q2} + P_{11} + P_{21} \approx P_{S2} + P_{32} + P_{L2}. \quad (8)$$

Мощности потерь излучением и теплопроводностью  $P_{S1}$  и  $P_{L1}$  сплавляемой заготовки малы по сравнению с соответствующими значениями для кристаллизатора  $P_{S2}$  и  $P_{L2}$ . Последние зависят в основном от геометрии кристаллизатора и от таких свойств расплава, как его температура  $T_2$ , коэффициенты теплопроводности  $\lambda$  и вязкости  $\eta$  и общая излучательная способность  $e_g$ , определяющая потери на излучение. Тепловой баланс ЭЛП для выплавки слитка циркония диаметром 80...160 мм приведен в табл. 2 [6]. Мощность  $P_{S2}$ , теряемая на излучение при характеристической температуре  $T_{VS}$ , в 5-8 раз больше мощности  $P_{32}$ , затраченной на испарение. Если пренебречь потерями мощности на электроде, то вся мощность электронного пучка  $P_q$  складывается из мощности на нагрев и расплавление металла, мощности на перегрев ванны жидкого металла в кристаллизаторе и на мощность  $P_w$ , отведенную от ванны:

$$P_q = P_{11} + P_{21} + P_{12} + P_w \quad (9)$$

Первые три слагаемые пропорциональны скорости плавки, т.е. массе металла, переплавляемого в единицу времени, а последняя зависит от диаметра кристаллизатора. Между мощностью электронного

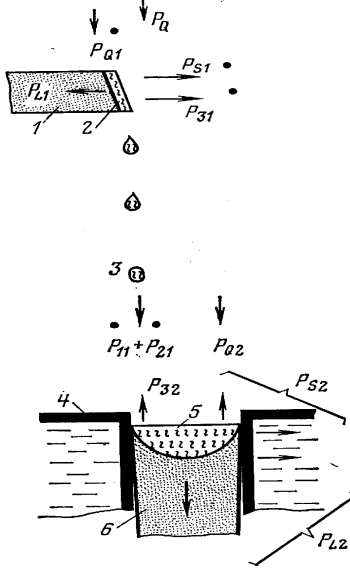


Рис.4. Баланс мощности электронно-лучевой плавки [2]: 1-сплавляемый штабик; 2 – расплавленный слой; 3 – капля; 4 – кристаллизатор; 5 – лунка расплава; 6 – слиток

Таблица 2

Тепловой баланс ЭЛП для выплавки слитка циркония диаметром 80 – 160 мм [6]

Показатель	значение
Удельная поверхностная мощность, кВт / см <sup>2</sup>	0,85
Перегрев поверхности металла, °С	750
Потери теплоты (%) с водой, охлаждающей:	
- стенки кристаллизатора	68-70
- шток механизма вытягивания слитка	1
- стенки плавильной камеры, в том числе за счет:	30-31
- отражения электронов от поверхности расплава	≤10
- излучения нагретой поверхности	16-17
- испарения металла	2-3
Взаимодействия электронов с остаточным газом и парами металла при давлении 1·10 <sup>-2</sup> Па	≤1

На температуру поверхности расплава влияют удельная мощность и режим нагрева электронным лучом. В табл.3 приведены значения удельной поверхностной мощности, которая обеспечивает заданный перегрев поверхности расплава различных металлов [7].

Согласно [6] оптимальной удельной мощностью процесса ЭЛП циркония является величина 2... 5 кВт·ч/кг, а тепловой КПД (отношение прироста теплосодержания металла к полной мощности печи) составляет от 5 до 15 %.

Характер и ход кристаллизации, а также вид боковой поверхности и структуры слитка являются важными критериями его качества.

пучка и диаметром кристаллизатора существует квадратичная зависимость. На рис.5 приведены рекомендуемые значения диаметра кристаллизатора  $D_s$  в зависимости от мощности электронного пучка для ряда материалов [2].

Качество выплавленного слитка зависит не только от чистоты, структуры, но и от наличия в слитке посторонних включений. Наличие в слитке металла посторонних включений может возникнуть в результате:

- попадания при плавке чернового металла кусков не расплавившегося материала в ванну расплава основного кристаллизатора, при этом эти куски, как более тяжелые, чем расплав, опускаются на дно. Здесь они могут не успеть расплавиться и включаются в застывшее тело слитка [2];

- дефект слитка может возникнуть в результате попадания в ванну расплава куска конденсата, оторвавшегося от слоя, нарощего над ванной кристаллизатора.

При плавке с промежуточной емкостью, во время слива металла в кристаллизатор не исключена возможность попадания поверхностных шлаков из промежуточной емкости в кристаллизатор. При интенсивном перемешивании расплава и большой скорости плавки не исключена возможность попадания частиц шлака в закристаллизованный слиток.

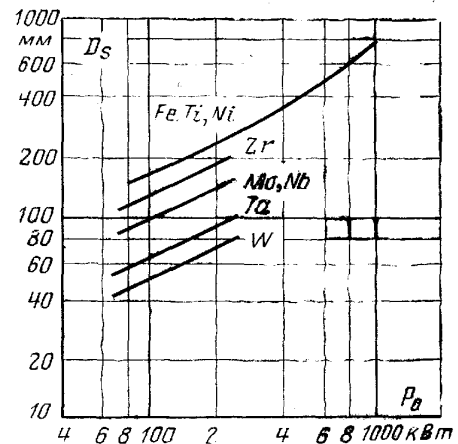


Рис.5. Рекомендуемые значения диаметра кристаллизатора в зависимости от мощности электронного пучка для ряда материалов [2]

Таблица 3

Удельная поверхностная мощность (кВт/см<sup>2</sup>), обеспечивающая заданный перегрев металла [7]

Переплавляемый металл	Температура поверхности / температура плавления						
	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,40
Железо	0,16	0,22	0,32	0,40	0,63	--	--
Цирконий	0,21	0,27	0,34	0,42	0,53	0,60	0,80
Ниобий	0,40	0,53	0,67	0,84	1,05	--	--
Молибден	0,56	0,74	0,92	1,26	--	--	--

Критерии качества слитка при ЭЛП циркония и его сплавов:

- показатели чистоты материала (химический состав);
- структурные характеристики слитка. Наличие в слитке посторонних включений;

—установление оптимального соотношения между производительностью и мощностью плавки;

—техничко-экономические показатели.

Таким образом, при оптимизации процесса ЭЛП циркониевых сплавов необходимо совместить требования получения высокой чистоты материала, качества поверхности и внутренней структуры слитка и экономической эффективности.

## ВАКУУМНЫЕ СИСТЕМЫ УСТАНОВОК ЭЛП

Вакуумная система установки ЭЛП должна обеспечивать поддержание требуемого давления в камере плавки и в области электронно-лучевых пушек. Откачная способность высоковакуумных насосов, необходимая в области камеры плавки, определяется количеством газа, выделяющегося из металла в процессе плавки, гажением со стенок камеры и натеканием установки. Она выбирается исходя из количества газа, выделяющегося в процессе плавки, натекания установки, и является функцией скорости плавки  $q$  и изменения содержания газообразующих примесей  $\Delta C$  в переплавляемом материале [2]:

$$S = f(q, \Delta C). \quad (10)$$

Скорость плавки можно оценить из соотношения [8, 9]:

$$Q = 2,2 q \cdot 10^4 (10,7C + 4,6N + 64,5H), \quad (11)$$

где  $Q$  - производительность откачной системы, Па·м<sup>3</sup>/с;  $q$  - скорость плавки, кг/мин;  $C, N, H$  - концентрация углерода, азота и водорода в металле до плавки, мас.%. В зависимости от физико-химических свойств переплавляемого металла выбирается вид высоковакуумного средства откачки.

Чтобы обеспечить высокую скорость плавки, вакуумные системы современных установок ЭЛП содержат различные насосы для откачки газов - диффузионные, бустерные, а также механические форвакуумные насосы. В табл.4 приведены некоторые соотношения между мощностью установок ЭЛП и производительностью их вакуумных систем [5]. Для большинства ныне действующих установок ЭЛП [2] должно соблюдаться соотношение откачной способности паромасляных насосов к мощности электронного пучка равным:  $S/P=150$  л/с·кВт.

Обычно вакуум во время ЭЛП в установке с паромасляными диффузионными средствами откачки составляет  $1 \cdot 10^{-1} \dots 1 \cdot 10^{-4}$  Па. В спектре остаточных газов вакуумных камер, откачиваемых диффузионными насосами, содержится водород, водяной пар, азот, кислород, оксид и диоксид углерода, углеводороды и др. газовые компоненты. Соотношения между этими компонентами зависят от средств откачки, конструкционных материалов, типа уплотнений, величины натекания и других условий проведения процесса. Учитывая достаточно широкие пределы изменения этих факторов, в первом приближении можно считать, что состав остаточных газов установки с масляной системой откачки при общем давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  Па будет примерно следующий: водород 5...25%, водяной пар 10...20%, азот и оксид углерода 15...25%, кислород 2...5%, углекислый газ 0,05...5%, углеводороды с массой больше 44 от 5 до

30%. Плавка такого химически активного металла как цирконий в таких вакуумных условиях позволяет получать только металл технической степени чистоты. Для получения более чистого металла необходимо улучшить вакуумные условия при ЭЛП. Улучшения вакуумных условий при плавке можно достигнуть применением других типов вакуумных насосов - титановых электроразрядных, геттерсионных, титановых сублимационных, сорбционных, криогенных и др. [10,11,20]. На рис.6 приведена схема установки ЭЛП с комбинированной системой откачки -диффузионным насосом и титановым электроразрядным дуговым насосом [13].

Спектры остаточных газов установок электронно-лучевой плавки [13] приведены на рис.7. Основным газом до плавки, определяющим давление в плавильной камере при откачке титановым насосом, является водород, а при откачке диффузионным насосом - азот. Следует отметить, что эффективность откачки газов с массовыми числами 28 и 32 титановым насосом примерно в 5 раз больше, чем диффузионным насосом.

На рис.8 приведена схема сверхвысоковакуумной установки для электронной плавки металлов. Безмасляная откачка осуществляется геттерсионным насосом ГИН-5 и титановым сублимационным насосом. Такая система откачки обеспечивает разрежение в плавильном объеме около  $3 \cdot 10^{-7}$  Па. Основными компонентами в спектре остаточных газов установки являются:  $H_2$  -  $1 \cdot 10^{-7}$  Па,  $O_2$  -  $6 \cdot 10^{-9}$  Па,  $H_2O$  -  $3,6 \cdot 10^{-8}$  Па,  $CO+N_2$  -  $2 \cdot 10^{-8}$  Па.

Таблица 4

Соотношения между мощностью установок ЭЛП и производительностью их вакуумных систем [5]

Название организации (фирмы)	Мощность, кВт	Производительность $S$ , л/с	S/P, л/с·кВт
VEB, LEW, ГДР	60	8000	123
	200	30000	150
	1700	140000	188
«Темескал», США	240	34000	141
	1040	175000	168
«Гереус», ФРГ	260	36000	138
	520	72000	138
Корпорация вакуумного оборудования, Япония	210	26000	124
ЕМО-200	200	25000	125
ЕМО-1200	1200	30000	25
У-270М, ИЭС	120	4000	35
У-254, ИЭС	500	30000	60
Установка УПМ [20]	50	9000	180
Установка ЭЛП [13]	100	12000	120

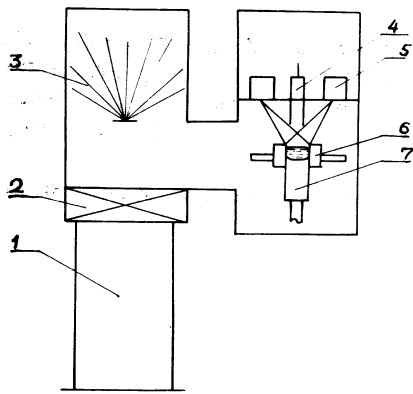


Рис. 6. Схема откачки установки электронно-лучевой плавки [13]: 1- диффузионный насос; 2- вакуумный клапан; 3- титановый электродуговой насос; 4- переплавляемая заготовка; 5- электронные пушки; 6- кристаллизатор; 7- слиток

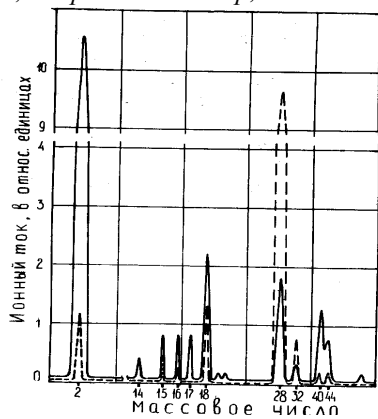


Рис. 7. Спектр остаточных газов установки ЭЛП [13]: — масс-спектр остаточных газов при откачке титановым насосом; --- диффузионным насосом

Применение такого рода установок наиболее эффективно для получения высокочистых слитков химически активных металлов, таких как цирконий, ванадий, ниобий и другие.

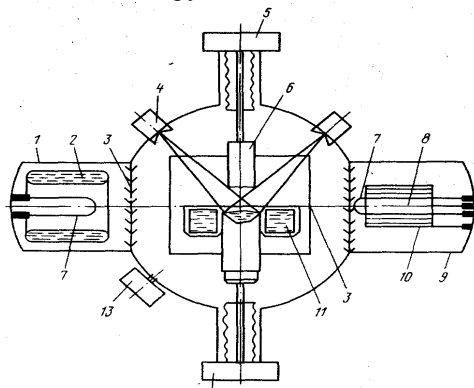


Рис. 8. Схема установки для электронно-лучевой плавки металлов [12]: 1- титановый сублимационный насос; 2- азотная емкость; 3- экраны; 4- электронные пушки; 5- механизм подачи и вращения слитка; 6- исходный слиток; 7- титановый испаритель; 8- катод; 9- геттерионный насос; 10- анод; 11- кристаллизатор; 12- механизм вытягивания слитка; 13- датчик масс анализатора

### ДАННЫЕ ЭЛП ЦИРКОНИЯ

Авторы статьи проводили лабораторные исследования рафинирования иодидного и кальциетермического циркония при ЭЛП в установках с комбинированной откачкой и в установке с безмасляной системой откачки [13]. Результаты ЭЛП приведены в табл.5. Исходный иодидный цирконий имел микротвердость 1200 МПа, а после ЭЛП его микротвердость снижалась до 800 МПа. В случае кальциетермического циркония твердость по Бринеллю снижается с 2250 МПа до 1750 и 1370 МПа у металла после первого и второго ЭЛП соответственно. Двойной переплав иодидного циркония в установке с безмасляной системой откачки позволил получить слиток циркония с твердостью по Бринеллю 639 МПа.

Наибольшие трудности вызывает очистка от примесей внедрения - кислорода, азота и углерода. Предложена технология, которая позволит проводить очистку циркония от кислорода введением раскисляющего компонента - алюминия [14]. Из термодинамических расчетов следует, что реакция должна проходить в сторону раскисления циркония. Японские исследователи запатентовали аналогичный метод очистки циркония от кислорода при ЭЛП путем введения примеси, имеющей большее сродство к кислороду [15]. При этом происходит испарение соединения вводимой примеси с кислородом, имеющего большую упругость пара, чем у циркония. Электронно-лучевая плавка электролитического циркония с добавками алюминия, проведенная в лабораторном масштабе в вакууме  $1 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-3}$  Па, показала, что введение алюминия в порошкообразный электролитический цирконий с последующей электронно-лучевой плавкой позволяет понизить содержание кислорода до 0,03...0,08 мас.%.  
Содержание алюминия в образцах после ЭЛП составляло менее 0,003 мас.%. Процесс кальциетермического восстановления тетрафторида циркония позволяет непосредственно вводить алюминий в исходную шихту. Полученные черновые слитки переплавляли в электронно-лучевой печи с целью очистки от кислорода и других примесей. Добавка алюминия в количестве, близком к стехиометрическому, незначительно уменьшает количество кислорода по сравнению с цирконием без добавки алюминия. Добавка алюминия в исходный КТЦ на стадии восстановления тетрафторида в количестве трех стехиометрий состава  $Al_2O_3$  понижает содержание кислорода в слитке после ЭЛП до 0,08...0,09 мас.%. Количество алюминия в слитке после ЭЛП составляет  $(0,8 \dots 3,5) \cdot 10^{-3}$  мас.% и не превышает его содержания в цирконии, полученном без добавки алюминия. Содержание других металлических примесей удовлетворяет техническим требованиям на КТЦ.

Таблица 5

Примесь	Содержание примесей в цирконии		
	Содержание примесей, мас. %		
	Исходный	после первого ЭЛП	После второго ЭЛП
Иодидный цирконий			
Кислород	0,04	0,013	0,007
Азот	0,006	0,0007	0,0006

Углерод	0,035 - 0,04	0,014	0,011
Водород	0,0045	0,001	0,0008
Железо	0,025	0,01	-
Алюминий	0,004	0,003	-
Медь	0,0035	0,0006	-
Никель	0,0065	0,004	-
Хром	0,005	0,002	-
Титан	0,0023	0,0001	-
Кремний	0,006	0,005	-
Кальциетермический цирконий			
Кислород	0,17 - 0,19	0,10 - 0,12	0,05 - 0,1
Азот	0,007 - 0,008	0,007 - 0,008	0,007
Углерод	0,09 - 0,14	0,08 - 0,12	0,05
Железо	0,1	0,032	0,0012
Алюминий	0,018	0,0008	0,0008
Медь	0,02	0,00054	0,00025
Никель	0,01	0,0061	0,0024
Марганец	0,0013	0,0001	0,00009
Хром	0,006	0,0025	0,00025
Кальций	0,01	0,0065	0,003
Кремний	0,0035	0,0017	0,0017

### ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНЫХ УСЛОВИЙ И СПОСОБА ОТКАЧКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В ЦИРКОНИИ

В случае рафинирования химически активных металлов, даже при очень низких давлениях, концентрация газовых примесей и углерода в них может не только уменьшаться, но и возрасти из-за их поглощения, поэтому необходимо учитывать не просто давление остаточного газа, а парциальное давление компонентов с учетом активности металла [20]. Влияние вакуумных условий при дуговой и электронно-лучевой плавке циркония на содержание примесей внедрения приведено в табл.6 [2]. Видно, что с улучшением вакуумных условий при плавке содержание примесей внедрения уменьшается, а ЭЛП более эффективна для снижения концентрации примесей в цирконии, чем ВДП.

Процесс зонной плавки циркония позволяет более ярко выделить влияние вакуумных условий на чистоту металла, так как при проведении этого процесса соотношение между поглощающей поверхностью и объемом расплавленного металла велико. В табл.7 приведено влияние вакуумных условий и способа откачки на содержание примесей внедрения в цирконии после зонной плавки [16-18].

Таблица 6.

Содержание газовых примесей в цирконии после переплава в вакуумной дуговой печи (ВДП) и ЭЛП				
СПОСОБ ПЛАВКИ	Содержание примесей, мас.%			P, Па
	Кислород	Водород	Азот	
ВДП	0,019-0,025	0,001	0,003-0,01	10 - 1
ЭЛП	0,012-0,016	0,0003	0,002-0,006	1-10 <sup>-2</sup>

На рис.9 приведено изменение концентрации кислорода, азота и углерода в образце циркония после проведения зонной плавки в различном вакууме, из которого следует, что повышение вакуумных условий при равных прочих параметрах (скорость, число проходов) приводит к снижению концентрации примесей внедрения. Аналогичный вывод мож-

но сделать из данных, представленных на рис.10, 11. Из рис.11 также следует, что в случае зонной плавки образца циркония в «плохом» вакууме большая часть образца имеет отношение сопротивлений ниже, чем у исходного образца. То есть, зонная плавка образцов циркония при давлении 10<sup>-3</sup> Па, приводит к увеличению концентрации примесей внедрения. Критерий для давления остаточных газов, при котором возможна очистка от примесей внедрения при зонной плавке, имеет следующий вид [19]:

$$P < \frac{C(K-1)d\rho}{kt} \cdot 760, \quad (12)$$

где C - исходная концентрация примеси (мас.%); K - коэффициент распределения; d - диаметр образца; ρ - плотность металла; k - константа скорости поглощения; t - время, с.

В работе [20] показано, что для того, чтобы не было существенным поглощение примесей внедрения при нагреве циркония в вакууме необходимо, чтобы выполнялось соотношение: P<sub>O,N</sub> ≤ 10<sup>-7</sup> Па.

Получить чистый цирконий по примесям внедрения можно и при пропускании электрического тока большой плотности через образец в сверхвысоком безмасляном вакууме. Такой метод для получения небольших количеств высокочистого циркония для радиационных исследований реализовали в Chalk River Nuclear Lab. (Canada) [24]. Устройство для очистки активных тугоплавких металлов описано в работе [25]. Образцы металла помещаются в сверхвысоковакуумную камеру, которая откачивается ионным насосом и титановым сублимационным насосом. После обезгаживания при 650 К в установке достигается вакуум 7·10<sup>-8</sup>Па. Через циркониевый стержень пропускается постоянный ток большой плотности (~10 А/мм<sup>2</sup>). После пропускания тока в течение 120 ч остаточное электросопротивление R(300)/R(4,2) увеличивалось на 60%. С повышением температуры степень очистки от кислорода резко возрастает. В работе [26] в условиях криогенного вакуума (P<sub>ост</sub>=6·10<sup>-6</sup>Па, J=4500 А/см<sup>2</sup>, T=1673К, t=4ч) достигнуто семикратное снижение содержания кислорода в йодидном цирконии.

Таблица 7

Влияние вакуумных условий и способа откачки на содержание примесей внедрения в цирконии

Условия зонной плавки	Содержание, ·10 <sup>-3</sup> мас.%		
	C	O	N
Исходный [16]	30	60	4
Откачка паромасляным д/н, 6 проходов, P<5·10 <sup>-4</sup> Па [16]	10	25	1,5
Откачка криогенными насосами, P<5·10 <sup>-6</sup> Па [18]	9	2	2
Исходный [17]	9	123	2,9
Откачка ионными и сублимационными насосами, P=10 <sup>-8</sup> Па, 6 проходов [17], то же, 20 проходов [17]	6,1 0,6	6,3 2,3	<0,3 <0,3



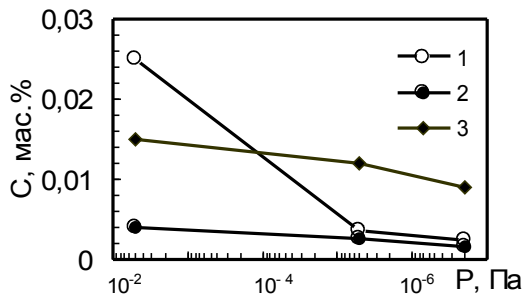


Рис.9. Изменение содержания кислорода (1), азота (2) и углерода (3) в образцах циркония после одинакового числа проходов зоны в различном вакууме

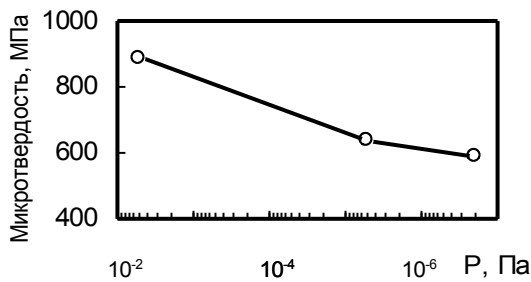


Рис.10. Изменение микротвердости образцов циркония после одинакового числа проходов расплавленной зоны в различном вакууме

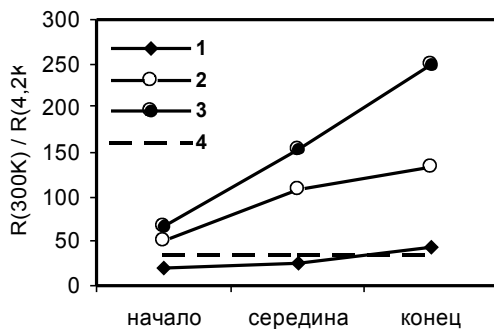


Рис.11. Изменение отношения электросопротивлений  $R(300K)/R(4,2K)$  в начале, середине и конце образцов после плавки в вакууме: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$  Па; 2-  $5 \cdot 10^{-6}$  Па; 3-  $2 \cdot 10^{-7}$  Па; 4- исходный образец

На сегодняшний день наиболее чистые в мире образцы циркония были получены зонной плавкой в сверхвысоком вакууме с отношением электросопротивлений  $R(300K)/R(4,2K) = 1340$ . Дальнейшая очистка циркония может быть достигнута с применением комплекса химических и физических методов. В частности, на предварительных стадиях необходимо более полное удаление из циркония гафния, азота, углерода и др. Если удаление легколетучих металлических примесей может быть достигнуто электронно-лучевой, зонной плавкой, то для глубокого рафинирования от примесей внедрения может оказаться эффективным сочетание зонной плавки с электропереносом в условиях сверхвысокого вакуума при максимально возможных температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Б.Е. Патон, Б.А. Мовчан, А.Л. Тихоновский. *Рафинирующие переплавы*. Киев. «Наукова Думка», 1974, с. 179-195.
- З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер. *Электронно-лучевая технология*. М.: Энергия, 1980, 528 с.
- М.Л. Коцарь, В.М. Ажажа, М.И. Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*. 1992, №4, с.85-92.
- Заявка №622-774228. Япония. МКИ С22 В 9/22, С 22 В 34/12.
- Б.А. Мовчан, А.Л. Тихоновский, Ю.А. Курапов. *Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов*. Киев: Наукова Думка. 1973, 238 с.
- Ю.В. Латаш, В.Н. Матях. *Современные способы производства слитков особо высокого качества*. Киев: Наукова Думка. 1987, 336 с.
- Электронные плавильные печи* / Под ред. Смелянского М.Я. М.:Энергия.1971, 168 с.
- Х.Р. Смит. Конструкция и эксплуатационные параметры электронных печей // В кн.: *Электронная плавка металлов*. М.: Мир. 1964, с. 45-59.
- Сибли, Торги. Опыт работы на электронно-лучевой плавильной печи // В кн.: *Электронная плавка металлов*. М.: Мир. 1964, с. 165-181.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.С. Гуменюк, С.Д. Лавриненко. Улучшение вакуумных условий установки электронно-лучевой плавки // *ВАНТ. Сер.: Физика и техника высокого вакуума*. 1982, вып.3(21), с. 9-12
- В.М. Ажажа, В.С. Гуменюк, Б.П. Черный, Н.В. Сивоконь. Применение титановых насосов при электронной плавке ванадия // *ВАНТ. Сер.: Физика и техника высокого вакуума*. 1973, вып.1(1), с. 74-76
- Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: Металлургия. 1986, 161 с.
- В.Е. Иванов, А.И. Евстюхин, В.М. Ажажа и др. Получение циркония высокой чистоты комплексным методом и исследование некоторых его свойств // *ВАНТ. Сер.: Физика и техника высокого вакуума*. 1976, вып. 2(6), с. 40-47.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Очистка кальциетермического циркония и гафния от кислорода // *ВАНТ. Сер.: ФПП и РМ*. 1997, вып.1(65), 2(66), с. 144-150
- Method of fabricating high purity zirconium material and composite type fuel can using its material. Matsumoto Toshihiro at al.. JP patent document 62- 206489/A/, JP patent application 61-48350, 1987.
- В.М. Амоненко, В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов и др. Очистка циркония методом зонной плавки // *Металлургия и металловедение чистых металлов*. М.: Атомиздат, 1971, вып.9, с. 20-24.
- D.S. Easton, J.O. Betterton. Ultrahigh-vacuum zone purification of zirconium with analysis of partial pressures. US AEC Rept. ORNL – 4309, 1968, p. 48.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, А.А. Саньков и др. Получение циркония высокой чистоты зонной плавкой // *ВАНТ. Сер.: Физика и техника высокого вакуума*. 1973, вып.1(1), с. 82-85.

19. Л.Н. Рябчиков, П.Н. Вьюгов. Критерий очистки активных металлов методом зонной плавки в вакууме // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1971, №4, с. 58.
20. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Влияние вакуумных условий на рафинирование активных тугоплавких металлов // *Высокочистые вещества*. 1994, № 3, с. 76-83
21. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко и др. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения*. Харьков: НИЦ ХФТИ. 1998, 89 с.
22. Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: Металлургия. 1980.
23. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.А. Еленский и др. Получение высокочистых металлов: титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // *ВАНТ. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 1998, вып.1(2), с. 72-76.
24. R.H. Zee, G.J.C. Carpenter, F.A. Schmidt. Purification of zirconium by electrotransport processing // *Scripta Metallurgica*. 1984, vol.18(5), p. 489-493.
25. R.H. Zee, J.F. Watters. Purification of zirconium by electrotransport. Atomic Energy of Canada. AECL8051, 1983 (Report).
26. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, А.П. Донде и др. Очистка циркония методом электропереноса в вакууме // *ВАНТ. Сер.: Физика и техника высокого вакуума*. 1975, вып.1(4), с. 20-23.