

## ВАКУУМНЫЕ УСЛОВИЯ И ЭЛП ЦИРКОНИЯ

*В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко*  
*Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ИФТИ, г. Харьков, Украина*

Основным методом рафинирования кальциетермического циркония от примесей является электронно-лучевая плавка (ЭЛП) в вакууме. На процессы рафинирования металла (особенно от примесей внедрения), происходящие при ЭЛП, существенное влияние оказывают вакуумные условия проведения плавки: степень вакуума, его чистота и способы получения. Рассмотрены основные требования к вакуумным системам установок ЭЛП, приведены существующие системы вакуумной откачки этих установок и их основные характеристики. Описана методика определения парциальных давлений остаточных газов в камере плавки, приведены некоторые данные по ЭЛП циркония и особенности плавки и нагрева циркония в различном вакууме.

### ВВЕДЕНИЕ

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, металлический цирконий является основой конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. Нет сомнения в том, что в ближайшее столетие атомная энергетика станет преобладающей отраслью энергетического комплекса Украины. По имеющимся прогнозам потребность в изделиях отечественного производства из циркониевых сплавов для АЭС Украины уже в начале 21 века составит ~150 тонн/год. В перспективных атомных и термоядерных реакторах будущего циркониевые сплавы нового поколения будут играть определяющую роль. В Украине освоена переработка циркониевых руд до получения концентрата, содержащего 65 % циркония, и создано производство металлического циркония кальциетермического восстановления.

Основным методом рафинирования технических металлов от примесей является ЭЛП в вакууме. На процессы очистки металла (особенно от примесей внедрения), происходящие при ЭЛП, существенное влияние оказывают вакуумные условия проведения плавки: степень вакуума, его чистота и способы создания вакуума.

### ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА ЦИРКОНИЯ

Вопросы ЭЛП циркония были подробно рассмотрены в работе [1], которая посвящена рассмотрению различных средств вакуумной откачки применительно к ЭЛП циркония. 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, количеством адсорбированных газов со стенок камеры и натеканием установки [2]. Она выбирается ис-

ходя из количества газа, выделяющегося в процессе плавки, натекания установки и является функцией скорости плавки и изменения содержания газообразующих примесей в переплавляемом материале. В табл. 1 приведены некоторые соотношения между мощностью установок ЭЛП (зарубежных и отечественных) и производительностью их вакуумных систем.

Для большинства ныне действующих установок ЭЛП авторы [2] советуют соблюдать соотношение откачной способности паромасляных насосов к мощности электронного пучка равным:  $S/P = 150 \text{ л / (с·кВт)}$ . Видно (см. табл. 1), что для установок конструкции Института электросварки им. Е.О. Патона это соотношение составляет менее 50, в то время как для зарубежных аналогов такого же класса – более 138. Откачная система установки ЭЛП мощностью 300 кВт должна иметь вакуумную систему со скоростью откачки не менее 45000 л/с. Такая скорость откачки обеспечивается применением паромасляных вакуумных насосов, основным производителем которых на пространстве СНГ является ОАО «Вакууммаш» (г. Казань). Здесь разработаны современные высокопроизводительные конструкции паромасляных бустерных и диффузионных насосов, их технические характеристики приведены в [3].

Для плавки активных тугоплавких металлов помимо скорости откачки необходимо обеспечить низкое парциальное давление компонентов [4, 5]. Обычно вакуум во время ЭЛП в установке с паромасляными диффузионными средствами откачки составляет  $1 \cdot 10^{-1} \dots 1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ . В спектре остаточных газов вакуумных камер, откачиваемых диффузионными насосами, содержатся водород, водяной пар, азот, кислород, оксид и диоксид углерода, углеводороды и другие 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%.

Таблица 1

**Соотношения между мощностью установок ЭЛП и производительностью их вакуумных систем [2, 6-10]**

Название организации (фирмы)	Мощность P, 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	
«Герреус», 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
У-455 УЭ-182Л УЭ121 УЭ182М УЭ196, УЭ205, УЭ212 [6]	180	8500	47	
	500	14000	28	
	500	19000	38	
	800	34000	42,5	
	1200	35000	29,2	
	Установка УПМ [7]	50	9000	180
	Установка ЭЛП [8]	100	12000	120

Считается, что вакуум при ЭЛП не должен быть более 0,01 Па в полости электронно-лучевых пушек и 0,1...1 Па в камере плавки [6], что послужило основанием для замены диффузионных высоковакуумных насосов на бустерные в большинстве установок конструкции Института им. Е.О.Патона. При плавке металлов технической чистоты это не приводит к ухудшению их качества. Плавка химически активных тугоплавких металлов в таких вакуумных условиях не позволяет получать высококачественные слитки металлов с низким содержанием примесей внедрения. Вакуумное оборудование, применяемое в металлургии сверхчистых металлов, должно удовлетворять ряду повышенных требований. Прежде всего, конструкции установок должны обеспечивать проведение процессов рафинирования металлов в условиях высокого или сверхвысокого вакуу-

ма. Выбор конструкционных материалов оборудования во многом осуществляется с учетом особенностей методов рафинирования, а также свойств рафинируемых металлов. Для получения качественных слитков циркония и гафния, которые применяются в атомной энергетике с повышенными требованиями по содержанию примесей внедрения, необходимо улучшать вакуумные условия при ЭЛП [7, 8, 11, 12].

Улучшения вакуумных условий при плавке можно достигнуть применением других типов вакуумных насосов – титановых электроразрядных, геттероионных, титановых сублимационных, сорбционных, криогенных и др. [7, 8, 11]. Технические характеристики высоковакуумных насосов различных типов, которые, в принципе, можно использовать при проведении ЭЛП, показаны в табл. 2 [3, 13, 14].

Таблица 2

**Технические характеристики высоковакуумных насосов различных типов [3,13,14]**

Наименование параметра	2НВБМ-630 бустерный	НД-800 диффузионный	АВЭД-40/800 дуговой электроразрядный	НКВ900-30 LN <sub>2</sub> криогенный вакуумный
Предельное остаточное давление, Па, мм рт.ст.	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Быстрота действия в диапазоне рабочих давлений л/с, Па	18600 ( $1,3 \dots 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па)	27000 ( $3,75 \cdot 10^{-2}$ Па) 15000 ( $7,5 \cdot 10^{-1}$ Па) 2250 ( $7,5 \cdot 10^{-0}$ Па)	28000	30000
Расход охлаждающей воды, л/ч, не менее	1800	1020	1000	10 расход жидкого азота 3,5 кг/ч
Потребляемая мощность электронагревателя (при номинальном напряжении 380 В), кВт	36	18	Скорость испарения титана $3,5 \cdot 10^{-3}$ г/с	10

Габаритные размеры, мм, не более, Масса, кг, не более	1150x1500x2700 1400	- 390	1050x2245x178 0 -	- -
--	------------------------	----------	-------------------------	--------

Зависимость скорости откачки насосов такого типа от давления показана на рис. 1 [2, 13-17]. Для иллюстрации были выбраны насосы с большой скоростью откачки, которые могут использоваться в установках ЭЛП.

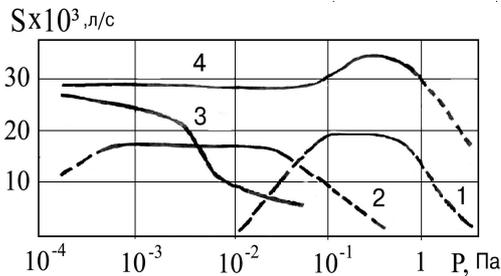


Рис. 1. Скорость откачки насосов различного типа в зависимости от давления:

- 1 - бустерный насос 2НВБМ-630 ( $S_{max}=18600$  л/с);
- 2 - диффузионный насос НВДМ-630 ( $S_{max}=16250$  л/с);
- 3 - агрегат АВЭД40/800 (воздух);
- 4 - криогенный насос НВК900-30 ( $S_{max}=29000$  при  $10^{-2} \dots 10^{-4}$  Па, азот) [3, 13-17]

В Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт» на основе систематических исследований в области физики и техники высокого вакуума созданы высокопроизводительные диффузионные, испарительные, конденсационные, криоадсорбционные насосы, позволяющие проводить экспериментальные исследования в широком диапазоне давлений ( $10^5 \dots 10^{-10}$  Па) остаточных газов. Диапазоны рабочих давлений различных средств вакуумной откачки приведены на рис. 2.

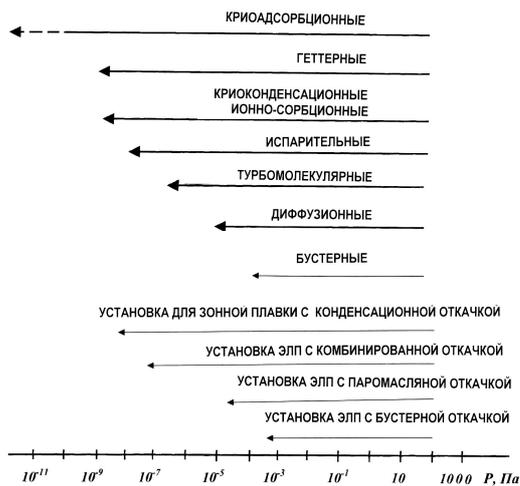


Рис. 2. Диапазоны рабочих давлений различных средств откачки

Очистка металлов, как правило, проводится в установках с комбинированными системами откачки, включающими диффузионные, геттерные испарительные, сорбционные, криогенные и ионно-сорбционные насосы.

Для уменьшения содержания углеродосодержащих компонентов и снижения давления других газов эффективно применение в системах откачки различных сорбционных ловушек.

Применение прогреваемых систем с металлическими уплотнениями позволяет достигать более низкие давления.

На рис. 3 приведена схема установки ЭЛП с комбинированной системой откачки – паромасляным диффузионным насосом и титановым электродуговым насосом [8]. Вакуумная камера электродугового насоса является анодом электродугового испарителя. Катодный узел (см. рис. 2) расположен у входного патрубка насоса так, что его поверхность испарения обращена в сторону, противоположную откачиваемому объему. Зажигание дуги осуществляется системой поджига. Сорбция газа может осуществляться в режиме непрерывного испарения и конденсации пленки титана, либо в режиме циклического включения катода-испарителя в зависимости от газовой нагрузки.

Вакуумная камера электродугового насоса является анодом электродугового испарителя. Катодный узел (см. рис. 2) расположен у входного патрубка насоса так, что его поверхность испарения обращена в сторону, противоположную откачиваемому объему. Зажигание дуги осуществляется системой поджига. Сорбция газа может осуществляться в режиме непрерывного испарения и конденсации пленки титана, либо в режиме циклического включения катода-испарителя в зависимости от газовой нагрузки.

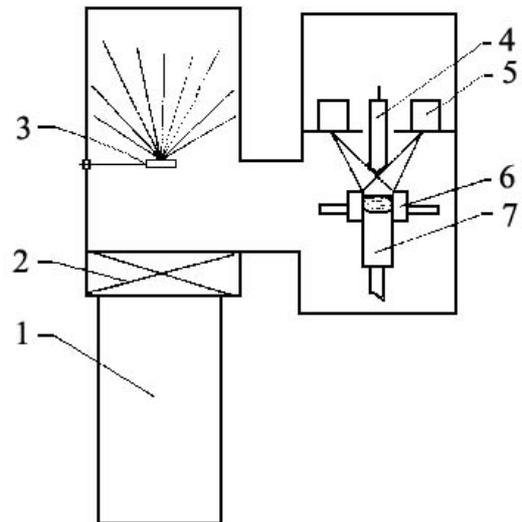


Рис. 3. Схема откачки установки ЭЛП [8]: 1 – диффузионный насос; 2 – вакуумный клапан; 3 – титановый катод электродугового насоса; 4 – переплавляемая заготовка; 5 – электронные пушки; 6 – кристаллизатор; 7 – слиток

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. Впервые в мире геттерные испарительные насосы с электродуговым испарителем из титана и быстротой откачки до 100000 л/с были разработаны в ХФТИ [13, 18].

Электродуговые насосы откачивают активные газы: кислород, азот, оксиды углерода, водород, легкие и тяжелые углеводороды, пары воды и др. Данные по скорости откачки для агрегата АВЭД 40 / 800 приведены на рис. 1 [13]. Они характерны для всего ряда насосов, имеющих различные скорости откачки. Насос хорошо, вплоть до низких давлений, откачивает основной компонент воздушной атмосферы – азот. При откачке водорода наблюдается снижение скорости его откачки при понижении давления в камере менее  $10^{-4}$  Па. Однако при этом она продолжает превышать скорость откачки азота более чем на 15000 л/с. Предполагается, что обратимое выделение водорода из пленки пористого порошкообразного и нестойкого гидрида титана нестехиометрического состава происходит при нагреве стенок корпуса насоса в режиме непрерывной работы электродугового испарителя [19].

В качестве рабочего тела (источника геттерного материала) в испарительных насосах может быть использован целый ряд металлов, химически активных по отношению к большинству газов (Sc, Y, La, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Ti, Cr и др.) [20-24]. Наибольшее распространение в испарительных насосах получили титан и его сплавы. Другие металлы применяются крайне редко и только в специализированных геттерных насосах [22]. Несмотря на высокие геттерные характеристики титана имеется ряд потенциальных проблем, связанных с его применением [20]. Титановая геттерная пленка может вызывать инициирование и ускорение обменных химических и плазмохимических реакций в результате каталитического воздействия титановой поверхности, потоков заряженных частиц и фотонов на остаточные газы. Наиболее неприятный результат этого – интенсивный синтез углеводородов и водяных паров в сорбционных электродуговых насосах [20], в результате чего возрастает парциальное давление водорода. Другая проблема связана с пироформностью продуктов конденсации, усложняющей эксплуатацию этих насосов. При проведении регламентных работ по периодической чистке насоса возможно возгорание продуктов конденсации при их контакте с атмосферным воздухом.

В работе [20] исследовалась возможность замены титанового испарителя на железный. Откачка азота велась конденсируемой пленкой железа в режиме непрерывного горения дуги. Производительность электродугового насоса (по азоту) при работе титанового и железного испарителей показала, что при одном и том же значении тока дуги геттерные свойства испарителя из титана примерно в 1,2 раза выше, чем у испарителя из железа. Поэтому при применении вакуумных электродуговых насосов в установках ЭЛП, в которых проводится рафинирование циркония и его сплавов, целесообразно рабочее тело испарителя электродугового насоса изготавливать из чистого циркония. При этом будет исключена вероятность загрязнения переплавляемого металла материалом испарителя, а также будет ре-

ализовано наиболее интенсивное поглощение газов, выделившихся из переплавляемого металла.

Одним из перспективных типов насосов являются криогенные адсорбционные, в которых сочетаются высокие скорости откачки (до десятков тысяч литров в секунду) и высокая чистота полученного вакуума [14, 25]. Технические характеристики высоковакуумных криогенных насосов приведены в работе [15]. Применение такого типа насосов в металлургии чистых металлов пока очень ограничено: в основном, это установки для зонной плавки [26-28]. Применение титанового сублимационного насоса (распыление титана на охлаждаемую жидким азотом поверхность) в сверхвысоковакуумной установке для электронной плавки металлов описано в работах [7, 8, 12]. Безмасляная откачка осуществляется геттероионным ГИН-5 и титановым сублимационным насосами (рис. 4). Такая система откачки обеспечивает разрежение в плавильном объеме около  $3 \cdot 10^{-7}$  Па. Основными компонентами в спектре остаточных газов установки являются:  $H_2 - 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $O_2 - 6 \cdot 10^{-9}$ ,  $H_2O - 3,6 \cdot 10^{-8}$ ,  $CO + N_2 - 2 \cdot 10^{-8}$  Па.

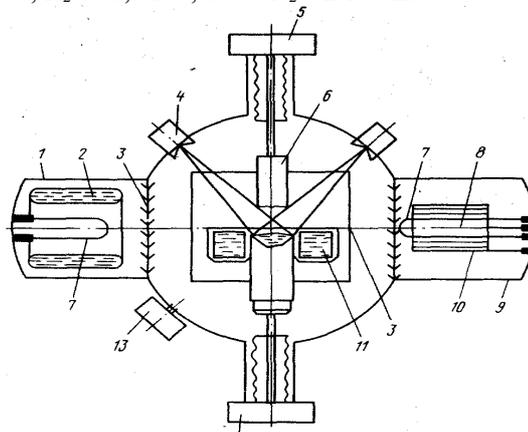


Рис. 4. Схема установки для ЭЛП металлов [7, 12]:  
1 – титановый сублимационный насос; 2 – емкость для жидкого азота;  
3 – экраны; 4 – электронные пушки; 5 – механизм подачи и вращения слитка; 6 – исходный слиток;  
7 – титановый испаритель; 8 – катод;  
9 – геттероионный насос; 10 – анод; 11 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 12 – механизм вытягивания слитка; 13 – датчик масс анализатора

Применение этого рода установок наиболее эффективно для получения высокочистых слитков химически активных металлов, таких как цирконий, ванадий, ниобий и др. Например, для получения слитков высокочистого ванадия марки ВнМ-0000 на «Уралредмет» был разработан технологический процесс, заключительной стадией которого была ЭЛП в безмасляном вакууме [29].

## КОНТРОЛЬ СОСТАВА ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ ПРИ ПЛАВКЕ

Важным параметром, определяющим качество металла, является величина парциального давления газовых примесей в плавильной камере. Во время плавки металлов происходит снижение содержания

газовых примесей в слитке металла; примесь из металла переходит в объем плавильной камеры, что и приводит к повышению давления в камере плавки (до  $10^{-1}$  Па), особенно при плавке технического металла в промышленных условиях. Выпускаемые промышленностью масс-спектрометры типа МХ 7304А предназначены для качественного анализа газовой среды в высоко- и сверхвысоковакуумных системах потребителя. Но они не приспособлены для работы в условиях промышленных электронно-лучевых печей, поскольку максимальное рабочее давление в области источника ионов масс-спектрометра не должно превышать  $10^{-3}$  Па. Поэтому без дополнительного откачного устройства проводить анализ остаточных газов в установках ЭЛП металлов с помощью масс-спектрометра невозможно. Использование разработанного авторами устройства «Разбавитель» позволяет применять масс-спектрометр МХ 7304А для анализа остаточных газов в установках с давлением больше  $10^{-3}$  Па [30].

На рис. 5 показана вакуумная схема подключения масс-спектрометра и устройства «Разбавитель» к печи ЭЛП.

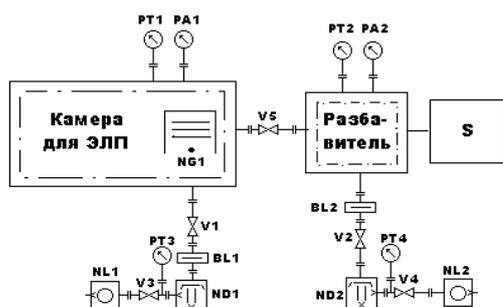


Рис. 5. Схема подключения масс-спектрометра и устройства «Разбавитель»:

*PT* – вакуумметр тепловой; *PA* – вакуумметр ионизационный; *NG* – насос вакуумный геттерный; *ND* – насос вакуумный диффузионный; *NI* – насос вакуумный механический; *BL* – ловушка, охлаждаемая жидкостью; *V* – клапан; *S* – масс-спектрометр

Анализ данных химического анализа выплавленного слитка, спектров остаточных газов камеры печи в процессе плавки, данных изменения общего давления в печи ЭЛП и установке «Разбавитель» позволяют выбрать оптимальные параметры плавки

металла, а наличие компьютера позволяет автоматизировать данный процесс с получением металла, удовлетворяющего требованиям по чистоте.

Промышленные варианты такой установки успешно применяются для оптимизации и автоматизации процесса ЭЛП ниобия и тантала в промышленных печах.

### ДАННЫЕ ЭЛП ЦИРКОНИЯ

Результаты ЭЛП рафинирования йодидного и кальциетермического циркония при ЭЛП в установке с комбинированной откачкой приведены в табл. 3 [7, 12, 31, 32].

Таблица 3

Содержание примесей в йодидном и кальциетермическом цирконии

Примесь	Содержание примесей, мас. %		
	Исходный	После первого ЭЛП	После второго ЭЛП
<b>Йодидный цирконий</b>			
Кислород	0,04	0,008	0,007
Азот	0,006	0,004	0,0006
Углерод	0,035...0,04	0,025	0,011
Водород	0,0045	0,002	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	-
<b>Кальциетермический цирконий</b>			
Кислород	0,17...0,19	0,10...0,12	0,05...0,036
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

Исходный йодидный цирконий имел микротвердость 1200 МПа, которая после ЭЛП снижалась до 800 МПа. В случае кальциетермического циркония твердость по Бринеллю снижается с 2250 МПа (исходный) до 1750 и 1370 МПа у металла после первого и второго электронно-лучевых переплавов соответственно (рис. 6).

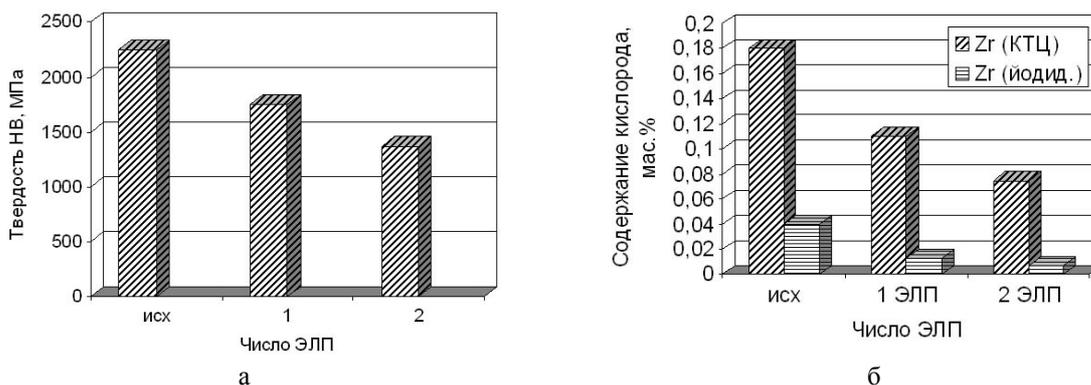


Рис. 6. Изменение твердости по Бринеллю КТЦ (а) и изменение содержания кислорода в КТЦ и йодидном металле (б) в зависимости от числа переплавов

Наибольшие трудности вызывает очистка от примесей внедрения – кислорода, азота и углерода. Предложена технология, которая позволит проводить очистку циркония от кислорода введением раскисляющего компонента – алюминия [32]. 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 [33]. При этом происходит испарение соединения вводимой примеси с кислородом, имеющего большую упругость пара, чем у циркония.

ЭЛП 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 ЭЛП 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 кальциетермический цирконий на стадии восстановления тетрафторида в количестве трех стехиометрий состава  $Al_2O$  понижает содержание кислорода в слитке после ЭЛП до 0,08...0,09 мас.%. Количество алюминия в слитке после ЭЛП составляет  $3,5 \dots 0,8 \cdot 10^{-3}$  мас.% и не превышает его содержания в цирконии, полученном без добавки алюминия. Содержание других металлических примесей удовлетворяет техническим требованиям на КТЦ [32].

## 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 возрастать из-за их поглощения, поэтому необходимо учитывать не просто давление остаточного газа, а парциальное давление компонентов с учетом активности металла [11, 12, 34].

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. Влияние вакуумных условий и способа откачки на содержание примесей внедрения в цирконии после зонной плавки описано в работах [28, 36, 37]. Повышение вакуумных условий во время зонной плавки при равных прочих параметрах (скорость, число проходов) приводит к снижению концентрации примесей внедрения в цирконии. В случае зонной плавки в «плохом» вакууме образца циркония большая его часть имеет отношение электросопротивлений ниже, чем у исходного образца. То есть зонная плавка образцов циркония при давлении  $10^{-3}$  Па приводит к увеличению концентрации примесей внедрения [12, 36].

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) [38,39]. Образцы циркония помещаются в сверхвысоковакуумную камеру (рис. 7), которая откачивается ионным и титановым сублимационным насосами.

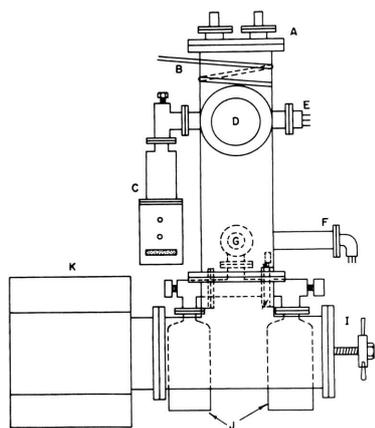


Рис. 7. Схема установки, которая использовалась в Chalk River Nuclear Lab. (Canada) [38]:

A – держатель образцов; B – система охлаждения; C – анализатор остаточных газов; D – окно наблюдения; E – датчик давления; F – титановый сублимационный насос; G – форвакуумный клапан; I – 15 см клапан с металлическим уплотнением; J – сорбционный насос; K – ионный насос

После обезгаживания при 650 К в установке достигается вакуум  $7 \cdot 10^{-8}$  Па. Через циркониевый стержень пропускается постоянный ток большой плотности ( $\sim 10$  А/мм<sup>2</sup>). После пропускания тока в течение 1000 ч через образец циркония при температуре 1875 К остаточное электросопротивление  $R(300)/R(4,2)$  увеличивалось со 100 до величины около 610. С повышением температуры степень очистки от кислорода резко возрастает.

В работе [26] в условиях криогенного вакуума ( $P_{\text{ост}} = 6 \cdot 10^{-6}$  Па,  $J = 4500$  А/см<sup>2</sup>,  $T = 1673$  К,  $t = 4$  ч) достигнуто семикратное снижение содержания кислорода в йодидном цирконии.

На сегодняшний день наиболее чистые в мире образцы циркония были получены зонной плавкой в сверхвысоком вакууме, они имеют отношение электросопротивлений  $R(300\text{K})/R(4,2\text{K}) = 1340$ . Дальнейшая очистка циркония может быть усовершенствована в результате применения комплекса химических и физических методов рафинирования. 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

1. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, В.И. Лапшин, Н.Н. Пилипенко // *Электронно-лучевая плавка циркония* // ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (11). 2000, №5, с. 3–11.

2. З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер. *Электронно-лучевая технология*. М.: «Энергия», 1980, 528 с.
3. Н.Ф. Капустин, К.С. Садыков. Состояние и перспективы разработок и выпуска вакуумного оборудования в ОАО «Вакууммаш» // *Сборник докладов Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование» МСВТО-4, 23-27 апреля 2001*, Харьков, с. 145–153.
4. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Вакуум в металлургии особых металлов // *Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра*. Киев: «Політехніка», 2002, с. 73–78.
5. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Сверхвысоковакуумное оборудование для получения сверхчистых металлов // *Сборник докладов Международного симпозиума «Чистые металлы» 23-27 апреля 2001*, Харьков, с. 64–67.
6. Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин, С.В. Ахонин, А.Я. Дереча, П.А. Пап. *Электронно-лучевая плавка*. Киев: «Наукова думка», 1997, 265 с.
7. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.С. Гуменюк, С.Д. Лавриненко. Улучшение вакуумных условий установки электронно-лучевой плавки // *ВАНТ. Серия «Физика и техника высокого вакуума»*. 1982, в. 3(21), с. 9–12.
8. В.М. Ажажа, В.С. Гуменюк, Б.П. Черный, Н.В. Сивоконь. Применение титановых насосов при электронной плавке ванадия // *ВАНТ. Серия «Физика и техника высокого вакуума»*. 1973, в. 1(1), с. 74–76.
9. Х.Р. Смит. Конструкция и эксплуатационные параметры электронных печей // *Электронная плавка металлов*. М.: «Мир», 1964, с. 45–59.
10. Сибли, Торти. Опыт работы на электронно-лучевой плавильной печи // *Электронная плавка металлов*. М.: «Мир», 1964, с. 165–181.
11. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Влияние вакуумных условий на рафинирование активных тугоплавких металлов // *Высокочистые вещества*. 1994, №3, с. 76–79.
12. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 161 с.
13. Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, А.А. Андреев. Перспективы и конкурентоспособные применения высоковакуумных сорбционных электродуговых насосов большой производительности для технологического оборудования // *Сборник докладов Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование» МСВТО-4, 23-27 апреля 2001*, Харьков, с. 124–127.
14. С.Б. Нестеров, О.Н. Подчерняев, Б.В. Юдин и др. Высоковакуумные промышленные крионасосы // *Материалы 6-й Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование»*, Харьков, 2003 г., с. 231–237.
15. В.И. Ляпин, А.В. Громов, А.В. Смирнов, Н.В. Нейфельд, В.В. Яловнаров. Высоковакуумные криогенные насосы с криогенераторами Гиффорда-Макмагона // *Сборник докладов Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудова-*

- ние» МСВТО-4, 23-27 апреля 2001, г. Харьков, с. 154–157.
16. Л.Н. Розанов. *Вакуумная техника*. М.: «Высшая школа», 1990, с. 320.
17. Е.С. Фролов, В.Е. Минайчев, А.Т. Александрова и др. *Вакуумная техника: Справочник*. М.: «Машиностроение», 1985, 360 с.
18. А. с. СССР № 235529, МПК С23с. *Электродуговой испаритель металлов*. 21.09.1966 г.
19. Л.П. Саблев, Е.Г. Гольдинер, Ю.И. Долотов и др. Откачка водорода электродуговым агрегатом производительностью 25 м<sup>3</sup>/с // *Приборы и техника эксперимента*. 1977, №1, с. 176–177.
20. Л.П. Саблев, А.А. Андреев, Р.И. Ступак, В.М. Шулаев. Исследование сорбционной способности распыляемого железного геттера по азоту в электродуговом высоковакуумном насосе // *Сборник докладов Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование» МСВТО-4, 23-27 апреля 2001*, г. Харьков, с. 121–123.
21. Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, А.А. Андреев. Сорбционные высоковакуумные электродуговые насосы большой производительности для технологического оборудования // *Труды Научно-практического симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении»*. Харьков, 2000, с. 16–21.
22. В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов // *Взаимодействие активных газов с металлическими пленками*. М.: «ЦНИИАтоминформ», 1987, 40 с.
23. В.С. Коган, В.М. Шулаев. *Адсорбционно-диффузионные вакуумные насосы (вакуумные насосы с нераспыляемым геттером)*. М.: «ЦНИИАтоминформ», 1988, 67 с.
24. Г.Л. Саксаганский. *Источники возобновляемых геттерных пленок*. М.: «ЦИНТИхимнефтемаш», 1988, 38 с.
25. А.Б. Батраков, В.А. Кравченко, А.А. Мацко, В.Я. Чернышенко. Криогенные адсорбционные насосы для получения чистого вакуума // *Материалы 6-й Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование»*, Харьков, 2003, с. 226–228.
26. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, А.Л. Донде и др. // *ВАНТ. Серия «Физика и техника высокого вакуума»*. 1974, в. 2(3), с. 20–23.
27. Б.Г. Лазарев, В.И. Макаров, В.М. Ажажа и др. // *ДАН СССР*. 1971, т. 201, №2, с. 321–323.
28. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, А.А. Саньков и др. Получение циркония высокой чистоты зонной плавкой // *ВАНТ. Серия «Физика и техника высокого вакуума»*. 1973, в. 1(1), с. 82–85.
29. А.В. Елютин, И.П. Паздников, А.Н. Рылов, А.Ю. Райков. Проблемы получения высокочистого ванадия и пути их решения // *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Сборник докладов 8-го Международного симпозиума. ISPM-8*. Харьков, 2002, с. 22–24.
30. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Использование масс-спектрометра для контроля состава слитков в процессе электронно-лучевой плавки металлов // *Заводская лаборатория. Диагностика металлов*. 2001, №12, с. 37–43.
31. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, В.А. Еленский, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Получение высокочистых металлов: титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, в. 1(2), с. 72–76.
32. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Поиск новых путей очистки циркония от примесей внедрения // *ВАНТ. Серия «ФРП и РМ»*. 1997, в. 1(65), 2(66).
33. *Method of fabricating high purity zirconium material and composit type fuel can using its material*. Matsumoto Toshihiro, Nakajima Junjiro, Maru Akira, Fujii Norihisa. JP patent document 62-206489/A/, JP patent application 61-48350, 1987.
34. Л.Н. Рябчиков, П.Н. Вьюгов. Критерий очистки активных металлов методом зонной плавки в вакууме // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1971, №4, с. 58.
35. В.Е. Иванов, А.И. Евстюхин, В.М. Ажажа, Г.Ф. Тихинский, Г.А. Леонтьев, П.Н. Вьюгов, Л.А. Корниенко, А.А. Николаенко. Получение циркония высокой чистоты комплексным методом и исследование некоторых его свойств // *ВАНТ. Серия: «Физика и техника высокого вакуума»*. 1976, в. 2(6), с. 40–47.
36. В.М. Амоненко, В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов и др. Очистка циркония методом зонной плавки // *Металлургия и металловедение чистых металлов*. М.: «Атомиздат», в. 9, 1971, с. 20–24.
37. 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.
38. R.H. Zee, G. J.C. Carpenter, F.A. Schmidt. Purification of zirconium by electrotransport processing // *Scripta Metallurgica*. 1984, v. 18(5), p. 489–493.
39. R.H. Zee, J.F. Watters. Purification of zirconium by electrotransport // *Atomic Energy of Canada*. AE-CL8051, 1983 (Report).

## ВАКУУМНІ УМОВИ І ЕПП ЦИРКОНІЮ

*В.М. Ажажа, П.Н. В'югов, С.Д. Лавриненко, М.М. Пилипенко*

Основним методом рафінування кальцієтермічного цирконію від домішок є електронно-променева плавка (ЕПП) у вакуумі. На процеси рафінування металу (особливо від домішок проникнення), що відбувається при ЕПП, істотний вплив надають вакуумні умови проведення плавки: ступінь вакууму, його чистота і способи отримання. Розглянуті основні вимоги до вакуумних систем установок електронно-променевої плавки, приведені існуючі системи вакуумного

відкачування установок ЕПП і їх основні характеристики; описана методика визначення парціального тиску залишкових газів в камері плавки, приведені деякі дані по ЕПП цирконію, розглянуті особливості плавки і нагріву цирконію в різному вакуумі.

## VACUUM CONDITIONS AND EBM OF ZIRCONIUM

*V.M. Azhazha, P.N. V'yugov, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko*

The electron-beam melting (EBM) in a vacuum is the basic method of refining of calcium thermal zirconium. On the processes of refining of metal (especially from the interstitials), what is going on at EBM, the substantial influencing are rendered by the vacuum conditions of melting: degree of vacuum, his cleanness and methods of receipt. The basic requirements to the vacuum systems of options of the electron-beam melting are considered, the existent systems of vacuum pumping of the EBM options and their basic descriptions are resulted; the method of determination of partial pressures of residuals gases in the chamber of melting is described, some data on EBM are resulted zirconium, the features of melting and heating of zirconium in a different vacuum conditions are considered.