

## РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

# МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

УДК 621.7/9

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

*Н.Н. Пилипенко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина; E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua*

Рассмотрены вопросы получения циркония ядерной чистоты на различных стадиях его переработки различными методами. Приведены особенности этих методов. Проанализированы механизмы попадания примесей в циркониевые сплавы в процессе их получения и влияние примесей на поведение сплавов в высокотемпературных условиях.

### ВВЕДЕНИЕ

Атомная энергетика в настоящее время остается ведущей отраслью экономики Украины. С 1990 г. по 2005 г. производство электроэнергии на АЭС в стране выросло с 76,2 до 88,78 млрд. кВт·ч. В Украине на сегодняшний день эксплуатируются 4 атомные электростанции общей установленной мощностью 13835 МВт (выработку электроэнергии осуществляют 15 энергоблоков), к 2020 г. производство электроэнергии на украинских АЭС достигнет 158,9 млрд кВт·ч [1, 2].

Украина входит в первую десятку стран в мире по общему производству энергии на АЭС [3]. Мировая атомная энергетика обеспечивает более 16% (2618,6 ТВт·ч) [3] спроса на электроэнергию в мире. В 31-й стране мира функционирует 440 реакторов и ведется строительство еще 26 [3].

В настоящее время крупными производителями ядерно-чистого циркония в мире являются такие компании: AREVA NP (CEZUS + Zircotube, которые находятся в ее составе), (Франция); АО ТВЭЛ (Россия); Westinghouse (США); GNF (США + Япония); NFC (Индия). Кроме этих компаний циркониевую продукцию выпускают также: Sandvik Steel (Швеция + отделение в США (Sandvik Special Metals) и отделение в Великобритании (Sandvik Steel UK) Nu-Tech (Канада, есть отделение в США); Zircotec (Канада); Franco Corradi (Италия); General Electric Canada (Канада); FAESA (Fabrica de Aleaciones Especiales), находящаяся в собственности компании Combustibles Nucleares Argentinos SA, Аргентина) [4]. Полный металлургический цикл от цирконового концентрата до готовых изделий имеют четыре крупных компании: AREVA NP, объем производства примерно 2200 т циркониевой губки в год [5]; АО ТВЭЛ, объем производства примерно 900 т циркония в год; Westinghouse, объем производства примерно 800 т циркония в год, Teledyne Wah Chang, США, объем производства примерно 1000 т циркония в год. Полный металлургический цикл имеет также государственная компания NFC (Ин-

дия) с объемом производства около 250 т циркония в год [4].

### СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦИРКОНИЯ ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

Сплав Э110 является базовым материалом действующих украинских реакторов. Параллельно ведутся работы по промышленному внедрению более радиационно- и коррозионно-стойкого сплава Э635 с целью повышения выгорания и ресурса активных зон. Характерной особенностью этих сплавов является наличие ниобия, основного легирующего элемента как для бинарного, так и для многокомпонентного сплавов. Базовые циркониевые сплавы западного производства (циркалой-2 и 4) легированы оловом, железом, хромом и никелем. В последнее время на Западе появились новые перспективные циркониевые сплавы, легированные в основном или в том числе ниобием (Zirlo, M4, M5, NDA, MDA). Составы циркониевых сплавов, используемых в активных зонах атомных реакторов, приведены в табл. 1 [6].

Как видно из таблицы, российский сплав циркония с 1% ниобия (Э110) по составу аналогичен французскому сплаву M5, но методы их производства существенно различаются. Рассмотрим более подробно особенности этих методов.

Производство ядерно-чистого циркония включает более 25 этапов, которые можно объединить в четыре основные стадии [7-11].

1. Разложение (вскрытие) цирконового концентрата.
2. Получение сырьевых составляющих для очистки от гафния:  $(ZrCl_4 + HfCl_4)$  или  $(K_2ZrF_6 + K_2HfF_6)$ . Перед очисткой сырье обычно содержит ~1,5...2,5 мас.% гафния.
3. Разделение соединений циркония и гафния, получение  $ZrCl_4$  или  $K_2ZrF_6$  с низким содержанием гафния.
4. Восстановление соединений циркония и получение металлического циркония с низким содержанием гафния (<0,05 мас.%).

Каждый этап на этих стадиях может изменяться со временем с целью уменьшения себестоимости

или упрощения операций. Следовательно, вид и количество примесей, участвующих в процессе получения сплава, также изменяются и могут влиять на изменение свойств сплава.

Основным процессом вскрытия (разложения) цирконовой руды, который используется при производстве металла для сплава Э110, является фторид-

ная химия, т.е. конверсия руды во фторцирконат калия по реакции [9]:



Эта операция, обычно осуществляемая при 700...800 °С, приводит к загрязнению циркония фтором – наиболее вероятно в виде  $\text{ZrF}_4$ .

Таблица 1

**Циркониевые сплавы активных зон реакторов водо-водяного типа**

Марка	Основные легирующие элементы, мас. %					Назначение (тип реактора)	Сроки разработки	Страна-разработчик
	Nb	Sn	Fe	O	другие			
Э110	1,0	-	-	<0,16	-	ВВЭР, РБМК	1958	СССР
Э125	2,5	-	-	-	-	ВВЭР, РБМК, CANDU	1958	СССР
Э635	1,0	1,0...1,5	0,3...0,5			ВВЭР, РБМК, CANDU, PWR, BWR	1971	СССР
Zry-2	-	1,2...1,8	0,07...0,2		Ni<0,008 Cr-0,05...0,15	BWR	1952	США
Zry-4		1,2...1,8	0,18...0,24		Cr-0,05...0,15	PWR	1952	США
Zirlo	1,0	1,0	0,1	-	-	PWR	1990	США
M4	-	0,5	0,6	0,12	V-0,3	PWR	1997	Франция
M5	1,0	-	-	0,12		PWR	1997	Франция
NDA	0,1	1,0	0,27	-	Cr-0,16	BWR	1990	Япония
MDA	0,5	0,8	0,2	-	Cr-0,1	PWR	1990	Япония

В западных странах основным процессом вскрытия цирконовой руды, используемой для производства циркониевых сплавов M5, Zirlo, циркалой-2 и 4, является хлоридная химия [7, 8]. В этом процессе смесь  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  и графита хлорируется  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{AlCl}_3$ . Циркон превращается в  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  при температуре >1150 °С. Тетрахлорид циркония содержит некоторое количество тетрахлорида гафния, поэтому их разделяют метилизобутилкетонем (МИБК).

Разделение циркония и гафния необходимо потому, что поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов гафния (105 барн) почти в 600 раз больше, чем у циркония. Ограничение по содержанию гафния объясняется необходимостью обеспечения минимального содержания в активной зоне реактора материалов с повышенным коэффициентом захвата нейтронов. Существует несколько методов разделения циркония и гафния, но наиболее часто применимы три: метилизобутилкетонный процесс [7], экстракционная дистилляция [8] и дробная кристаллизация солей циркония и гафния [11].

Метод дробной кристаллизации применяется при производстве ядерно-чистого циркония, необходимого для производства реакторных сплавов Э110 и Э635 в Российской Федерации. Полученный после вскрытия циркона фторцирконат калия ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) содержит 1,5...2,5 мас.% фторгафната калия ( $\text{K}_2\text{HfF}_6$ ) как примесь. Суть метода дробной кристаллизации основана на том, что растворимость  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  в дистиллированной воде немного выше, чем растворимость  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Когда смесь растворена в воде при температуре <90 °С, происходит небольшое накопление гафния в растворе и его концентрация в не-

растворенной смеси  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  немного уменьшается. Затем раствор медленно охлаждается, и происходит дробная кристаллизация компонентов с различными скоростями. В результате проведения дробной кристаллизации (~15 циклов) концентрация  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  в окончательной смеси уменьшается и составляет 0,04...0,05 мас.%. Полученный таким образом  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  восстанавливают в металл электролитическим методом.

Более простым и традиционным методом очистки от гафния, применяемым при производстве циркалов M5 и Zirlo в западных странах, является МИБК процесс. Он начинается с получения смеси  $\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4$  при вскрытии цирконовой руды и имеет несколько этапов:

1. Превращение смеси  $\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4$  в  $\text{ZrOCl}_2 + \text{HfOCl}_2$  в воде.
2. Превращение оксихлоридных компонентов в  $\text{ZrO}(\text{SCN})_2 + \text{HfO}(\text{SCN})_2$  при использовании сернокислого раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .
3. Удаление  $\text{HfO}(\text{SCN})_2$  методом жидкостной экстракции, используя МИБК.
4. Обработка  $\text{ZrO}(\text{SCN})_2$  соляной кислотой (HCl), превращение его в  $\text{ZrOCl}_2$ .
5. Превращение  $\text{ZrOCl}_2$  в  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , используя гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и серную кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
6. Получение  $\text{ZrO}_2$ , используя гидроксид циркония и кальций, по реакции:  
 $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{Ca} = \text{ZrO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ .
7. Хлорирование  $\text{ZrO}_2$  и превращение его в  $\text{ZrCl}_4$ .

## 8. Восстановление $ZrCl_4$ в металл методом Кролля.

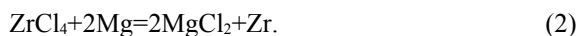
Еще один метод очистки циркония от гафния – экстракционная дистилляция, который был разработан относительно недавно [8]. Смесь фторцирконата калия ( $K_2ZrF_6$ ) и 2...2,5 мас.% фторгафната калия ( $K_2HfF_6$ ) разделяется экстракционной дистилляцией с растворителем в виде расплавленных  $KCl$  и  $AlCl_3$ . Конечный продукт этого процесса ( $ZrCl_4$ ), который обычно содержит <0,01 мас.% гафния, поступает на восстановление методом Кролля. На предприятиях SEZUS (Франция) разделение циркония и гафния проводят этим методом.

В США разделение осуществляется жидкостной экстракцией. В Канаде и Индии экстракция проводится из нитратных растворов трибутилфосфата. В России разделение циркония и гафния проводят методом дробной (фракционной) кристаллизации.

Металлический цирконий, используемый для производства сплавов Э110 и Э635, обычно получают сплавлением электролитического и йодидного циркония. Йодидный цирконий получают разложением тетраиодида циркония ( $ZrI_4$ ) на накаленной вольфрамовой или циркониевой нити, нагретой до температуры 1300 °С (метод Ван-Аркеля). Чистота полученного циркония очень высока. Электролитический цирконий получают электролизом  $K_2ZrF_6$  в расплавах  $KCl$ ,  $NaCl$ , смеси  $KCl-NaCl$  или других галогенидов [7, 11]. Металлический цирконий, полученный этим методом, содержит примесь фтора, который попадает в цирконий на стадиях вскрытия руды, удаления гафния и электролиза.

Практически весь металлический цирконий, который используется для производства сплавов М5, Zirlo, циркалой, MDA и NDA в западных странах,

получают методом Кролля [7]. При этом чистый от гафния  $ZrCl_4$  восстанавливается расплавом магния с получением циркониевой губки:



Циркониевая губка содержит остаток  $MgCl_2$  и дополнительный  $Mg$ . Концентрации  $MgCl_2$  и  $Mg$  уменьшаются дегазацией в вакууме или вакуумной дистилляцией. Однако полностью удалить остатки этих веществ невозможно. Таким образом, в полученной циркониевой губке содержится  $Mg$ .

Технологические схемы производства циркония в западных странах (Франция и США) и России показаны на рис. 1 и 2.

### ПРИМЕСИ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Из приведенных выше данных становится ясно, что процессы получения (вскрытие цирконовой руды, очистка от гафния, металлотермическое восстановление) сплавов российского производства (Э110 и Э635) и западного производства (М5, циркалой, Zirlo) сильно отличаются. В этой связи важным является противопоставление типов примесей и механизмов их попадания в сплавы в процессе производства двух групп циркониевых сплавов. Примеси в циркониевых сплавах, связанные с процессами их получения, систематизированы в табл. 2. В ней также приведены примеси, которые могут попасть в циркониевые сплавы в процессе окончательной обработки труб из этих сплавов, т.е. обезжиривание, окончательная очистка и полировка поверхности твердыми оксидами. Примеси, связанные с обработкой труб, попадают в сплавы при температуре, близкой к комнатной, поэтому их присутствие ограничивается тонким слоем у поверхности труб.



Рис. 1. Технологические схемы производства циркониевой губки в западных странах [8]

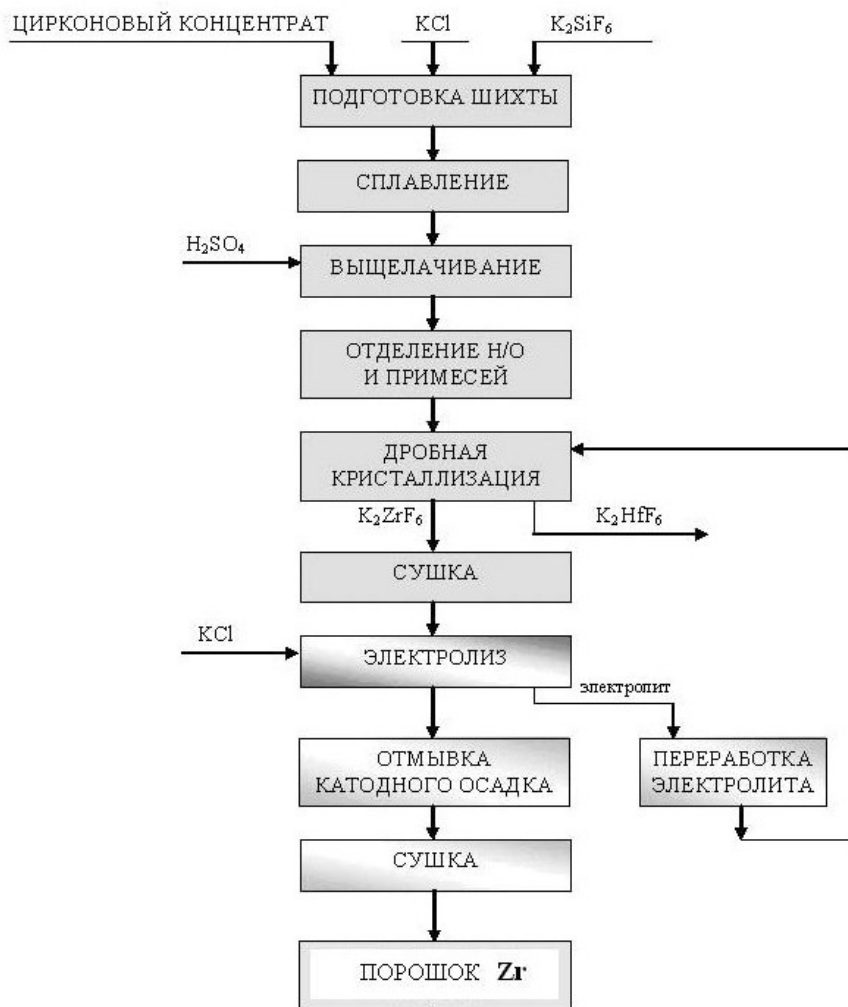


Рис. 2. Технологическая схема производства циркония в России

Таблица 2

**Примеси, попавшие в циркониевые сплавы в процессе получения**

Процесс получения	Примесь
Вскрытие цирконовой руды, получение $K_2ZrF_6$	F
Отделение гафния, дробная кристаллизация $K_2ZrF_6$ и $K_2HfF_6$	F
Восстановление Zr, электролиз $K_2ZrF_6$ , электролитический Zr	F
Восстановление Zr, йодидный Zr	-
Вскрытие цирконовой руды, получение $ZrCl_4$	-
Отделение гафния, метод МИБК, кальцинирование $Zr(OH)_4$ , получение $ZrO_2$	Ca
Отделение гафния, экстракционная дистилляция	Al
Восстановление Zr, метод Кроля, циркониевая губка	Mg
Обезжиривание или очистка в растворе HF	F
Обработка поверхностей $Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Y_2O_3$	Al, Fe, Y

Главные отличия между сплавами российского и западного производства по процессам получения и наличию примесей можно обобщить таким образом:

– процессам производства сплавов типа циркалой, Zirloy, M5 свойственно присутствие в конечном продукте примесей: кальция и магния (отделение гафния методом МИБК с последующим восстановлением методом Кролля) или алюминия и магния (отделение гафния экстракционной дистилляцией и последующим методом Кролля); попадание фтора в

эти сплавы невозможно в процессе изготовления этих сплавов из-за отсутствия в процессе производства реагентов, содержащих фтор;

– процессу производства сплавов Э110 и Э635 не свойственно присутствие кальция, магния и алюминия в течение всего производственного цикла и, следовательно, попадание этих примесей в сплавы; в процессе производства этих сплавов используется фтор, и как следствие, – его присутствие в этих сплавах.

Высокая коррозионная стойкость циркониевых сплавов в условиях нормальной эксплуатации реакторов – это необходимое требование для всех оболочечных трубок, но нет гарантии, что эти сплавы будут показывать высокую коррозионную стойкость и при повышенных температурах в условиях потери теплоносителя (loss-of-coolant accident (LOCA)). Известно, что в условиях LOCA существенно возрастает температура оболочечных трубок (до 1200 °С [12]), происходит высокотемпературное паровое окисление оболочечных трубок, сопровождаемое их охрупчиванием, и возможно разрушение охрупченных оболочечных трубок.

В этой связи очень важным является установление взаимосвязи между коррозионной стойкостью циркониевых сплавов и их химическим составом, поскольку поведение сплавов российского и западного производства, содержащих различные примеси, в условиях LOCA отличаются. В работах [13,14] показано, что существует зависимость коррозионной стойкости циркониевых сплавов от присутствия в них различных примесей. Основные данные приведены ниже:

- стабилизация тетрагональной формы диоксида циркония приводит к улучшению коррозионной стойкости оболочечных трубок;

- в этой связи все примеси в сплавах можно разделить на полезные и вредные:

- полезные примеси: Fe, Cr, Ca, Mg, Y;

- вредные примеси: C, N, F, Cl, Si, Ti, Ta, V, Mn, Pt, Cu;

- по влиянию таких элементов, как Al, Ni, Mo существуют противоположные точки зрения;

- относительно кислорода многие исследователи считают, что он нейтрален по отношению к коррозионной стойкости;

- коррозия сплавов очень чувствительна к содержанию таких легирующих элементов, как Nb и Sn. Каждый тип сплавов имеет оптимальную концентрацию легирующих элементов, обеспечивающую наилучшую коррозионную стойкость.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что примесный состав – один из ключевых факторов, определяющих поведение сплавов Zr-Nb в высокотемпературных условиях.

## **ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ В РОССИИ**

Промышленное получение пластичного циркония реакторной чистоты осуществляется в России электролизом фторидно-хлоридных расплавов (см. рис.2) в герметичных электролизерах мощностью 10 кА, внедренных впервые в мировой практике в производство в 1974 г. [15]. ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО ЧМЗ) является единственным в мире предприятием, получающим порошок циркония через электролиз. В результате электролиза в закрытых электролизерах получают циркониевый порошок с содержанием кислорода 0,04...0,08 мас.%, который служит основой сплавов Э110, Э125 и Э635. Содержание гафния в таком

цирконии составляет 0,03...0,04 мас.%. Для получения порошка циркония с содержанием гафния меньше 0,01 мас.% разработана технология, позволяющая использовать в технологической цепочке в качестве питающей соли тетрафторид циркония (ZrF<sub>4</sub>) украинского производства [15,16].

Сегодня на ОАО ЧМЗ внедряется уникальная технология производства циркониевой губки ядерной чистоты путем магнитоермического восстановления (производство циркониевой губки – это экономически выгодный, менее энергоемкий и относительно быстрый процесс). В таком процессе производства циркония не используется фтор и, как следствие, – его отсутствие в полученном металле. От французского способа российский способ получения губчатого циркония отличается методом хлорирования и способом очистки полученного тетрахлорида циркония. Французская фирма CEZUS хлорирование производит в псевдооживленном слое шихты, а российское предприятие ОАО ЧМЗ – путем хлорирования в расплаве. В качестве варианта очистки тетрахлорида циркония от простых примесей (Fe, Al, Ti, Ni, Cr и т.п.) в отличие от французской водородной очистки российские ученые разработали метод солевой очистки в расплаве солей. Далее по технологической схеме российский процесс получения губки от французского принципиально не отличается. Согласно предлагаемой технологической схеме цирконийсодержащую руду подвергают хлорированию, затем полученный тетрахлорид циркония очищают от гафния методом экстракционной ректификации в ректификационной колонне и, наконец, с помощью магнитоермического восстановления и вакуумной сепарации получают металлическую губку циркония. Готовый продукт (губчатый цирконий) имеет технические характеристики, соответствующие требованиям мировых стандартов качества и может достойно соперничать по качеству с продукцией для АЭС, выпускаемой другими странами-производителями (содержание примеси гафния в сплавах циркония в три раза ниже нормы, обозначенной требованиями международного стандарта ASTM) [4].

## **СОСТОЯНИЕ С ПРОИЗВОДСТВОМ ЦИРКОНИЯ В УКРАИНЕ**

Энергетической стратегией Украины на период до 2030 г. предусматривается создание элементов ядерно-энергетического комплекса, в частности организация в течение 5...10 лет промышленного производства циркониевых сплавов для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов и сборок, а также других элементов активной зоны ядерных реакторов ВВЭР-1000 [1, 2].

На сегодня в Украине промышленное производство металлического циркония в объемах потребностей страны отсутствует, в то время как все необходимые технологии рафинирования, получения циркония реакторной чистоты и изделий из них отработаны в ННЦ ХФТИ НАН Украины, ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, ФТИМС НАН

Украины [17-20]. Кроме того, наша страна располагает уникальными запасами цирконового сырья, занимая третье место в мире после Австралии и ЮАР [21] (рис. 3).

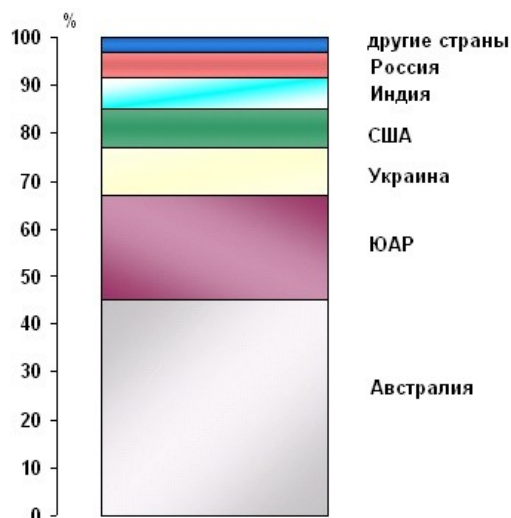


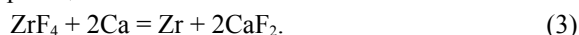
Рис. 3. Распределение запасов циркония по странам в 2000 г. [21]

В настоящее время проводится комплекс материаловедческих и технологических исследований, направленных на обоснование создания производства циркониевых сплавов и изделий на их основе для ядерного топлива реакторов ВВЭР из отечественного сырья. Организация циркониевого производства предусматривает получение: цирконового концентрата, тетрафторида циркония, циркония ядерной чистоты и сплавов на его основе, циркониевого проката, комплектовующих изделий и теплообменников сборок, удовлетворяющих современным мировым требованиям надёжности и повышенного срока эксплуатации до 5...6 лет. Решение проблемы циркониевого производства будет способствовать укреплению национальной безопасности Украины и повышению экономической эффективности.

В Украине на ГНПП «Цирконий» было освоено промышленное получение пластичного кальциетермического циркония (КТЦ) реакторной чистоты по экстракционно-кальциетермической технологии. Основу гидрометаллургического передела составляет содово-экстракционная технология, позволяющая получать чистый тетрафторид циркония. Основными операциями получения тетрафторида циркония являются [17]: вскрытие цирконового концентрата в расплаве соды, переводящее цирконий в кислоторастворимое состояние; выщелачивание циркония азотной кислотой; экстракционное разделение циркония и гафния с использованием трибутилфосфата, приводящее также к очистке циркония от многих примесей; упаривание азотнокислого раствора; осаждение моногидрата тетрафторида циркония (МГ ТФЦ) плавиковой кислотой; дегидратация МГ ТФЦ в токе безводного фтористого водорода; сублимационная очистка ТФЦ от кислорода.

В основе металлургического передела лежит процесс кальциетермического восстановления тет-

рафторида циркония. Восстановление происходит по реакции:



В связи с тем, что тепла реакции восстановления не достаточно для получения компактного металла, проводится предварительный прогрев шихты. После его окончания реакция инициируется. Полученные продукты реакции извлекаются из печи и разделяют механическим путем. Слиток чернового циркония отмывается азотной кислотой и направляется на электронно-лучевой переплав, который проводится с целью рафинирования циркония от металлических примесей и шлака, и получения слитка, пригодного для получения заготовок под прокат.

Одно из важнейших преимуществ кальциетермического циркония – низкое содержание гафния (<0,01%), что отвечает общепринятым мировым стандартам. Недостатками кальциетермического способа получения циркония являются:

- высокая себестоимость продукции в связи с использованием дорогих реагентов, часть из которых не производится в Украине и поставляется из России (фтористый водород, плавиковая кислота, кальций металлический; расходы только трех реагентов на 1 кг циркония составляют 17,2 дол. США);

- невозможность использования кальциетермического циркония при получении сплавов типа циркалой в связи с применением в технологии рафинирующего электронно-лучевого переплава.

Поскольку ОАО ЧМЗ переходит на хлоридно-магниевую технологию, действующее сегодня на ГНПП "Цирконий" производство тетрафторида циркония обеспечено заказами из России только на несколько лет. Кроме того, на ОАО ЧМЗ закрыто производство кальция ядерной чистоты, необходимого для производства кальциетермического циркония.

Из вышеизложенного (высокая себестоимость КТЦ, необходимость организации за короткий срок металлургического передела циркониевого производства, проблемы со сбытом циркония, отсутствие металлического кальция, а также ориентирование всех мировых производств на хлорную технологию) становится ясно, что дальнейшее развитие циркониевого производства в Украине в значительной мере связано с выбором технологии производства металла. Технично-экономический анализ показывает, что хлоридно-магниева схема получения циркония – экономически выгодный, менее энергоёмкий и относительно быстрый процесс. Получаемая по этой технологии циркониевая губка может:

- перерабатываться в циркониевый прокат в Украине;
- поставляться для переработки на циркониевые заводы в Российской Федерации и страны Запада.

Переход на хлоридно-магниевую технологию может быть осуществлен такими способами:

1. Производство диоксида циркония на существующем химическом переделе ДНВП "Цирконий" при полном его сохранении.

2. Разработка технологии и оборудования на предприятиях Украины или приобретение технологии и оборудования за границей для хлорирования диоксида циркония и магнетермического восстановления.

Из циркониевой губки могут производиться сплавы для атомной энергетики с их последующей деформацией до получения изделий для АЭС по общепринятым в циркониевом производстве схемам [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.М. Неклюдов. Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, №2, с. 3–9.
2. *Стратегия развития ядерной энергетики в Украине на период до 2030 года и на дальнейшую перспективу (проект)*. Киев, 2005, 34 с.
3. *Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2030*. Vienna: IAEA, 2005, 53 p.
4. Э. Цегельник. Смокинг для урана // *Атомная стратегия*. 2005, № 17, с. 30–32.
5. *Fuel. Economic and Reliable*. Framatome ANP, 2005, 12 p.
6. М.И. Солонин, Ф.Г. Решетников, А.Г. Иолтуховский, А.В. Никулина. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, №4, с. 17–27.
7. W.W. Stephens. Extractive Metallurgy of Zirconium – 1945 to the Present // *Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Conference*, ASTM STP 824, D.G. Franklin and R.B. Adams, Eds., American Society for Testing and Materials. 1984, p. 5–36.
8. L. Moulin, P. Thouvenin, P. Brun. New Process for Zirconium and Hafnium Separation // *Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Conference*, ASTM STP 824, D. G. Franklin and R.B. Adams, Eds., American Society for Testing and Materials. 1984, p. 37–44.
9. M. Takahashi, H. Miyazaki, Y. Katoh. New Solvent Extraction Process for Zirconium and Hafnium // *Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Conference*, ASTM STP 824, D. G. Franklin and R. B. Adams, Eds., American Society for Testing and Materials. 1984, p. 45–56.
10. P. Pint, S.N. Flengas. Production of Zirconium Metal by Fused-Salt Electrolysis // *Transactions, Institution of Mining and Metallurgy*, London. Section C, 1978, v. 87, p. C29–C49.
11. N.P. Sajin, E.A. Pepelyaeva. Separation of Hafnium from Zirconium and Production of Pure Zirconium Dioxide // *Proc. Intl. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*. Geneva, Switzerland. 1955, v. 8, Presentation P/634, p. 559.
12. *Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций (ПБЯ РУ АСС-89/97)*. М.: Госатомнадзор, 1997.
13. Hee M. Chung. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations // *Nuclear engineering and technology*. 2005, v. 40, №4, p. 327–362.
14. L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev. *Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions*. Washington, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2005, 274 p.
15. А.К. Шиков, А.Д. Никулин, В.А. Никулина и др. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, № 6, с. 5–14.
16. А.К. Шиков, В.Н. Безумов, В.М. Аржакова и др. Разработка процессов получения и исследование свойств первичного электролитического циркония с содержанием гафния <100 ppm слитков и изделий из циркониевых сплавов // *Труды XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, 12-17 июня 2000 г.* Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000, с. 107.
17. 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*: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 89 с.
18. В.С. Красноруцкий, С.Д. Лавриненко, В.М. Ажажа та інші. Розробки і обґрунтування по підвищенню ресурсу роботи, надійності і безпеки елементів активної зони атомних реакторів – твелів та ТВС // *Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин*. Київ: ІЗЗ ім. С.О. Патона, 2006, с. 228–231.
19. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, В.И. Лапшин, Н.Н. Пилипенко. Электронно-лучевая плавка циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2000, №5, с. 3–11.
20. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Вакуумные условия и ЭЛП циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с. 144–151.
21. Н.А. Архипова. Цирконий: состояние и перспективы развития мирового рынка // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2002, № 5, с. 66–70.

#### ОТРИМАННЯ ЦИРКОНІЮ ЯДЕРНОЇ ЧИСТОТИ

*М.М. Пилипенко*

Розглянуто питання отримання цирконію ядерної чистоти на різних стадіях його переробки різними методами. Приведено особливості цих методів. Проаналізовано механізми попадання домішок в цирконієві сплави в процесі їх отримання і вплив домішок на поведінку сплавів у високотемпературних умовах.

#### PRODUCTION OF NUCLEAR PURITY ZIRCONIUM

*М.М. Pylypenko*

The problems of production of nuclear purity zirconium at different stages of its processing by different methods have been considered. The features of these methods are resulted. The mechanisms of impurities pickup during production of zirconium alloys and influence of impurities on behavior of alloys at high temperature are analyzed.