

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

*В.М.Ажжа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко,
А.Ф.Болков*, А.М.Лахов*, К.А.Линдт*, А.П.Мухачев*, В.И.Попов**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1. Украина
факс: (0572) 35-17-39,
e-mail: azhazha@kift.kharkov.ua,
* ГНПП «Цирконий», 51917, г. Днепродзержинск, пр. Аношкина, 179. Украина
тел. (05692) 3-00-92*

Викладено експериментальні результати досліджень процесів рафінування титану, цирконію і гафнію методом електронно-променевої плавки з застосуванням високовакуумної техніки. Показано, що даний метод є високоєфективним для зниження вмісту металевих домішок. Використання алюмінію в якості компонента, що розкислює, приводить до істотного зниження вмісту кисню в цирконії та гафнії.

Изложены экспериментальные результаты исследований процессов рафинирования титана, циркония и гафния методом электронно-лучевой плавки с применением высоковакуумной техники. Показано, что данный метод является высокоэффективным для снижения содержания металлических примесей. Использование алюминия в качестве раскисляющего компонента приводит к существенному снижению содержания кислорода в цирконии и гафнии.

The experimental results of researching of processes of refining of titanium, zirconium and hafnium by method of electron-beam melting with applying of high-vacuum engineering are present. That method is high-performance for decrease of the contents of metal impurity. Usage of aluminum as a deoxidating component results in an essential decrease of the contents of oxygen in zirconium and hafnium.

Металлы IVA группы периодической системы Д.И. Менделеева – титан, цирконий и гафний – составляют замечательную тройку химически активных металлов. Их промышленное применение связано с развитием новых технологий: химической и аэрокосмической промышленности, атомной энергетики и др. Химические свойства их близки, что вызывает определенную трудность при разделении друг от друга, но их применение принципиально различное из-за особенностей физических свойств. Титан – легкий металл с плотностью 4,5 г/см³. Сплавы титана имеют малый удельный вес, что в сочетании с высокими прочностными свойствами делает их незаменимыми в аэрокосмической технике. Цирконий, имея малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, сравнительно высокую температуру плавления, высокую радиационную и коррозионную стойкость является одним из основных металлов, применяемых в качестве компонентов сплавов для тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Гафний имеет очень большое поперечное сечение поглощения нейтронов, и в последнее время он применяется для регулирующих стержней и стержней аварийной защиты ядерных реакторов.

Все три металла имеют превосходную коррозионную стойкость в широком спектре агрессивных сред. Их коррозионная стойкость значительно выше, чем у нержавеющей сталей и близка к танталу. Поэтому все три металла успешно применяются в

химическом машиностроении: морская вода и сильные окисляющие среды для титана, сильно раскисляющие среды для циркония и гафния. Кроме того, все эти металлы широко применяются как легирующие элементы при производстве жаропрочных сплавов специального назначения.

В настоящее время в Украине выпускается титановая губка высокого качества, получаемая восстановлением тетрахлорида титана магнием. Цирконий и гафний получают кальциетермическим восстановлением их тетрафторидов. После восстановления технические металлы содержат значительное количество примесей и нуждаются в дополнительном рафинировании. Наибольшие трудности при рафинировании представляет очистка от примесей внедрения – кислорода, азота и углерода. При промышленном производстве титана, циркония и гафния и их сплавов для получения компактных слитков и рафинирования применяются вакуумно-дуговой (ВДП) и электронно-лучевой (ЭЛП) переплавы. Результаты рафинирования титана, циркония и гафния, представленные в табл.1 [1], показывают, что применение электронно-лучевой плавки для рафинирования этих металлов является более эффективным, чем использование других методов, например, дугового переплава.

В настоящей работе изучены процессы рафинирования титана, циркония и гафния от металлических и газообразующих примесей, в частности, от

кислорода при их рафинировании методом электронно-лучевой плавки.

При электронно-лучевой плавке над поверхностью расплавленного металла вследствие наличия градиентов температуры, концентрации и давления возникает поток паров металла и газов. При определенных условиях направление потока будет либо к поверхности расплава, либо от нее. В условиях вакуумной плавки поток вещества испытывает взаимодействие с остаточными газами вакуумной среды, что приводит к образованию газопаровой фазы над поверхностью жидкого металла.

Таблица 1
Содержание газовых примесей в титане, цирконии и гафнии после ВДП и ЭЛП [1]

Металл	Способ плавки	Содержание примеси, мас.%		
		Кислород	Водород	Азот
Титан	ВДП	0,068	0,0015	0,0177
	ЭЛП	0,066	0,0006	0,0066
Цирконий	ВДП	0,025	0,0010	0,0100
	ЭЛП	0,016	0,0004	0,0060
Гафний	ВДП	0,044	0,0175	0,0080
	ЭЛП	0,014	0,0013	0,0020

При испарении металла и взаимодействии поверхности расплава с остаточными газами большую роль играют процессы столкновения. Характеризует этот процесс длина свободного пробега λ . Когда она равна радиусу поверхности расплава, тогда существует область, ограниченная некоторой поверхностью, где атомы металла претерпевают большое число столкновений. Эта поверхность, во-первых, играет роль источника пара вместо поверхности расплава, во-вторых, служит защитным экраном поверхности расплава от непосредственного взаимодействия с остаточной атмосферой вакуумной камеры.

Длина свободного пробега атомов металла при температуре плавления зависит от многих факторов и может быть рассчитана по формуле [2]:

$$\lambda = \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi pr^2} = 5,8 \times 10^{-21} \left(\frac{T}{r^2 p} \right),$$

где T – температура; p – давление пара металла; r – молекулярный радиус, $r = 1,33 \cdot 10^{-8} (M/\rho)^{1/3}$, где M – атомная масса, ρ – плотность металла.

Расчетные величины длины свободного пробега (λ), а также значения упругости пара ($p_{\text{пар}}$) при температуре плавления ($T_{\text{пл}}$) и скорости испарения для металлов IVA группы приведены в табл.2 и на рис.1.

Из табл.2 видно, что величины длин свободного пробега для паров металлов при их температурах плавления очень отличаются. Оценка величины давления пара металла, при котором на расстоянии от поверхности расплава $a = 20$ мм образуется “защитный” слой, показала, что необходимо, чтобы атомы паров металла претерпели хотя бы одно столкновение, т.е. $\lambda/a < 1$. Изменение длины свободного пробега атомов металлов в зависимости от давления пара, взятое из табл.2, представлено на рис.2, откуда

следует, что величина давления пара при котором $\lambda/a < 1$ должна быть больше 10^{-2} мм рт.ст.

Реальные температуры поверхности расплава металла при электронно-лучевой плавке зависят от многих факторов (вид металла, мощность, диаметр кристаллизатора, угол падения электронного пучка и др.) и могут значительно превышать температуру плавления. В табл.3 приведены максимальные значения температуры поверхности расплава при электронно-лучевой плавке, там же приведено равновесное давление пара для этой температуры [3]. Из табл.2 следует, что значения давлений паров металлов во время электронно-лучевой плавки таковы (больше 10^{-2} мм рт.ст.), что образуется защитный слой.

Таблица 2
Величины длин свободного пробега, упругостей паров и температур плавления металлов IVA группы

Металл	$T_{\text{пл}}$, К	$p_{\text{пар}}$, мм рт.ст.	λ , см	$p_{\text{пар}}=10^{-2}$ мм рт.ст. при T , К
Ti	1940	$3,7 \cdot 10^{-3}$	3,6	2010
Zr	2125	$1,4 \cdot 10^{-5}$	857	2670
Hf	2495	$1,0 \cdot 10^{-3}$	14,4	2670

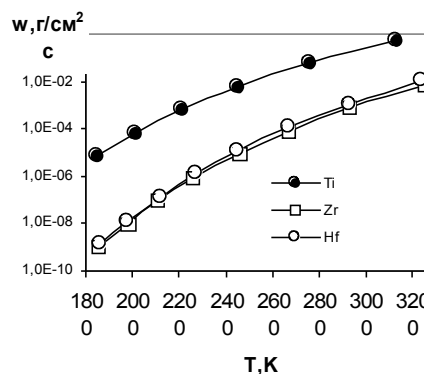


Рис.1. Изменение скорости испарения титана, циркония и гафния в зависимости от температуры

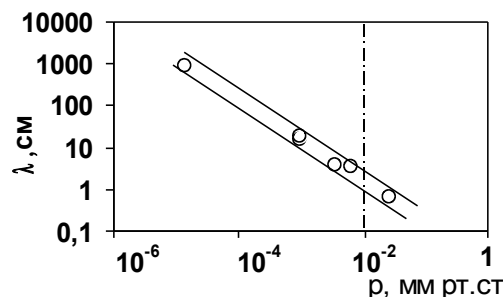


Рис.2. Изменение длины свободного пробега в зависимости от давления пара

Образование защитного слоя приводит к следующим возможностям взаимодействия поверхности расплава металла, паров металла и остаточных газов вакуумной камеры:

– давление активных газов в камере больше равновесного давления этих же газов у поверхности расплава, тогда защитный слой будет играть роль защиты поверхности металла от загрязнения остаточными газами;

– давление активных газов в камере меньше равновесного давления этих же газов у поверхности расплава, тогда защитный слой служит препятствием для прохождения процесса обезгаживания металла.

Таблица 3
Максимальное значение температуры поверхности расплава при ЭЛП металлов и равновесное давление паров при этой температуре [3]

Металл	Температура расплава, К	Давление пара, мм рт.ст.
Титан	2200	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	2900	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Гафний	3100	$8,0 \cdot 10^{-2}$

Плотность парового облака над жидким металлом в процессе электронно-лучевой плавки также играет существенную роль в защите металла от проникновения на ее поверхность газовых примесей. Величина плотности парового облака зависит от удельной мощности электронного нагрева. Зависимость скорости испарения некоторых металлов при электронно-лучевом нагреве от диаметра фокального пятна представлена на рис.3 [4]. Увеличение удельной мощности (уменьшение диаметра фокального пятна) увеличивает скорость испарения и усиливает защитный эффект парового облака, при этом уменьшается выход годного металла в слиток.

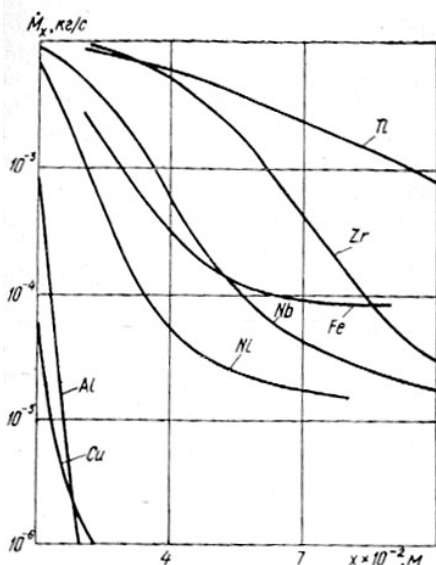


Рис.3. Зависимость скорости испарения некоторых металлов при электронно-лучевом нагреве от диаметра фокального пятна [4]

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований рафинирования титана, циркония и гафния методом электронно-лучевой плавки на

сверхвысоковакуумной установке с безмасляной системой откачки [5].

Титан. При исследовании процесса очистки титана методом электронно-лучевой плавки в качестве исходных материалов использовались губка ТГ-90 и йодидный титан [6]. Плавки губчатого титана осуществлялась в два этапа. На первом этапе в кристаллизатор печи ЭЛП засыпались кусочки губчатого титана, которые затем спекались и оплавливались. В процессе спекания и оплавления интенсивно удалялись газы из металла. Содержание газовых примесей в губчатом металле было настолько большим, что наблюдалась “пузырьковая” стадия выделения газов. Дальнейшая плавка проходила классическим капельным методом с вытягиванием слитка. После проведения ЭЛП получены слитки титана чистотой > 99,99 мас.%. Содержание примесей в йодидном металле после двух электронно-лучевых переплавов приведено ниже:

Al – $8,0 \cdot 10^{-5}$; P – $1,0 \cdot 10^{-5}$; S – $8,0 \cdot 10^{-5}$; K – $6,0 \cdot 10^{-5}$; Ca – $2,0 \cdot 10^{-4}$; V – $3,0 \cdot 10^{-4}$; Cr – $3,0 \cdot 10^{-4}$; Mn < $9,0 \cdot 10^{-5}$; Fe – $1,5 \cdot 10^{-3}$; Ni – $5,0 \cdot 10^{-3}$; Cu – $3,0 \cdot 10^{-4}$; Zn – $2,0 \cdot 10^{-4}$; As – $8,0 \cdot 10^{-5}$; Sn < $8,0 \cdot 10^{-4}$ мас.%.
Следует отметить, что ЭЛП титана повышенной степени чистоты благоприятно сказывается на вакуумных условиях установки из-за хороших геттерных способностей слоев титана, осажденных на стенки камеры за счет испарения при ЭЛП.

Цирконий. Исходными материалами при рафинировании циркония и гафния методом ЭЛП использовались металлы, полученные методом кальциетермического восстановления их тетрафторидов: кальциетермический цирконий (КТЦ) и кальциетермический гафний (КТГ), а также йодидный цирконий [6-8]. Исследования показали, что ЭЛП является весьма эффективным рафинирующим процессом для циркония. Содержание металлических примесей в кальциетермическом цирконии после электронно-лучевой плавки и изменение содержания примесей в йодидном цирконии в процессе ЭЛП приведено в табл.4. Содержание примесей внедрения в КТЦ изменяется с 0,18 мас.% до 0,10...0,12 мас.% после первого ЭЛП и 0,05...0,1 мас.% после второго ЭЛП. Микротвердость исходного йодидного циркония составляла 1200 МПа, а после ЭЛП снизилась 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 электронно-лучевого переплава соответственно. Двойной переплав йодидного циркония в установке с безмасляной системой откачки позволил получить слиток циркония с твердостью 639 МПа.

Гафний. Проведенные эксперименты по рафинированию кальциетермического гафния методом ЭЛП показали, что при увеличении удельной мощности плавки не только ускоряется процесс рафинирования гафния от металлических примесей, но происходит и рафинирование от кислорода за счет его удаления в виде монооксида металла HfO.

Проведение расчетов времени выдержки расплава гафния при ЭЛП, необходимого для снижения концентрации металлических примесей до заданной

величины, показали, что в процессе электронно-лучевой плавки может быть затруднительна очистка гафния от кремния, а очистка от более летучих примесей уменьшается в ряду $Zn > Be > Mn > Cr > Cu > Al > Fe > V > Co > Ni > Si$. Полученные параметры были использованы для оптимизации электронно-лучевой плавки гафния [9].

Таблица 4

Содержание примесей в цирконии после ЭЛП

Примесь	Содержание примесей в цирконии, 10^3 , мас.%		
	йодидный		КТЦ после ЭЛП
	исходный	после ЭЛП	
Cu	4	0,1	0,4
Fe	9	0,8	0,5
Al	4	0,8	0,5
Ni	40	0,6	3,5
Mg	0,4	0,3	-
Mn	1,5	0,1	-
Cr	1,3	0,2	0,9
Si	18	4,5	-
Ti	2	0,4	-

После двух последовательных лабораторных электронно-лучевых плавок, проведенных в ННЦ ХФТИ, из йодидного металла был получен гафний чистотой $\geq 99,9$ мас.%, его химический состав следующий (в мас.%): азот – $1,0 \cdot 10^{-3}$; алюминий – $1,0 \cdot 10^{-3}$; вольфрам $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; железо – $5,0 \cdot 10^{-3}$; кислород – $1,0 \cdot 10^{-2}$; кремний – $3,5 \cdot 10^{-3}$; марганец $< 1,0 \cdot 10^{-4}$; медь – $2,0 \cdot 10^{-4}$; никель $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; ниобий $< 2,0 \cdot 10^{-3}$; углерод – $5,0 \cdot 10^{-3}$; фтор $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; хром – $2,0 \cdot 10^{-4}$.

Удаление кислорода. Известно, что кислород существенным образом влияет на реакторные свойства изделий из циркония и гафния. Удалить его из этих металлов очень трудно. Цирконий и гафний образуют с кислородом прочные соединения, поэтому снижение содержания этой примеси в них по основному механизму удаления двухатомных газов во время электронно-лучевой плавки практически невозможно. Оксид ZrO_2 не диссоциирует при условиях плавки и имеет низкую упругость пара, поэтому через этот оксид кислород удаляться не может. Однако рафинирование металла, находящегося в жидкой фазе, от кислорода может происходить за счет испарения его субоксидов и оксидов. Этот процесс имеет место тогда, когда давление пара монооксида больше давления пара основного металла [10]. Для циркония $ZrO / Zr = 10^2$, для гафния $HfO / Hf = 10^4$ и раскисление по этому механизму возможно, а для титана $TiO / Ti = 1$ и кислород не удаляется. Но удаление кислорода по этому механизму требует значительного перегрева переплавляемого металла, а следовательно, больших потерь основного металла, что не допустимо в промышленности. Поэтому, для эффективного удаления кислорода из циркония и гафния необходимо вводить третий компонент, который образовывал бы с кислородом соединение, имеющее более высокую упругость пара оксида, чем у оксида основного металла. Тем более кальциетермический процесс получения циркония и гафния позволяет вводить третий компонент на стадии получения чер-

нового металла без усложнения технологического процесса.

В качестве раскислителя циркония и гафния был выбран алюминий, и проведена оценка направления прохождения реакции между кислородом и алюминием в гафнии и цирконии [9, 11-14]. Из термодинамических расчетов следует, что реакция должна проходить в сторону их раскисления. При этом происходит испарение соединения вводимой примеси с кислородом, имеющего большую упругость пара, чем у металла-основы. Расчеты показали, что для образования летучего оксида Al_2O при дальнейшей плавке в исходный слиток металла (циркония или гафния) с содержанием кислорода 0,2...0,5 мас.% необходимо вводить 0,7...1,0 мас.% алюминия.

Проведенные экспериментальные исследования по повышению чистоты кальциетермического гафния и циркония от кислорода показали, что введение алюминия в качестве раскисляющего компонента на стадии восстановления металлов приводит к снижению содержания кислорода в цирконии и гафнии на стадии электронно-лучевой плавки. Добавка алюминия в исходный цирконий и гафний в количестве трех стехиометрий состава Al_2O понижает содержание кислорода в металле после ЭЛП до 0,03...0,004 мас.%, содержание алюминия при этом не превышает $(2...3) \cdot 10^{-3}$ мас.%. Содержание других металлических примесей удовлетворяет техническим требованиям на эти металлы.

Результаты лабораторных исследований позволили определить необходимые параметры для проведения опытно-промышленных электронно-лучевых плавок гафния. В заводских условиях на ГНПП «Цирконий» из сплавов кальциетермического гафния с алюминием после ЭЛП был получен гафний чистотой более 99,94 мас.% с содержанием примесей: азот – $3,0 \cdot 10^{-3}$; алюминий – $3,0 \cdot 10^{-3}$; вольфрам – $1,0 \cdot 10^{-3}$; железо – $3,0 \cdot 10^{-3}$; кислород – $4,0 \cdot 10^{-2}$; кремний – $3 \cdot 10^{-3}$; марганец – $3,0 \cdot 10^{-4}$; медь – $2,0 \cdot 10^{-3}$; никель – $3,0 \cdot 10^{-3}$; ниобий – $2,0 \cdot 10^{-3}$; углерод – $3,0 \cdot 10^{-3}$; хром – $1,0 \cdot 10^{-3}$ мас.% [14]. Данный металл по содержанию примесей не уступает йодидному гафнию и может успешно применяться в качестве конструкционного материала горячей зоны ядерных реакторов.

Исследования образцов, представленных на постоянно действующую Выставку - коллекцию веществ особой чистоты (Институт химии высокочистых веществ РАН) показали, что решающий вклад в величину суммарного содержания примесей вносят газообразующие элементы: среднее их содержание в образцах металлов находится на уровне 10^{-4} ат.%; значителен также и вклад распространенных элементов и элементов-аналогов $\sim 10^{-5}$ ат.%. Суммарное содержание примесей в наиболее чистых образцах высокочистого титана, циркония и гафния, представленных на Выставку-коллекцию, составляет $6 \cdot 10^{-3}$ (число проконтролированных примесей 54), $5 \cdot 10^{-3}$ (62) и $5 \cdot 10^{-2}$ ат.% (50) соответственно [15]. Следовательно, дальнейшее повышение чистоты этих металлов может быть достигнуто за счет удале-

ния основных газообразующих примесей и примесей элементов-аналогов.

Представленные в настоящей работе результаты исследований по рафинированию металлов IVA группы методом электронно-лучевой плавки показали, что данный метод является высокоэффективным для снижения содержания металлических и газовых примесей. Использование алюминия в качестве раскисляющего компонента на стадиях восстановительных плавок циркония и гафния приводит к существенному снижению содержания кислорода в металлах (до 0,03...0,004 мас.%) на стадии электронно-лучевой плавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. З.Шиллер, У.Гайзиг, З.Панцер. *Электронно-лучевая технология*. М.: «Энергия», 1980, 528 с.
2. Е.Фромм, Е.Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, 711 с.
3. В.А.Елютин, Л.И.Вороненко, Е.В.Тимофеев. Исследование закономерностей вакуумного электронно-лучевого рафинирования тугоплавких металлов от металлических примесей // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика*. 1983, вып.1(2), с.15-22.
4. С.В.Ладохин, Ю.В.Конюшин. *Электронно-лучевая гарнисажная плавка металлов и сплавов*. Киев: «Наукова Думка», 1988, 144 с.
5. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, В.С.Гуменюк, С.Д.Лавриненко. Улучшение вакуумных условий установки электронно-лучевой плавки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика и техника высокого вакуума»*. 1982, вып.3(21), с.9-12.
6. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, В.А.Еленский и др. Получение высокочистых металлов: титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, вып.1(2), с.72-76.
7. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко и др. Электронно-лучевая плавка циркония // *Вопросы атомной науки и техники, Серия: 2000, №5, с.3-11.*
8. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко и др. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Обзор*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1998, 89 с.
9. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко и др. Исследование процесса рафинирования кальциетермического гафния электронно-лучевой плавкой // *Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»*, 14-19 июня 1999г, г.Алушта, Крым. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999, с.36-37.
10. Х.Р.Смит, Ч.А.Хант, Ч.У.Хэнкс. *Промышленная электронная плавка и ее влияние на химический состав металлов и сплавов*. /В.кн. Электронная плавка металлов. М.: «Мир», 1964, с.11-44.
11. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко. Очистка кальциетермического циркония и гафния от кислорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1997, вып.1(65) - 2(66), с.144-150.
12. М.Л.Коцарь, В.И.Никонов, В.В.Шаталов и др. Особенности электронно-лучевого рафинирования сплавов на основе циркония и гафния./ *XVII научное совещание «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами» Суздаль 9-12 октября 2001г. Тезисы докладов*. М., 2001, с.50-51.
13. М.Л.Коцарь, В.М.Ажажа, М.И.Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*, 1992, вып.2, с.85-92.
14. А.П.Мухачов. *Металевий гафній ядерної чистоти*. Автореф. дис.канд.физ.-мат. наук. Харків, 2001.
15. Л.И.Осипова, К.К.Малышев. Современный уровень чистоты металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты). /В кн. *Чистые металлы (Сборник докладов 7 Международного симпозиума)*, Харьков, 2001, с.17-21.