

## РАФИНИРОВАНИЕ ГАФНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

*А.Е. Дмитренко, В.Н. Пелых, Н.Н. Пилипенко*

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина*

Проведено исследование рафинирования гафния с добавками алюминия от кислорода методом электронно-лучевой плавки. Проведена расчетная оценка прохождения реакции взаимодействия алюминия с кислородом в гафнии, с образованием летучего оксида. Экспериментальные исследования показали высокую эффективность процесса рафинирования гафния данным методом. Показано, что полученный металл удовлетворяет техническим условиям по содержанию металлургических примесей, в том числе алюминия. Приведены результаты микроструктурных исследований и измерения твёрдости.

Гафний обладает уникальным комплексом физико-технических свойств: высокой температурой плавления, высокими прочностными свойствами и хорошей пластичностью, высокой коррозионной стойкостью в воде и паре. Благодаря вышеперечисленным свойствам гафний находит всё большее применение как конструкционный материал горячей зоны ядерных реакторов. Из него изготавливают стержни, которые являются поглощающими элементами в системе управления и защиты ядерных реакторов. Гафний находит широкое применение как легирующий элемент в сплавах, применяемых в судостроении, электротехнике, медицине и т.д. Окись гафния является высокотемпературной керамикой, применяемой в ответственных узлах камер сгорания, сопел и т.д. [1,2].

На свойства гафния сильно влияют содержащиеся в нём примеси; в первую очередь, это касается примесей внедрения, особенно кислорода. Так при повышенном содержании кислорода в гафнии он практически не поддаётся механической обработке, что, естественно, сильно ограничивает возможности его применения в виде изделий для ядерной энергетики (пруток, лента, труба, проволока). Поэтому получение чистого гафния является очень важной и актуальной задачей на сегодняшний момент. Результаты исследований рафинирования гафния дают возможность осуществить научный подход к получению гафния с низким содержанием кислорода для современных технологий и создания конструкционных материалов для атомных реакторов нового поколения и других ответственных применений.

Целью работы является изучение возможности рафинирования кальциетермического гафния от кислорода в процессе электронно-лучевой плавки (ЭЛП), после введения алюминия на стадии восстановления тетрафторида гафния кальцием, а также проведение микроструктурных исследований и измерения твёрдости полученных образцов гафния.

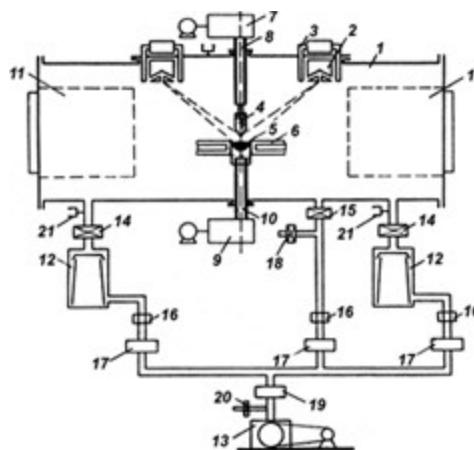
Процесс электронно-лучевой переплава заключается в расплавлении исходного слитка в вакууме и последующей его кристаллизации. Основным меха-

низмом рафинирования металлов от металлических примесей при нагреве в вакууме является – испарение легколетучих металлических примесей.

В процессе переплава возможна очистка от кислорода и углерода в результате образования и удаления летучих окислов СО и СО<sub>2</sub> или летучих оксидов металлов, обладающих более высоким давлением пара, чем у очищаемого металла [3,4].

Процессы рафинирования гафния физическими методами и исследование влияния легирующих элементов на свойства гафния, изучались в ряде работ [4...8].

В качестве исходного материала для исследования использовался кальциетермический гафний, который подвергался электронно-лучевому переплаву на сверхвысоковакуумной установке УПМ-1 [4,9]. Схема установки для электронно-лучевой плавки представлена на рис. 1.



*Рис. 1. Схема установки для электронно-лучевой плавки металлов с применением безмасляной откачки: 1 – корпус установки; 2 – электронно-лучевая пушка; 3 – магнитная отклоняющая система; 4 – переплавляемый электрод; 5 – слиток; 6 – кристаллизатор; 7, 8 – механизм подачи электрода; 9, 10 – механизм вытягивания слитка; 11 – ГИН-5; 12 – диффузионный насос; 13 – форвакуумная камера; 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 – различные вакуумные насосы, клапаны и датчики.*

куумный насос; 14-20 – вакуумные затворы;  
21 – манометрические датчики

Установка изготовлена из нержавеющей стали и собрана на металлических уплотнениях, что позволяет прогревать стенки камеры и внутренние части с целью их обезгаживания. Данная установка имеет шесть электронно-лучевых пушек, расположенных на кольцеобразной станине, мощность электронно-лучевых пушек 60 кВт, диаметр кристаллизатора 45 мм. Система предварительной откачки состоит из двух паромасляных насосов с азотными ловушками производительностью 0,5 м<sup>3</sup>/с, предназначена для откачки установки во время прогрева. При плавке откачка осуществлялась двумя геттеро-ионными насосами ГИН-5 со скоростью откачки 5,0 м<sup>3</sup>/с каждый. Для улучшения вакуумных условий во время плавки, один из насосов был заменен на титановый сублимационный насос.

Предельный вакуум установки составляет 10<sup>-8</sup> Па, в процессе плавки в камере поддерживался вакуум в пределах 10<sup>-2</sup>...10<sup>-3</sup> Па.

Плавка проводилась классическим капельным методом по схеме: нагрев → оплавление → плавка → кристаллизация и осуществлялась на медный водоохлаждаемый поддон; образцы получались в виде цилиндрических слитков весом около 45 г.

Элементный состав гафния до и после ЭЛП определялся с помощью энерго-массанализатора ЭМАЛ-2.

Структура гафния до и после рафинирования исследовалась металлографически. Для выявления микроструктуры проводилось химическое травление с использованием реактива, состоящего из HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Для визуального просмотра шлифов и фотографирования применяли микроскоп ММР-4.

Твёрдость образцов гафния по Бринеллю измерялась прибором ТШ-2, а микротвёрдость прибором ПМТ-3 при нагрузке 0,05 кг.

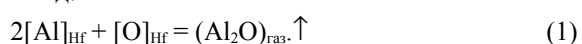
Металл, получаемый в промышленных условиях, содержит значительное количество примесей и требует дополнительной очистки. Наибольшие трудности вызывает очистка от примесей внедрения – кислорода, азота и углерода.

Удаление кислорода из большинства металлов происходит путём образования молекулы оксида основного металла, или углерода, которая затем и испаряется в газовую фазу. Возможны ещё и другие пути удаления кислорода из металлов – осадочное раскисление, а также введение в основной металл третьего компонента [5].

По данным, приведённым в работе [10], видно, что гафний 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 кислорода из гафния.

Снизить содержание кислорода в гафнии можно лишь на предварительных стадиях получения гафния. Для этого в процессе кальциетермического восстановления гафния из его тетрафторида предлагается вводить в металл третий компонент, который бы образовывал летучий окисел. Применяемая при раскислении металла добавка должна иметь большее сродство к кислороду, газообразный субоксид которой обладает при температуре плавления большей летучестью, чем монооксид основного металла. На основании проведенного анализа литературных данных в качестве раскислителя гафния выбран алюминий.

При выполнении данной работы была проведена оценка направления прохождения реакции между кислородом и алюминием в гафнии. Реакция взаимодействия алюминия с кислородом в гафнии с образованием летучего оксида будет иметь следующий вид:



Изменение стандартной свободной энергии этой реакции [10]

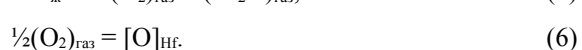
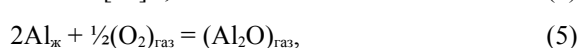
$$\Delta F_{(1)} = -RT \ln k, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура; k – константа равновесия реакции

$$k = \frac{P_{Al_2O}}{a_{[Al]_{\text{Hf}}}^2 \cdot a_{[O]_{\text{Hf}}}}, \quad (3)$$

где  $P_{Al_2O}$  – давление Al<sub>2</sub>O;  $a_{[Al]_{\text{Hf}}}$  – активность алюминия в гафнии;  $a_{[O]_{\text{Hf}}}$  – активность кислорода в гафнии.

Реакцию (1) можно представить в виде комбинации трех реакций:



Будем считать, что раствор алюминия в гафнии идеальный; изменение стандартной свободной энергии растворения алюминия в гафнии

$$\Delta F_{(4)} = 0. \quad (7)$$

По данным [11] для реакции образования Al<sub>2</sub>O изменение свободной энергии

$$\Delta F_{(5)} = -44300 - 14,71T, \quad (8)$$

а изменение свободной энергии при растворения кислорода в гафнии

$$\Delta F_{(6)} = -136770 + 18,55T. \quad (9)$$

Тогда изменение свободной энергии реакции (1) можно рассчитать с помощью значений  $\Delta F$  реакций (7 - 9)

$$\Delta F_{(1)} = \Delta F_{(4)} + \Delta F_{(6)} - \Delta F_{(5)}, \quad (10)$$

но, с другой стороны:

$$\Delta F_{(1)} = -RT \ln \frac{P_{Al_2O}}{a_{[Al]_{гф}}^2 \cdot a_{[O]_{гф}}}, \quad (11)$$

следовательно, можно определить  $P_{Al_2O}$ :

$$\ln P_{Al_2O} = -\frac{F_{(4,1)}}{RT} + \ln a_{[Al]_{гф}}^2 + \ln a_{[O]_{гф}} \quad (12)$$

или

$$P_{Al_2O} = \exp\left(-\frac{F_{(4,1)}}{RT}\right) \cdot a_{[Al]_{гф}}^2 \cdot a_{[O]_{гф}}. \quad (13)$$

Значения активностей алюминия и кислорода в гафнии считаем пропорциональными их концентрации, т.е.  $a_{[Al]_{гф}} \approx C_{Al}$ , и  $a_{[O]_{гф}} \approx \gamma C_O$ , где  $\gamma$  – коэффициент активности кислорода в гафнии.

Используемый для восстановления тетрафторид гафния содержит в среднем 0,1...0,4 мас.% кислорода, а кальций – 0,1 мас.%. Черновой слиток после восстановления будет содержать кислорода 0,2...0,4 мас.%, так как почти весь кислород из шихты перейдет в слиток и только незначительная часть испарится в виде газообразных окислов и уйдет в шлак. Алюминия в черновом слитке должно содержаться 0,7...1,2 мас.%, из расчёта образования летучего окисла  $Al_2O$  при его дальнейшей плавке электронным лучом.

Расчёт изменения стандартной свободной энергии реакции взаимодействия алюминия с кислородом в гафнии при 2500 К даёт величину  $\Delta F_{(4,1)} \approx 39020$  Дж/моль, полученное значение равновесного давления паров  $Al_2O$   $P_{Al_2O}^{равн} \approx \gamma \cdot 10^{-4}$  Па.

Достоверных данных по упругости пара  $Al_2O$  нет. Для грубой оценки можно принять, что упругость пара  $Al_2O$  на порядок ниже упругости пара Al [12]. Тогда при 293 К (на холодной стенке камеры) давление пара  $Al_2O$  будет порядка  $10^{-12}$  Па. Сравним равновесное давление пара  $P_{Al_2O}^{равн} \approx \gamma \cdot 10^{-4}$  и давление пара  $Al_2O$ . Если предполагать, что коэффициент активности в гафнии  $\gamma = 1$ , то тогда  $P_{Al_2O}^{равн} \gg P_{Al_2O}^{упр}$ . Учитывая, что температурные зависимости изменения стандартной свободной энергии растворения кислорода в цирконии и гафнии близки [12], а самый низкий коэффициент активности кислорода в цирконии при 2400 К порядка  $10^{-5}$  [13], принимая  $\gamma = 10^{-5}$ , получим, что  $P_{Al_2O}^{равн}$  отличается от величины упругости пара  $Al_2O$  над стенками камеры. Таким образом, реакция должна проходить в сторону раскисления гафния.

Электронно-лучевая плавка кальциетермического гафния с добавками алюминия (в количестве от стехиометрического состава монооксида  $Al_2O$  до 0,25 мас.%), проведённая в вакууме  $1 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-3}$  Па, показала, что введение алюминия на стадии восстановления и последующая электронно-лучевая плавка позволяют понизить содержание кислорода.

Содержание кислорода и алюминия в черновых слитках приведено в табл. 1. Видно, что добавки алюминия в количестве, близком к стехиометрическому, незначительно уменьшают количество кислорода по сравнению с гафнием, полученным без добавок алюминия. Введение добавок алюминия при восстановлении в количестве 0,2...0,25 мас.% приводят к снижению кислорода в полученном металле до 0,03...0,04 мас.%.

Как показывают экспериментальные результаты (см. табл. 1), снижение содержания кислорода наблюдается уже на стадии восстановления, а существенно после электронно-лучевой плавки. Содержание алюминия во всех полученных после электронно-лучевой плавки образцах гафния составляет  $(2...3) \cdot 10^{-3}$  мас.%, независимо вводились добавки алюминия или нет. Кальциетермический гафний, полученный с использованием добавок алюминия на стадии восстановления, после проведения рафинирования методом ЭЛП, удовлетворяет техническим условиям ТУ 95.1624-87 на гафний марки ГФЭ-1, в том числе и по металлическим примесям.

**Таблица 1**  
Содержание кислорода в кальциетермическом гафнии после электронно-лучевой плавки

| Добавка алюминия, мас.% | Содержание кислорода, мас.% |           |
|-------------------------|-----------------------------|-----------|
|                         | черновой слиток             | после ЭЛП |
| —                       | 0,15                        | 0,045     |
| —                       | 0,17                        | 0,050     |
| —                       | 0,18                        | 0,055     |
| 0,25                    | 0,12                        | 0,030     |
| 0,20                    | 0,10                        | 0,035     |
| 0,20                    | 0,11                        | 0,030     |

Содержание металлических примесей в полученных слитках гафния представлено в табл. 2.

**Таблица 2**  
Содержание примесей в слитках гафния

| Химический элемент | Содержание примесей (мас. %) в слитках |               |
|--------------------|--|---------------|
|                    | до ЭЛП                                 | после ЭЛП     |
| Al                 | 0,026...0,25                           | 0,002...0,003 |
| Si                 | 0,02                                   | 0,0045        |
| Fe                 | 0,04                                   | 0,007         |
| Cu                 | 0,003                                  | 0,0002        |
| Ni                 | 0,026                                  | 0,001         |
| Ti                 | 0,01                                   | 0,001         |
| Nb                 | 0,005                                  | 0,005         |
| Ca                 | 0,23                                   | 0,0005        |
| Cr                 | 0,003                                  | 0,0003        |
| Zr                 | 0,25                                   | 0,25          |

Исследование макроструктуры полученных слитков показало, что структура плотная, крупнозернистая. Наблюдается неоднородность макроструктуры:

от края к центру размер зерна увеличивается от 1 до 5 мм. Внешний вид слитков гафния представлен на рис. 2.



Рис. 2. Внешний вид слитков гафния

Примеси внедрения существенно влияют на механические свойства металлов [14]. Это подтверждают полученные данные по рафинированию гафния. С повышением чистоты гафния его твердость уменьшается с  $HV = 1900 \dots 2200$  МПа (содержание кислорода  $0,10 \dots 0,18$  мас.%), для исходного гафния, до значений  $1300 \dots 1500$  МПа (содержание кислорода  $0,03 \dots 0,05$  мас.%) после ЭЛП. Снижение значений также характерно и для микротвердости. Микротвердость исходного гафния  $H_u = 2900$  МПа, а после ЭЛП составляет  $2400$  МПа, что свидетельствует об увеличении чистоты металла.

По результатам проведенных расчетных и экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Проведена расчетная оценка прохождения реакции взаимодействия алюминия с кислородом в гафнии с образованием летучего окисла. Показано, что прохождение такой реакции направлено в сторону раскисления гафния и, следовательно, на снижение содержания кислорода в нем.

2. Проведение экспериментальных исследований рафинирования кальциетермического гафния с добавками алюминия методом электронно-лучевой плавки показало эффективность введения алюминия на стадии восстановления при последующих электронно-лучевых плавках. Так введение добавок алюминия при восстановлении в количестве  $0,2 \dots 0,25$  мас.% привело к снижению содержания кислорода в полученном металле до  $0,03 \dots 0,04$  мас.%.

3. Показано, что кальциетермический гафний с добавками алюминия после ЭЛП удовлетворяет техническим условиям на гафний по содержанию металлических примесей, в том числе алюминия. Содержание алюминия после всех ЭЛП в гафнии составляло  $(2 \dots 3) \cdot 10^{-3}$ .

4. Исследована структура, твердость и микротвердость полученных образцов гафния, показано существенное улучшение качества металла после электронно-лучевого переплава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Металлургия гафния* // Под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса. М.: «Металлургия», 1967, 307 с.

2. В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, В.Б. Пономаренко. *Гафний в ядерной технике*. Димитровград, НИИАР, 1993, 143 с.

3. 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, с. 264.

4. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 161 с.

5. 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, в. 1(65), 2(66), с. 144 – 150.

6. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко и др. Изучение процесса рафинирования кальциетермического гафния электронно-лучевой плавкой // *Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике», 14-19 июля 1999 г., г. Алушта*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1999, с. 36 – 37.

7. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко, А.Ф. Болков, А.М. Лахов, К.А. Линдт, А.П. Мухачёв, В.И. Попов. Электронно-лучевая плавка титана, циркония и гафния // *Труды XV Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 10-15 июня 2002 г., г. Алушта, с. 159 – 160.

8. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко, А.П. Мухачёв. Очистка кальциетермического гафния // *Сборник докладов IX Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы»*, 21-26 апреля, 2003, г. Харьков, с. 50 – 54.

9. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Сверхвысоковакуумное оборудование для получения сверхчистых металлов. // *Сборник докладов VII Международного симпозиума «Чистые металлы»*, 23-27 апреля, 2001, г. Харьков, с. 64 – 67.

10. Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, 710 с.

11. И.С. Куликов. *Раскисление металлов*. М.: «Металлургия», 1975, 325 с.

12. R.F. Roster, P. Schissel, M.G. Inghram. A Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the Al-Al<sub>2</sub>O System // *J. Chem. Phys.* 1955, v. 23, N 2, p. 339.

13. А.Я. Шиняев, В.В. Сумин, Ш.И. Пуйзулаев. *Оценка термодинамических активностей примесей по кривым ликвидуса в двойных системах с цирконием* // В сб.: *Строение, свойства и применение металлоидов*. М.: «Наука», 1974, с. 91 – 93.

14. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Исследование влияния степени чистоты на свойства ванадия, ниобия и циркония // *Высокочистые вещества*. 1987, №3, с. 55 – 57.

## РАФІНУВАННЯ ГАФНІЮ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ПЕРЕПЛАВУ

*О.Є. Дмитренко, В.Н. Пелих, М.М. Пилипенко*

Проведено дослідження рафінування гафнію з домішками алюмінія від кисню методом електронно-променевої плавки. Проведена розрахункова оцінка проходження реакції взаємодії алюмінію з киснем у гафнії зі створенням летучого окислу. Експериментальні дослідження показали високу ефективність процесу рафінування гафнію даним методом. Показано, що одержаний метал задовольняє технічним умовам по вмісту металевих домішок, у тому числі алюмінію. Приведено результати мікроструктурних досліджень і вимірювання твердості.

## REFINING OF HAFNIUM BY ELECTRON BEAM MELTING

*A.E. Dmitrenko, V.N. Pelykh, M.M. Pylypenko*

In this article the researches of refining of hafnium from oxygen by method of electron beam melting after adding of aluminum in hafnium at stage of recovery of hafnium tetra fluoride is carried out. The computation of passing of reacting of interaction of aluminum with oxygen in hafnium, with formation of volatile oxide is carried out. The experimental researches have shown high effectiveness of process of refining of hafnium by this method. Is shown, that the obtained hafnium contents metallic impurity according to the technical conditions, including aluminum. The results of microstructure investigations and measuring of hardness are reviewed.