



## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ В УКРАИНЕ

С. В. Ладохин, В. С. Вахрушева

Дан краткий анализ современного состояния технологий плавки циркония, изложены предложения по возможным направлениям развития циркониевого производства в Украине. Обосновывается перспективность применения электронно-лучевых металлургической и литейной технологий для этой цели.

Brief analysis of modern state of technologies of zirconium melting is given, proposals on possible trends of development of zirconium production in Ukraine are presented. The prospects of application of electron metallurgical and foundry technologies for this purpose are grounded.

**Ключевые слова:** цирконий; сплавы; губка; вакуумно-дуговая плавка; электронно-лучевая плавка; слиток; литая заготовка; ковка; прессование

В настоящее время на АЭС Украины эксплуатируются 15 энергоблоков, 13 из них — типа ВВЭР-1000, которые вырабатывают около половины электроэнергии страны. Ядерное топливо для этих блоков поставляется из России, поэтому абсолютная зависимость их работоспособности от внешних поставок угрожает энергетической безопасности государства. Попытки найти альтернативные источники ядерного топлива, в частности адаптировать к отечественным атомным блокам топливо фирмы «Вестингауз» (США), пока результатов не дали. Таким образом, проблема создания отечественного ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) относится к числу важнейших, определяющих энергетическую независимость страны. Неотъемлемой составной частью этой проблемы является получение циркония ядерной чистоты и организация производства из него сплавов для изготовления защитных труб-оболочек теплоделяющих элементов (ТВЭЛ), канальных и направляющих труб, кассет, дистанционирующих решеток и других деталей активной зоны атомных реакторов [1].

В связи с этим перед отечественными специалистами стоит задача выбора наиболее рационального с экономической точки зрения способа получения циркония, процесса рафинирующей плавки и формирования слитков сплавов требуемого состава с необходимым комплексом свойств металла, технологий получения трубных заготовок, изготовления из них защитных оболочек ТВЭЛ и других необходимых изделий.

В данной статье авторы предлагают свое видение путей решения этих задач с учетом опыта, накопленного в ходе выполнения Комплексной программы создания отечественного ЯТЦ [2] и последующих работ в этом направлении, выполняемых совместно с Национальным научным центром «Харьковский физико-технологический институт» НАН Украины и Государственным научно-производственным

предприятием «Цирконий» (г. Днепропетровск) в основном по заданиям Минтопэнерго Украины.

В мировой практике для получения циркония наиболее широко используют способ магнийтермического восстановления из тетрахлорида циркония (способ Кроля) [3, 4]. В России для этой цели применяют способ электролитического восстановления из солей  $K_2ZrF_6$ ,  $KCl$  и  $KF$  [1, 3, 5], а в Украине на ГНПП «Цирконий» освоен способ кальцийтермического восстановления из тетрафторида циркония [3, 6]. При магнийтермическом способе исходный металл получают в виде губки, при электролитическом — в виде порошка, а кальцийтермическом — цилиндрической заготовки с малым отношением высоты к диаметру.

В первых двух случаях для последующего металлургического передела с получением слитков сплавов используют вакуумно-дуговую переплав (ВДП), для чего из губки и порошка изготавливают расходные электроды, в которые вводят соответствующие легирующие элементы.

Процесс получения слитков сплавов состоит из двух последовательных переплавов, в первом из которых решается проблема консолидации и рафинирования металла, а во втором — дополнительного рафинирования, гомогенизации металла и формирования требуемой кристаллической структуры слитка. Полученные слитки подвергают ковке и другим способам механической, а также термической обработки с изготовлением трубных заготовок.

Полую трубную заготовку получают различными способами: механической обработкой на токарных и сверлильных станках, прошивкой сплошной или предварительно сверленной поковки с последующей механической обработкой.

Подготовка заготовок к горячему выдавливанию в большинстве случаев завершается укупоркой их в медную оболочку или нанесением на их поверхность электрохимическим способом слоя меди с последующим ее стравливанием либо удалением путем механической обработки. В ряде случаев ее остав-



ляют в качестве подмазочного слоя для дальнейшей деформации. Следующей технологической операцией при производстве труб-оболочек является многократная холодная прокатка с промежуточными термообработками в вакууме.

Способом горячего прессования получают так называемые TREX-трубы (полые трубные заготовки для последующего передела), а из них при помощи холодной прокатки — трубы-оболочки ТВЭЛ [7]. Данную технологическую схему в настоящее время применяют все производители ядерного топлива в мире.

Цилиндрические заготовки циркония кальцийтермического восстановления рафинировать способом ВДП не представляется возможным, поскольку из них весьма сложно изготовить расходный электрод. Для рафинирования этих заготовок удобно использовать электронно-лучевую плавку с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ). Этот процесс освоен на ГНПП «Цирконий», где в печи ЭДП-07 переплавляют заготовки циркония кальцийтермического восстановления в слитки диаметром до 230 мм [8]. Многолетняя практика получения слитков циркония при ЭЛПЕ, а также последующее освоение электронно-лучевой гарнисажной плавки (ЭЛГП) с рафинированием металла в тиглях с электромагнитным перемешиванием (ЭМП) расплава на переоснащенной в литейную установку печи ЕМО-250 [9] обусловили в нашей стране накопление большого опыта электронно-лучевой плавки циркония, в отличие от других производителей этого металла в мире. Получаемые при этом слитки и заготовки из циркония ядерной чистоты могут быть использованы для выплавки сплавов и изготовления из них защитных оболочек ТВЭЛ и других необходимых изделий.

Исследования по получению из циркония кальцийтермического восстановления КТЦ-100 трубных заготовок проводили по двум технологическим схемам (рис. 1). Первая показывает технологию выплавки слитков двойным ВДП, вторая — технологию электронно-лучевой гарнисажной плавки с получением трубных заготовок способами литья. Первую схему реализовали в ННЦ «ХФТИ» НАН Украины [10], вторую — во ФТИМС НАН Украины совместно с ГНПП «Цирконий» [11]. В обоих случаях выплавляли сплав состава Zr-1Nb, из которого изготовили опытные партии труб-оболочек ТВЭЛ.

Слитки и литые заготовки получали с использованием тройной шихты, состоящей из циркония КТЦ-100, йодидного циркония (вводили в шихту до 30 % для снижения содержания кислорода в сплаве до требуемого по техническим условиям уровня) и ниобия [12]. TREX-трубы в обоих случаях изготавливали по разработанной в Государственном предприятии «Научно-исследовательский трубный институт» технологической схеме производства горячепрессованных труб [13]. Данная технология позволяет использовать вместо традиционнойковки высокотемпературное прессование литых трубных заготовок в β-области с высокими степенями деформации и последующей закалкой с прокатного нагрева. Высокотемпературное прессование (коэффициенты вытяжки  $\mu = 25...48$ ) способствует перекристаллизации литой структуры заготовки и формированию однородной структуры мартенситного

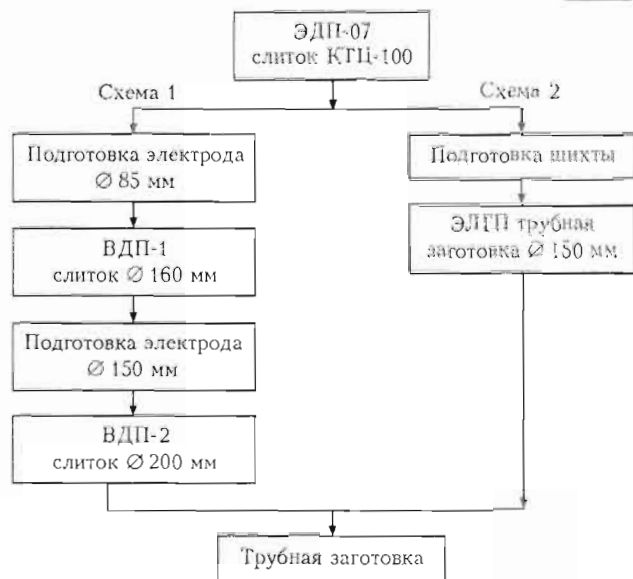


Рис. 1. Схемы получения трубных заготовок в проведенных экспериментах

типа. Металл заготовок, выплавленных с использованием электронно-лучевой плавки с применением ЭМП расплава, после прессования по разработанной технологии имеет достаточную технологическую пластичность для последующего холодного передела.

Изготовление из этого металла труб-оболочек ТВЭЛ показало, что по качественным показателям трубы соответствуют всем требованиям (технологических условий, стандартов ASTM) к трубам-оболочкам. Комплексная оценка качества этих труб подтвердила возможность использования данной технологии [10, 11, 14].

Следует отметить, что практическая постановка вопроса о получении трубных заготовок способами литья стала возможной после разработки указанной технологии производства горячепрессованных труб. Преимущества литейных технологий, по сравнению с традиционной, заключаются в сокращении количества технологических операций и отходов, отсутствии необходимости в дорогостоящем ковочном и механическом оборудовании, уменьшении насыщения металла кислородом.

В целом результаты проведенных исследований дают основание утверждать, что разработанные технологии получения циркония кальцийтермического восстановления, выплавки на его основе сплавов и изготовления из них защитных оболочек ТВЭЛ и других деталей активной зоны атомных реакторов позволяют решить задачи создания отечественного ЯТЦ или его элементов. Основная трудность здесь заключается в получении кальция высокой чистоты с достаточно низким содержанием кислорода, необходимого для реализации процесса кальцийтермического восстановления циркония, ранее поставляемого из России.

В последнее время при обсуждении перспектив и направлений развития циркониевого производства в Украине многие специалисты отдают предпочтение способу Кроля как более экономичному, по сравнению с другими способами восстановления циркония. При этом основными аргументами являются опыт других стран-производителей циркония,

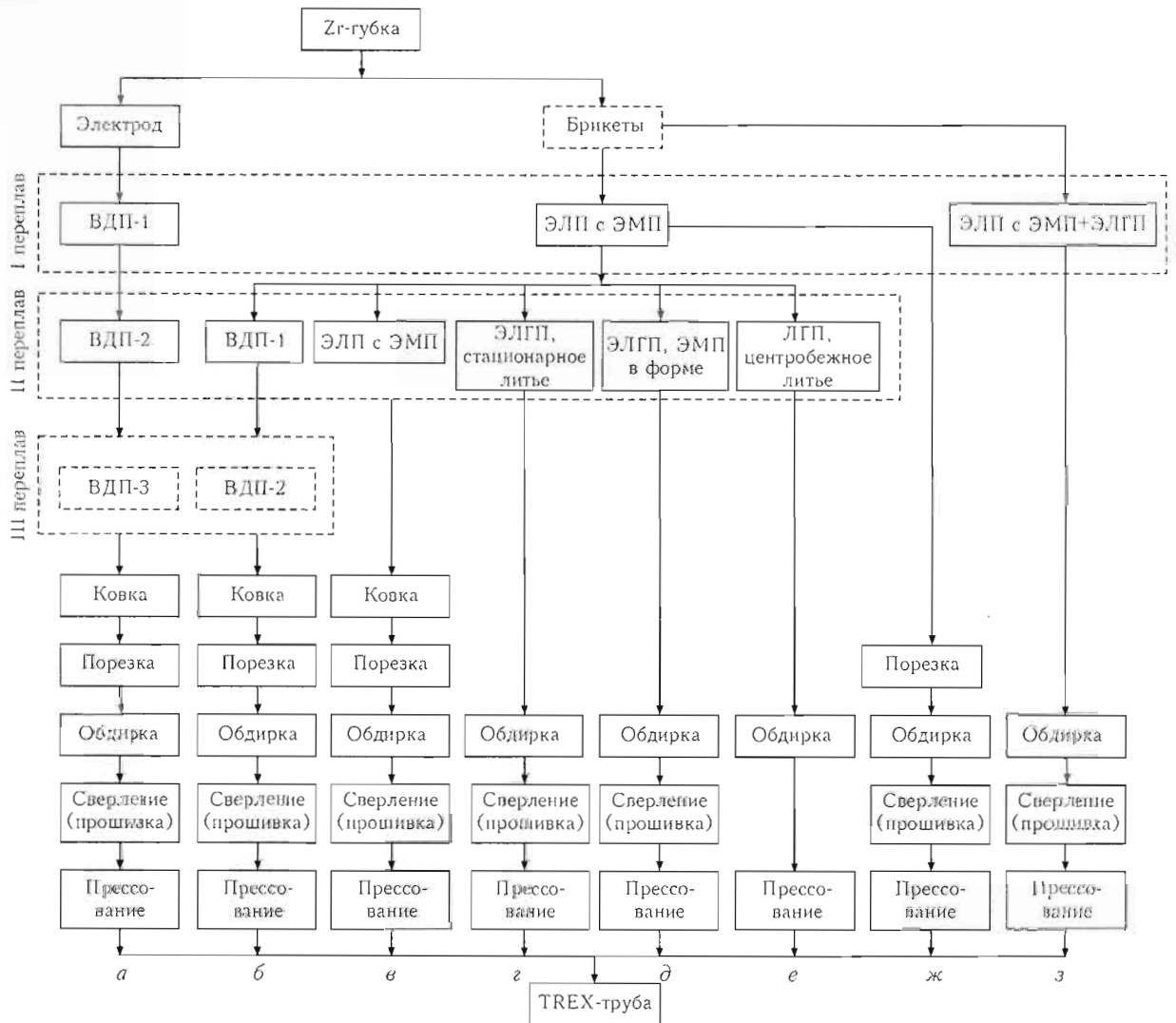


Рис. 2. Принципиальные технологические схемы получения трубных заготовок из сплавов циркония: а — традиционная с использованием ВДП; б, в — грубых заготовок из слитка второго передела; г-е — литых трубных заготовок с двукратным переделом; ж — трубных заготовок из слитка первого передела; з — литых трубных заготовок с однократным переделом

а также интенсивные работы в этом направлении в России [15].

В случае принятия такой позиции перед отечественными металлургами встанет проблема выбора наиболее рационального способа плавки и рафинирования губки циркония, получения заготовок для последующего передела в необходимые изделия, прежде всего в защитные оболочки ТВЭЛ, поскольку в Украине отсутствует технология ВДП циркония. Для ее создания требуется не только время, но и большие финансовые вложения. В то же время в стране накоплен уникальный опыт ЭЛП этого металла, который целесообразно использовать. Безусловным преимуществом ЭЛП является более эффективное рафинирование, в том числе от примесей введения [16], удаление которых из циркония при ВДП связано с серьезными затруднениями.

На рис. 2 приведены возможные варианты технологических схем получения TREX-труб, которые могут быть реализованы на практике при создании отечественного ЯТЦ. Эти схемы учитывают возможность получения трубных заготовок как из слитков, так и способами литейной технологии.

Схема на рис. 2, а представляет собой традиционный технологический процесс с использованием для получения слитков ВДП расходных электродов, изготавливаемых из губки. Как правило, проводится два передела — рафинирующий и гомогенизирующий, но на практике иногда бывает три и более [17]. Такой процесс в настоящее время используют во всех странах, имеющих циркониевое производство. В России исходный цирконий получают способом электролитического восстановления в виде порошка, для рафинирования и гомогенизации которого с формированием слитков также применяют двукратный ВДП.

Все другие схемы на рис. 2 описывают варианты с использованием ЭЛП. Авторы являются сторонниками реализации в Украине одной из этих схем, однако в настоящее время затруднительно установить наиболее перспективную. Это связано с тем, что в приведенных схемах предлагаются некоторые технические решения, пока не прошедшие экспериментальную проверку либо прошедшие ее в ограниченном масштабе. Это обусловило необходимость обоснования целесообразности их применения с учетом опыта, имеющегося при плавке других металлов.



Все эти схемы предусматривают проведение первого переплава с формированием слитка в электронно-лучевых установках с промежуточной емкостью, что представляется целесообразным с учетом высокой рафинировочной способности этого процесса. В качестве шихты используют губку, которую прессуют в брикеты.

В практике циркониевого производства опыта ЭЛП губки пока нет, но такой опыт в нашей стране накоплен при производстве титана. Полученные данные подтверждают перспективность этого подхода [18]. Заслуживает внимание и возможность плавки не губки, а непосредственно крицы, образующейся при магниитермическом восстановлении. Плавку последней в электронно-лучевых установках интенсивно исследуют в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины при получении титана [19].

Поскольку плавка губки сопровождается интенсивным газовыделением, важным становится вопрос о выборе наиболее рациональных источников нагрева, т. е. электронно-лучевых пушек. Этому вопросу всегда уделяли много внимания, о чем свидетельствует рассмотрение конструкций пушек практически во всех монографиях по ЭЛП, в том числе опубликованных в последнее время [11, 18, 20].

Среди исследований в этом направлении следует выделить работу [21], посвященную анализу состояния разработки и применения пушек различного типа для ЭЛП, включая компактные аксиальные электронно-лучевые нагреватели нового поколения. В рассматриваемом случае в качестве источника нагрева целесообразно использовать пушки высоковольтного тлеющего разряда (ВТР), которые в свое время разрабатывались специально для плавки газонасыщенных материалов [22] и работоспособность которых в нашей стране проверена и при плавке губчатого титана [23, 24].

Другой принципиальной особенностью предлагаемого первого переплава является проведение процесса с ЭМП расплава при формировании слитка в кристаллизаторе, которое в данном случае используется с целью интенсификации процессов рафинирования. В практике ЭЛП применение ЭМП расплава для этой цели известно только при рафинировании ниобия [11]. Полученные положительные результаты свидетельствуют о целесообразности проведения специальных исследований в этом направлении также при ЭЛП губки циркония.

Схема на рис. 2, б отображает вариант, при котором второй переплав слитка ЭЛП первого переплава проводится в вакуумно-дуговой печи, т. е. по традиционной для получения слитка циркония технологии. Именно эта схема проверена в исследованиях ННЦ «ХФТИ» [10].

Схема на рис. 2, в предусматривает использование при обоих переплавах ЭЛП с ЭМП расплава в кристаллизаторе. При этом основная задача использования ЭМП при втором переплаве заключается в улучшении кристаллической структуры металла. Как и в рассмотренном случае применения перемешивания для интенсификации процессов рафини-

рования, имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по наложению электромагнитных полей при формировании слитка циркония достаточно ограничен [11], что также указывает на необходимость проведения дополнительных исследований в этом направлении. Об эффективности использования электромагнитных воздействий для улучшения структуры свидетельствует опыт получения слитков стали, алюминия, магния [25, 26].

Преимуществом данной схемы является исключение из технологической цепочки ВДП, который по эффективности рафинирования уступает ЭЛП.

Во всех трех рассмотренных вариантах технологических схем полученные слитки в последующем проходят идентичные операцииковки и других способов обработки для изготовления TREX-труб.

Схемы на рис. 2, г-е отображают варианты получения трубных заготовок с использованием способов литейной технологии литьем в кокиль и металлическую форму с наложением электромагнитных полей на расплав в форме и центробежным литьем. Во всех этих вариантах металл проходит двукратную ЭЛП: первая плавка — при переплаве брикетов губки в слиток, вторая — в гарнисажной емкости с ЭМП расплава и последующим литьем трубных заготовок. Преимуществом всех этих схем является исключение из технологического процессаковки, сопровождающейся не только заметными потерями металла, но и насыщением его кислородом. Применение ЭМП расплава в гарнисажном тигле гарантирует накопление требуемой массы расплава в тигле, обеспечивает возможность выплавки многокомпонентных сплавов, сокращает удельный расход электроэнергии и потери металла испарением.

Результаты экспериментальной проверки указанных схем изложены в работе [11]. Но поскольку в настоящее время в стране не производят циркониевую губку, в качестве исходного металла в проводившихся экспериментах использовали цирконий кальцийтермического восстановления, первый переплав которого проводят в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью [6]. Это же относится и к схеме на рис. 2, б, проверенной в работах ННЦ ХФТИ [10].

Схемы на рис. 2, ж, з относятся к разработкам, которые следует рассматривать как перспективные. Для их экспериментальной проверки необходимо проведение специальных исследований, причем только с использованием губки. Особенность обеих схем заключается в том, что слиток для изготовления трубных заготовок получают однократным электронно-лучевым переплавом губки (схема ж) или литье заготовок выполняют также после однократной плавки губки (схема з). Такой подход представляется возможным, поскольку ЭЛПЕ позволяет осуществлять процесс рафинирования с любой необходимой скоростью. О перспективности работ в этом направлении может свидетельствовать проведение в США исследований по получению слитков сплава титана Ti-6Al-4V с однократным электронно-лучевым переплавом титановой губки [27]. Вероятно, что в качестве источников нагрева при ре-



ализации рассматриваемых схем предпочтительно использовать пушки ВТР.

Поскольку в настоящее время в мировой практике отсутствует опыт плавки губки циркония в электронно-лучевых печах, для экспериментальной проверки изложенных предложений целесообразно до создания ее отечественного производства приобрести необходимое для таких исследований количество губки в странах, где налажено промышленное производство этого материала (США, Франция, Индия и др.). Сами исследования могут быть проведены во ФТИМС и на ГНПП «Цирконий». В этих организациях имеется необходимое оборудование и накоплен опыт ЭЛП циркония.

Заслуживает внимания еще один вопрос, касающийся получения и рафинирования ниобия. Этот металл является основным легирующим элементом в используемых в нашей стране сплавах циркония, который Украина приобретает за рубежом. В то же время в стране имеются запасы ниобиевого сырья, а необходимость в организации производства высококачественного ниобия возникнет не только при получении сплавов для ЯТЦ, но и в связи с тем, что в ближайшем будущем перед нашей страной встанет проблема получения сверхпроводящих материалов, в изготовлении которых ниобий высокой чистоты играет определяющую роль [28].

В заключение отметим, что авторы отдают предпочтение технологиям, в которых трубные заготовки из сплавов циркония получают способами литья в электронно-лучевых установках, а изготовление ТРЕХ-труб осуществляют по схеме высокотемпературного прессования в  $\beta$ -области с использованием деформации больших степеней при прессовании и закалке с прокатного нагрева, что исключает из технологического процесса ковку. Однако, учитывая, что среди специалистов однозначного мнения по этим вопросам нет, представляется целесообразным провести их всестороннее обсуждение с тем, чтобы выработать рекомендации по наиболее рациональному пути решения поставленной проблемы.

1. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 256 с.
2. Исследования и разработки по развитию производства циркониевых сплавов и изделий в Украине / А. П. Чернов, Г. Р. Семенов, В. И. Лапшин и др. // Труды 14-й Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Крым, 12–17 июня 2000 г.). — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. — С. 98–100.
3. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриченко и др. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. — 89 с.
4. Черняева Т. П., Стукалов А. И., Грицина В. М. Кислород в цирконии. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. — 112 с.
5. Production of Zirconium Alloys and Zirconium Alloys Components in Russia / V. M. Arjakova, S. F. Fedotov, E. I. Popov et al. // Proc. conf. «Electron beam melting and refining-state of the art 1995». — Englewood, NJ, 1995. — P. 209–214.
6. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины / Ю. Ф. Коровин, В. К. Чупринко, К. А. Линдт и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 1994. — № 2. — С. 114–124.
7. Технология изготовления изделий из циркониевых сплавов для атомной энергетики и некоторые свойства сплавов циркония / В. М. Ажажа, В. С. Вахрушева, Т. А. Дергач и др. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. — 115 с.

8. Получение высококачественных циркония и гафния / М. Л. Кочарь, В. М. Ажажа, М. И. Борисов и др. // Высококачественные вещества. — 1992. — № 4. — С. 85–92.
9. Получение литых трубных заготовок из сплавов циркония в электронно-лучевых установках / С. В. Ладохин, В. Г. Шмигдин, В. Б. Чернявский, Н. И. Матюшенко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 1999. — № 2. — С. 21–27.
10. Виробництво партії трубних заготовок трекс-труб та виготовлення дослідно-промислової партії твельних труб зі сплавом Zr1Nb із вітчизняної сировини / В. М. Ажажа, Б. В. Борц, І. М. Бутенько та ін. // Наука та інновації. — 2006. — № 6. — С. 18–30.
11. Электронно-лучевая плавка в литейном производстве / С. В. Ладохин, Н. И. Левицкий, В. Б. Чернявский и др. — Киев: Сталь, 2007. — 626 с.
12. Выплавка циркониевого сплава КТЦ110 с использованием комбинированной шихты и получение слитков в электронно-лучевых установках / В. Б. Чернявский, Т. В. Лапшук, А. С. Гладков и др. // Процессы литья. — 2005. — № 4. — С. 53–59.
13. Вахрушева В. С. Формування структури та властивостей сталі і сплавів при виготовленні труб для ядерних енергетичних установок: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Дніпропетровськ, 2003. — 36 с.
14. Вахрушева В. С., Сухомлин Г. Д., Дергач Т. А. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 1999. — № 2. — С. 27–32.
15. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них / А. К. Шиков, А. Д. Никулин, А. В. Никулина и др. // Физика и химия обраб. материалов. — 2001. — № 6. — С. 5–14.
16. Электронно-лучевая плавка циркония / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриченко и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2000. — № 5. — С. 3–11.
17. Nuclear Fuel Complex // Bulletin. — Hyderabad, India, 2001–2002. — 62 p.
18. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Р. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 248 с.
19. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В. Получение титановых слитков из недробленых блоков губчатого титана методом электронно-лучевой плавки // Тр. междунар. конф. «Титан-2005 в СНГ» (Киев, 22–25 мая 2005 г.). — Киев, 2005. — С. 294–295.
20. Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 266 с.
21. Robert McKoon. Design and Application of Electron Beam Guns // Electron Beam Melting and Refining-State of the art 2000: Proc. conf. — Englewood, NJ, 2000. — P. 103–113.
22. Удрис Я. Я., Чернов В. А. Электронная пушка высоковольтного тлеющего разряда (ВТР) как стабильный источник нагрева при повышенном газовыделении // Спец. электрометаллургия. — 1981. — Вып. 46. — С. 73–79.
23. Electron Beam Melting Titanium Sponge Using High-Voltage Glow Discharge Guns / A. L. Tikhonovskii, N. K. Lascuk, A. A. Tur et al. // Advances in Spec. Electrometallurgy. — 1993 — № 10. — P. 70–73.
24. International Company Antares // Бюллетень. — Киев, 2002. — 10 с.
25. Самойлович Ю. А. Кристаллизация слитка в электромагнитном поле. — М.: Металлургия, 1986. — 168 с.
26. Ефимов В. А., Эльдарханов А. С. Технологии современной металлургии. — М.: Новые технологии, 2004. — 784 с.
27. Wood J. R. Producing Ti-6Al-4V Plate from Single-Melt EBCHM Ingot // JOM. — 2002. — 54, № 2. — P. 56–58.
28. Ниобий и тантал / А. Н. Заликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. — М.: Металлургия, 1990. — 296 с.

Физико-технолог. ин-т металлов и сплавов  
НАН Украины, Киев

ГП «Науч.-исслед. и конструкторско-технолог. ин-т  
трубн. пром-сти им. Я. Е. Осадья», Днепрпетровск

Поступила 18.04.2008