

На правах рукописи



ФИЛАТОВА НАДЕЖДА КОНСТАНТИНОВНА

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ ГАФНИЯ
ДЛЯ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016 г.

Работа выполнена в государственном научном центре российской федерации акционерном обществе «Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»).

Научный руководитель:

кандидат технических наук, ведущий эксперт
АО «ВНИИНМ»

Аржакова Валентина Михайловна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, начальник лаборатории
«Титановые сплавы для конструкций самолетов и
двигателей»
(ФГУП ГНЦ «ВИАМ»)

Ночовная Надежда Алексеевна

кандидат технических наук, доцент кафедры ЦМЗ,
заместитель директора института ЭкоТех по учебно-
воспитательной работе (НИТУ «МИСИС»)

Кропачев Андрей Николаевич

Ведущая организация

Национальный Исследовательский
Ядерный Университет «Московский
Инженерно-Физический Институт»
(НИЯУ «МИФИ»)

Защита диссертации состоится «24» ноября 2016 года в 11 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН и на сайте института www.imet.ac.ru.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

Ученый секретарь
Диссертационного совета, к.т.н.



Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из приоритетных задач при эксплуатации действующих и создании ядерных реакторов нового поколения является повышение безопасности и ресурса органов регулирования. Для решения этих задач необходимо использование новых перспективных конструкционных материалов поглотителей нейтронов, одним из которых является гафний благодаря комплексу физико-химических и механических свойств, а именно:

- высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, незначительно меняющееся в процессе длительного облучения;
- высокое сопротивление коррозии, позволяющее использовать его без защитной оболочки в контакте с водой и паром в активной зоне реактора;
- достаточный уровень механических свойств для удовлетворения требований, предъявляемых к элементам органов регулирования (ОР);
- высокая термическая и радиационная стойкость при длительном облучении;
- технологичность.

Крупнейшими производителями гафния являются США и Франция. Основные фирмы, производящие гафниевую продукцию: Teledine Wah Chang (США), Western Zirconium Co (США), а также Cezus (Франция). В США для получения гафния используют метод магнитермического восстановления тетраоксида гафния, во Франции гафний получают методами электролиза расплава солей и йодидного рафинирования.

В СССР на «Приднепровском химическом заводе» было создано металлургическое производство гафния методом кальциетермического восстановления, из которого в 1979 году методом электронно-лучевого переплава был получен первый слиток гафния. К 1991 году было произведено 15 тонн гафния методом кальциетермического восстановления. Однако слитки из гафния на основе кальциетермического гафния характеризовались повышенным содержанием и неоднородным распределением примесей.

Производство гафния в СССР базировалось на Украине и после распада СССР в России отсутствовало собственное производство гафния. В 2000 году в АО «ВНИИНМ» было создано опытно-промышленное производство слитков и изделий из кальциетермического гафния украинского производства. Для создания российского промышленного производства были разработаны и выполнены две программы:

- № 981-46/672 от 04.03.99 «Реконструкция части химического передела циркониевого производства в гафниевое»;
- № 981-14/614 от 01.02.2007 «Организация и выпуск гафниевых пластин и труб на АО «ЧМЗ»».

За последнее десятилетие произошло расширение областей применения гафния и рост потребностей атомной промышленности в изделиях из гафния. В России в начале этого тысячелетия выпускалось около 500 килограммов гафния в год, а в 2010 году выпуск увеличился до 3 тонн в год.

В 2009 году на АО «ЧМЗ» совместно с АО «ВНИИНМ» было создано промышленное производство электролитического порошка гафния. В связи с этим стала актуальной задача разработки промышленной технологии выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка российского производства, позволяющей получать химический состав слитков, соответствующий требованиям российской нормативной документации и их однородную макро- и микроструктуру. Данная задача достигается путем исследования качества исходных материалов и требований, предъявляемых к ним и слиткам, к каждой технологической операции, начиная с подготовки исходных материалов и до получения слитка. Однако следует особо отметить, что в электролитическом порошке допускается в два раза большее содержание титана, чем регламентируется в требованиях к слиткам гафния, что необходимо учесть при разработке промышленной технологии получения слитков гафния. Помимо этого, на всех стадиях производства слитков и изделий образуются обороты, которые необходимо классифицировать и

разработать технологические схемы их переработки с целью повышения технико-экономических показателей производства изделий из гафния.

Степень разработанности. Существенный вклад в изучение плавки слитков гафния методом вакуумно-дугового переплава внесли работы Goodwin I.G., Hoge H. Теоретическая база исследований рафинирования гафния методом электронно-лучевого переплава описана в работах Аржаковой В.М., Елютина А.В., Зверева В.О., Мухачева А.П.

Анализ монографической и периодической литературы по проблематике диссертации показал, что научные публикации по вопросам технологии и параметрам производства слитков гафния на основе электролитического порошка отсутствуют.

Цель работы – разработка и научное обоснование оптимальных параметров промышленной технологии получения слитков гафния для нужд атомной промышленности России.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработаны промышленные технологические схемы получения слитков гафния на основе исходного шихтового материала российского производства с целью импортозамещения.
2. Установлены зависимости качественных показателей расходуемых электродов для вакуумно-дуговой и расходуемых заготовок для электронно-лучевой плавки от режимов прессования, спекания и сварки брикетов на основе электролитического порошка гафния с целью получения необходимых механических характеристик.
3. Определены и научно обоснованы параметры первого и второго переплавов электролитического порошка гафния, позволяющие получить слитки гафния, соответствующие требованиям нормативной документации.
4. Проведена классификация оборотов, образующихся на всех технологических операциях производства гафниевых изделий, разработаны способы возвращения оборотов в производственный цикл с целью снижения себестоимости гафниевых изделий.

Научная новизна

1. Научно обоснованы и экспериментально подтверждены коэффициенты зависимостей между силой тока и диаметром кристаллизаторов для первого и второго вакуумно-дуговых переплавов слитков гафния на основе электролитического порошка, обеспечивающие стабильность плавки, проплавление периферийных зон и получение плотной, однородной структуры слитков после второго переплава.
2. Проведен теплофизический расчёт кристаллизации слитков в процессе вакуумно-дугового переплава, разработан новый метод определения оптимального режима выведения усадочной раковины при последнем вакуумно-дуговом переплаве для устранения литейных дефектов в верхней части слитка.
3. На основе физико-химического расчета коэффициентов разделения гафния от примесей установлено, что наиболее трудно удаляемой примесью является титан, который снижает коррозионную стойкость изделий из гафния. Построена зависимость степени очистки гафния от титана в процессе электронно-лучевой плавки от режимов переплава, позволяющая определить оптимальные параметры плавки, обеспечивающие снижение содержания титана в гафнии до уровня менее 0,005 масс. %.

Практическая значимость

1. Разработана и внедрена в промышленное производство технология формирования расходуемых электродов из брикетов на основе электролитического порошка гафния для вакуумно-дуговой плавки и расходуемых заготовок для электронно-лучевой плавки.
2. Внедрены в промышленное производство две технологические схемы выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка в зависимости от содержания в нем титана.
3. Разработана и внедрена в промышленное производство технология выплавки слитков гафния на основе оборотов в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем, позволяющая эффективно перерабатывать компактные обороты гафниевого производства.

4. Разработанные научные и технологические решения внедрены в промышленном производстве в АО «ЧМЗ» (с 2009 г. по настоящее время), что позволило получать слитки гафния российского производства.

Личный вклад автора. Постановка задач исследования и выбор научных подходов к их решению, обработка результатов экспериментов, формулирование выводов, подготовка публикаций. Разработка промышленных технологических схем производства слитков гафния и их параметров.

Автор принимал непосредственное участие в качестве ответственного исполнителя и руководителя работ, в проведении экспериментальных плавов гафния и исследований качества слитков.

Методология и методы исследования. Для достижения сформулированной цели и решения поставленных задач в работе применялись физико-химические методы исследования, в частности, методы масс-спектрометрии и инфракрасной абсорбции для определения химического состава слитков.

Положения, выносимые на защиту

1. Промышленные технологические схемы и их параметры получения слитков гафния на основе электролитического порошка и оборотов.

2. Коэффициенты зависимостей между силой тока и диаметром кристаллизаторов для первого и второго вакуумно-дуговых переплавов слитков гафния на основе электролитического порошка.

3. Результаты теплофизического расчёта кристаллизации слитков в процессе вакуумно-дугового переплава и новый метод определения оптимального режима выведения усадочной раковины при последнем вакуумно-дуговом переплаве.

4. Результаты физико-химического расчета коэффициентов разделения гафния от примесей и зависимость степени очистки гафния от титана в процессе электронно-лучевой плавки от режимов переплава.

5. Результаты исследований качества промышленных слитков гафния.

6. Классификация оборотов гафниевого производства, технологические схемы и параметры переработки оборотов гафниевого производства.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, получением промышленных слитков гафния, удовлетворяющим всем требованиям нормативной документации с 2009 г. по настоящее время.

Апробация результатов работы. Результаты работы были представлены в виде докладов на: Научно-технической конференции «МАЯТ-2» (г. Туапсе, 2003 год); 27 Бочваровском конкурсе молодых специалистов (г. Москва, 2008 год); Молодежной научно-технической конференции «Современные проблемы металловедения» (г. Гагры, 2009 год); Молодежной конференции «Молодежь в науке» (г. Саров, 2009 год); EB-conference melting and refining alloys (Reno, 2010 год), Открытой научно-технической конференции молодых специалистов «ОНТК-2013» (г. Глазов, 2013 год); Научно-технической конференции МАЯТ-2014 (г. Звенигород, 2014 год); EB-conference melting and refining alloys (Reno, 2014 год), Открытой научно-технической конференции молодых специалистов «ОНТК-2015» (г. Глазов, 2015 год).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 120 наименований, приложения. Работа изложена на 157 страницах, содержит 71 рисунок, 28 таблиц и 61 формулу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы ее цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе на основе анализа литературных источников показано, что главной особенностью гафния является его высокое сечение захвата тепловых нейтронов (115 барн) в сочетании с высокими коррозионными свойствами, а также тугоплавкостью, которая позволяет

использовать его для изготовления органов регулирования, предназначенных для длительной безремонтной эксплуатации ядерных реакторов.

Химическая активность гафния и требования, предъявляемые к химическому составу слитков, показали, что выплавку слитков гафния необходимо осуществлять в вакууме двукратным переплавом в медные водоохлаждаемые кристаллизаторы методами вакуумно-дугового или электронно-лучевого переплавов.

Основные способы получения гафния: магниетермический, кальциетермический и электролитический. В СССР на «Приднепровском химическом заводе» был разработан и внедрен кальциетермический способ получения гафния, однако, после распада СССР в России отсутствовало собственное производство гафния.

В 2009 году на АО «ЧМЗ» совместно с АО «ВНИИНМ» разработана и внедрена технология получения электролитического порошка гафния. Изменение исходного шихтового материала с кальциетермического на электролитический порошок гафния потребовало проведения исследований, направленных на создание промышленной технологии производства слитков гафния из исходного материала российского производства с целью импортозамещения.

Рассмотрена кинетика рафинирования гафния от легколетучих примесей в электронно-лучевых установках различного типа. Определено, что электронно-лучевая плавка может использоваться как для первого рафинирующего переплава слитков гафния, так и для переработки оборотов гафниевого производства.

Вакуумно-дуговой переплав обеспечивает высокий выход в годное, плотную однородную структуру. Недостатком вакуумно-дугового переплава является меньшая эффективность рафинирования по сравнению с электронно-лучевой плавкой за счет экранирования поверхности расплава расходуемым электродом и меньшей степенью вакуума.

Во второй главе определены качественные показатели электролитического порошка гафния производства АО «ЧМЗ»: химический и фракционный состав. Проанализированы требования, предъявляемые к химическому составу электролитического порошка марки ПГЭ-1 и слиткам марки ГФЭ-1. Отмечено отличие, а именно, в электролитическом порошке допускается в два раза большее содержание титана до 0,01 масс. %, чем в слитке – менее 0,005 масс. %, а

Разработаны и описаны две технологические схемы выплавки слитков гафния в зависимости от содержания титана в электролитическом порошке (рисунок 1).

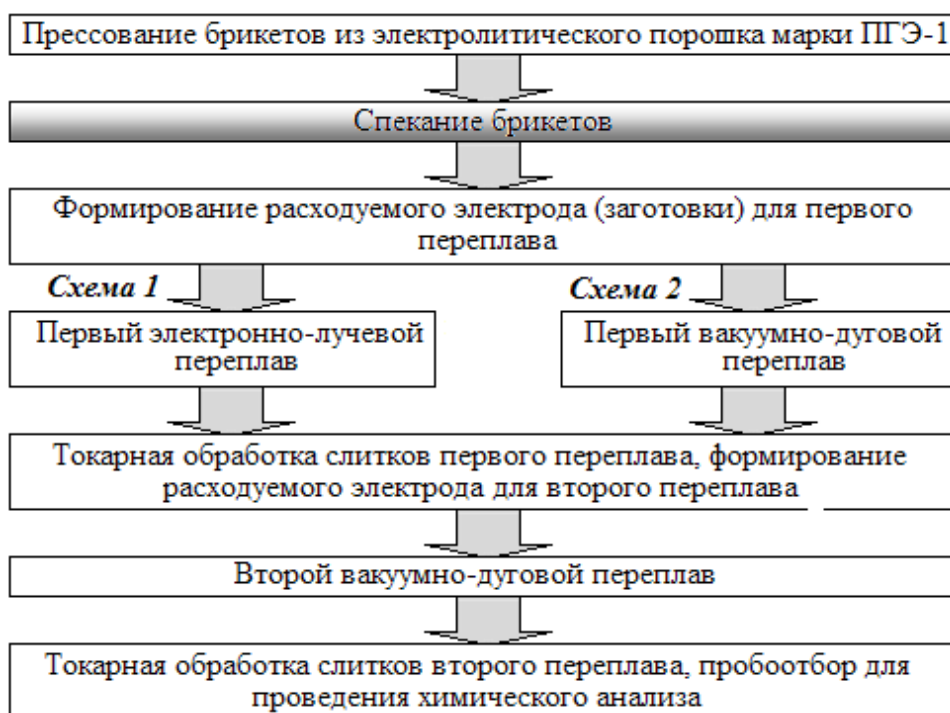
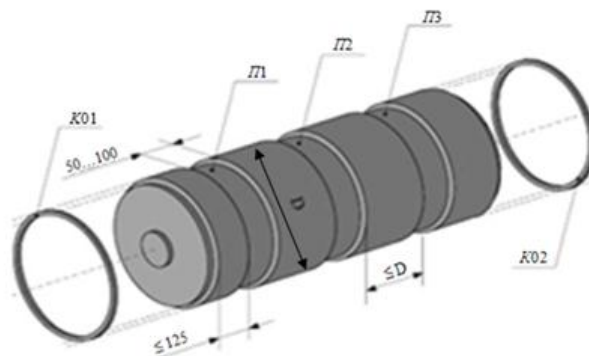


Рисунок 1 – Технологические схемы выплавки слитков гафния

Преимуществом схемы 1 является высокий выход в годное, а схемы 2 – высокая эффективность рафинирования, позволяющая снизить содержание титана до значения менее 0,005 масс. %, что соответствует требованиям к химическому составу слитков марки ГФЭ-1.

Рассмотрены технологические схемы производства гафниевых изделий (пластины и трубы), описаны обороты, получаемые на каждой технологической операции.

Разработана схема отбора проб для проведения химического анализа слитков гафния (рисунок 2).



П1-П3 – места отбора проб в виде стружки для определения металлических примесей;
K01, K02 – места отбора проб в виде колец для определения газовых примесей

Рисунок 2 – Схема отбора проб для проведения химического анализа

Рассмотрены методики исследований:

- плотности брикетов;
- удаления примесей во время спекания, температуры и времени спекания брикетов;
- прочности сварного шва электронно-лучевой сварки брикетов на основе электролитического порошка гафния;
- оценки качества слитков гафния на соответствие требованиям нормативной документации.

В третьей главе представлены результаты разработки и научного обоснования параметров технологических схем (рисунок 1) получения слитков гафния на основе электролитического порошка гафния и исследование их качества.

Первоначально была получена зависимость относительной плотности (отношение плотности брикета к теоретической плотности гафния) брикетов на основе электролитического порошка гафния от удельного давления прессования (рисунок 3).

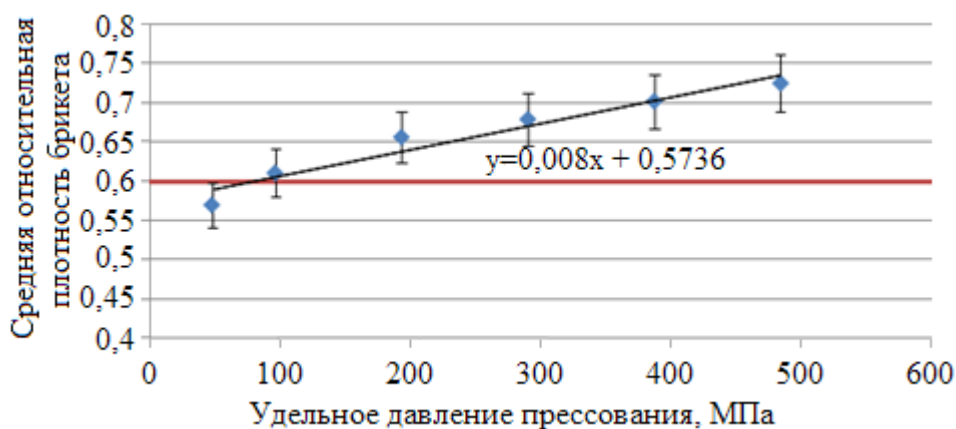


Рисунок 3 – Зависимость средней относительной плотности брикетов от удельного давления прессования, горизонтальной линией указано значение минимальной допустимой относительной плотности, равное 0,6

Экспериментально установлено, что у брикетов, спрессованных с удельным давлением прессования менее 98 МПа, средняя относительная плотность до 0,6 (плотность брикета 7,9 г/см³), поверхность сильно осыпалась и брикеты при транспортировке разрушались, следовательно, для формирования расходуемого электрода для вакуумно-дуговой плавки и расходуемой заготовки для электронно-лучевой плавки необходимо применять брикеты с относительной плотностью выше 0,6, спрессованных с удельным давлением прессования более 98 МПа.

В данной главе представлены результаты исследования спекания брикетов диаметром 20 мм на основе электролитического порошка гафния, спрессованных с удельным давлением прессования более 98 МПа. На рисунке 4 приведены кривые изменения остаточного давления от температуры в камере печи в диапазоне от 20 °С (293 К) до 1500 °С (1773 К).

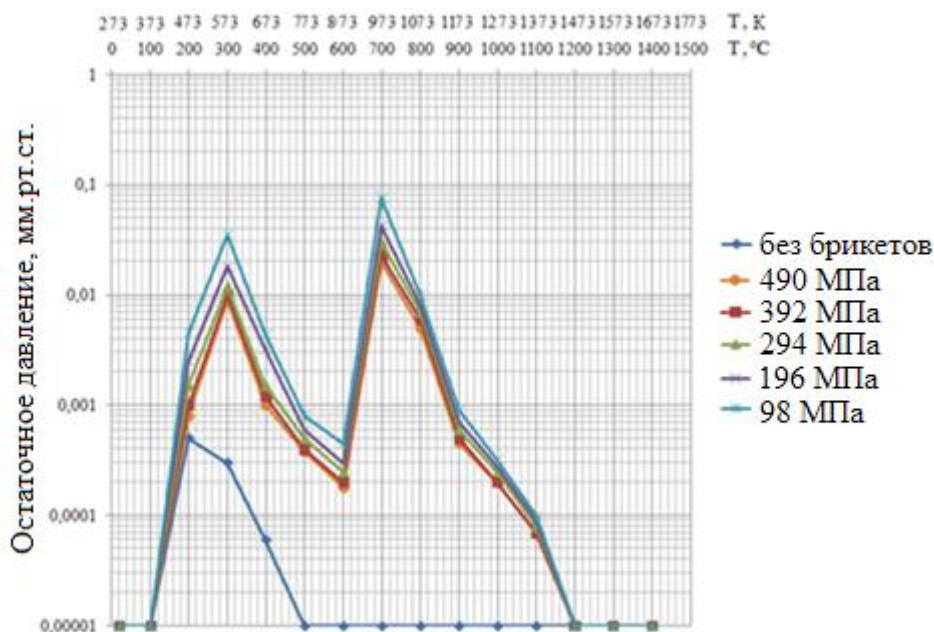
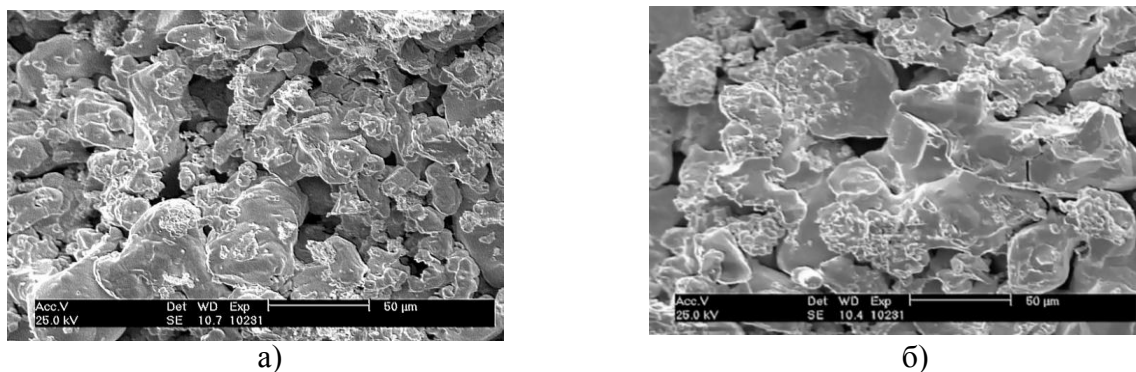


Рисунок 4 – Зависимость остаточного давления от температуры в камере печи при спекании брикетов

Отмечены два пика газовыделения в интервалах температур 200-300 °С (473-573 К) и 600-800 °С (873-1073 К). Первый пик обусловлен удалением влаги из камеры печи, второй пик – разложением гидридов гафния и выделением водорода. Анализ химического состава брикетов на основе электролитического порошка гафния до спекания и после показал, что процесс спекания приводит к уменьшению содержания водорода и углерода.

Определена температура спекания брикетов 1300 °С (1573 К), при которой происходит диффузионное сваривание частиц электролитического порошка (рисунок 5).



а) до спекания; б) после спекания при 1300 °С (1573 К) с длительностью выдержки 90 минут
Рисунок 5 – Микроструктура центральной части брикета из электролитического порошка гафния, полученная методом электронной микроскопии

Анализ полученных данных показал, что оптимальные параметры спекания брикетов диаметром 20 мм: температура спекания 1300 °С (1573 К), время 90 мин.

Из брикетов методом электронно-лучевой сварки формируются расходующий электрод для первого вакуумно-дугового переплава или расходующая заготовка для электронно-лучевого переплава (рисунок 6).

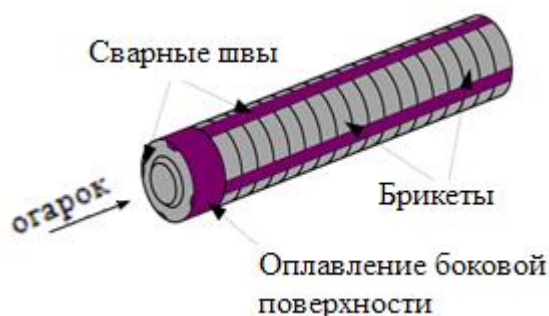


Рисунок 6 – Схема расходующего электрода первого переплава

Главной характеристикой сварного шва является его механическая прочность. Проведены результаты исследования зависимостей площади и прочности сварных швов, полученных при различных мощностях и скоростях сварки (рисунок 7), позволяющие получить формулу (1) расчета мощности электронно-лучевой сварки от массы расходующего электрода (заготовки), для обеспечения его механической прочности:

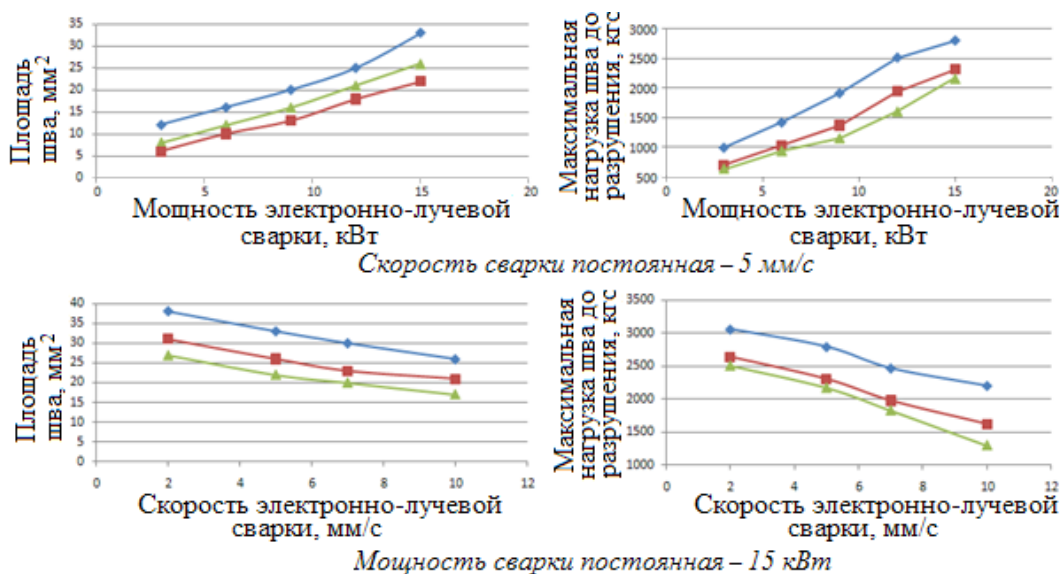
$$P = k \cdot M_{\Sigma-1} \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, $k=28-70$ Вт/кг;

$M_{\Sigma-1}$ – суммарная масса всех сваренных брикетов, исключая верхний, кг

Значения коэффициента k получены экспериментальным путём и характеризуют количество металла, расплавляемого при электронно-лучевой сварке. Мощность, получаемая при использовании значений коэффициента $k > 70$ Вт/кг, приводит к излишним энергозатратам, повышенному газовыделению из брикетов, а также стеканию расплава с боковой поверхности брикетов из-за увеличения объёма расплавленного металла.

При сварке брикетов с мощностью, получаемой при использовании значений коэффициента $k < 28$ Вт/кг, сварной шов становится недостаточно прочным, снижается механическая прочность расходующего электрода (заготовки).



Относительная плотность брикетов: — 1 – 0,63; — 2 – 0,68; — 3 – 0,71

Рисунок 7 – Зависимости площадей сварных швов и максимальной нагрузки швов до разрушения от параметров электронно-лучевой сварки

Приведены исследования микроструктуры сварных швов (рисунок 8)

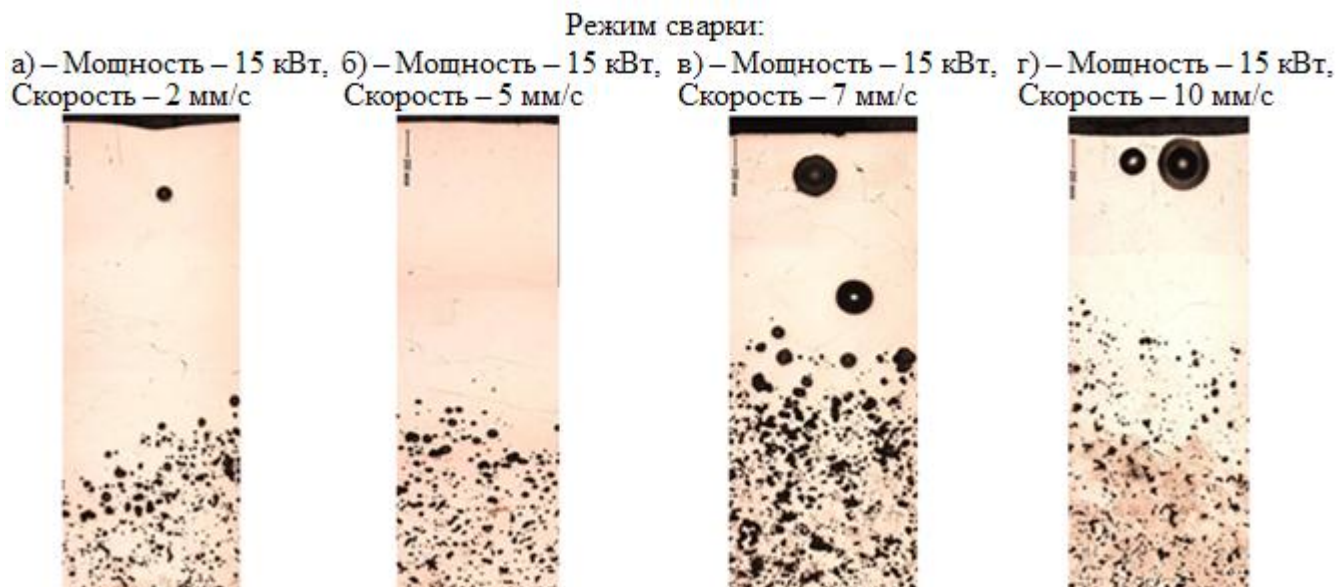


Рисунок 8 – Микроструктура сварных швов, полученных по разным режимам электронно-лучевой сварки

Анализ микроструктуры швов показал наличие пор (рисунок 8):

- при сварке со скоростями 2-5 мм/с обнаружены 1-3 поры средним размером 50 мкм;
- при сварке со скоростями более 5 мм/с – наблюдаются 3-4 поры со средним размером 175 мкм.

Наличие пор в сечении швов является следствием газовыделения и усадочных явлений, и чем выше скорость сварки, тем сильнее они проявляются, поэтому сварка со скоростями 5 мм/с не рекомендуется. Также не применяется сварка промышленных расходных электродов (заготовок) со скоростями менее 2 мм/с из-за длительности процесса. Рекомендуемые скорости сварки промышленных расходных электродов 2-5 мм/с.

Для получения механически прочного расходного электрода (заготовки) минимальное количество сварных швов рассчитывается по формуле:

$$N = 2 + D_{бр}/l \text{ (округлить до целого значения),} \quad (2)$$

где $D_{бр}$ – диаметр брикета, мм;
 l – шаг сварки, $l=31,85$ мм

Полученный расходный электрод переплавляется в вакуумно-дуговой печи, расходная заготовка в электронно-лучевой печи.

Первый вакуумно-дуговой переплав применяется при содержании титана в электролитическом порошке гафния менее 0,005 масс. %. Определены и научно обоснованы оптимальные параметры первого вакуумно-дугового переплава:

- сила тока дуги, обеспечивающая необходимый проплав исходной шихты и качество боковой поверхности слитка:

$$I = K \cdot D_{сл}, \quad (3)$$

где K – коэффициент пропорциональности, $K=70-220$ А/см, минимальное значение коэффициента пропорциональности K для силы тока дуги первого вакуумно-дугового переплава обусловлено устойчивостью горения дуги, максимальное – предельно допустимым газовыделением из брикетов;

$D_{сл}$ – диаметр слитка, см;

- напряжение до 50 В;
- вакуум не более 13,3 Па.

Первый электронно-лучевой переплав применяется при содержании титана в электролитическом порошке более 0,005 масс. %. Проведены расчёты коэффициентов разделения гафния от примесей: титана, кремния, азота, кислорода и углерода по формуле (таблица 1):

$$K_i = 1 - \frac{\ln \left(\frac{n_{i \text{ кон}}}{n_{i \text{ нач}}} \right) \cdot m_{\text{нач}}}{(m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}})}, \quad (4)$$

где $n_{i \text{ нач}}$, $n_{i \text{ кон}}$ – концентрация примеси до и после электронно-лучевой плавки, мол. доля;
 $m_{\text{нач}}$, $m_{\text{кон}}$ – масса металла до и после плавки, г

Таблица 1 – Содержание циркония, титана, кремния, азота, кислорода и углерода в исходном гафнии и значения коэффициента разделения

| Примеси в гафнии | Содержание в исходном гафнии, масс. % | Среднее значение коэффициента разделения |
|------------------|---------------------------------------|--|
| Zr | 0,5-1 | 0,2±0,04 |
| Ti | 0,005-0,01 | 45±6,7 |
| Si | 0,02-0,05 | 84,2±8,9 |
| O | 0,03-0,05 | 0,18±0,07 |
| N | 0,003-0,005 | 0,11±0,01 |
| C | 0,006-0,01 | 0,23±0,07 |

Результаты химического анализа слитков и расчеты коэффициентов разделения гафния от примесей показали, что при содержании примесей в электролитическом порошке гафния, соответствующем требованиям (таблица 1), возможно рафинирование только от титана, кремния, очистки гафния от циркония, кислорода, азота и углерода не происходит. Наиболее трудно удаляемой металлической примесью является титан, так как титан и гафний находятся в одной группе и подгруппе и имеют изоморфные решетки.

С целью определения зависимости степени очистки гафния от титана от скорости плавки ($V_{\text{пл}}$) и температуры поверхности жидкой ванны была экспериментально установлена зависимость температуры поверхности жидкой ванны от удельной мощности электронно-лучевой плавки (рисунок 9), зависимость между угаром металла основы и удельной мощностью плавки (рисунок 9), исходя из уравнения Ленгмюра:

$$W_x = 43,75 \cdot 10^{-5} \cdot P_x^0 \sqrt{\frac{M_x}{T}} \cdot S \cdot \tau, \quad (5)$$

где W_x – угар металла основы – гафния, г;

P_x^0 – упругость пара элементов в жидком состоянии, Па;

M_x – молекулярная масс, г;

T – температура расплава, К;

S – площадь поверхности расплава, см²;

τ – время выдержки расплавленном состоянии, с

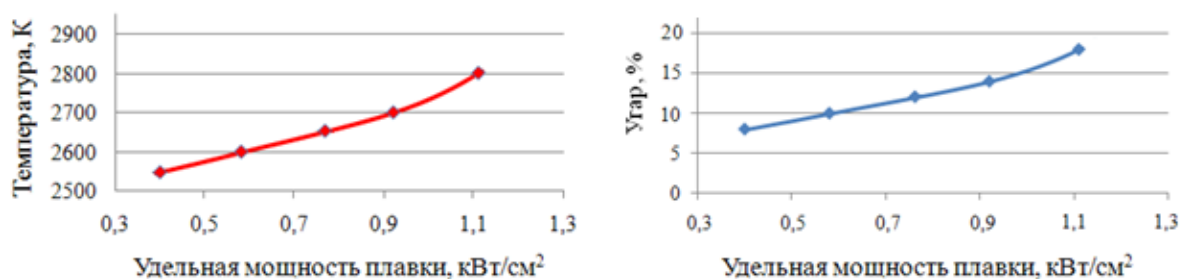


Рисунок 9 – Зависимости температуры поверхности расплава и угара гафния от удельной мощности плавки

Для определения степени очистки гафния от титана применяются следующие два соотношения:

$$\frac{C_b^0}{C_b} = \frac{S \cdot \alpha \cdot \tau}{e^{V \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}}, \quad (6)$$

где S – площадь поверхности жидкого металла, см²;

V – объем жидкого металла, см³;

τ – время испарения, с;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,3$ Дж/(моль·К);

T – температура, К;

α – коэффициент очистки:

$$\alpha = \frac{P_{Ti} \cdot \gamma}{P_{Hf}} \cdot \sqrt{\frac{M_{Hf}}{M_{Ti}}}, \quad (7)$$

где γ – коэффициент активности, $\gamma=1$;

P_{Ti} , P_{Hf} – упругости пара титана и гафния при определяемой температуре, Па:

$$P_{Ti}^0 = \exp\left(10,18 - \frac{24200}{T}\right), \quad (8)$$

$$P_{Hf}^0 = \exp\left(6,46 - \frac{30300}{T}\right) \quad (9)$$

M_{Ti} , M_{Hf} – молярные массы титана и гафния, $M_{Ti}=48$ г/моль, $M_{Hf}=178,5$ г/моль

По результатам расчетов построен график зависимости степени очистки гафния от титана при различных временах выдержки и температурах поверхности жидкой ванны (рисунок 10).

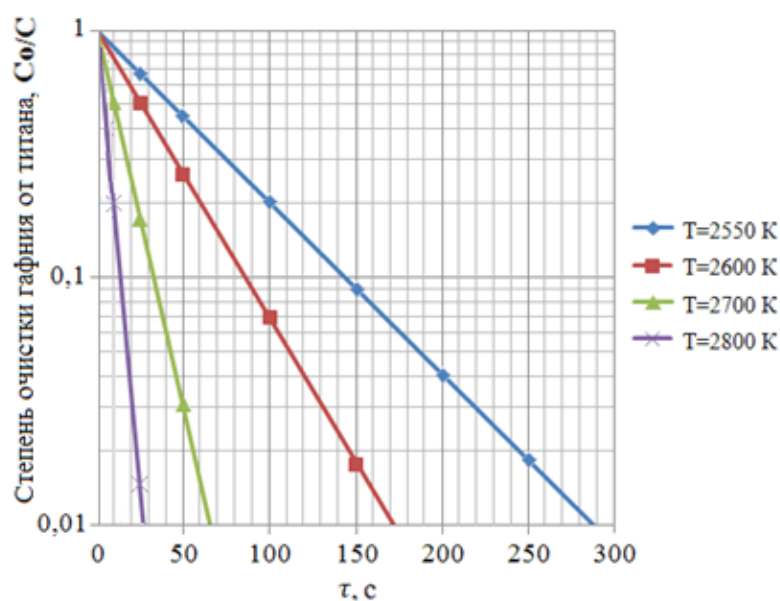


Рисунок 10 – График зависимости степени очистки гафния от титана при различных временах выдержки и температурах поверхности жидкой ванны

Данная зависимость позволяет определить оптимальные параметры электронно-лучевого переплава, обеспечивающие снижение содержания титана в гафнии до менее 0,005 масс. %, в зависимости от его исходного содержания в порошке.

Вне зависимости от способа первого переплава применяется второй вакуумно-дуговой переплав для получения плотной однородной макроструктуры слитка. Представлены технологические параметры второго вакуумно-дугового переплава:

- сила тока дуги:

$$I = K \cdot D_{\text{сл}} \quad (10)$$

где K – коэффициент пропорциональности, $K=220-350\text{А/см}$. Нижний предел силы тока при втором переплаве ограничен требованиями к качеству проплава периферийных зон слитка, верхний предел – стабильностью процесса, а также глубиной и формой лунки жидкого металла;

$D_{\text{сл}}$ – диаметр слитка, см;

- напряжение до 50 В;

- вакуум не более 1,3 Па.

Для удаления литейных дефектов в верхней части слитка применяется режим выведения усадочной раковины (ВУР), заключающийся в снижении силы тока таким образом, чтоб плавление прекратилось, а выделяющееся при горении тепло шло на восполнения потерь тепла с поверхности жидкой ванны.

Предложен новый метод расчета оптимального режима выведения усадочной раковины в процессе второго вакуумно-дугового переплава, основные параметры режима – время снижения силы тока и скорость снижения силы тока, которые рассчитываются по формулам:

$$\tau = \frac{V_{I_1} - V_{I_2}}{V_{I_1}} \cdot \tau_{\text{кр}} \quad (11)$$

где τ – время снижения силы тока, мин;

V_{I_1} – объем жидкой ванны при начальной силе тока, см^3 ;

V_{I_2} – объем жидкой ванны при силе тока $I_2=2,5$ кА, см^3 ;

$\tau_{\text{кр}}$ – время полного затвердевания жидкой ванны, мин:

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{H \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2}{V_{I_1}} \quad (12)$$

где H – глубина жидкой ванны, м.

ρ – плотность гафния, кг/м^3 ;

R – радиус слитка, м

$$v = \frac{I_1 - I_2}{\tau} \quad (13)$$

где v – скорость снижения силы тока, кА/мин;

I_1 – начальная сила тока, кА;

I_2 – конечная сила тока, кА

На рисунке 11 представлен рекомендованный режим выведения усадочной раковины при втором вакуумно-дуговом переплаве слитка гафния диаметром 320 мм.

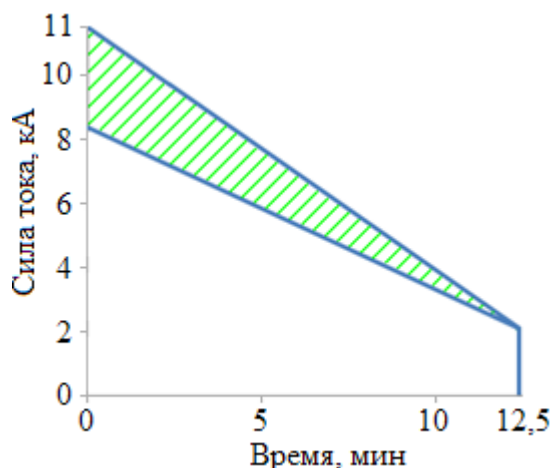


Рисунок 11 – Рекомендованный режим выведения усадочной раковины при выплавке слитков гафния в вакуумно-дуговой печи в кристаллизатор диаметром 320 мм

Разработанный режим ВУР позволяет полностью устранить литейные дефекты в верхней части слитка.

В четвертой главе представлены результаты промышленного опробования на АО «ЧМЗ» разработанных схем и параметров выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка.

Для выплавки слитков гафния был использован электролитический порошок гафния марки ПГЭ-1. На гидравлических прессах НРМ 1500Е и П-814 спрессовано 42 брикета диаметром 200 мм с удельным давлением прессования более 98 МПа. Масса одного брикета составила 20 кг. Внешний вид промышленного брикета представлен на рисунке 12.



Рисунок 12 – Внешний вид промышленного брикета диаметром 200 мм

Спекание промышленных брикетов диаметром 200 мм, спрессованных с удельной плотностью более 98 МПа, проводилось в течение 5 часов в вакуумной печи СК-700. Исследование химического состава брикетов после спекания показало, что удаление углерода и водорода из центральной части брикета затруднено (рисунок 13).

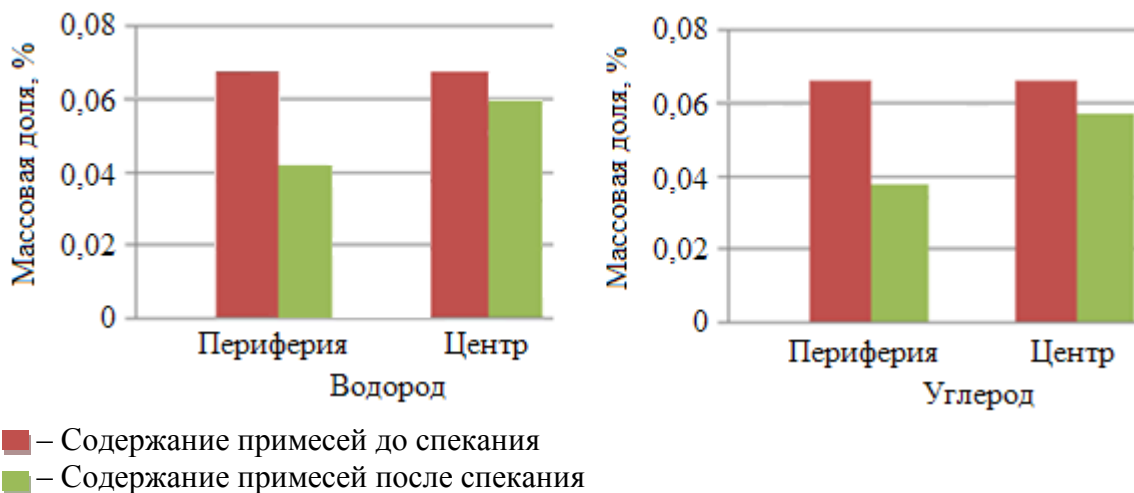


Рисунок 13 – Содержание водорода и углерода в периферии и центре брикетов до и после спекания

Из полученных результатов определено, что применение спекания с целью удаления водорода и углерода целесообразно только для брикетов малого диаметра.

По разработанным режимам электронно-лучевой сварки из брикетов были сформированы на электронно-лучевой установке АСТК-30\6-10 расходоуемый электрод для вакуумно-дугового переплава и расходоуемая заготовка для электронно-лучевой плавки. На рисунке 14 представлен внешний вид промышленного расходоуемого электрода (заготовки) для первого переплава.

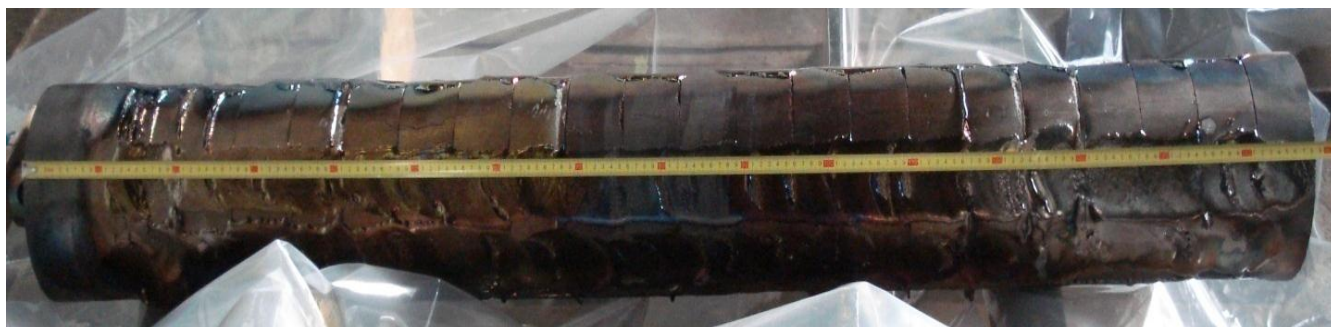


Рисунок 14 – Внешний вид промышленного расходоуемого электрода (заготовки) первого перепада диаметром 200 мм

Изготовленные по разработанным параметрам расходоуемые электроды (заготовки) характеризуются необходимыми прочностными характеристиками и не разрушаются в процессе транспортировки, загрузки, приварки и плавки.

Первый вакуумно-дуговой перепад проводился в вакуумно-дуговой печи ДКВ 3,2. Исходя из формулы (3), для промышленного кристаллизатора диаметром 280 мм силой тока можно варьировать в диапазоне 2-6 кА. Для обеспечения максимального выхода в годное используется ток 5-6 кА. На рисунках 15 приведены диаграммы выплавки слитков первого вакуумно-дугового перепада диаметром 280 мм.

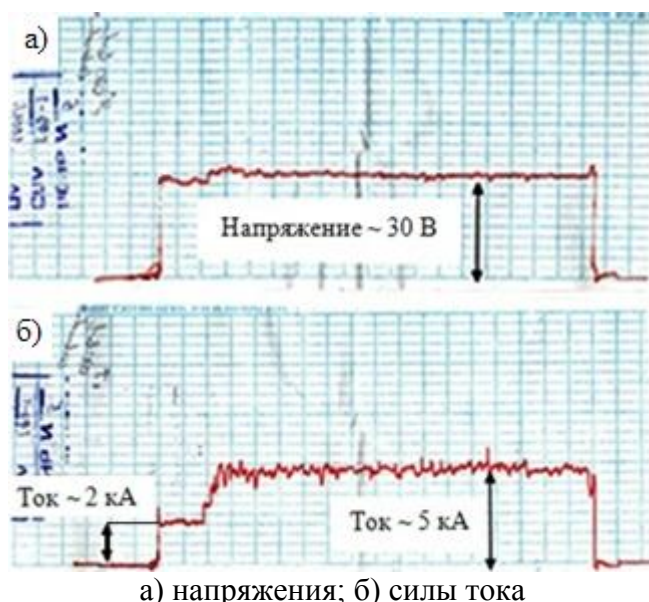


Рисунок 15 – Диаграммы первого вакуумно-дугового перепада расходоуемого электрода из брикетов на основе электролитического порошка гафния

По результатам расчётов и зависимости, представленной на рисунке 10, определено, что для снижения содержания титана с 0,007 масс. % (содержание титана в исходном электролитическом порошке гафния) до уровня менее 0,005 масс. % в слитке диаметром 200 мм оптимальное значение удельной мощности электронно-лучевой пушки при скорости плавки 30-41 кг/ч составляет $0,4-0,8 \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2}$. Плавку расходоуемых заготовок массой 420 кг по рассчитанным параметрам проводили капельным методом с постоянным сливом в кристаллизатор диаметром 200 мм в электронно-лучевой печи ЕМО-250. Содержание титана после плавки стало ниже предела обнаружения ($<0,003$ масс. %).

Для второго вакуумно-дугового перепада использовались слитки первого перепада с предварительно обработанной на токарном станке поверхностью с целью удаления коркового слоя, загрязненного легколетучими примесями. Схема формирования расходоуемого электрода второго вакуумно-дугового перепада приведена на рисунке 16.

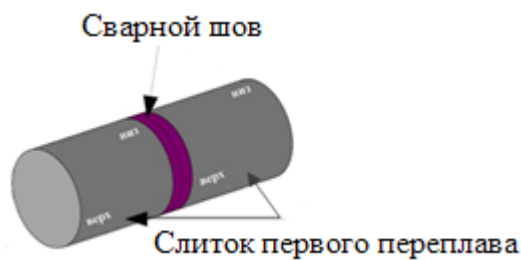
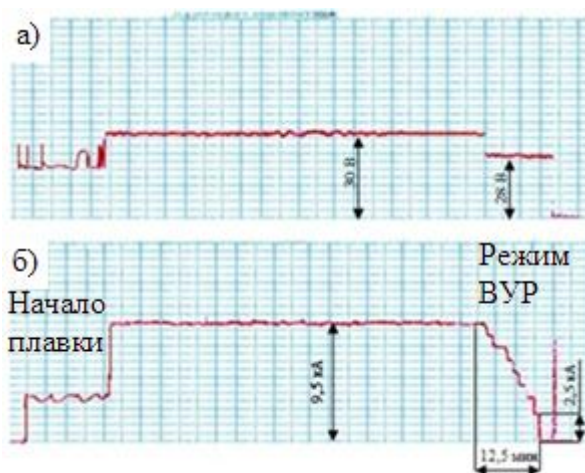


Рисунок 16 – Схема формирования расходуемого электрода второго перепада

Слитки сваривались в электронно-лучевых установках по тем же режимам, что и электроды для первого перепада.

Исходя из формулы (8), для промышленного кристаллизатора диаметром 320 мм можно варьировать силой тока в диапазоне 8-11 кА. Нижний предел силы тока при втором переплаве ограничен требованиями к качеству проплава периферийных зон слитка, верхний предел – стабильностью процесса, а также глубиной и формой лунки жидкого металла.

На рисунке 17 приведены диаграммы второго вакуумно-дугового перепада промышленных слитков гафния диаметром 320 мм, с применением рекомендованного режима выведения усадочной раковины в конце плавки.



а) напряжение; б) сила тока

Рисунок 17 – Диаграммы второго вакуумно-дугового перепада слитка гафния диаметром 320 мм

Исследование макроструктуры в верхней части слитка (рисунок 18) двукратного вакуумно-дугового перепада показало отсутствие макродефектов.



Рисунок 18 – Макроструктура верхней части слитка диаметром 320 мм двукратного вакуумно-дугового перепада, выплавленного с применением оптимизированного режима выведения усадочной раковины

Внешний вид слитков, полученных по разным схемам идентичен. На рисунке 19 представлен внешний вид слитка гафния марки ГФЭ-1 диаметром 320 мм, выплавленного двукратным вакуумно-дуговым переплавом.



Рисунок 19 – Внешний вид слитка гафния марки ГФЭ-1 диаметром 320 мм, выплавленного двукратным вакуумно-дуговым переплавом

Приведены результаты исследования качества слитков гафния марки ГФЭ-1, полученных двукратным переплавом по схемам ЭЛП-ВДП и ВДП-ВДП, из которых следует, что:

- химический состав слитков соответствует требованиям нормативной документации;
- разброс значений твёрдости по сечению и высоте слитка, полученного двукратным переплавом незначителен, что свидетельствует о его высокой химической и структурной однородности (рисунок 20);
- слитки характеризуются зернистой структурой (средний размер зерна 3,9 мм) без литейных дефектов;
- микроструктура слитков однородная по всему объёму и состоит из α -фазы с выделениями частиц второй фазы по границам и телу зёрен (рисунок 21).

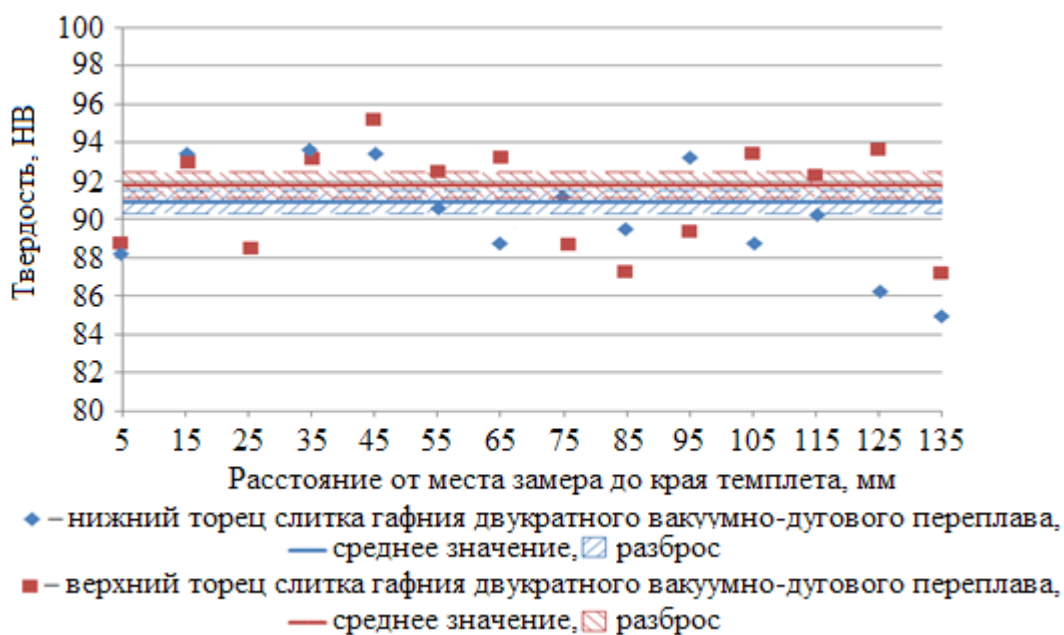


Рисунок 20 – Твёрдость слитка гафния диаметром 320 мм, полученного двукратным переплавом

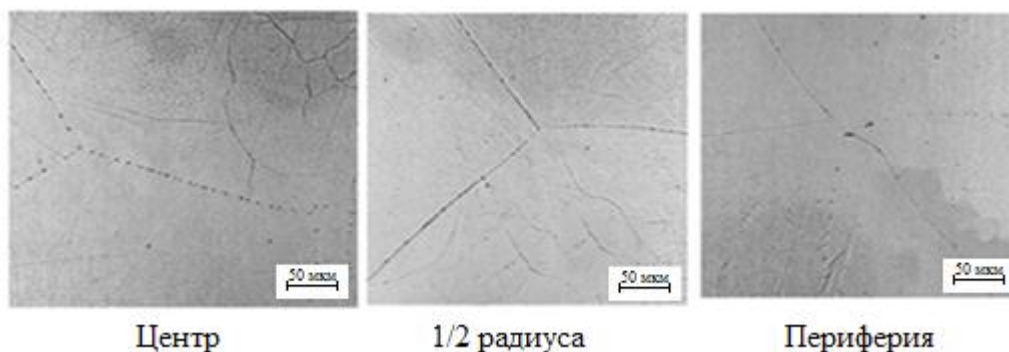


Рисунок 21 – Микроструктура средней части слитка гафния диаметром 320 мм двукратного переплава, после травления и шлифования

Следовательно, слитки, выплавленные по предложенным режимам и параметрам плавки, соответствуют всем требованиям нормативной документации и из них можно изготавливать изделия.

В пятой главе представлена классификация оборотов производства гафниевых изделий (таблица 2), показано, что для выплавки слитков гафния марки ГФЭ-1 необходимо применять обороты 1-3 класса.

Таблица 2 – Классификация оборотов гафниевых изделий

| | |
|-----------|--|
| 1-й класс | Изделия, не соответствующие требованиям технических условий, предъявляемых к изделиям или конструкторской документации, но соответствующие по химическому составу марке ГФЭ-1. |
| 2-й класс | Полуфабрикаты, соответствующие химическому составу марке ГФЭ-1. |
| 3-й класс | Полуфабрикаты после механических испытаний, в том числе с окисленной поверхностью, соответствующие химическому составу марке ГФЭ-1. |
| 4-й класс | Стружка, не имеющая следов меди. Допускается комплектовать окисленную стружку. |
| 5-й класс | Концевые детали, не соответствующие химическому составу марке ГФЭ-1. |

Разработаны две технологические схемы переработки оборотов 1-3 класса (рисунок 22).

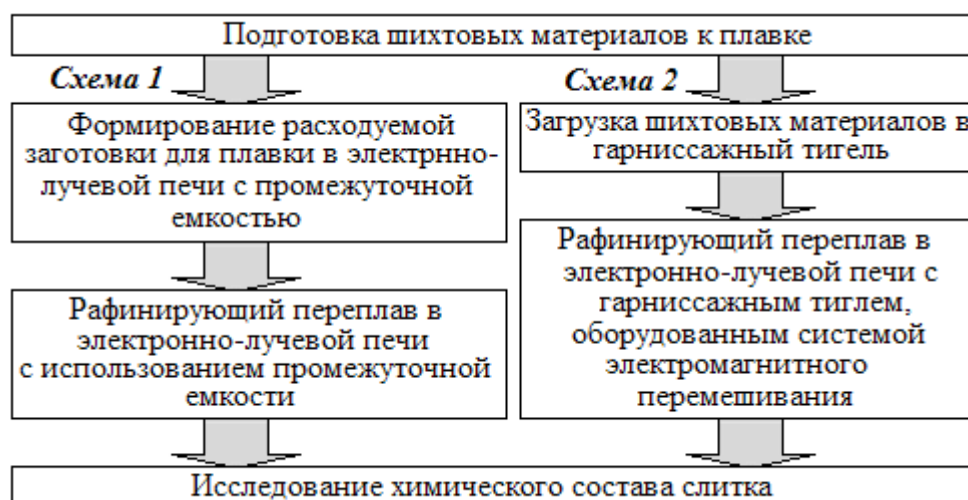


Рисунок 22 – Схемы переработки оборотов 1-3 класса

Схема 1 отличается от схемы 2 тем, что плавка проводится в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью, а по схеме 2 – в печи с гарниссажным тиглем. Каждая схема имеет

свои достоинства и недостатки. Схема 1 по сравнению со схемой 2 позволяет изготавливать слитки с необходимыми массой и размером за счет возможности ведения плавки в непрерывном режиме, но не обеспечивает структурной и химической однородности металла во всем объеме слитка. Преимуществом плавки оборотов в электронно-лучевой печи с гарнисажным тиглем (схема 2) является объемное рафинирование всей массы расплавленного металла и получение литой мелкозернистой структуры, но загрузка шихты ограничена размером тигля и плавку необходимо вести в несколько загрузок.

В работе определены и научно обоснованы параметры электронно-лучевого переплава оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью (схема 1):

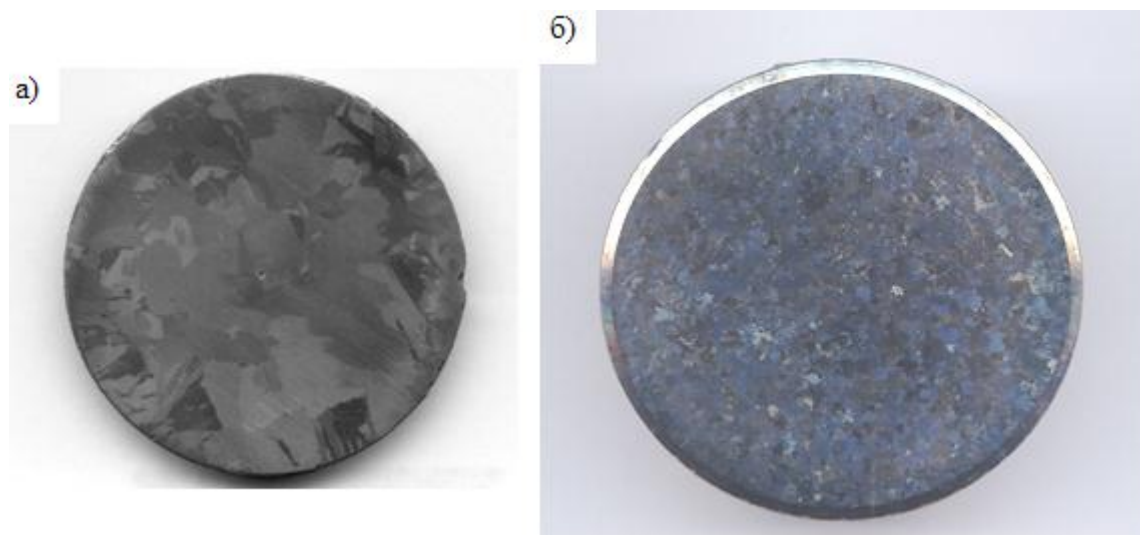
- удельная мощность электронно-лучевой пушки № 1 – 0,07-0,10 кВт/см²;
- удельная мощность электронно-лучевой пушки № 2 – 0,38-1,36 кВт/см²;
- средняя скорость плавки – 30-39 кг/ч;
- остаточное давление в камере печи во время плавки – не более 0,0013 Па.

Внешний вид гафниевого слитка, выплавленного по схеме 1, представлен на рисунке 23.



Рисунок 23 – Внешний вид слитка гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленного в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью, диаметром 75 мм

Исследование качества слитков, выплавленных по данному режиму, показало необходимость второго вакуумно-дугового переплава из-за развитой боковой поверхности. На рисунке 24 приведены макроструктуры слитков из оборотов однократного электронно-лучевого переплава и двукратного переплава.



- а) слиток диаметром 75 мм однократного электронно-лучевого переплава;
 б) слиток диаметром 110 мм двукратного переплава: первый электронно-лучевой, второй вакуумно-дуговой

Рисунок 24 – Макроструктуры слитков гафния из оборотов 1-3 класса

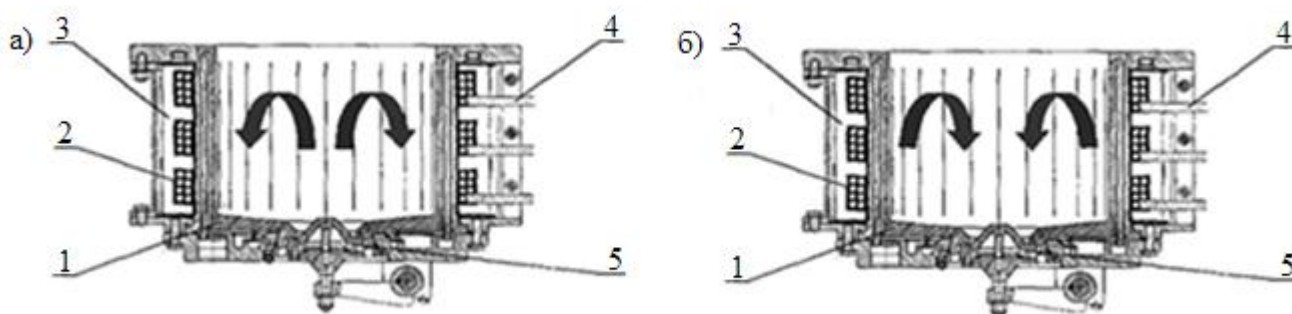
Качество слитков гафния из оборотов 1-3 класса после второго вакуумно-дугового переплава соответствует требованиям нормативной документации.

В АО «ЧМЗ» совместно с АО «ВНИИНМ» была разработана промышленная технологическая схема выплавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой

печи с гарниссажным тиглем. Тигель представляет собой единый цилиндрический модуль (рисунок 25), состоящий из ряда отдельных изолированных секций с автономным охлаждением. Система электромагнитного перемешивания состоит из трех электромагнитных катушек, позволяющих менять направление электромагнитного поля в зависимости от схемы подключения и, соответственно, направление движения жидкого металла.

Направление перемещения горячих слоев металла, изображенное на рисунке 25а, позволяет расплавить весь исходный материал, загруженный в тигель, и провести объемное рафинирование. При движении расплава в данном направлении толщина боковых стенок гафниевого гарниссажа уменьшается, а толщина дна гарниссажа увеличивается.

Направление перемешивания, изображенное на рисунке 25б, используется для донного слива расплава в кокиль. При движении расплава в данном направлении толщина дна гафниевого гарниссажа уменьшается, а толщина боковых стенок гарниссажа увеличивается.



1 – плавильная емкость; 2 – катушка системы ЭМП; 3 – магнитопровод;
4 – токоподвод; 5 – сливное устройство.

Направление движения расплава: а) для накопления ванны жидкого металла; б) для слива жидкого металла

Рисунок 25 – Схема тигля с системой электромагнитного перемешивания расплава

Анализ существующих режимов выплавки слитков в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем показал, что процесс плавки оборотов проходит нестабильно из-за обильного газовыделения в процессе плавки. Разработан трехступенчатый режим (рисунок 26) плавки оборотов 1-3 класса электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем (схема 2).

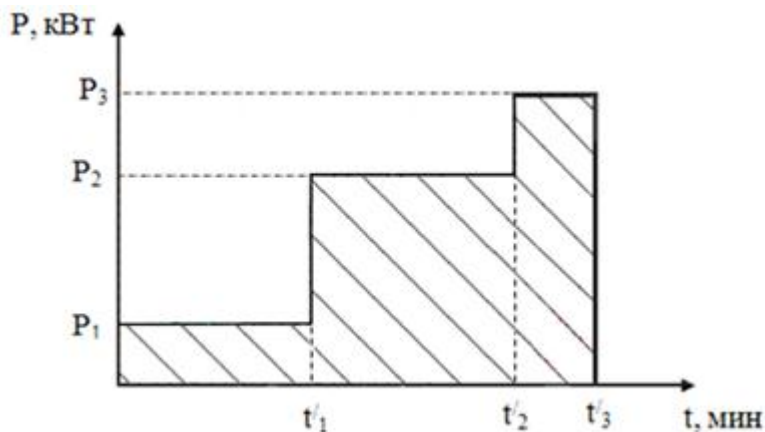


Рисунок 26 – Разработанный трехступенчатый режим электронно-лучевой плавки в гарниссажной печи

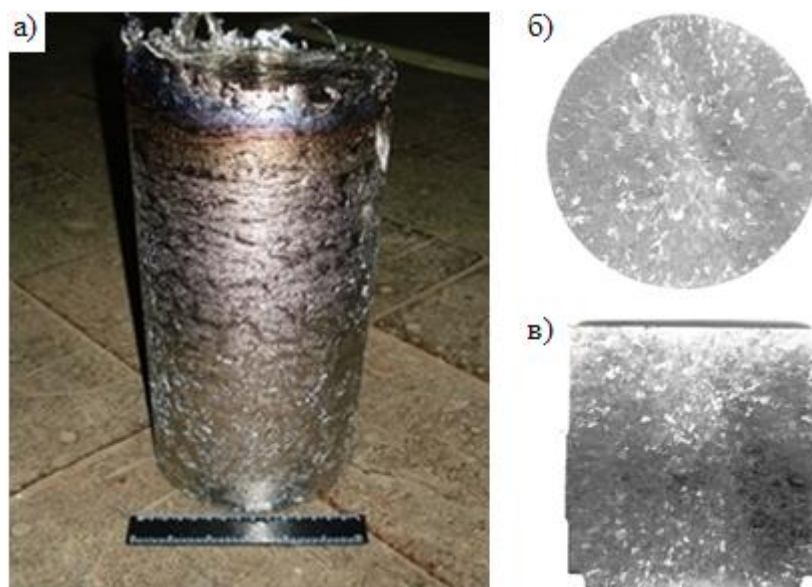
1-я ступень применяется для разогрева шихты и наведения ванны жидкого металла – мощность $P_1 = (0,1 \div 0,5) \cdot P_{\max}$, время t_1 зависит от степени загрязнения шихты;

2-я ступень – усреднение и рафинирование металла с включением системы электромагнитного перемешивания (направление перемешивания расплава к центру тигля

рисунок 25а) – мощность $P_2=(0,5\div 0,9)\cdot P_{\max}$, время t_2 более 25 минут в зависимости от необходимой степени рафинирования;

3-я ступень – слив расплава в водохлаждаемый кокиль – мощность $P_3=(0,9\div 1)\cdot P_{\max}$, для слива металла меняется направление перемешивания рисунок 25б, время $t_3=5-10$ минут.

Внешний вид и макроструктура слитка после удаления части с усадочной раковинной приведен на рисунке 27.



а) внешний вид слитка;

макроструктура средней части слитка: б) поперечное сечение, в) продольное сечение

Рисунок 27 – Внешний вид и макроструктура слитка диаметром 150 мм гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленного в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем

Исследование качества слитков, выплавленных по данному режиму, показало отсутствие необходимости второго вакуумно-дугового переплава и возможности изготовления изделий из полученных слитков после первого переплава.

На основании проведенных работ был рассчитан коэффициент корреляции между твердостью слитков гафния из оборотов и содержанием примесных элементов. Рассчитанные коэффициенты парной корреляции являются статистически значимыми для азота, кислорода, углерода, что говорит о наличии зависимости между содержанием данных примесных элементов и твердостью слитков гафния. Значения коэффициента парной корреляции для железа, циркония, ниобия, кремния и меди меньше критического значения, следовательно, зависимость отсутствует.

Построены графики зависимостей твердости слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, от содержания азота, кислорода и углерода в них. Анализ графиков показал, что азот является примесью наиболее упрочняющей слитки гафния. При увеличении содержания азота с 0,003 масс. % до 0,007 масс. % твердость слитков увеличилась с 173 НВ до 205 НВ

ВЫВОДЫ

1. Разработаны две промышленные технологические схемы выплавки слитков гафния в зависимости от содержания титана в исходном электролитическом порошке:

- двукратный вакуумно-дуговой переплав при содержании титана менее 0,005 масс. %;
- первый электронно-лучевой и второй вакуумно-дуговой переплавы при содержании титана более 0,005 масс. %.

2. Определены и научно обоснованы технологические параметры промышленной технологии формирования расходоуемого электрода для вакуумно-дуговой и расходоуемой заготовки для электронно-лучевой плавки из брикетов на основе электролитического порошка гафния:

- минимальное удельное давление прессования (98 МПа) брикетов, при котором достигаются необходимые прочностные характеристики;
- температура спекания (1300 °С) брикетов, при которой происходит диффузионное сваривание частиц электролитического порошка;
- параметры сварки (мощность и скорость сварки, минимальное количество швов) расходоуемого электрода (заготовки) первого переплава в зависимости от его (её) массы, позволяющие получить необходимые прочностные характеристики.

3. Получены зависимости степени очистки гафния от титана при различных режимах электронно-лучевой плавки, позволяющие определить оптимальные параметры электронно-лучевой плавки, обеспечивающие содержание титана в гафнии менее 0,005 масс. %, что соответствует требованиям нормативной документации.

4. Определены и научно обоснованы диапазоны оптимальных значений параметров вакуумно-дуговых переплавов слитка гафния на основе электролитического порошка, обеспечивающих стабильность плавки, проплавление периферийных зон, а также позволяющие получать плотную, мелкозернистую структуру слитков после второго переплава.

5. Разработан метод расчета оптимального режима выведения усадочной раковины во время второго вакуумно-дугового переплава, позволяющий полностью устранить литейные дефекты в верхней части слитка.

6. Классифицированы обороты гафниевого производства. Рекомендованы две технологические схемы рафинирующих переплавов оборотов, отличающиеся способом первого переплава:

- электронно-лучевой переплав в печи с промежуточной емкостью;
- электронно-лучевой переплав с гарниссажным тиглем.

Научно обоснованы технологические параметры плавки оборотов в электронно-лучевых установках, позволяющие получать слитки гафния на основе оборотов.

7. Установлены зависимости между содержанием примесных элементов в слитках гафния и их твёрдостью, из которых видно, что содержание азота, кислорода и углерода существенно влияют на твердость слитков, наибольшее влияние оказывает содержание азота.

8. Проведено промышленное опробование на АО «ЧМЗ» разработанных схем и параметров выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка или оборотов. Полученные слитки соответствуют требованиям нормативной документации.

9. Разработанная технология получения слитков гафния внедрена в промышленное производство на АО «ЧМЗ».

По теме диссертации опубликованы следующие работы, рекомендованные ВАК

1. Разработка способов изготовления слитков из электролитического порошка гафния и исследование их качества [Текст] / Н.К. Филатова, В.М. Аржакова, А.А. Кабанов и др. // Титан. – 2014. – № 1. – С.13-20.

2. Пат. 2443789 Российская Федерация, МПК С22В 34/14. Способ получения слитков гафния в электронно-лучевой печи [Текст] / Александров А.В., Аржакова В.М., Андреев А.В., Зиганшин А.Г., Ильенко Е.В., Кияненко М.А., Моренко О.Г., Филатова Н.К., Чернявский, В.Б.;

заявитель и патентообладатель АО «ЧМЗ». – № 2010115542/02 заявл. 19.04.2010; опубл. 19.04.2010, Бюл. №6. – 4 с.

3. Электронно-лучевая плавка гафния с электромагнитным перемешиванием [Текст] / В.М. Аржакова, Н.К. Филатова, А.Г. Зиганшин и др. // Цветные металлы. – 2010. – № 7. – С.86-89.

4. Заявка 083204 Российская Федерация, МПК С22В9/20, С22В34/14. Способ получения слитков гафния вакуумно-дуговым переплавом [Текст] / Аржакова В.М., Филатова Н.К., Новиков В.В. и др.; заявитель АО «ВНИИНМ» и АО «ЧМЗ»; пат. поверенный Абдулова Т.Р.- №2014151997; заявл. 23.12.2014. – 8 с. Решение о выдаче патента на изобретение от 08.04.2016.

Список основных публикаций по теме работы:

5. Ноу-хау Российская Федерация 69КТ Способ изготовления расходуемого электрода для вакуумно-дуговой и заготовки для электронно-лучевой плавки [Текст] / Аржакова В.М., Филатова Н.К., Зверев В.О. заявитель АО "ВНИИНМ". – №823/у от 29.09.2010. 11 с.

6. Кабанов, А.А. Исследования технологий прессования гафниевого порошка и спекания полученных брикетов [Текст] / А.А. Кабанов, В.М. Аржакова, Н.К. Филатова // Сборник трудов международной конференции Ti-2013 в СНГ, 2013. – № 1. – С.262-269.

7. Особенности плавки и литья слитков гафния [Текст] / А.К. Шиков, О.В. Бочаров, В.М. Аржакова, Н.К. Филатова // Сборник трудов международной конференции Ti-2008 в СНГ, 2008, № 1, С.175-183.

8. Исследование рафинирования гафния электронно-лучевым переплавом [Текст] / Н.К. Филатова, В.М. Аржакова, О.В. Бочаров и др. // ВАНТ серия: Metallovedenie i novee materialy. – 2004. – № 1. – С.210-218.

9. Filatova, N.K. Featuring of melting and moldings of ingots hafnium [Text] /, V.M. Arzhakova, O.V. Bocharov // Mat. of conf. EBEAM-2008. – 2008. – № 1. – P.135-138.

10. Filatova, N.K. Research of parameters forming spending electrodes from hafnium electrolytic powder by method of electron beam welding and of quality received weld [Text] / Filatova N.K., Arzhakova V. M. // Mat. of conf. EBEAM-2014. – 2014. – № 1. – P.59-64.

11. Филатова, Н.К. Анализ способов получения слитков гафния с использованием различного оборудования и различных видов исходных материалов [Текст] / Н.К. Филатова // Тез. докл. Молодежь в науке. – Саров. – 2010. – С.28.

12. Филатова, Н.К. Разработка технологии плавки гафния в электронно-лучевой гарниссажной печи с тиглем с системой электромагнитного перемешивания и исследование качества полученных гафниевых слитков [Текст] / Н.К. Филатова, А.К. Шиков, В.М. Аржакова // Современные проблемы metallovedeniya. – 2009. – № 1. – С.75-78.

13. Филатова, Н.К. Совершенствование технологии выплавки слитков из электролитического порошка гафния [Текст] / Н.К. Филатова, В.М. Аржакова // Тез. докл. ОНТК-2013. – Глазов. – 2013. – С.19.

14. Филатова, Н.К. Оптимизация режима выведения усадочной раковины при выплавке слитков гафния [Текст] / Н.К. Филатова, В.М. Аржакова, А.В. Головин // Тез. докл. ОНТК-2015. – Глазов. – 2015. – С.36.

15. Филатова, Н.К. Исследования параметров формирования расходуемых электродов из электролитического порошка гафния методом электронно-лучевой сварки и качества полученных швов [Текст] / Н.К. Филатова, В.М. Аржакова // ВАНТ серия: Metallovedenie i novee materialy. – 2015. – № 4. – С.195-201.

Подписано в печать:

Заказ № Тираж – 100 экз.
Печать трафаретная.
Типография « »
ИНН
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru