

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
В.М. Аржакова

Москва – 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СЛИТКОВ ГАФНИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИИ И ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ	10
1.1 Свойства гафния и его применение в атомной промышленности.....	10
1.2 Промышленные способы получения и рафинирования гафния в России и зарубежных странах.....	18
1.3 Технологические схемы выплавки слитков гафния	25
1.4 Поведение газов и легколетучих примесей в процессе электронно-лучевой плавки	31
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ ГАФНИЯ ПО РАЗРАБОТАННЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СХЕМАМ	37
2.1 Качественные показатели электролитического порошка гафния	37
2.2 Разработка промышленных технологических схем выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка.....	39
2.3 Обороты производства гафниевых изделий.....	48
2.4 Методики исследований параметров процесса выплавки слитков и их качества	50
ГЛАВА 3 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО И ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВОВ СЛИТКОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОРОШКА ГАФНИЯ	55
3.1 Определение зависимостей между механической прочностью и плотностью расходуемых электрода и заготовки из брикетов на основе электролитического порошка гафния от параметров их прессования, спекания и сварки	55

3.2	Определение оптимальных параметров вакуумно-дугового и электронно-лучевого переплавов слитков на основе электролитического порошка гафния	69
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	88
	ГЛАВА 4 ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ СХЕМ И ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ ГАФНИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОРОШКА	90
4.1	Формирование расходуемого электрода и заготовки из брикетов на основе электролитического порошка гафния	90
4.2	Промышленное опробование разработанных схем и параметров выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка	93
4.3	Исследование качества слитков гафния двукратного переплава.....	100
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	107
	ГЛАВА 5 КЛАССИФИКАЦИЯ ОБОРОТОВ ПРОИЗВОДСТВА ГАФНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	109
5.1	Классификация оборотов производства гафниевых изделий.....	110
5.2	Технологические схемы переработки оборотов 1-3 класса.....	111
5.3	Разработка и научное обоснование параметров выплавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью	113
5.4	Разработка промышленного способа переработки оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем	120
5.5	Определение коэффициента корреляции между твердостью слитков гафния из оборотов и содержанием примесных элементов	129
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	137
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	141
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142
	Приложение 1. Акт о практическом применении полученных результатов диссертационных исследований Филатовой Н.К.	156

ВВЕДЕНИЕ

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 магниетермического восстановления тетрахлорида гафния, во Франции гафний получают методами электролиза расплава солей и йодидного рафинирования [1, 2, 3].

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 [4].

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 в АО «ЧМЗ»».

За последнее десятилетие произошло расширение областей применения гафния, что привело к росту 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 в 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 слитки химического состава, соответствующего требованиям российской нормативной документации [5, 6, 7] с однородной макро- и микроструктурой. Данная задача достигается путем исследования качества исходных материалов и требований, предъявляемых к ним и слиткам, к каждой технологической операции, начиная от подготовки исходных материалов до получения слитка. Однако следует особо отметить, что в электролитическом порошке допускается в два раза большее содержание титана [8], 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., Ногге Н. Теоретическая база в области 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 и оборотов отсутствуют.

Объект исследований. Параметры промышленной технологии получения слитков гафния для атомной промышленности.

Предмет исследований. Слитки гафния на основе электролитического порошка и оборотов производства.

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 во время 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 и внедрение в АО «ЧМЗ» промышленных технологических схем производства слитков гафния и их параметров.

Автор принимал непосредственное участие в качестве ответственного исполнителя и руководителя работ, в проведении экспериментальных плавки 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 во время 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, USA, 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, USA, 2014 год), Открытой научно-технической конференции молодых специалистов «ОНТК-2015» (г. Глазов, 2015 год).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК; 2 патента; 1 НОУ-ХАУ.

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.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СЛИТКОВ ГАФНИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИИ И ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ

1.1 Свойства гафния и его применение в атомной промышленности

Физико-химические свойства гафния

Гафний относится к IV группе побочной подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева, в которую входят также титан и цирконий [9].

Гафний принадлежит к числу рассеянных редких металлов, которые приобрели очень важное значение за последние годы, главным образом в атомной промышленности [10]. Рыночная стоимость гафния составляет 2000 долларов за кг [11].

Основные физико-химические свойства гафния для атомной промышленности (марки ГФЭ-1 [6-7]) приведены в таблице 1.1 [9, 12-15].

Таблица 1.1 – Свойства гафния [9, 12-15]

Характеристика металла	Значение
Атомный номер	72
Атомная масса, кг/моль	178,49
Температура плавления, °С	2222
Температура кипения, °С	5400
Температура полиморфного превращения, °С	1740
Плотность, кг/см ³	13,1
Теплота плавления, кДж/кг	25,1
Теплота испарения, кДж/кг	575
Теплопроводность, Вт/(м×К) при 100 °С	23,0
Удельная теплоемкость, кал/(г × °С) (25 ÷ 100 °С)	0,034
Модуль упругости (20°С), ГПа	137
Коэффициент Пуассона	0,328
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	115
Работа выхода электрона, Дж	$5,77 \cdot 10^{-19}$

При комнатной температуре гафний имеет гексагональную решётку, которая переходит в кубическую объемно-центрированную при температуре

1740 °С. Гафний является тяжелым тугоплавким металлом с плотностью 13,1 г/см³, температурой плавления 2222 °С и обладает высоким сечением захвата тепловых нейтронов 115 барн [14].

Механические свойства гафния в значительной степени зависят от его чистоты и способа обработки. Так, примеси кислорода, азота и углерода придают гафнию хрупкость. Облучение нейтронами увеличивает его твердость, отжиг восстанавливает первоначальные свойства [15].

Коррозионные свойства гафния

В порошкообразном состоянии гафний является пирофорным. Компактный гафний обладает высокой коррозионной стойкостью при взаимодействии с водой, кислородом, азотом и водородом при различных температурах. При хранении на воздухе при комнатной температуре поверхность гафния покрывается оксидной пленкой, предохраняющей его от последующего окисления [16].

Взаимодействие гафния с кислородом

Гафний обладает высокой стойкостью против окисления на воздухе при повышенных температурах, она несколько выше, чем у циркония. По некоторым данным [16], увеличение веса образцов йодидного гафния при нагревании их в неподвижном воздухе в течение 2 ч составило 240 мг/дм² при 750 °С и 771 мг/дм² при 950 °С. Исследование твердости окисленных образцов на различных расстояниях от поверхности образца показало, что глубина проникновения зоны окисления составила 0,15 мм при нагревании на воздухе в течение 2 ч при 950 °С.

Процесс окалинообразования гафния на воздухе протекает в несколько стадий. При температуре 500-600 °С гафний слабо окисляется и покрывается черным плотно сцепленным слоем окисла. Начиная с 700 °С скорость процесса увеличивается, что вызвано переходом черной оксидной пленки в белую. При температурах 900-1000 °С скорость окисления резко увеличивается и окалина представляет собой уже желто-белый порошок двуокиси гафния. Обе фазы – темная и светлая – являются моноклинной двуокисью гафния. В области температур 700-1000 °С имеет место преимущественная диффузия ионов

кислорода в металл и взаимодействие с гафнием на поверхности металл – окисел. На границе металл – окисел гафний обладает повышенной твердостью, что связано с растворением в нем значительного количества кислорода [15].

Гафний значительно более стоек против окисления кислородом, чем цирконий, что показано на рисунке 1.1 [17].

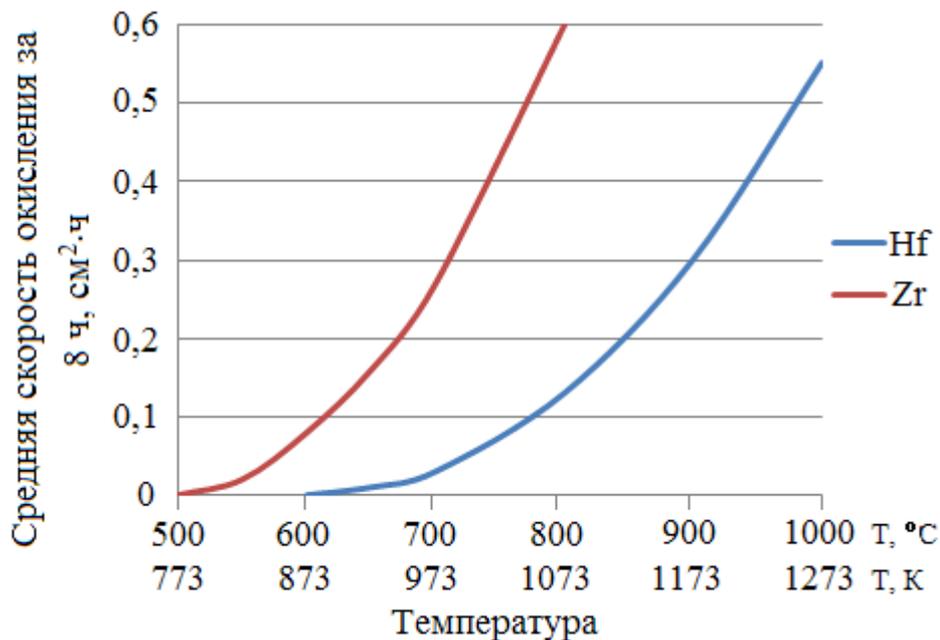


Рисунок 1.1 – Зависимость средней скорости окисления гафния и циркония от температуры [17]

Заметное возрастание скорости окисления у гафния наблюдается при 700 °С, а у циркония – уже при 500 °С.

Взаимодействие гафния с азотом

Авторами работ [18] была определена скорость взаимодействия гафния с азотом в интервале температур 876-1034 °С и давлении 38-402 мм рт. ст.:

$$W = (K_p t)^{1/2} + B, \quad (1.1)$$

где W – вес азота на единицу поверхности гафния за время t ;

K_p – константа скорости

Постоянная величина B составляла в опытах $6,5 \pm 0,15$ мг/см². Вычисленная энергия активации процесса равна 238 кДж/моль. При растворении азота в гафнии вначале образуется твердый раствор, в котором конечным продуктом реакции

является нитрид золотисто-желтого цвета, имеющий гранцентрированную решетку с параметром ячейки 4,50 Å и теоретической плотностью 14,0 г/см³ [18].

В ряду титан, цирконий, гафний скорость реакции взаимодействия с азотом уменьшается, а энергия активации увеличивается [18].

Коррозия гафния в воде

Гафний обладает хорошей сопротивляемостью коррозии в холодной воде, при высоких температурах (до 399 °С) в воде под давлением до 245 атм и в водяном паре. Он устойчив в горячей воде (316 °С), циркулирующей со скоростью 9 м/сек. Длительное воздействие пароводяной среды при 350-400 °С не приводит к заметному ухудшению механических свойств гафния [19].

Исследование кинетики и механизма коррозии гафния под действием горячей воды показало, что при контакте с водой на поверхности гафния образуется очень медленно растущая защитная оксидная пленка.

Облучение потоком $1 \cdot 10^{19}$ быстрых и $1 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см²·сек тепловых нейтронов не оказывает влияния на коррозионную стойкость гафния по отношению к воде при высоких температурах. Увеличение веса образцов, подвергнутых испытаниям в течение 6 месяцев при 285 °С, составило 7-8 мг/дм² в месяц [15].

Зависимость коррозионных свойств гафния от содержания примесей

В целях изучения влияния примесей на коррозионную стойкость гафния исследовали йодидный гафний с разным содержанием примесей: азот, алюминий, кремний, кислород, титан, цирконий. Было установлено, что гафний после вакуумно-дуговой плавки с содержанием азота 0,05 масс. % пригоден для использования в ядерных реакторах [20]. Определено, что повышение содержания алюминия с 0,005 до 0,04 масс. % и кремния с 0,005 до 0,5 масс. % не влияет на коррозионные свойства гафния. Содержание кислорода в гафнии марки ГФЭ-1 не должно быть более 0,05 масс. % [21].

Наиболее вредными примесями для гафния является титан и цирконий. Эти примеси обладают большим сродством к кислороду и водороду, что приводит к

увеличению скорости коррозии и охрупчиванию изделий на основе гафния. Определены предельные содержания титана и циркония, которые составили 0,005 масс. % и 1 масс. % соответственно, при содержаниях этих примесей меньше указанных значений достигаются необходимые коррозионные свойства изделий из гафния для использования их в атомной промышленности [22-24].

Ядерные свойства гафния

Гафний относится к числу n, γ – поглотителей. Природный гафний состоит из шести стабильных изотопов, каждый из которых имеет достаточно высокое сечение поглощения нейтронов (таблица 1.2) [25].

Важными для гафния, применяемого в атомной промышленности, являются следующие две ядерные реакции [19]:

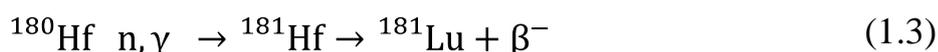


Таблица 1.2 – Ядерно-физические свойства изотопов гафния [25]

Изотопы	Содержание в природном гафнии, %	Сечение поглощения нейтронов, барн
${}^{174}\text{Hf}$	0,16	400±50
${}^{176}\text{Hf}$	5,16	15±5
${}^{177}\text{Hf}$	18,39	380±30
${}^{178}\text{Hf}$	27,24	80±10
${}^{179}\text{Hf}$	13,59	70±15
${}^{180}\text{Hf}$	35,46	10±2

Физическая эффективность гафния характеризуется не только достаточно высоким сечением поглощения тепловых нейтронов, но и способностью поглощать нейтроны высоких энергий: он имеет семь сильных резонансов, которые лежат в энергетическом интервале 1...10 эВ (рисунок 1.2). Особенно сильные резонансы у гафния наблюдаются при энергиях 1,2; 2,38 и 7,80 эВ [26].

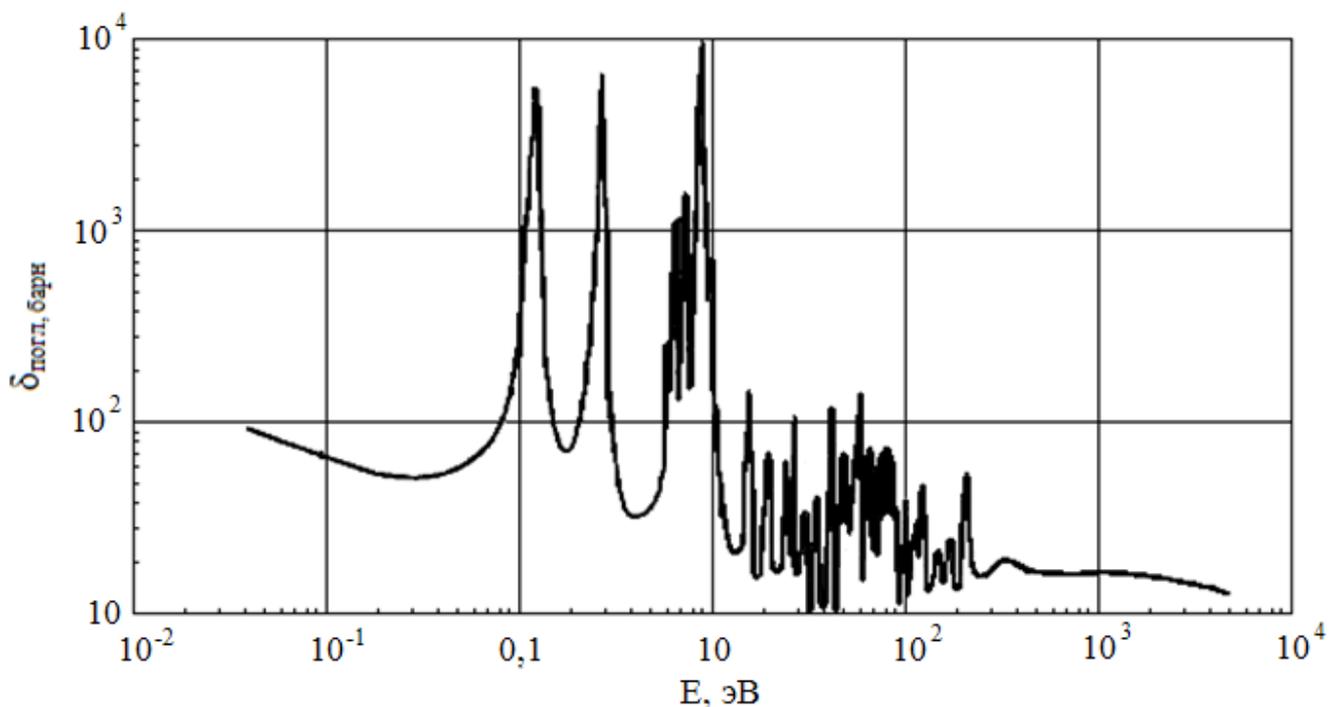


Рисунок 1.2 – Полное сечение поглощения нейтронов гафнием в резонансной области энергий [26]

Продукты распада изотопов гафния – лютеций и тантал – также имеют достаточно высокие сечения поглощения нейтронов: ^{175}Lu – (35 ± 15) барн; ^{176}Lu – (4000 ± 800) барн; ^{181}Ta – $(21,3\pm 1,0)$ барн; ^{182}Ta – (1700 ± 200) барн. Эти факторы обеспечивают сохранение физической эффективности в системе управления защиты (СУЗ) на основе гафния в процессе эксплуатации в реакторе [27].

Проведен сравнительный расчёт экономической эффективности применения поглощающих элементов (ПЭЛ) в системе управления защиты СУЗ на основе гафния, результаты расчёта представлены в таблице 1.3 [28].

Анализ результатов расчёта показал, что ПЭЛы СУЗ на основе гафния обладают наибольшей стоимостью, однако их применение позволяет увеличить срок службы органов регулирования (ОР) до 10 лет. Также положительными факторами являются простота технологического процесса производства ПЭЛов.

Анализ свойств показал, что главная особенность гафния – высокое сечение захвата тепловых нейтронов в сочетании с высокими коррозионными

Таблица 1.3 – Стоимость ПЭЛов различных конструкций и органов регулирования (ОР) СУЗ [28]

Поглотитель	Стоимость сердечника ПЭЛа, \$	Стоимость ПЭЛа, \$/шт.	Стоимость ОР СУЗ, \$/шт.	Срок службы ОР СУЗ, лет
$B_4C_{ест}$ ($\varnothing 7,0$ мм)	4,99	977,8	22000	5
$B_4C_{ест}$ ($\varnothing 7,2$ мм)	5,3	980,0	22040	5
$Dy_2 \cdot TiO_5$ ($\varnothing 7,2$ мм)	10,95	1005,4	22497	10
Hf ($\varnothing 7,2$ мм)	74,68	1069,1	23644	10
Hf ($\varnothing 8,2$ мм)	98,05	1092,5	24065	10

свойствами, а также тугоплавкостью, позволяют использовать его для изготовления органов регулирования, предназначенных для длительной безремонтной эксплуатации в водо-водяных реакторах. Он может применяться в поглощающих элементах в качестве поглощающих стержней системы управления и для защиты реакторов типа ВВЭР. Органы регулирования из гафния могут быть использованы и в других типах реакторов: РБМК, БН и в транспортных энергетических установках [28-29].

Требования к химическому составу слитков гафния

В таблице 1.4 [6-7] приведены требования к химическому составу гафния. Требования российских и международных стандартов к примесному составу гафния, используемого для атомной промышленности, различаются. Главные различия:

- в международных стандартах допускается большее содержание циркония, регламентируется содержание водорода и тантала, также более жесткие требования к содержанию кислорода, молибдена, железа и никеля;

- в российских стандартах в гафнии допускается меньшее количество хрома, углерода, кремния, есть требования к содержанию магния и кальция.

Таблица 1.4 – Требования к химическому составу гафния [6-7, 30-32]

Элемент	Йодидный ГФИ-1	ГФЭ-1	ASTM B 737- 84	Hitachi Spec/ KP- 0G-29 1992	Hitachi High yield strength hafnium Spec. №H23A6759 1994 г.
	Массовая доля, % (не более)				
Hf+Zr	99,8	99,8	н/т*	н/т	н/т
Zr	1,0	1,0	4,0	4,5	≤4,5
Hf	Ост.	Ост.	Ост.	95%	Ост.
N	0,005	0,005	0,01	0,01	0,008
Al	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
H	н/т	н/т	0,0025	0,0025	0,0025
Fe	0,04	0,04	0,025	0,05	0,025-0,05
Ca	0,01	0,01	н/т	н/т	н/т
O	н/т	0,05	0,04	0,04	0,02-0,04
Si	0,005	0,005	0,01	0,006	0,006
Mg	0,004	0,004	н/т	н/т	н/т
Cu	н/т	0,005	0,01	н/т	0,001
Mo	0,1	0,01	0,002	0,002	0,002
Ni	0,05	0,02	0,005	0,005	0,005
Ta	н/т	н/т	0,02	0,02	н/т
C	0,01	0,01	0,015	0,015	0,008
Cr	0,003	0,003	0,01	0,02	0,01
Ti	0,005	0,005	0,005	н/т	н/т

*н/т – нет требований

Одним из главных требований, предъявляемых к изделиям из гафния, применяемым в атомной промышленности, является соответствие их химического состава марке ГФЭ-1 в России и соответствие ASTM B 737-84 в зарубежных странах.

1.2 Промышленные способы получения и рафинирования гафния в России и зарубежных странах

Гафний не имеет собственных минеральных руд. Он встречается в минералах циркония. Однако массовое содержание гафния в этих рудах редко превышает 2 масс. % [33]. Крупнейшие запасы циркониевых руд с повышенным содержанием гафния находятся в Австралии. Богатые месторождения имеются в США, Бразилии, России, Индии, Малайзии и на Цейлоне [33].

Технологии получения гафния описаны в многочисленных работах [34-36]. В промышленном масштабе освоены и реализованы следующие способы получения гафния:

1. Магнийтермическое восстановление тетрахлорида гафния – процесс Кролля;
2. Кальциетермическое восстановление тетрафторида гафния;
3. Электролитическое восстановление гексафторгафната калия в хлоридно-фторидных расплавах;

Также существует метод йодидного рафинирования гафния от примесей, который используется для переработки оборотов производства гафниевых изделий, не соответствующих требованиям нормативной документации по химическому составу и некондиционного исходного гафниевого материала.

Процесс Кролля

Первая технология производства гафния, реализованная в США (Teledine Wah Chang и Western Zirconium Co), технология магнийтермического восстановления гафния [33, 34]. Технологическая схема процесса Кролля приведена на рисунке 1.3.

Процесс Кролля включает три основные стадии:

1. Очистку тетрахлорида гафния;
2. Восстановление паров тетрахлорида гафния расплавленным магнием;
3. Вакуумную дистилляцию хлорида магния и магния из гафниевой губки или выщелачивание их из губки.

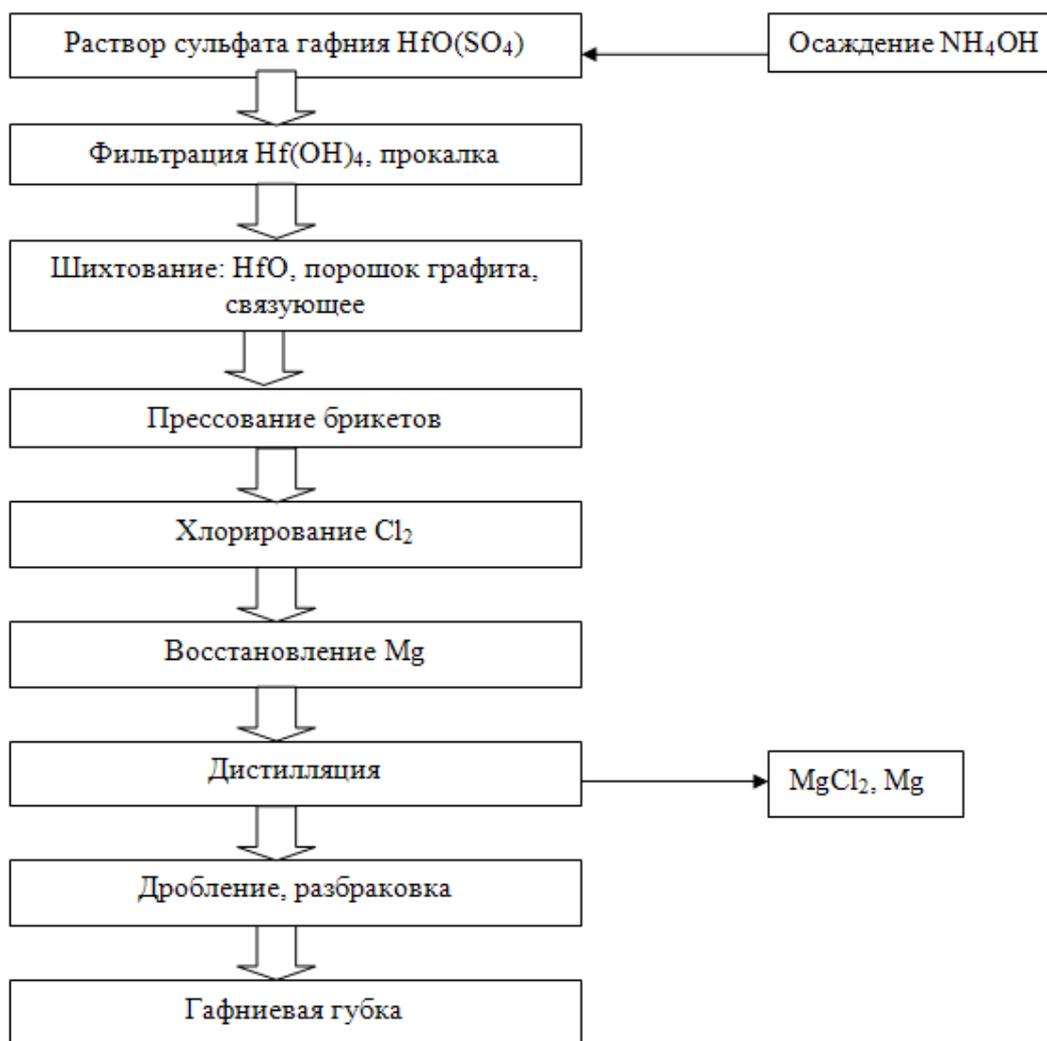
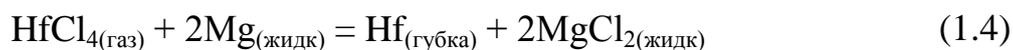


Рисунок 1.3 – Технологическая схема процесса Кролля [33]

Реакция восстановления описывается уравнением реакции [33]:



Главным достоинством данного способа – является низкая себестоимость металла. В работе [34-35] показано, что метод Кролля характеризуется простотой, высокой производительностью, низким расходом электроэнергии.

Кальциетермическое восстановление тетрафторида гафния

Кальциетермическое восстановление было разработано и внедрено в СССР на «Приднепровском металлургическом комбинате» на Украине. В основе его лежит переработка концентрата минерала циркона (48 масс. % циркония и 0,7-1,0 масс. % гафния). Технологическая схема кальциетермического восстановления гафния приведена на рисунке 1.4 [36].

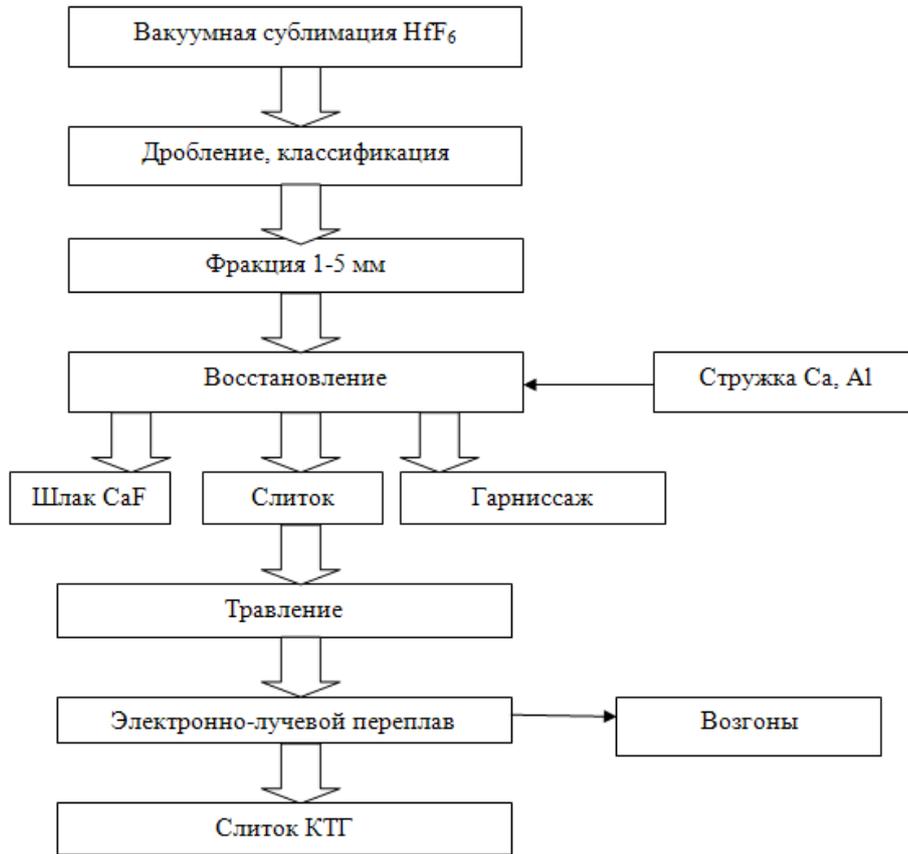


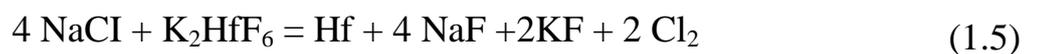
Рисунок 1.4 – Технологическая схема кальциетермического восстановления гафния [36]

Недостатки данного способа: высокая себестоимость металла из-за больших затрат электроэнергии. Также получаемый кальциетермический гафний загрязнен кальцием и алюминием, которые не устраниваются во время последующих переплавов и для уменьшения их содержания необходимо проводить дополнительное электронно-лучевое или йодидное рафинирование [37].

Электролиз расплавленных солей гафния

Во Франции (Cezus) [3] и России [8] (АО «ЧМЗ») для получения гафния опробован и внедрен способ электролиза фторидно-хлоридных расплавов солей. Технологическая схема получения электролитического гафния представлена на рисунке 1.5 [38].

Для электролиза используются расплавы $K_2HfF_6 - NaCl$ или других солей [39]. Общая реакция электролиза выражается уравнением:



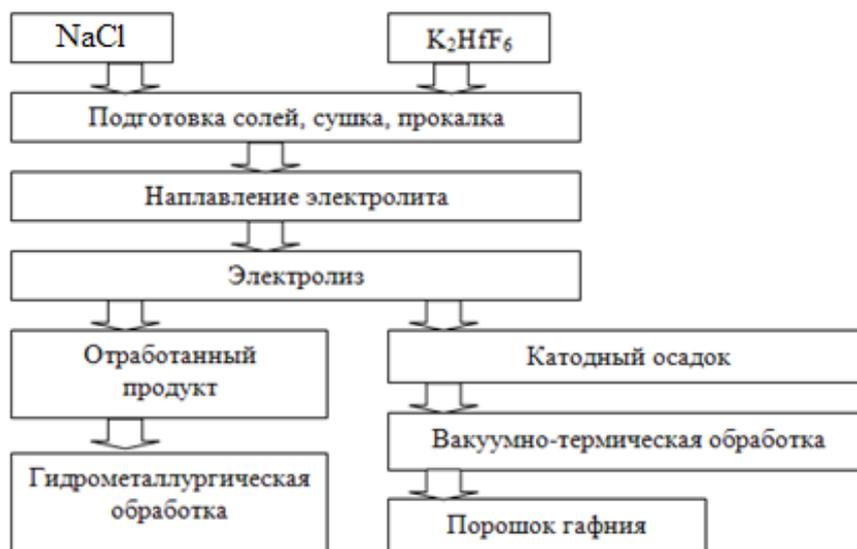


Рисунок 1.5 – Технологическая схема электролиза фторидно-хлоридных расплавов [38]

Для получения электролитического гафния необходимо выполнять следующие условия:

- 1) проводить электролиз в инертной атмосфере;
- 2) очищать K_2HfF_6 перекристаллизацией;
- 3) использовать инертные тигли и аноды;
- 4) иметь рабочие температуры в интервале 690-750 °С.

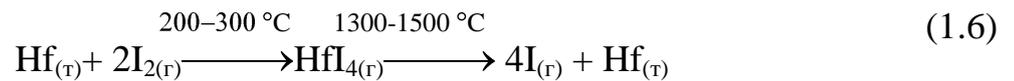
Этот способ зарекомендовал себя как надежный, контролируемый, высокопроизводительный и применяется в России для получения гафния [40].

Йодидное рафинирование гафния

Процесс йодидного рафинирования, предложенный Ванн Аркелем и Де Буром [41], является эффективным способом очистки металлов от примесей. Йодидное рафинирование гафния было разработано в США в 1952 г. [33]. В 2000-ых годах метод был опробован и внедрен в АО «ЧМЗ» для переработки оборотов производства [42-44].

Процесс йодидного рафинирования обеспечивает глубокую очистку гафния от примесей и позволяет получать металл в компактном виде, снижая его активность к воздействию внешних факторов. Основой процесса является химическая транспортная реакция [45], осуществляемая в вакууме в двух

различных температурных зонах:



Технологическая схема процесса йодидного рафинирования гафния приведена на рисунке 1.6 [45].

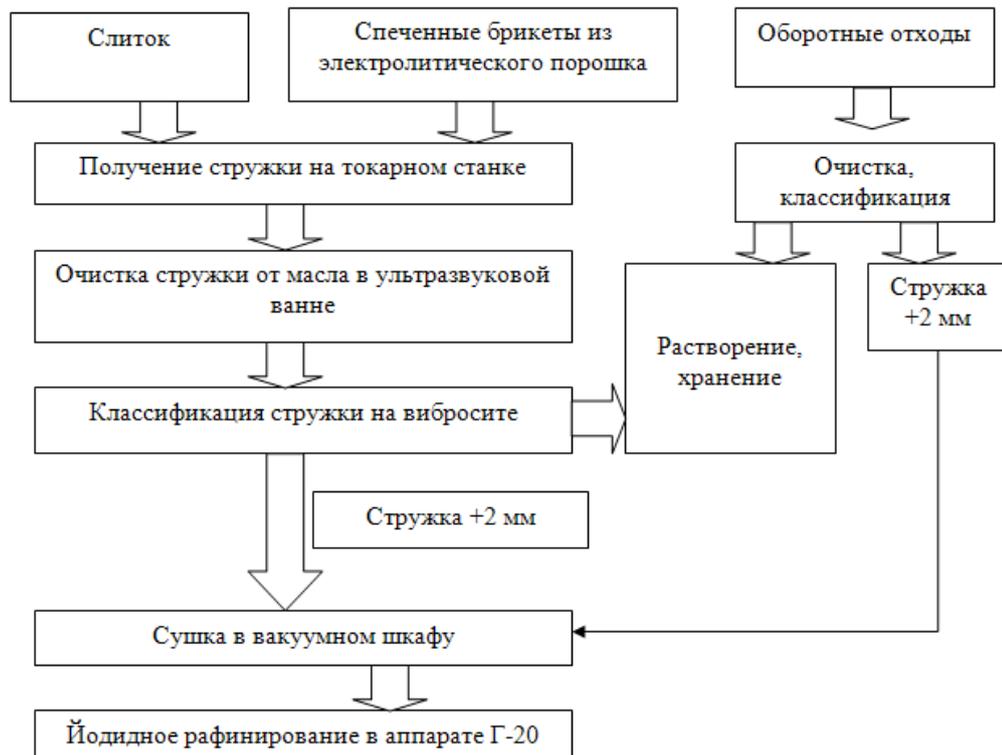
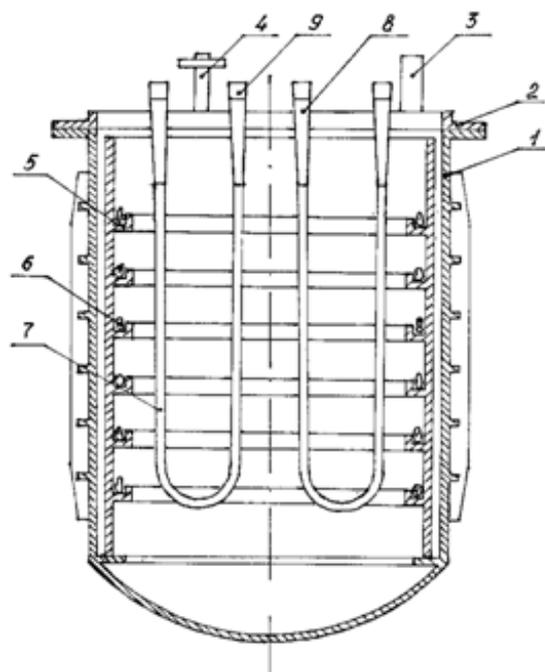


Рисунок 1.6 – Технологическая схема процесса йодидного рафинирования гафния [45]

Для получения гафния в АО «ЧМЗ» используют аппарат полочного типа Г-20 [46], одним из достоинств которого является возможность переработки не только оборотов, но и компактного сырья. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.7 [44].

После вакуумирования реторты 1 подают йод из ампулы 3 в рабочую зону, температура в реторте поддерживается в диапазоне 200-300 °С, образуется легколетучий йодид гафния, который разлагается на молибденовой нити, нагретой до температуры 1300-1500 °С, с выделением газообразного йода, который вновь вступает в реакцию с загруженным металлом [43].

Наличие в неочищенной гафнии таких примесей, как кислород и азот, не оказывает влияния на чистоту летучего йодида гафния, так как они остаются в осадке. Однако такие элементы, как титан, кремний, торий, бор, железо, алюминий, бериллий, цирконий, фосфор будут сопутствовать четырехйодистому гафнию и загрязнять конечный продукт [44].



- 1 – реторта; 2 – герметизирующая крышка; 3 – ампула с йодом; 4 – вентиль;
 5 – полочки; 6 – шихта; 7 – молибденовая проволока;
 8 – переходники; 9 – токоподводы

Рисунок 1.7 – Принципиальная схема аппарата йодидного рафинирования гафния Г-20 [44]

В результате йодидного рафинирования в АО «ЧМЗ» получают прутки гафния толщиной до 20 мм и длиной до 2000 мм.

Главными недостатками способа йодидного рафинирования является высокая себестоимость полученного металла и низкая производительность.

В таблице 1.5 приведено содержание основных примесей в шихтовых материалах, полученных различными способами, которые могут быть использованы для выплавки слитков гафния с целью последующего изготовления изделий для атомной промышленности.

Таблица 1.5 – Химический состав гафния, полученного различными способами [14, 46-47]

Элемент	Гафниева губка	Кальциетермический слиток гафния («Приднепровский металлургический комбинат»)	Электролитический порошок гафния партия 1-09 марка ПГЭ-1 (АО «ЧМЗ»)	Йодидные прутки гафния процесс №13 2009 г (АО «ЧМЗ»)
Zr	1,5-3	0,3	0,67	0,5
N	0,001-0,005	0,005	0,002	<0,002
Al	0,002-0,01	0,01	<0,003	<0,003
Fe	0,003-0,08	0,004	0,0078	0,01
Ca	0,003	0,01	0,0033	<0,01
O	0,1-0,15	0,005	0,03	0,0026
Si	0,002-0,03	0,005	<0,003	<0,003
Mg	0,003-0,065	0,004	<0,003	<0,003
Cu	0,001-0,015	0,005	<0,003	<0,003
Mo	0,001	0,002	<0,003	<0,01
Ni	0,005-0,007	0,005	<0,003	<0,01
C	0,01	0,01	0,08	<0,01
Ti	0,01	0,004	0,041	<0,003

Необходимо отметить, что из-за специфики технологии производства электролитического порошка, губки, кальциетермического и йодидного гафния их примесный состав отличается. Самым чистым по примесным элементам исходным материалом является йодидный гафний, однако, его себестоимость высока. Содержание железа, хрома, хлора и никеля в магнийтермической губке несколько выше, чем в других шихтовых материалах, в порошке наблюдается большее содержание фтора, калия и кремния, в кальциетермическом – кальция и алюминия.

1.3 Технологические схемы выплавки слитков гафния

В России в 2009 году было создано промышленное производство электролитического порошка гафния и возникла необходимость в разработке промышленной технологии получения слитков гафния марки ГФЭ-1.

Так как гафний активно поглощает газы (азот, кислород и др.) при высоких температурах, значительно снижающих механические свойства этого металла, выплавку слитков гафния осуществляют в вакууме в медные водоохлаждаемые кристаллизаторы методами вакуумно-дуговой (ВДП) или электронно-лучевой плавки (ЭЛП) [48-49]. Обобщенная технологическая схема выплавки слитков гафния приведена на рисунке 1.8 [50]. Схема №1 применялась в АО «ВНИИНМ» для выплавки слитков из кальциетермического гафния, схема №2 - для получения слитков из йодидного гафния.

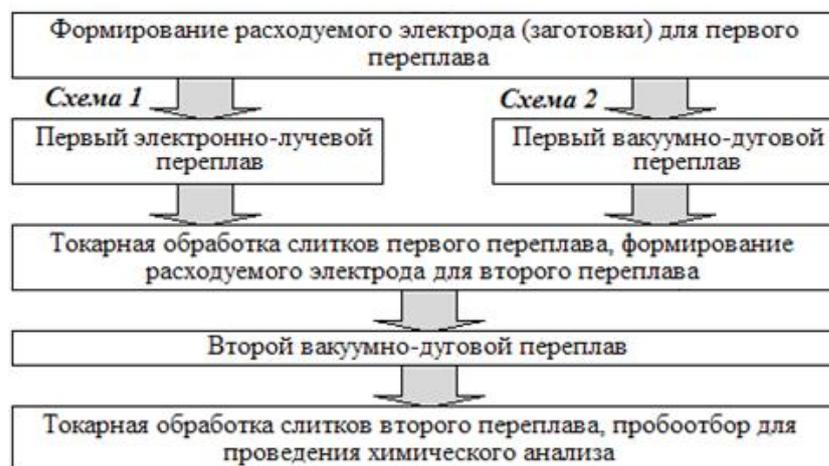


Рисунок 1.8 – Обобщенная технологическая схема выплавки слитков гафния [50]

Из исходной шихты необходимо формировать расходную заготовку для электронно-лучевой (схема №1) или расходный электрод для вакуумно-дуговой (схема №2) плавки. Известно множество способов формирования расходных электродов (заготовок) [51-56]. Так как гафний высоко активный металл, в процессе формирования расходного электрода (заготовки) не должно происходить загрязнения его примесными элементами. Расходный электрод (заготовка) должен обладать достаточной механической прочностью, чтобы не

разрушиться во время плавки.

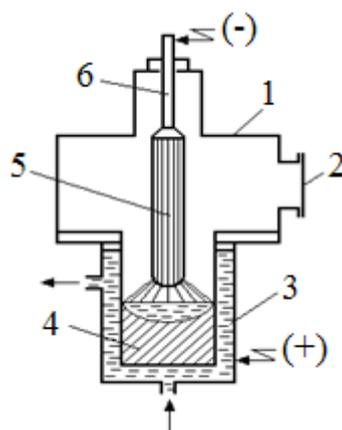
Из литературных источников известно, что слитки гафния выплавляют двумя и более переплавами [13] в зависимости от чистоты исходного шихтового материала. Двукратный переплав необходим и вместе с тем вполне достаточен для выплавки слитков гафния. Если слитки получать однократным переплавом, то потери металла при их обточке больше по сравнению со слитками двукратного переplava. Более двух переplавов применяются в том случае, когда слитки после второго переplava не соответствуют требованиям нормативной документации по содержанию легколетучих примесей и необходимы дополнительные рафинирующие переplавы [13].

При первом переplаве должно обеспечиваться расплавление введенных шихтовых компонентов, дегазация металла и удаление легколетучих примесей. Второй переplав должен обеспечивать высокую плотность, малоразвитую боковую поверхность слитков и подавление процессов, ведущих к образованию неоднородностей и литейных дефектов. Режимы первого и второго переplавов (силу тока и напряжение дуги) следует выбирать с учетом этих особенностей.

При промышленном производстве на всех стадиях технологического цикла производства слитков и изделий из гафния образуются обороты (стружка, пресс-остатки, обрезь, отбракованные изделия и др.). С целью повышения технико-экономических показателей производства гафниевых изделий необходимо возвращение оборотов в технологический цикл. Для этого целесообразно провести классификацию оборотов в зависимости от их физических признаков, чистоты и условий их образования. Одним из возможных способов переработки оборотов является электронно-лучевой переplав [33].

Вакуумно-дуговая плавка

Принцип плавки в вакуумно-дуговой печи следующий: источником тепла служит электрическая дуга постоянного тока, которая горит между торцом расходоуемого электрода и поверхностью жидкого металла в кристаллизаторе (рисунок 1.9) [57].



- 1 – вакуумная камера; 2 – фланец для присоединения вакуумной системы;
 3 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 4 – формируемый слиток;
 5 – расходуемый электрод; 6 – электрододержатель

Рисунок 1.9 – Принципиальная схема вакуумной дуговой плавки [57]

Под действием тепла, выделяемого дугой, торец расходуемого электрода плавится, жидкий металл стекает в кристаллизатор. Плавку осуществляют в медный водоохлаждаемый глухо-донный кристаллизатор, в камере печи поддерживают давление 0,01...0,1 Па [58].

Недостатком технологии ВДП с точки зрения эффективности рафинирования является экранирование торцом расходуемого электрода поверхности ванны жидкого металла в кристаллизаторе. В этих условиях удаление примесей возможно только через узкий кольцевой зазор между расходуемым электродом и стенками глухо-донного кристаллизатора, ширина которого обычно не превышает 30...50 мм (см. рисунок 1.9). Это существенно затрудняет удаление газообразных примесей из зоны горения дуги [59], где общее давление может подниматься до 100 Па [59]. При этом значительное количество примесей, испаряющихся с поверхности расплава, конденсируется на поверхности расходуемого электрода и стенках кристаллизатора, расположенных выше расплава. По мере расходования электрода и повышения уровня расплава в кристаллизаторе примесные элементы могут вновь попадать в расплав.

Кроме того, время выдержки жидкого металла в вакууме при ВДП ограничено, так как снижение скорости переплава за счет уменьшения подачи расходуемого

электродов без разрыва дуги возможно только в узких пределах, что также препятствует полному протеканию реакций дегазации металла [60].

Также к недостаткам ВДП можно отнести необходимость в формировании прочного расходуемого электрода. Достоинства вакуумно-дуговой плавки – плотная мелкозернистая структура слитка и высокий выход в годное [61].

Электронно-лучевая плавка

Для выплавки слитков гафния марки ГФЭ-1 высокой чистоты используется электронно-лучевая плавка. К ее достоинствам следует отнести высокую эффективность рафинирования, обусловленную высоким вакуумом в камере электронно-лучевой установки и полностью открытую поверхность расплава [62].

Физической основой процесса ЭЛП является превращение кинетической энергии электронов, разогнанных в электрическом поле до скоростей $10^4 \dots 10^5$ м/с, в тепловую при их торможении в поверхностном слое металла. В этом тонком слое поверхностная энергия электронов преобразуется в колебательное движение ионов кристаллической решетки, что и проявляется в повышении температуры металла [63].

Высокая концентрация энергии электронного луча позволяет обеспечить существенный перегрев поверхности ванны жидкого металла выше температуры плавления металла. Это благоприятно сказывается на кинетике реакций рафинирования, так как при возрастании температуры металла увеличиваются коэффициенты диффузии примесей в нем и константы скоростей поверхностных химических реакций. Высокая степень вакуума над расплавом также улучшает кинетические условия гетерогенных процессов дегазации, поскольку способствует быстрому отводу образовавшихся молекул от поверхности расплава [64-65].

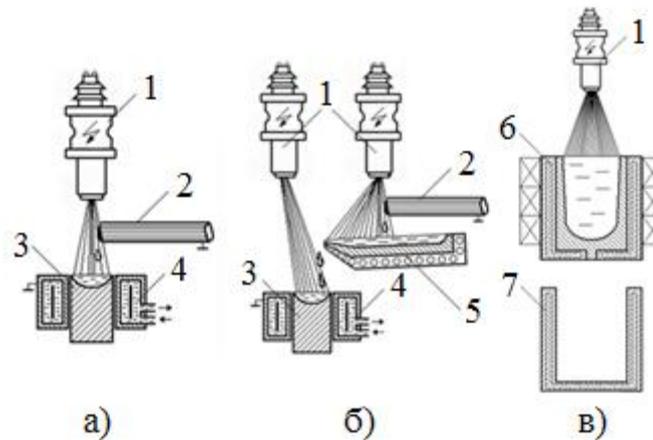
Одним из основных факторов, определяющих полноту удаления примесных элементов и неметаллических включений из металла, является длительность выдержки жидкого металла в вакууме [66-67]. Регулировка параметрами ЭЛП дает возможность в широких пределах регулировать скорость плавления расходуемой заготовки и, соответственно, продолжительность пребывания металла в жидком перегретом состоянии.

Электронная пушка формирует электронный луч из ускоренных свободных электронов. На пути электронов от электронной пушки к нагреваемому металлу и при их взаимодействии с этим металлом протекает ряд физических процессов, которые приводят к рассеиванию энергии. При прохождении пучка электронов через газовую среду в вакуумной камере происходят потери энергии на возбуждение и ионизацию атомов остаточных газов, а также на высокочастотные колебания, которые обусловлены взаимодействием группы движущихся электронов с имеющейся в камере плазмой. Суммарные потери энергии при прохождении пучка электронов от пушки до нагреваемой поверхности могут составлять от 1 до 15% мощности пучка [68]. Величина этих потерь существенно зависит от величины давления остаточных газов в плавильной камере. Кроме этих потерь, энергия электронного луча теряется в лучевом электронного луча – до 1 % , с выбиваемыми из металла вторичными электронами – до 1 % , с отраженными электронами – до 23 % , на рентгеновское тормозное излучение – до 0,5 %. Количество энергии, уносимое вторичными электронами, зависит от угла падения электронного луча на поверхность металла [69].

Коэффициент полезного действия луча η принято определять как отношение энергии, идущей на нагрев металла к энергии падающего на поверхность пучка электронов [69]. Согласно проведенным оценкам электронный луч является достаточно эффективным источником нагрева металла: к металлу подводится и в нем превращается в тепло от 60 до 90 % первичной энергии пучка в зависимости от расстояния между пушкой и поверхностью нагрева, а также угла падения пучка на эту поверхность.

В настоящее время широкое распространение получили следующие электронно-лучевые установки (рисунок 1.10) [67]:

- с горизонтальной подачей расходуемой заготовки непосредственно в кристаллизатор (рисунок 1.10 а);
- с горизонтальной подачей расходуемой заготовки в промежуточную емкость (рисунок 1.10 б);
- тигельные установки (рисунок 1.10 в).



- а) горизонтальная подача расходуемой заготовки непосредственно в кристаллизатор;
 б) горизонтальная подача расходуемой заготовки в промежуточную емкость;
 в) тигельная установка;

1 – электронно-лучевая пушка; 2 – расходуемая заготовка; 3 – слиток;
 4 – кристаллизатор; 5 – промежуточная емкость; 6 – гарниссажный тигель;
 7 – литейная форма

Рисунок 1.10 – Принципиальные схемы электронно-лучевых установок [67]

Использование установок первых двух типов позволяет подавать в зону плавки расходуемую заготовку горизонтально, а также переплавлять некомпактированную шихту при шнековой ее подаче. В тигельной установке исходная шихта загружается в тигель перед плавкой.

Однако основным типам электронно-лучевых печей свойственен существенный недостаток – для их работы необходим глубокий вакуум порядка (0,13 Па) [70]. В случае большого и неравномерного содержания газа в переплавляемом металле может происходить значительное повышение давления в камере печи из-за обильного газовыделения и нарушение работы электронно-лучевых устройств, вплоть до выхода их из строя. Вторым недостатком электронно-лучевых плавильных печей заключается в том, что при высоких температурах, развиваемых электронным лучом, происходит интенсивное испарение металла основы. Третий недостаток – выход в годное ниже при выплавке слитков методом электронно-лучевого переплава, чем при выплавке методом вакуумно-дугового переплава [71].

1.4 Поведение газов и легколетучих примесей в процессе электронно-лучевой плавки

Электронно-лучевую плавку тугоплавких металлов проводят с целью рафинирования их от легколетучих примесных элементов. Примеси могут удаляться как в молекулярном состоянии (газовые легколетучие примеси, СО и др.) так и атомарном состоянии (титан, железо, кремний и др. металлы). Процесс плавки и рафинирования сопровождается испарением металла основы. Конечная концентрация легколетучей примеси в металле определяется кинетическими условиями ее удаления [72]. Пары легколетучих примесей и химических соединений, образующиеся над жидким металлом, откачиваются с помощью вакуумной системы или конденсируются на охлаждаемых деталях печи.

Летучесть примесей зависит от упругости паров чистых компонентов и их активности. Активность определяется содержанием примеси, характером взаимодействия с другими компонентами и температурой расплава. Необходимо отметить, что имеется недостаточно данных об активности элементов в расплавах, поэтому поведение металлов при плавке определяют экспериментально.

Согласно диаграмме зависимости упругости паров чистых металлов от температуры (рисунок 1.11 [73]) можно предположить, что гафний очищается от следующих примесей: свинца, марганца, алюминия, меди, хрома, железа, титана, никеля, кремния, кроме того, в результате удаляющихся в виде летучих СО, ZrO₂ и HfO снижается содержание кислорода и углерода. В общем случае количество испарившейся примеси зависит от следующих факторов: содержания примеси, температуры расплава, величины межфазной поверхности, условий массообмена, остаточного давления.

Модель процесса рафинирования металла от легколетучих примесей при использовании электронно-лучевых печей представлена на рисунке 1.12 [73].

Общая скорость испарения примесей W_p равна сумме скоростей испарения с площади S фокального пятна – W_p' и с поверхности ванны S вне фокального пятна – W_p^o .

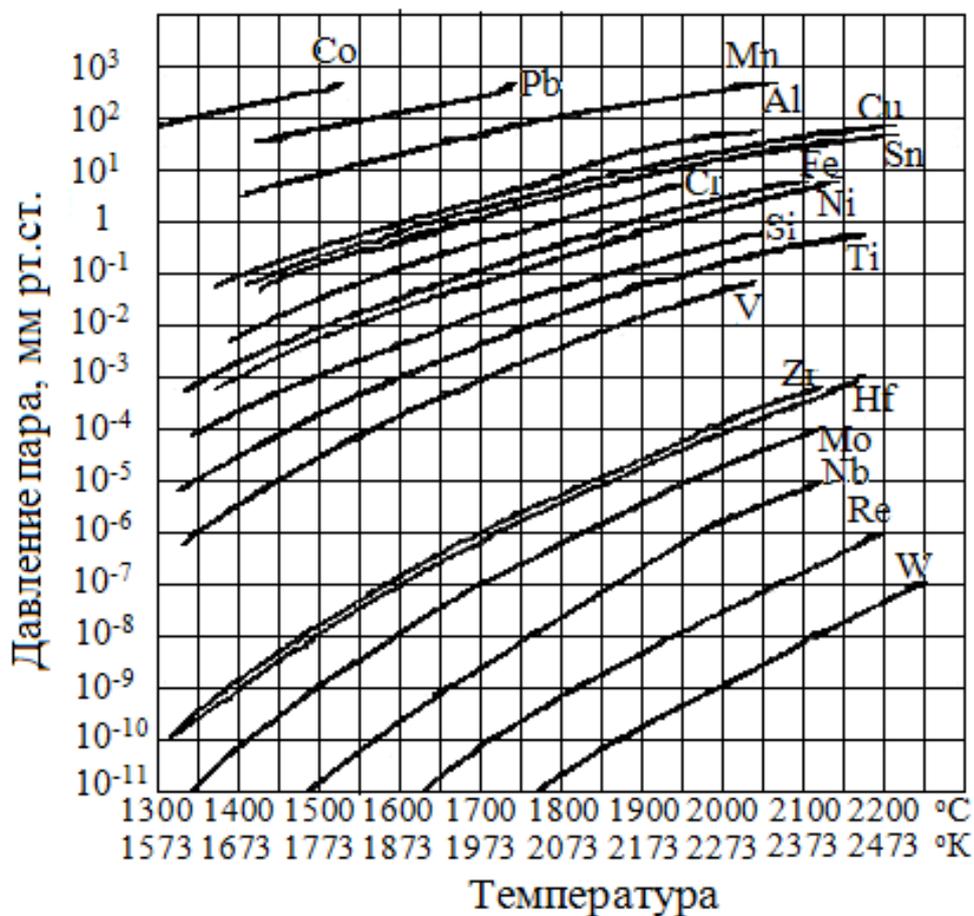


Рисунок 1.11 – Зависимости упругости паров чистых металлов от температуры [73]

В работе [75] доказано, что испарения примесей из фокального пятна, превосходят испарения с остальной поверхности ванны расплава. Исходя из принятой модели, общая скорость испарения определяется выражением:

$$W_p = W_p' + W_p^o = D \cdot C \cdot [S - s \cdot \exp(-\frac{u}{k} \cdot T_o) + s \cdot \exp(-u/k \cdot T)], \quad (1.7)$$

где W_p – суммарная скорость испарения примеси, г/с;

W_p' – скорость испарения примеси из фокального пятна, г/с;

W_p^o – скорость испарения примеси с поверхности ванны, г/с;

D – коэффициент диффузии, см²/с;

C – концентрация примеси в металле, масс. %;

S – площадь поверхности ванны жидкого металла, см^2 ;

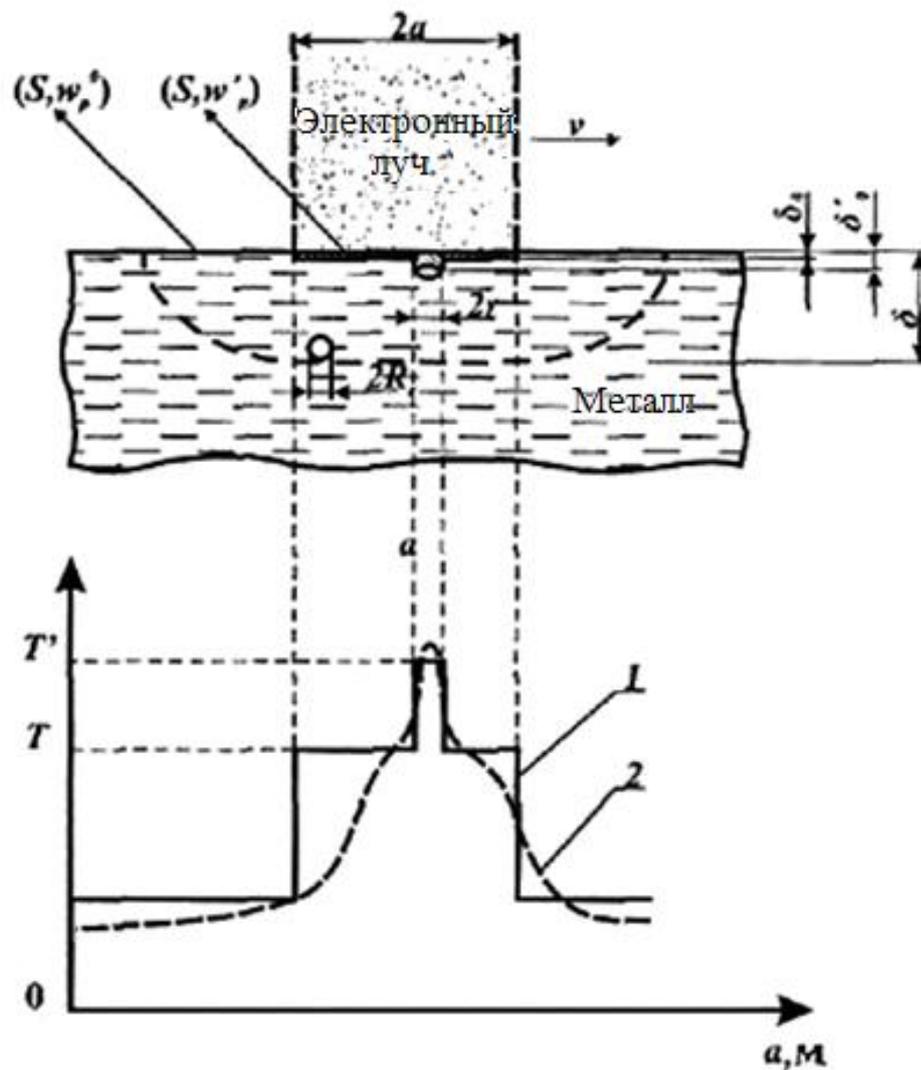
s – площадь поверхности фокального пятна, см^2 ;

u – энергия активации примеси, ккал/моль;

k – постоянная Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T_0 – температура расплава вне зоны фокального пятна, К;

T – температура в зоне фокального пятна, К



1 – принятое распределение температуры;

2 – реальное распределение температуры

Рисунок 1.12 – Схемы физических моделей процессов удаления примесей и распределения температуры в зоне электронно-лучевой плавки [74]

При плавке гафния в электронно-лучевых установках с промежуточной емкостью примеси удаляются более эффективно, так как увеличиваются время рафинирования металла лучом и рафинируемая поверхность расплава, с которой испаряются примеси. В установившемся режиме плавки кинетическое уравнение процесса рафинирования имеет вид [75]:

$$\frac{C_o}{C} = 1 + \frac{K_1}{p} \cdot 1 + \frac{F}{S_{пе}} \cdot \frac{K_2}{p} \cdot \left(1 + \frac{S_{кр}}{S_{пе}} \cdot \frac{K_3}{p}\right), \quad (1.8)$$

где C_o , C – содержание примеси в исходном и рафинированном металле, масс. %;

K_1 , K_2 , K_3 – константы массообмена для жидкого металла в кристаллизаторе, на оплавленном торце расходуемой заготовки, промежуточной емкости и кристаллизаторе, соответственно, см·с;

$S_{пе}$, $S_{кр}$ – площадь жидкой ванны в промежуточной емкости и кристаллизаторе, см²;

p – удельная производительность на единицу реакционной поверхности, см·с

Кроме того, в промежуточной емкости может происходить очистка расплава от нерастворимых включений путем их осаждения и флотации.

При использовании установок с гарниссажным тиглем очистка от легколетучих примесей осуществляется с поверхности расплава, и кинетическое уравнение процесса рафинирования имеет такой же вид, как и при плавке в электронно-лучевых установках в кристаллизатор (1.5) [76-78].

Следует отметить, что степень очистки от примеси при плавке в электронно-лучевой установке с гарниссажным тиглем с системой электромагнитного перемешивания зависит от исходного количества примесей в металле-основе, удельной мощности и скорости плавки.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из литературных источников известно, что главной особенностью гафния является его высокое сечение захвата тепловых нейтронов (115 барн) в сочетании с высокими коррозионными свойствами, а также тугоплавкостью, что позволяет использовать его для изготовления органов регулирования, предназначенных для длительной безремонтной эксплуатации ядерных реакторов.

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

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. Для переработки оборотов производства, несоответствующих по химическому составу требованиям нормативной документации, используется йодидное рафинирование.

Основные способы получения гафния: магниетермический, кальциетермический и электролитический. В СССР был разработан и внедрен кальциетермический способ получения гафния, однако, после распада СССР в России отсутствовало собственное производство гафния. Кроме того, химический состав кальциетермического гафния характеризуется повышенным содержанием кальция и алюминия и для их удаления необходимо проводить дополнительное электронно-лучевое или йодидное рафинирование.

В 2009 году в 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.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать промышленные технологические схемы получения слитков гафния на основе исходного шихтового материала российского производства с целью импортозамещения;

- установить 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;

- определить и научно обосновать параметры первого и второго переплавов электролитического порошка гафния, позволяющие получить слитки гафния, соответствующие требованиям нормативной документации;

- провести классификацию оборотов, образующихся на всех технологических операциях производства гафниевых изделий, разработать способы возвращения оборотов в производственный цикл с целью снижения себестоимости гафниевых изделий.

Решение поставленных задач позволит получать слитки гафния на основе российского исходного материала для обеспечения потребностей атомной промышленности.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ ГАФНИЯ ПО РАЗРАБОТАННЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СХЕМАМ

2.1 Качественные показатели электролитического порошка гафния

В 2008 г. в АО «ЧМЗ» совместно с АО «ВНИИНМ» впервые в России было создано промышленное производство электролитического порошка гафния. Его фракционный состав определялся методом ситового анализа, результаты исследований представлены на рисунке 2.1 [79].

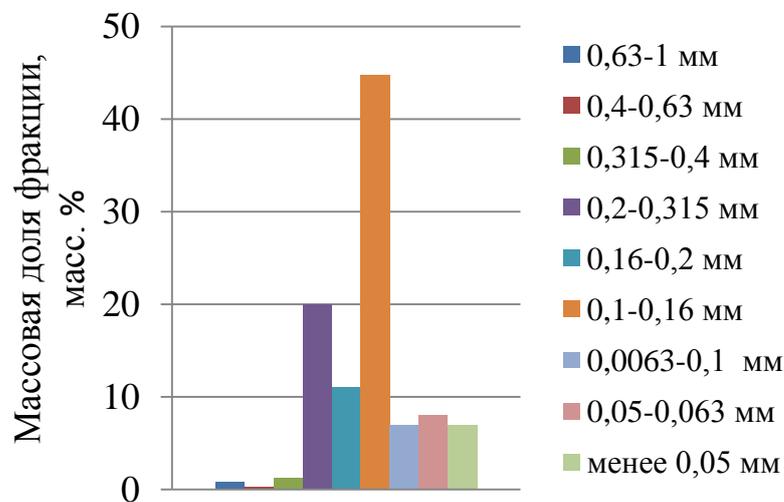


Рисунок 2.1 – Фракционный состав электролитического порошка гафния производства АО «ЧМЗ» [79]

Анализ гистограммы показал, что большая часть электролитического порошка гафния имеет размер фракции 0,1-0,16 мм. Насыпная плотность порошка 1,5 г/см³.

В таблице 2.1 приведен химический состав порошка марки ПГЭ-1 и разброс содержания примесей в электролитическом порошке гафния производства АО «ЧМЗ» в 2009 – 2013 годах.

Электролитический порошок гафния, не соответствующий по химическому составу требованиям, предъявляемым к марке ПГЭ-1, классифицируется на марки ПГЭ-2 и ПГЭ-3 в технологической инструкции [8] и не используется для изготовления изделий для атомной промышленности.

Таблица 2.1 – Химический состав электролитического порошка гафния производства АО «ЧМЗ». Требования к химическому составу порошка марки ПГЭ-1, масс. % [8]

Элемент	Разброс содержаний элементов в электролитическом порошке производства АО «ЧМЗ»			Требования к электролитическому порошку марки ПГЭ-1 [8] (не более)
	2011 г.	2012 г.	2013 г.	
Zr	0,38-0,52	0,51-0,65	0,26-0,64	1,0
N	<0,002-0,043	<0,002-0,043	<0,002-0,028	0,005
C	0,0038-0,022	0,0027-0,067	0,0022-0,11	0,01
Fe	<0,006	<0,006	<0,006-0,026	0,04
Si	0,0044-0,015	0,0046-0,01	<0,0025-0,015	0,005
Ni	<0,003	<0,003	<0,003	0,02
Ti	<u><0,005</u>	<u><0,005</u>	<u><0,005-0,012</u>	<u>0,01</u>
Al	<0,003	<0,003	<0,003	0,005
Ca	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Mg	<0,003	<0,003	<0,003	0,004
Cr	<0,003	<0,003	<0,003	0,003
Nb	<0,006	<0,006	<0,006	0,01
O	0,03-0,053	<0,03-0,09	0,035-0,2	0,05
Mn	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0005
Mo	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
W	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Cu	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
Hf	99,8-99,9	99,8-99,9	99,8-99,9	99,8

2.2 Разработка промышленных технологических схем выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка

Были разработаны схемы (рисунок 2.2) получения слитков гафния на основе электролитического порошка, отличающиеся от известных ранее (рисунок 1.8) наличием операций прессования брикетов из электролитического порошка и формирования из них расходоуемого электрода (заготовки).

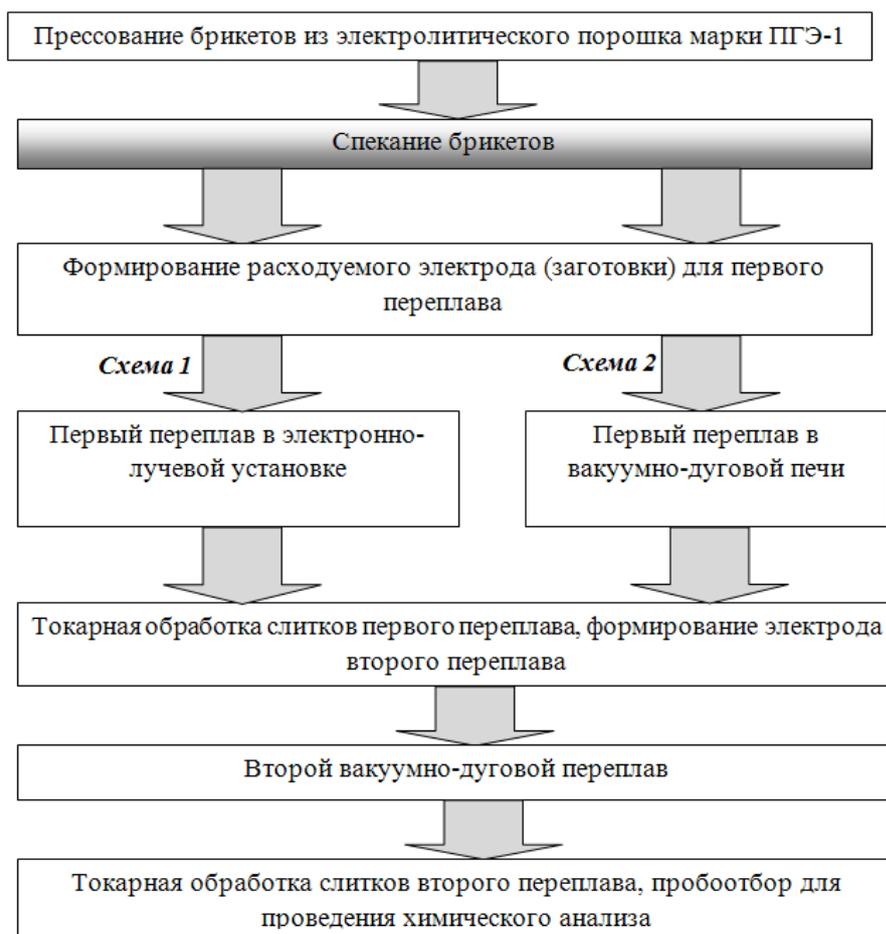


Рисунок 2.2 – Технологические схемы выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка

Существует различие в требованиях к содержанию титана в электролитическом порошке марки ПГЭ-1 и слитках марки ГФЭ-1, а именно: содержание титана в слитках допускается в два раза меньше, чем в электролитическом порошке указанной марки и составляет 0,005 масс. % [6-7, 8]. В связи с этим необходимо использовать две схемы выплавки слитков гафния из

электролитического порошка в зависимости от содержания титана в исходном 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. %.

Технологический процесс производства слитков гафния двукратным переплавом состоит из следующих операций (рисунок 2.2):

- прессование брикетов (удельное давление прессования);
- спекание брикетов (температура и время);
- формирование расходуемого электрода (заготовки) I переплава (мощность и скорость сварки, количество швов);

- вакуумно-дуговая или электронно-лучевая плавка расходуемого электрода (заготовки) I переплава (натекание, вакуум, сила тока и напряжение дуги, сила тока соленоида для ВДП);

- обработка поверхностей слитков I переплава, формирование расходуемого электрода II переплава (глубина обточки);

- вакуумно-дуговая плавка расходуемого электрода II переплава (натекание, вакуум, сила тока и напряжение дуги, сила тока соленоида);

- обработка слитков II переплава (глубина обточки);

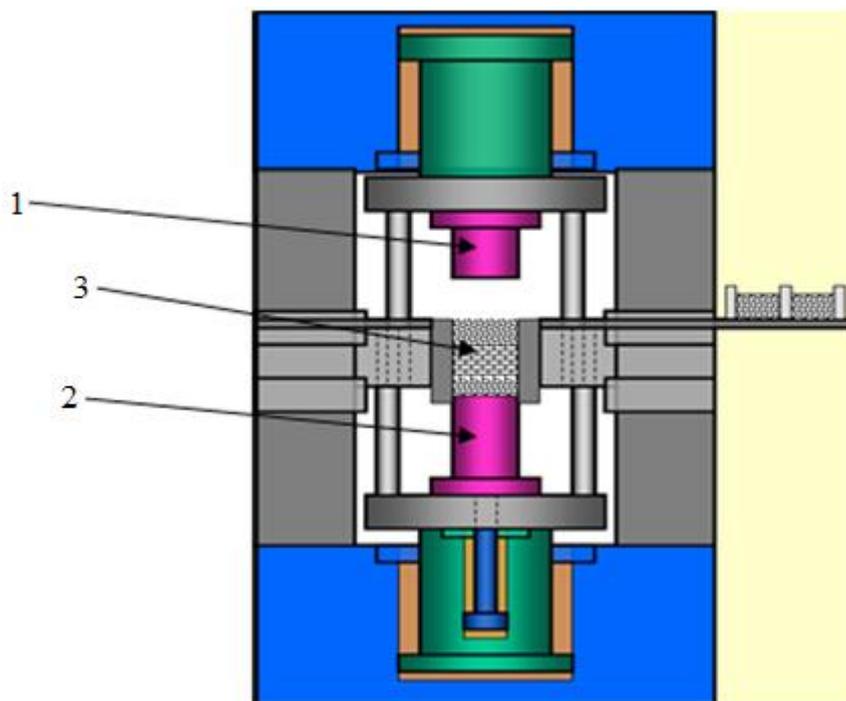
- отбор проб и исследование химического состава.

На каждой операции следует определить оптимальные параметры.

Прессование брикетов

Прессование брикетов диаметром 20 мм производилось в АО «ВНИИНМ» на гидравлическом прессе с максимальным усилием 15 тонн.

Для прессования промышленных брикетов диаметром 200 мм в АО «ЧМЗ» использовались прессы П-814 (максимальное усилие 500 тс) и НРМ 1500Е (максимальное усилие 1500 тс). Принципиальная схема прессов приведена на рисунке 2.3.



1 – подвижный плунжер; 2 – неподвижный плунжер; 3 – пресс-форма

Рисунок 2.3 – Принципиальная схема прессов [80]

Спекание брикетов

Спекание проводилось для того, чтобы удалить из брикетов влагу, углеводороды и придать им механическую прочность [81-84]. Процесс спекания брикетов, изготовленных из электролитического порошка гафния диаметром 20, производился в вакуумной высокотемпературной печи марки СШВЭ 1.2,5/25 ИЗ, позволяющей проводить спекание брикетов с остаточным давлением в камере печи до 0,0013 Па и максимальной температурой спекания 2000 °С.

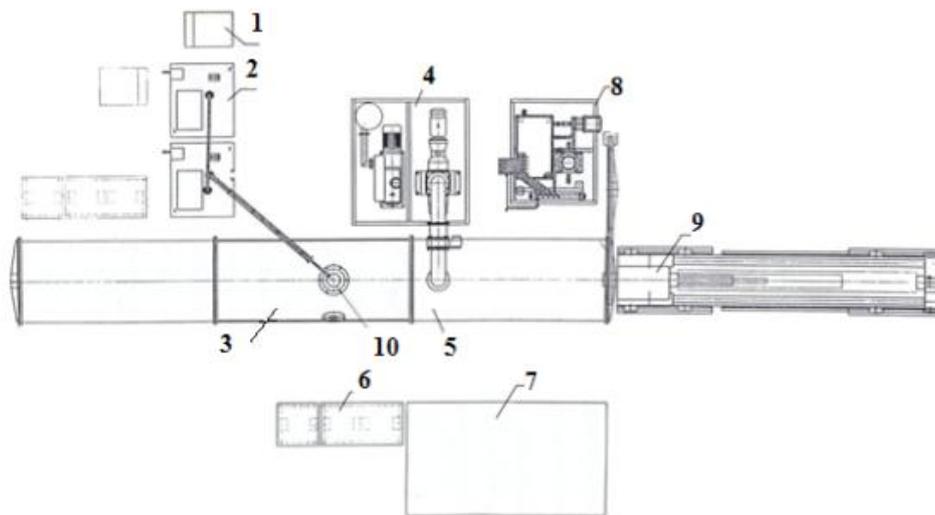
Прочностные характеристики брикетов до спекания и после исследовались на универсальной механической испытательной машине Instron 11-85.

Формирование расходоуемого электрода первого перепада

Расходоуемый электрод формируется сваркой брикетов из электролитического порошка гафния. Так как гафний высокоактивный металл, сварку брикетов необходимо проводить в вакууме. Опробование и разработка электронно-лучевой сварки брикетов диаметром 20 мм проводилось в АО «ВНИИНМ» на электронно-лучевой установке ES 60\1\3. Внедрение сварки брикетов диаметром 200 мм проводилось в АО «ЧМЗ» на промышленных

установках «Плазма», «Луч», АСТК-30\6-10, ES 460\5600 (рисунок 2.4). Данные установки использовались для сварки расходоуемых электродов первого и второго перепадов. Принципиальная схема промышленного расходоуемого электрода приведена на рисунке 2.5. Для увеличения механической прочности расходоуемого электрода проводилось круговое оплавление боковой поверхности верхних брикетов.

Главное требование, предъявляемое к расходоуемому электроду – механическая прочность. Для исследования механической прочности расходоуемого электрода первого перепада была разработана методика оценочных исследований сварных швов, представленная в разделе 2.4 данной работы.



- 1 – шкафы управления энергоблоком; 2 – энергоблок питания;
 3 – водоохлаждаемая камера оплавления; 4 – блок вакуумных насосов;
 5 – вакуумная камера; 6 – шкафы системы управления установки; 7 – кабина оператора; 8 – станция системы охлаждения; 9 – стол сборочно-сварочный;
 10 – электронно-лучевая пушка

Рисунок 2.4 – Принципиальная схема установок для электронно-лучевой сварки брикетов [85]

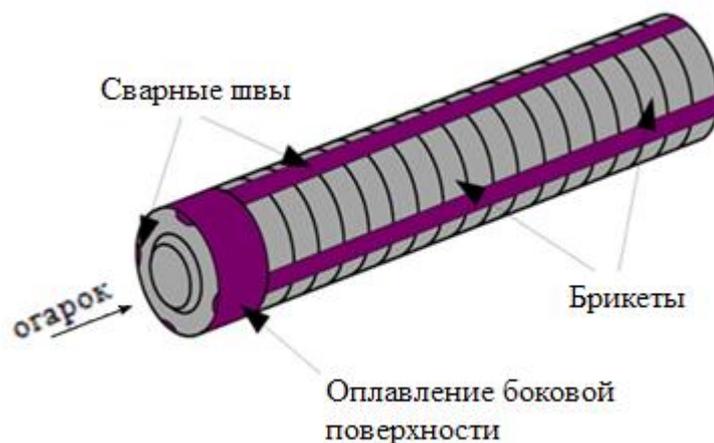
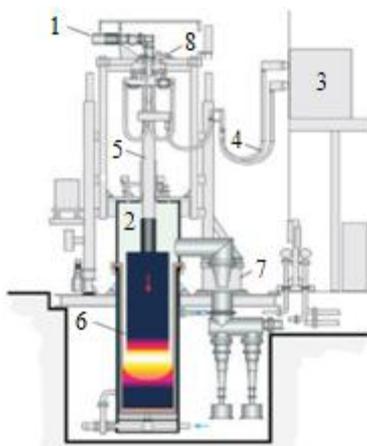


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема расходоемого электрода первого перепада

Первый вакуумно-дуговой переплав

Экспериментальное опробование и промышленное внедрение разработанной технологии выплавки слитков гафния двукратным вакуумно-дуговым переплавом в АО «ЧМЗ» осуществлялось на промышленной вакуумно-дуговой печи ДКВ-3,2. Схема этой вакуумно-дуговой печи приведена на рисунке 2.6 [86]. Печь состоит из герметичной камеры 2, к которой прикреплен медный кристаллизатор 6. В верхней части камеры имеется сальниковое уплотнение, через которое в камеру печи входит электрододержатель 5. К торцу электрододержателя крепится огарок, используемый для предотвращения расплавления держателя. Отрицательный полюс от источника питания 3 подводится к электрододержателю, положительный полюс – к донной части кристаллизатора. Движение электрододержателя осуществляется электромеханическим приводом 1, предусмотрен механизм центровки расходоемого электрода 8. Динамический вакуум (не более 13,3 Па) во время плавки создает вакуумная система 7.

Подготовленный расходоемый электрод загружается в печь, после чего производится дегазация камеры печи и приварка расходоемого электрода. После приварки и охлаждения, печь вскрывается и проверяется качество приварки.



- 1 – механизм перемещения электрода; 2 – камера печи; 3 – источник питания;
 4 – система тросов; 5 – электрододержатель; 6 – медный кристаллизатор;
 7 – вакуумная система; 8 – механизм центровки

Рисунок 2.6 – Схема вакуумно-дуговой печи ДКВ-3,2
 с глухим кристаллизатором [86]

Перед плавкой на дно кристаллизатора укладывается затравка (рубленные обороты) для защиты дна кристаллизатора от прожога, печь герметизируется, повторно дегазируется и измеряется натекание (не более 0,02 мбарн·л/с). Методика расчета натекания представлена в разделе 2.4. При включении электрического тока между расходуемым электродом и затравкой начинает гореть дуга и начинается плавка. Под действием электролитической дуги расходуемый электрод нагревается и расплавляется. Капли жидкого металла падают в кристаллизатор и образуют ванну жидкого расплава. В процессе нагрева расходуемого электрода, падения капли жидкого металла и с поверхности расплава выделяются газовые и легколетучие примеси, которые удаляются вакуумной системой. Во время плавки можно варьировать силу тока и, соответственно, мощность плавки. Чтобы увеличить длительность пребывания металла в жидком состоянии надо уменьшать мощность, подаваемую для образования дуги, что приводит к снижению температуры. По мере расплавления расходуемого электрода в кристаллизаторе формируется слиток. Во время ВДП контролируют значения силы тока и напряжения дуги, а также вакуума в камере печи [87].

Для перемешивания ванны жидкого металла с целью усреднения химического состава и предотвращения переброса дуги на изложницу необходимо применять соленоид, намотанный на кристаллизатор, с силой тока не более 15 А [88].

По окончании плавки слиток охлаждают в условиях динамического вакуума, а затем напускают инертный газ (гелий или аргон). Время охлаждения слитка выбирается в зависимости от диаметра кристаллизатора и составляет от 2-х до 4-х часов. После охлаждения слиток вынимается из кристаллизатора.

Первый электронно-лучевой переплав

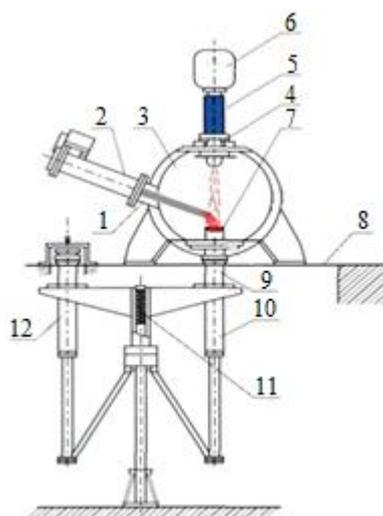
Метод электронно-лучевой плавки используется для первого переплава слитков гафния в том случае, если необходимо рафинировать металла от титана при содержании его более 0,005 масс. % в электролитическом порошке, так как при вакуумно-дуговой плавке не происходит необходимой очистки от титана. Кроме того, ЭЛП позволяет рафинировать гафний от следующих примесей: кальция, свинца, марганца, алюминия, меди, хрома, железа, кадмия, никеля, кремния.

Для ЭЛП необходимо формировать расходуюмую заготовку из брикетов на основе электролитического порошка методом электронно-лучевой сварки. Внешний вид расходуюмой заготовки идентичен расходуюмому электроду для ВДП (рисунок 2.5).

Для проведения экспериментальных исследований по изучению процессов рафинирования гафния использовалась электронно-лучевая печь ES-60/1/3 с пушкой мощностью до 60 кВт. Разработку технологии выплавки гафниевых слитков на основе электролитического порошка проводили в электронно-лучевой печи ЕМО-250, в которой установлена газоразрядная электронно-лучевая пушка марки ПГЭ-250 мощностью до 250 кВт, обладающая высокой устойчивостью к падению вакуума до 1,3 Па [88].

В электронно-лучевых печах ES-60/1/3 и ЕМО-250 расплавление

расходуемой заготовки происходит непосредственно в водоохлаждаемый кристаллизатор. Принципиальная схема установки ЕМО-250 приведена на рисунке 2.7 [89]. Электронно-лучевая пушка имеет систему развертки луча, как с ручным, так и с программным управлением. Следует отметить, что использование одной и той же электронно-лучевой пушки и для плавления расходуемой заготовки и для нагрева расплава в кристаллизаторе не позволяет создавать достаточно равномерное температурное поле на поверхности жидкой ванны металла, так как расходуемая заготовка закрывает часть жидкой ванны при плавке и поверхность расплава в кристаллизаторе обогревается частично.



- 1 – расходуемая заготовка; 2 – камера загрузки; 3 – плавильная камера;
 4 – развертка луча; 5 – аксиальная электронно-лучевая пушка;
 6 – высоковольтный ввод; 7 – кристаллизатор; 8 – площадка обслуживания;
 9 – механизм вытягивания слитков; 10, 12 – камеры вытяжки слитков;
 11 – подъемное устройство

Рисунок 2.7 – Принципиальная схема установки ЕМО-250 [89]

Электронно-лучевая печь представляет собой герметичную плавильную камеру 3, к которой прикреплен кристаллизатор 7 с механизмом вытягивания слитков 9 и поворотным механизмом камеры вытяжки слитков 10 и 12. Подъемное устройство 11 позволяет менять камеры слитков. К плавильной камере присоединена герметичная камера загрузки 2, через которую подается расходуемая заготовка для плавки. По мере заполнения кристаллизатора его дно

опускается для формирования свободного объема, который заполняется жидким металлом по мере расплавления расходуемой заготовки.

Слитки после первого передела торцуются и обтачиваются по боковой поверхности на токарном станке с целью удаления коркового слоя на глубину до 5 мм.

Формирование расходуемого электрода второго передела

На рисунке 2.8 представлена схема формирования расходуемого электрода второго передела.

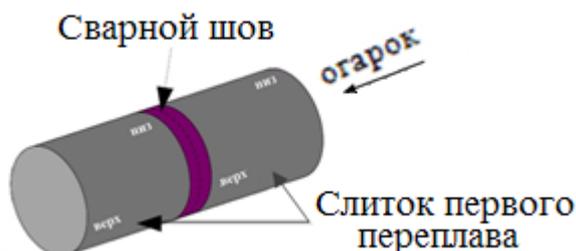


Рисунок 2.8 – Схема формирования расходуемого электрода второго передела

Расходуемый электрод формируется так, чтобы донная часть одного слитка соединялась с головной частью другого слитка, что позволяет получать более химически и структурно однородные слитки второго передела [90].

Соединение слитков проводится электронно-лучевой сваркой.

Второй вакуумно-дуговой передел

Второй ВДП проводят в той же печи что и первый ВДП (рисунок 2.6) с применением кристаллизатора большего диаметра. Приварку расходуемого электрода второго передела, замер натекания осуществляют таким же образом, что и при первом переделе (методика описана в разделе 2.4). Плавка ведется в вакууме не более 0,13 Па. С целью выведения усадочной раковины в верхней части слитка применяется режим выведения усадочной раковины (ВУР). Режим заключается в снижении силы тока таким образом, чтобы плавление прекратилось, а выделяющаяся мощность шла на восполнение потерь тепла с поверхности жидкой ванны [90]. В данной работе рассчитан оптимальный режим ВУР, позволяющий полностью устранить усадочную раковину в верхней части слитка, результаты расчета представлены в разделе 3.2.

2.3 Обороты производства гафниевых изделий

На всех стадиях производства гафниевых изделий (труб и пластин) образуются обороты. В АО «ЧМЗ» существует две технологические схемы производства изделий, используемых в атомной промышленности (рисунок 2.9). После каждой технологической операции изготовления изделий проводится механическая обработка, приводящая к образованию оборотов:

- технологические концы и стружка (ковка);
- пресс-утяжины, пресс-остатки и стружка (горячее прессование и горячее выдавливание);
- обрезь и стружка (холодная прокатка);
- технологические концы и стружка (ковка);
- концы труб и стружка (прокатка).

Также к оборотам относятся готовые листы и трубы, а также заготовки к ним, не соответствующие требованиям технических условий, предъявляемых к изделиям или конструкторской документации, но соответствующие требованиям нормативной документации [6-7], образцы для исследования коррозионных и механических свойств.

Так как обороты различны по физическим и химическим свойствам, их необходимо классифицировать.

Были разработаны технологические схемы и параметры переработки оборотов с целью повышения технико-экономических показателей производства изделий из гафния, результаты представлены в главе 5.

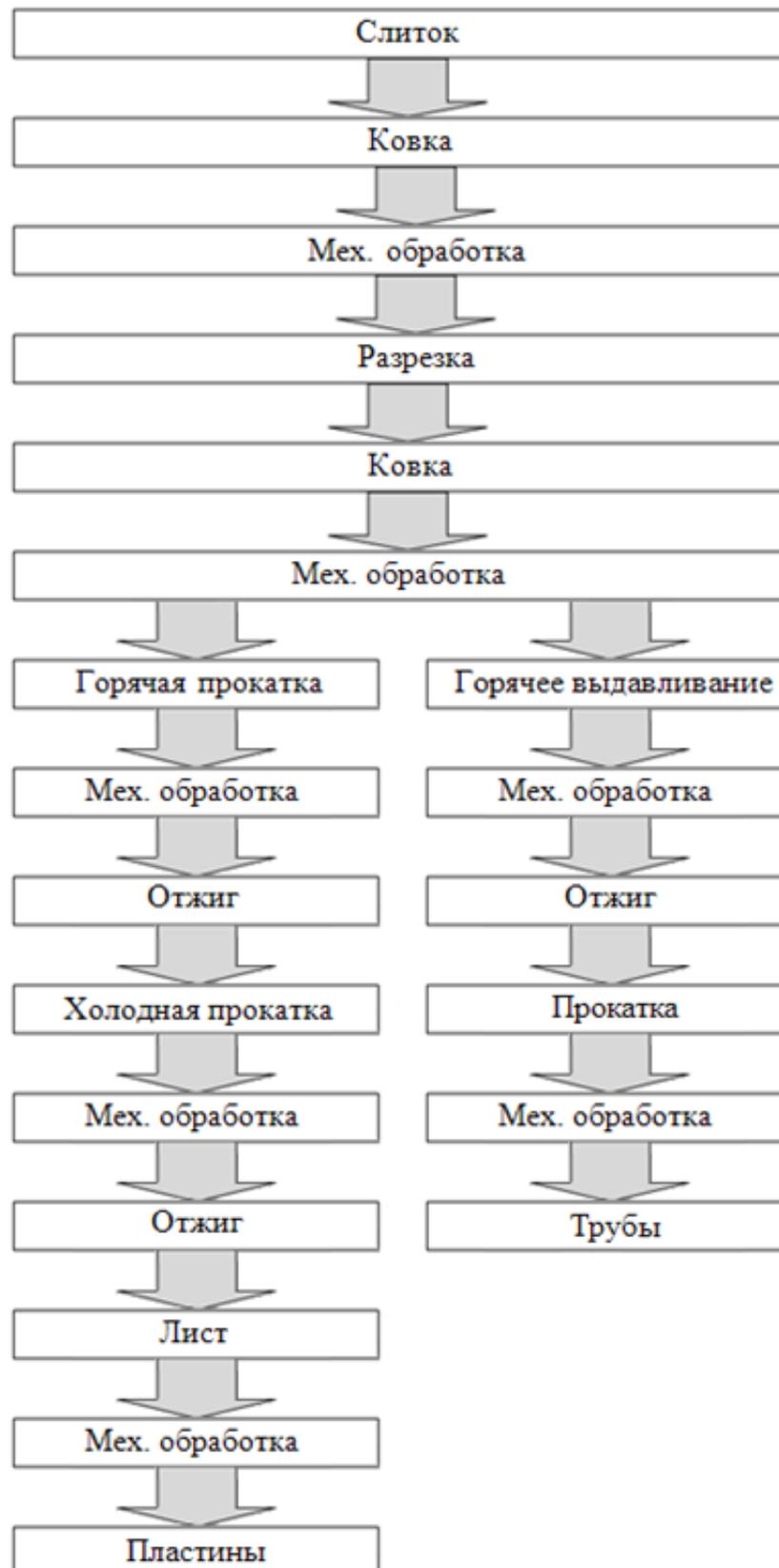


Рисунок 2.9 – Технологические схемы производства гафниевых изделий

2.4 Методики исследований параметров процесса выплавки слитков и их качества

Плотность брикета в зависимости от удельного давления прессования

Для расчета плотности брикетов, спрессованных с различными удельными давлениями прессования, определялись его геометрические размеры. Также проводится визуальный контроль качества внешней поверхности брикета, которая не должна осыпаться и иметь сколы.

Плотность брикетов в зависимости от параметров спекания

Исследование плотности брикетов проводилось до и после спекания, для чего измерялись их линейные размеры и масса. Эффективность спекания брикетов определялась на электронном микроскопе Hitachi «ТМ-3000» при увеличении более $\times 16000$. Результатом является получение изображения микроструктуры брикетов (рисунок 3.5). Во время спекания происходит диффузионная сварка частиц порошка и структура брикета уплотняется, что видно при анализе полученных изображений. Для исследований прочностных характеристик брикетов определялось усилие разрушения на сжатие на универсальной механической испытательной машине Instron 11-85.

Прочность сварных соединений брикетов в зависимости от параметров сварки

Для определения параметров сварки промышленных расходных электродов была разработана методика оценочных исследований прочности сварных соединений. Методика заключается в определении прочности сварных соединений двух брикетов диаметром 20 мм, спрессованных с одинаковым удельным давлением прессования (рисунок 2.10). С целью определения оптимальных параметров сварки на два брикета с двух противоположных сторон наносилось два продольных шва в электронно-лучевой установке ES-60/1/3. Для исследований прочностных характеристик швов сваренные брикеты разрезались параллельно швам и проводились исследования их прочностных характеристик.

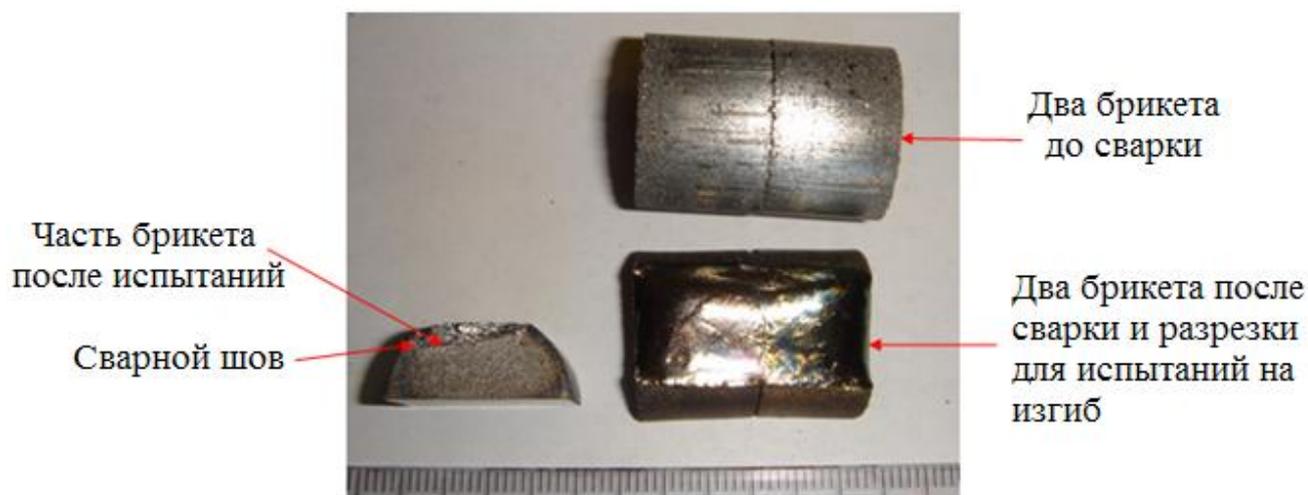


Рисунок 2.10 – Брикеты из электролитического порошка гафния до и после электронно-лучевой сварки

На рисунке 2.11 приведена схема трехточечного изгиба, которая применялась для оценочных испытаний прочности шва образцов. Исследования проводили на универсальной механической испытательной машине Instron 11-85.

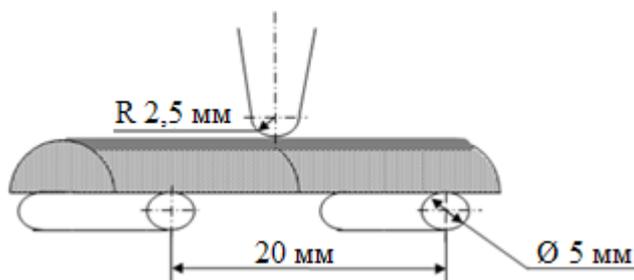


Рисунок 2.11 – Схема оценочных испытаний образцов

Результатом испытаний является значение максимальной нагрузки шва до разрушения.

Определение натекания в камеру печи

Для определения натекания сформированный расходоуемый электрод загружали в вакуумную печь. Печь вакуумировали до остаточного давления не более 0,133 Па. После вакуумирования печи, проверяли и рассчитывали натекание по формуле:

$$H = \frac{(P_2 - P_1) \cdot V_p}{\tau} \cdot 10^3, \quad (2.1)$$

где P_2 – остаточное давление по окончании проверки, мм рт.ст.;

P_1 – остаточное давление в начале проверки, мм рт.ст.;

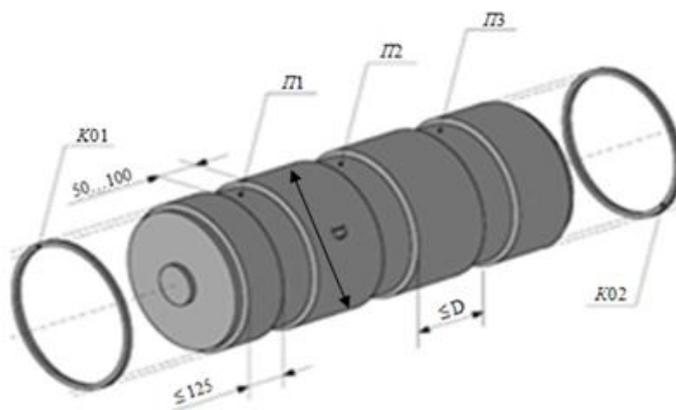
V_p – объем печи, л;

τ – время, в течение которого проводилась проверка, не менее 10 мин

Химический состав слитков гафния

Главным требованием, предъявляемым к слиткам гафния, является соответствие их химического состава нормативной документации [6-7].

Разработанная схема отбора проб приведена на рисунке 2.12.



П1-П3 – места отбора проб в виде стружки для определения металлических примесей;

К01, К02 – места отбора проб в виде колец для определения газовых примесей

Рисунок 2.12 – Схема отбора проб для проведения химического анализа

Для определения химического состава отбираются пробы в виде стружки от поясков боковой поверхности слитка таким образом, чтобы нижний край первого пояска располагался не далее 125 мм от головной части слитка, расстояние между последующими поясками, пояском и донной частью слитка не превышало его диаметра. Ширина одного пояска составляет 50-100 мм.

Пробы с каждого пояска анализируются отдельно. Определение массовых долей алюминия, кальция, железа, никеля, молибдена, кремния, марганца, хрома, меди, титана, цирконий проводили масс-спектральным методом по отраслевой

инструкции (ОИ) 001.649. Определение массовой доли азота, углерода, кислорода проводились методом инфракрасной абсорбции по ОИ 001.722, ОИ 001.472, ОИ 001.490 соответственно [6-7]. Погрешность измерения содержания каждого примесного элемента по данным методикам составляет 10%.

Исследование содержания водорода в брикетах из электролитического порошка гафния проводилось методом инфракрасной абсорбции, погрешность измерения составляет 25 %.

Определение массовой доли гафния проводили расчётным методом до второй значащей цифры после запятой: вычислением разности между 100% и суммой массовых долей примесей [6-7].

Твёрдость слитков гафния

Определение твёрдости по Бринеллю (НВ) проводили на темплетях, вырезанных от слитков. Метод измерения заключался во вдавливании шарика диаметром 3 мм при нагрузке 3000 кгс с шагом 10 мм.

Значение твёрдости по Бринеллю НВ характеризует отношение нагрузки, действующей на шарик, к поверхности отпечатка [91]:

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.2)$$

где P – нагрузка на шарик, Н;

F – поверхность отпечатка, мм²;

D – диаметр вдавливаемого шарика, мм;

d – диаметр отпечатка, мм

Однородность распределения значений твёрдости в слитке характеризует его структурную и химическую однородность.

Макро- и микроструктура слитков гафния

При исследовании макроструктуры слитков определялся размер зерен, а также наличие в нём макродефектов, в том числе усадочной раковины в верхней части слитка.

Поверхность, подлежащую макроанализу, шлифовалась и подвергалась травлению в реактиве: 500 мл воды, 450 мл азотной кислоты, 50 мл плавиковой кислоты [92].

Исследование макроструктуры производилось визуально. Для определения среднего размера зерна применяли метод десяти секущих длиной 100 мм, расположенных случайным образом в сечении темплетов.

Для исследований микроструктуры от слитков отрезались темплеты и от них из центральной, 1/2 радиуса и периферии отбирались образцы. Образцы подвергались шлифованию и травлению в реактиве: 45 мл азотной кислоты, 45 мл воды, 10 мл плавиковой кислоты. Для исследований микроструктуры образцов от слитков применялся металлографический микроскоп модели Axiovert 40MAT.

Обработка результатов экспериментальных плавок слитков гафния

Для расчета выхода в годное металла и массовой скорости перед началом плавки взвешиванием определяется масса расходуемого электрода (заготовки) и затравки, а после выгрузки – масса выплавленного слитка и оставшегося огарка. Точность каждого взвешивания составляет $\pm 0,05$ килограмма. Точность времени начала и окончания плавки составляет 30 с.

Выход в годное металла Z (%) рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{(m_{\text{сл}} - m_{\text{эл(заг)}})}{(m_{\text{эл(заг)}} - m_{\text{ог}})} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где $m_{\text{эл(заг)}}$ – масса расходуемого электрода (заготовки), кг;

$m_{\text{сл}}$ – масса слитка, кг;

$m_{\text{зат}}$ – масса затравки, кг;

$m_{\text{ог}}$ – масса огарка, кг

Для снижения себестоимости изделий из гафния для атомной промышленности необходимо разработать технологические параметры процесса производства слитков, обеспечивающие максимальный выход в годное.

ГЛАВА 3 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО И ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВОВ СЛИТКОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОРОШКА ГАФНИЯ

3.1 Определение зависимостей между механической прочностью и плотностью расходуемых электрода и заготовки из брикетов на основе электролитического порошка гафния от параметров их прессования, спекания и сварки

Зависимость плотности и прочности брикетов из электролитического порошка гафния от параметров прессования

Схема выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка гафния представлена на рисунке 2.2, для использования её в промышленном масштабе необходимо определить и научно обосновать параметры к каждой технологической операции.

Первой технологической операцией является прессование брикетов. Для определения необходимой плотности брикета исследовали зависимость средней относительной плотности брикетов (отношение плотности брикета к теоретической плотности гафния) диаметром 20 мм и массой 40 г, от удельного давления прессования (рисунок 3.1). Погрешность измерения относительной плотности составляет 0,06 и обусловлена статистической погрешностью.

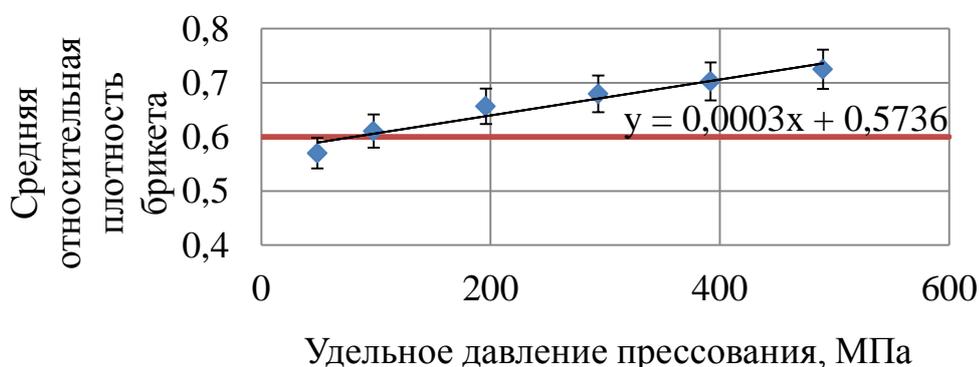


Рисунок 3.1 – Зависимость средней относительной плотности брикетов от удельного давления прессования, красной линией указано минимально допустимая относительная плотность 0,6

Экспериментально установлено, что у брикетов, спрессованных с удельным давлением прессования менее 98 МПа, средняя относительная плотность до 0,6 (плотность брикета $7,9 \text{ г/см}^3$), поверхность значительно осыпалась и при транспортировке брикеты разрушались. Следовательно, для формирования расходуемого электрода (заготовки) необходимо применять брикеты с относительной плотностью выше 0,6, спрессованных с удельным давлением прессования более 98 МПа [93-94].

Установление зависимости плотности спеченных брикетов от температуры спекания

Второй технологической операцией является спекания брикетов. Было исследовано спекание брикетов диаметром 20 мм из электролитического порошка гафния в вакуумной печи сопротивления. На рисунке 3.2 приведены кривые изменения остаточного давления в камере печи в зависимости от изменения температуры от 20 °С до 1500 °С.

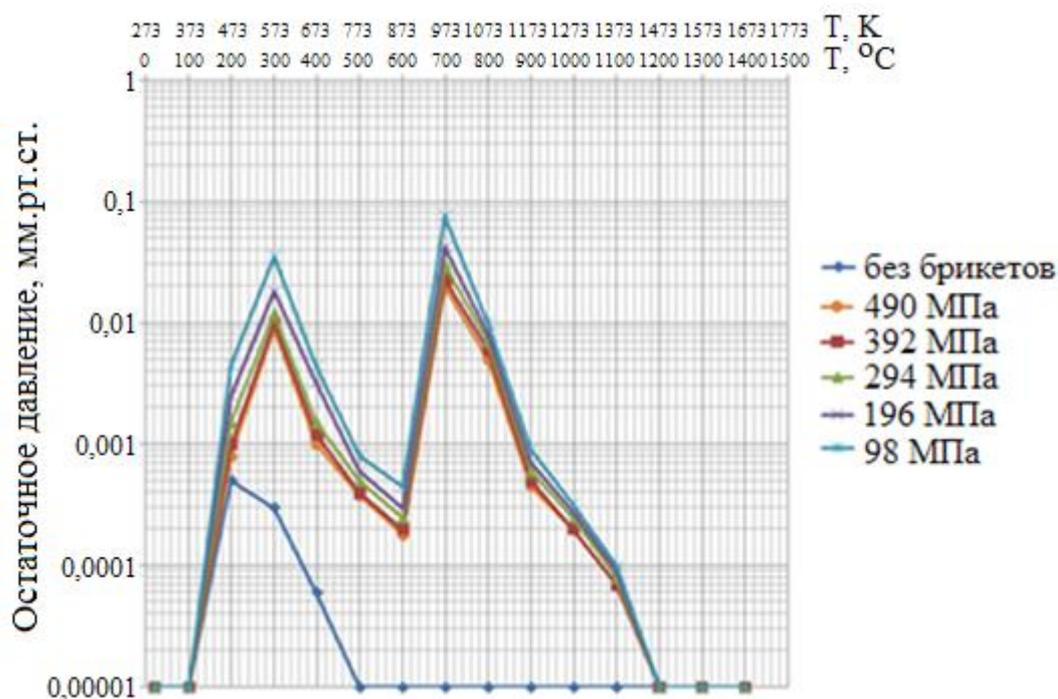
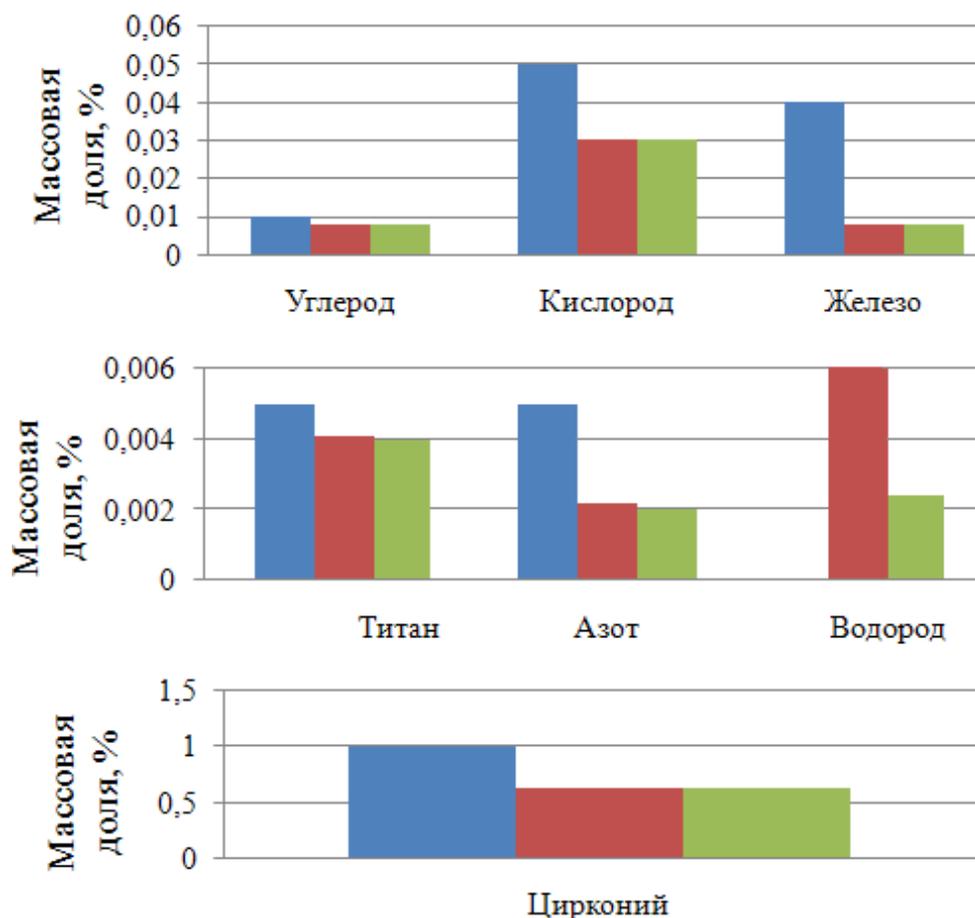


Рисунок 3.2 – Зависимость остаточного давления при спекании от температуры в камере печи

Во время спекания были отмечены два пика газовыделения в интервалах температур 200-300 °С и 600-800 °С. Первое увеличение остаточного давления в камере печи является результатом удаления влаги из камеры печи при температуре порядка 200 °С, что подтверждается экспериментом (нагревом камеры печи без брикетов). При нагреве до 300 °С влага и углеводороды (температура разложения углеводородов 250-450 °С) удаляются из брикетов. Второй пик обусловлен разложением гидридов гафния и выделением водорода в камеру печи. Содержание других анализируемых примесей в электролитическом порошке гафния до и после спекания осталось на том же уровне (рисунок 3.3).



- – Допустимое содержание в слитках гафния [6-7]
- – Содержание в брикетах до спекания
- – Содержание в брикетах после спекания

Рисунок 3.3 – Содержание примесей в брикетах из электролитического порошка гафния до и после спекания

Содержание алюминия, кальция, магния, марганца, хрома, меди, ниобия, молибдена и вольфрама было ниже предела обнаружения.

Проведены исследования плотности брикетов до и после спекания при температурах 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С и 1400 °С с выдержкой в течение 90 минут (рисунок 3.4).

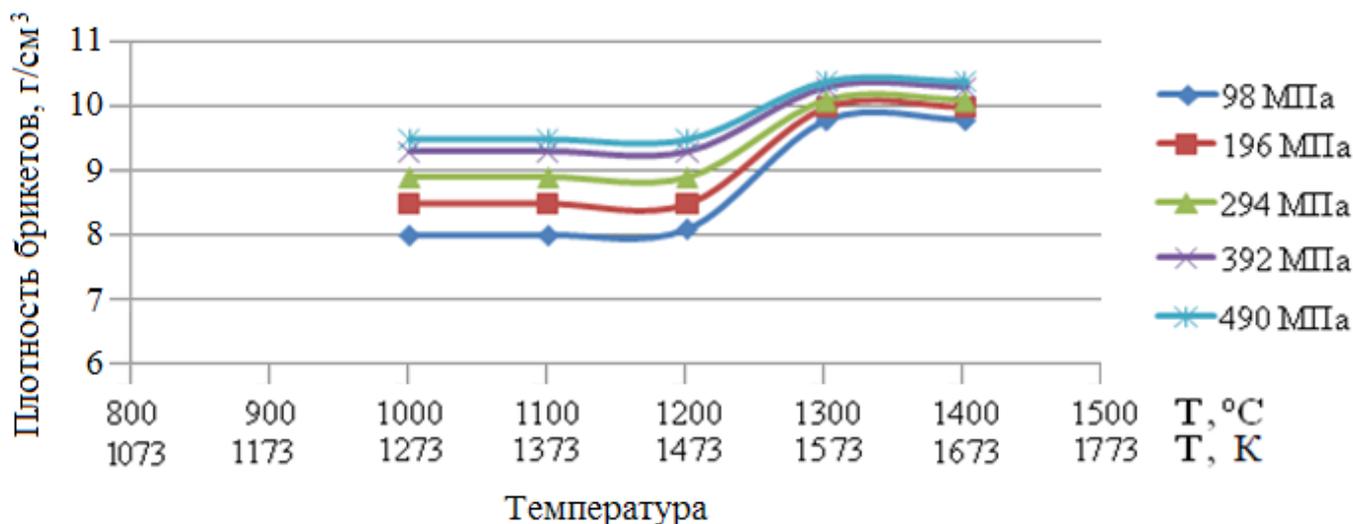


Рисунок 3.4 – Зависимость плотности спекенных брикетов от температуры спекания при разных удельных давлениях прессования

Как видно из рисунка 3.4, при температурах спекания 1000-1200 °С плотность брикета практически не меняется и определяется начальной плотностью, что свидетельствует об отсутствии спекаемости. Резкий подъем кривых на графике наблюдали в интервале температур 1200-1300 °С, что обусловлено диффузионным свариванием частиц порошка. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению плотности брикета. Отмечено, что чем меньше плотность брикета до спекания, тем больше она увеличивается после спекания.

Для характеристики процесса спекания однофазных металлических тел применялась модель, предложенная В.А. Ивенсеном [95]. В модели параметр спеченности брикетов определяется с помощью коэффициента K , характеризующего относительное сокращение пор:

$$K = \frac{V_n}{V_c} = \frac{\gamma_n(\gamma_k - \gamma_c)}{\gamma_c(\gamma_k - \gamma_n)} \quad (3.1)$$

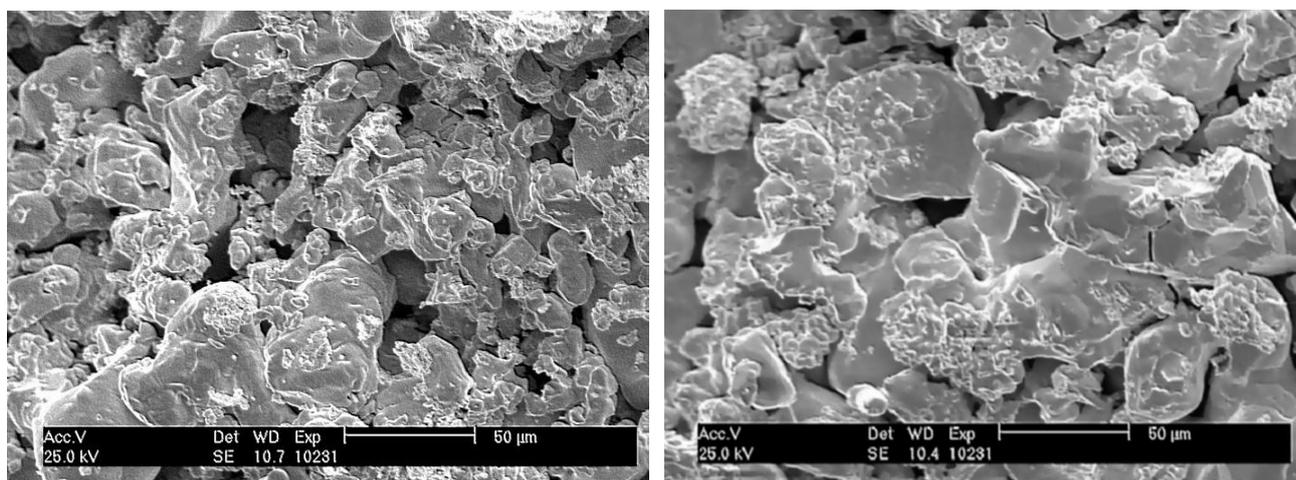
где V_n, V_c – объем пор до и после спекания, см^3 ;

$\gamma_k, \gamma_n, \gamma_c$ – плотность компактного, прессованного и спекенного металла, $\text{г}/\text{см}^3$

Чем меньше значение коэффициента K , тем более полно прошли процессы спекания.

Рассчитаны коэффициенты K для брикетов диаметром 20 мм и массой 40 г. Полученные значения приведены в таблице 3.1. Анализ результатов расчётов коэффициента показал, что брикеты, спекенные при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 90 минут обладают наибольшей эффективностью спекания, дальнейшее увеличение времени выдержки не приводит к уплотнению брикетов.

Исследования микроструктуры центральной части брикета из электролитического порошка гафния до и после спекания при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с длительностью выдержки 90 минут, проведенные на электронном микроскопе Hitachi «ТМ 3000», подтвердили, что в результате спекания происходит уплотнение брикета, вследствие диффузионного сваривания частиц (рисунок 3.5).



а)

а) до спекания;

б)

б) после спекания при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с длительностью выдержки 90 минут

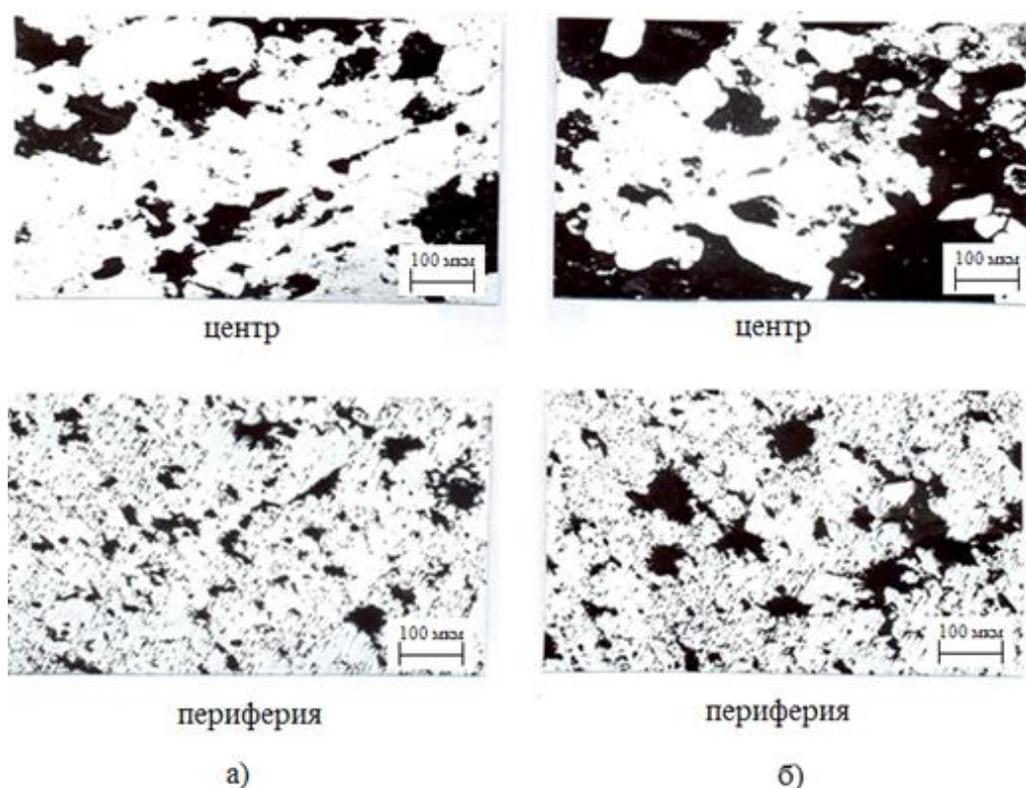
Рисунок 3.5 – Микроструктура центральной части брикета из электролитического порошка гафния, полученная методом электронной микроскопии

Таблица 3.1 – Значение коэффициентов относительного сокращения объема пор для различных режимов спекания

Удельное давление прессования, МПа	Плотность брикета, г/см ³		Коэффициент относительного сокращения объема	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин
	До спекания	После спекания			
98	8,0	8,1	0,9683	1300	5
196	8,6	8,7	0,9665		
294	8,9	9,0	0,9653		
392	9,2	9,3	0,9639		
490	9,5	9,6	0,9621		
98	8,1	8,7	0,8193	1300	30
196	8,5	8,9	0,872		
294	8,7	9,2	0,8382		
392	9,1	9,4	0,8955		
490	9,5	9,9	0,853		
98	8,1	9,5	0,6139	1300	60
196	8,5	9,8	0,6222		
294	8,7	10	0,613		
392	9,2	10	0,7313		
490	9,5	10	0,8181		
98	8,0	9,8	0,5282	1300	90
196	8,6	10,1	0,5677		
294	8,8	10,2	0,5819		
392	9,2	10,3	0,6413		
490	9,4	10,3	0,6906		
98	8,0	9,8	0,5282	1300	120
196	8,6	10,1	0,5677		
294	8,9	10,2	0,6025		
392	9,2	10,2	0,6707		
490	9,5	10,2	0,7503		

Экспериментально установлено, что при вакуумно-дуговой плавке стабильность горения дуги зависит от однородности брикетов, из которых сформирован расходный электрод (заготовка). При большей однородности

брикетов по объему дуга горит более стабильно. Проведен анализ микроструктуры брикетов спеченных при 1300 °С (рисунок 3.6) с разным соотношением линейных размеров $H/D=0,68$ и $H/D=1$, где H и D высота и диаметр брикета соответственно. Анализ показал, что плотность центральной части брикета соответственно. Анализ показал, что плотность центральной части брикета с соотношением $H/D=1$ существенно отличается от плотности его периферии. Соответственно, при вакуумно-дуговой плавке расходуемого электрода (заготовки), сформированного из брикетов с соотношением линейных размеров $H/D \geq 1$, из-за большой разности в плотности брикета по объему будет нестабильно гореть дуга. Нестабильность режима плавки приведет к неоднородности слитка первого перепада и, впоследствии, к неоднородности слитка второго перепада. Из рисунка 3.6 установлено, что с уменьшением соотношения H/D однородность плотности брикета будет расти.



а) $H/D=0,68$; б) $H/D=1$

Рисунок 3.6 – Микроструктуры брикетов, спеченных при 1300 °С (удельное давление прессования 98 МПа), полученные методом оптической микроскопии

Прочностные характеристики брикетов из электролитического порошка гафния диаметром 20 мм до и после спекания исследовались на универсальной испытательной машине Instron 11-85, включающей в себя функционально объединенные системы измерений силы и линейных размеров образцов при их принудительной деформации с постоянной скоростью 0,1 мм/мин. Испытуемые брикеты устанавливались между подвижной и неподвижной траверсами для цилиндрических образцов и испытывались на сжатие. Результаты приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Прочностные характеристики брикетов на основе электролитического порошка гафния при сжатии

Удельное давление прессования, МПа	Средняя плотность брикетов до спекания, г/см ³	Усилие разрушения на сжатие брикетов до спекания, кгс	Средняя плотность брикетов после спекания, г/см ³	Усилие разрушения на сжатие брикетов после спекания, кгс	Коэффициент увеличения прочности брикетов
98	8	35554,4	9,8	68747	1,93
196	8,6	42198,8	10,1	75420,8	1,79
294	8,9	51802,8	10,2	78948,8	1,52
392	9,2	53194,4	10,2	80928,4	1,52
490	9,5	56134,4	10,2	80967,6	1,44
588	9,6	56173,6	10,3	80987,2	1,44

Рассчитан коэффициент увеличения прочности брикетов (отношение усилия разрушения на сжатие брикетов до спекания и после). Расчеты показали, что после спекания прочность увеличивается от 1,44 до 1,93 раз в зависимости от начальной плотности брикета.

Установление зависимости механической прочности расходуемых электродов и расходуемых заготовок от параметров электронно-лучевой сварки

Гафний высокоактивный металл, поэтому сварку необходимо вести в вакууме.

Главной характеристикой сварного шва является его механическая прочность. Предел прочности слитков гафния варьируется в интервале 194-441 МН/м² [13]. Значение 441 МН/м² характерно для слитков гафния, выплавленных вакуумно-дуговым переплавом, при проведении отжигов прочность снижается до величины 194 МН/м².

Расчёт прочности шва был проведен исходя из предположения, что максимальную нагрузку испытывает шов в месте сварки двух верхних брикетов.

Выведена формула, позволяющая определить необходимое минимальное сечение шва электронно-лучевой сварки, обеспечивающее его механическую прочность [96]:

$$S_{min} = \frac{g \cdot M_{-1}}{\sigma_B}, \quad (3.2)$$

где M_{-1} – суммарная масса всех сваренных брикетов, исключая верхний, кг;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

σ_B – предел прочности, МН/м²

Минимальное количество швов рассчитывается по формуле:

$$N = 2 + D_{бр}/l (\text{округлить до целого значения}), \quad (3.3)$$

где $D_{бр}$ – диаметр брикета, мм;

l – шаг сварки, мм

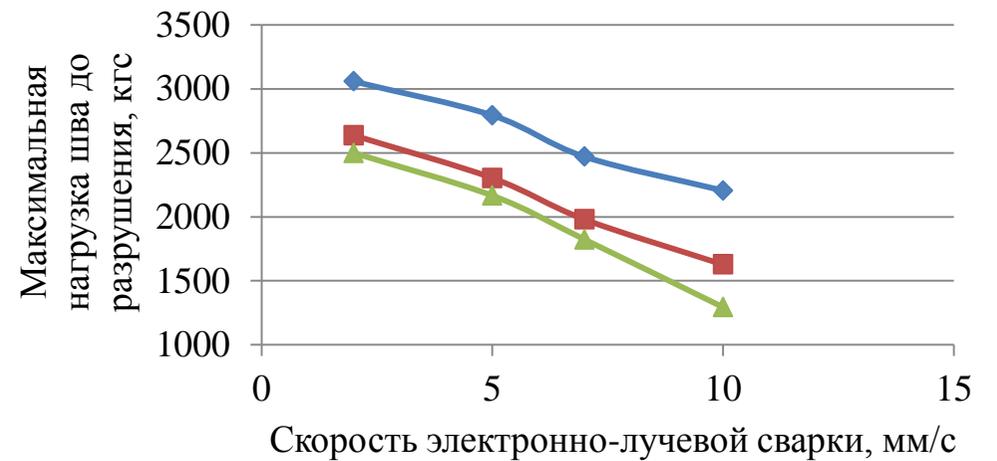
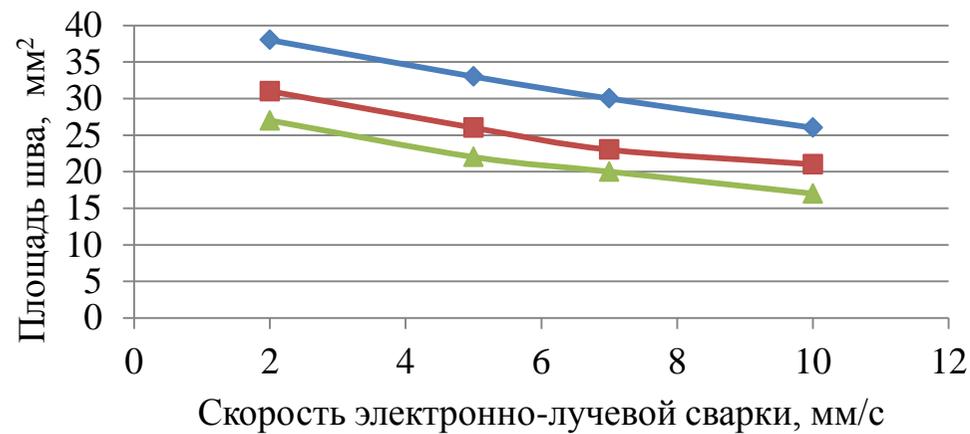
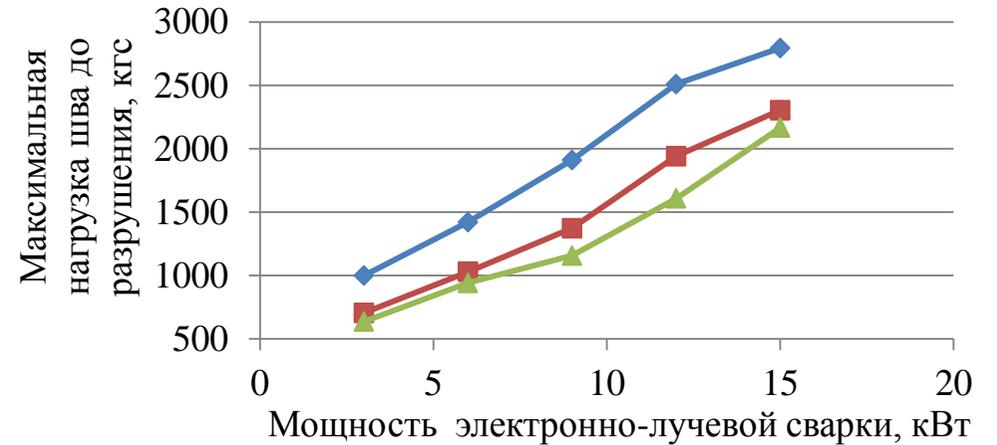
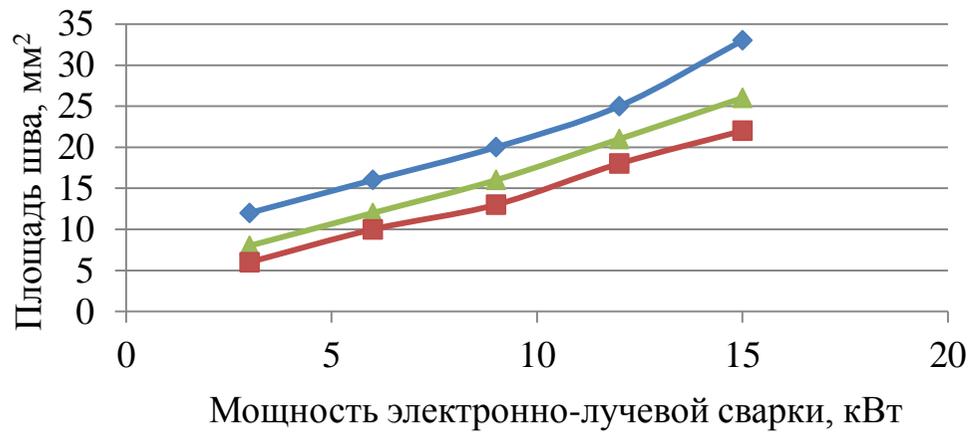
Максимальный шаг сварки для получения механически прочного расходоуемого электрода (заготовки) установлен экспериментально и составляет 31,85 мм. При большем шаге количество швов становится недостаточным для получения необходимой механической прочности.

Были изготовлены образцы для исследований влияния режимов сварки на прочность шва. Сварка проводилась с мощностями 3-15 кВт при скоростях более 2 мм/сек. Определение прочностных характеристик проводилось по методике, описанной в разделе 2.4. В таблице 3.3 приведены параметры электронно-лучевой сварки (остаточное давление в камере печи не выше 0,13 Па), размеры шва и

значения максимальной нагрузки до разрушения. На рисунке 3.7 приведены зависимости площадей швов и средней максимальной нагрузки швов до разрушения от параметров электронно-лучевой сварки.

Таблица 3.3 – Технологические параметры сварки, размеры полученных швов и максимальная нагрузка шва до разрушения

Параметры электронно-лучевой сварки		Плотность брикетов, г/см ³	Средняя площадь шва в месте соединения брикетов, мм ²	Максимальная нагрузка шва до разрушения, кгс
Мощность луча, кВт	Скорость сварки, мм/сек			
3	5	9,2	8	705,6
6	5	9,2	12	1029
9	5	9,2	16	1372
12	5	9,2	21	1940,4
15	5	9,2	26	2303
15	7	9,2	23	1979,6
15	10	9,2	21	1626,8
15	2	9,2	31	2665,6
3	5	8,6	12	999,6
6	5	8,6	16	1421
9	5	8,6	20	1911
12	5	8,6	25	2508,8
15	5	8,6	33	2793
15	7	8,6	30	2469,6
15	10	8,6	26	2175,6
15	2	8,6	38	3057,6
3	5	9,6	6	637
6	5	9,6	10	940,8
9	5	9,6	13	1156,4
12	5	9,6	18	1607,2
15	5	9,6	22	2165,8
15	7	9,6	20	1822,8
15	10	9,6	17	1293,6
15	2	9,6	27	2646



Плотность брикетов: —◆— 1 – 8,6 г/см³; —■— 2 – 9,2 г/см³; —▲— 3 – 9,6 г/см³

Рисунок 3.7 – Зависимости площадей швов и максимальной нагрузки швов до разрушения от параметров электронно-лучевой сварки

Исследования показали:

- с увеличением мощности при постоянной скорости сварки увеличивается площадь поперечного сечения и, следовательно, шов выдерживает большую нагрузку до разрушения, характер зависимости – линейный;

- с увеличением скорости сварки при постоянной мощности отмечена обратная зависимость: уменьшается площадь поперечного сечения и снижается нагрузка шва до разрушения;

- площадь поперечного сечения шва зависит не только от мощности и скорости сварки, но и от плотности свариваемых брикетов.

Анализ микроструктуры изломов швов показал (рисунок 3.8) наличие пор:

- при сварке со скоростями 2-5 мм/с обнаружены 1-3 поры средним размером 20-80 мкм;

- при сварке со скоростями более 5 мм/с – наблюдаются 3-4 поры со средним размером 100-250 мкм.

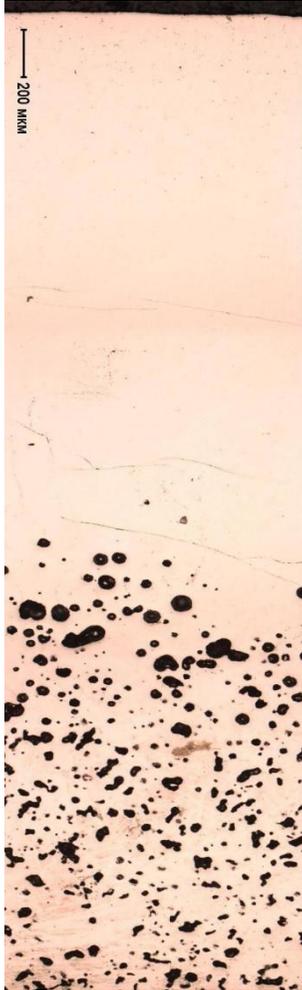
Наличие пор в сечении швов является следствием газовыделения и усадочных явлений.

Таким образом, сварка промышленных расходоуемых электродов (заготовок) со скоростями менее 2 мм/с не рекомендуется из-за длительности процесса, поэтому рекомендуется сварку проводить со скоростями 2-5 мм/с.

Исследовано влияние режимов сварки на химический состав свариваемого металла, для чего фрезерованием в области сварного шва отбирались пробы в виде стружки. По полученным результатам построены гистограммы содержания примесей в исходном гафнии и металле сварного шва (рисунок 3.9). Сравнительный анализ гистограмм показал незначительное изменение содержания газовых и легколетучих примесей в металле сварного шва (режим сварки: мощность 15 кВт, скорость 2 мм/с).

Режим сварки:

а) Мощность – 15 кВт,
Скорость – 2 мм/с



б) Мощность – 15 кВт,
Скорость – 5 мм/с



в) Мощность – 15 кВт,
Скорость – 7 мм/с



г) Мощность – 15 кВт,
Скорость – 10 мм/с

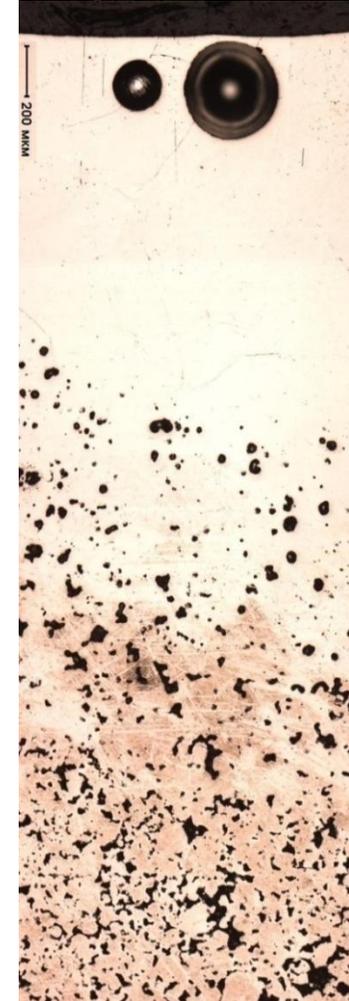
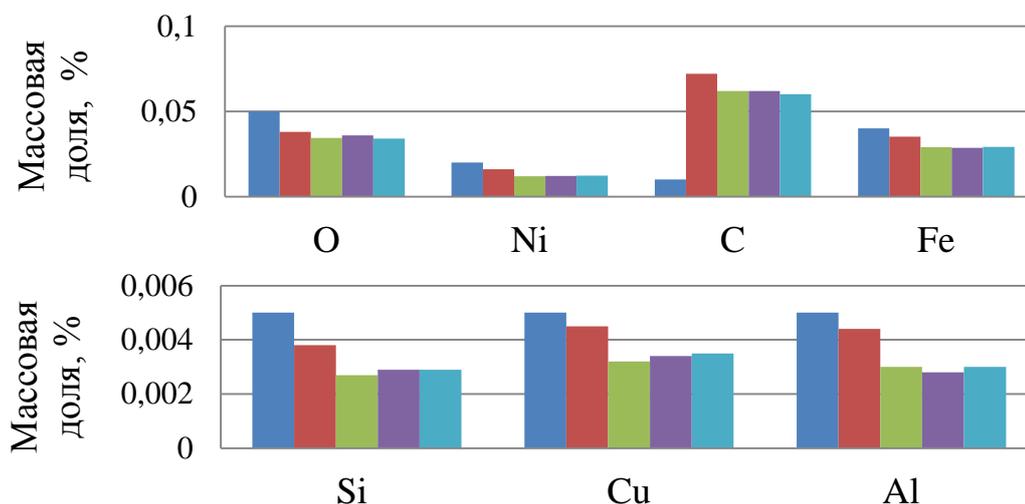


Рисунок 3.8 – Микроструктура швов электронно-лучевой сварки брикетов из электролитического порошка гафния, сваренных по разным режимам



■ – Допустимое содержание примесей в слитках гафния [6-7]
 ■ – Содержание примесей в электролитическом порошке гафния
 ■, ■, ■ – Содержание примесей в сварном шве (верхний торец брикета, середина, нижний торец)

Рисунок 3.9 – Содержание примесей в электролитическом порошке и шве электронно-лучевой сварки (режим: мощность 15 кВт, скорость 2 мм/с)

Анализ полученных результатов показал, что для получения механически прочного расходуемого электрода (заготовки) мощность электронно-лучевой сварки должна быть:

$$P = k \cdot M^{-1}, \quad (3.4)$$

где k – коэффициент пропорциональности, $k=28-70$ Вт/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 расходуемого электрода (заготовки) [97].

3.2 Определение оптимальных параметров вакуумно-дугового и электронно-лучевого переплавов слитков на основе электролитического порошка гафния

Первый вакуумно-дуговой переплав

Первый вакуумно-дуговой переплав расходуемых электродов из электролитического порошка гафния проводят для удаления легколетучих примесей и влаги из исходной шихты и получения компактного металла [98].

Основными параметрами вакуумно-дугового переплава являются: сила тока и напряжение. При подаче разности потенциалов между электродом и затравкой на дне кристаллизатора создается электрическое напряжение, ионизирующее пары металлов в межэлектродном пространстве.

Исходный материал электролитический порошок состоит из 99,8 масс. % гафния, следовательно, при выборе напряжения необходимо учитывать потенциал ионизации атомов гафния. Гафний d-элемент, его электронное строение $4f^{14}5d^26s^2$, потенциал ионизации первого электрона гафния составляет 7 В, второго 15 В [15]. Для стабильного горения дуги необходимо оторвать два валентных электрона, напряжение дуги должно быть в два раза больше потенциала ионизации второго электрона (30 В). Увеличение напряжения во время плавки выше 50 В не приводит к большей ионизации атомов гафния, однако приводит к увеличению затрат электроэнергии [98].

Значение силы тока влияет на скорость плавки, при увеличении силы тока скорость плавки возрастает из-за увеличения количества ионизированных атомов металла. На рисунке 3.10 представлена экспериментально установленная зависимость массовой скорости плавки от силы тока при выплавке слитков гафния первого вакуумно-дугового переплава.

Существует зависимость между силой тока плавки и диаметром кристаллизатора [98]. Как показали исследования процесса выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка, оптимальным диапазоном

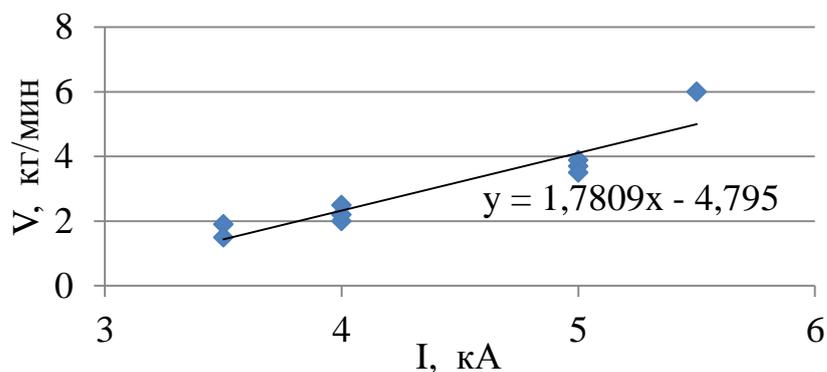


Рисунок 3.10 – Зависимость массовой скорости плавки от силы тока при первом вакуумно-дуговом переплаве расходоуемых электродов на основе электролитического порошка гафния

значений силы тока при вакуумно-дуговой плавке слитков первого переплава, обеспечивающим необходимый проплав шихты и качество боковой поверхности, следует считать следующий:

$$I = K \cdot D_{сл}, \quad (3.5)$$

где K – коэффициент пропорциональности, $K=70-220$ А/см, значения K выбирается в зависимости от чистоты исходной шихты

Минимальное значение коэффициента пропорциональности K для силы тока дуги первого вакуумно-дугового переплава обусловлено устойчивостью горения дуги, максимальное – предельно допустимым газовыделением из брикетов во время плавки. Для первого вакуумно-дугового переплава устанавливается предельное значение остаточного давления 13,3 Па, так как при большем давлении происходит загрязнение расплава жидкого металла газовыми примесями (азот, кислород, водород).

Для предотвращения переброса дуги на стенку кристаллизатора используется соленоид, намотанный на внешнюю стенку кристаллизатора. Соленоид создает внешнее электромагнитное поле, которое действует на дугу и сжимает ее. Применение соленоида также приводит к круговому движению расплавленного металла, что улучшает однородность слитков. Значение силы тока соленоида зависит от силы тока дуги и определяется экспериментальным путем. Предельное значение силы тока определяется разбрызгиванием жидкого металла при плавке за счет интенсивного перемешивания.

Первый электронно-лучевой переплав

Поведение газов и легколетучих примесей в процессе электронно-лучевой плавки

Электронно-лучевая плавка позволяет рафинировать металл от примесей в различной степени за счет варьирования следующими параметрами:

- мощностью электронного луча;
- скоростью плавки;
- остаточным давлением в камере печи.

Вакуум (остаточное давление в камере печи) существенно влияет на протекание ряда реакций при рафинировании тугоплавкого металла от примесей [99]:

- реакции дегазации, когда растворенные в металле газовые примеси объединяются в двухатомные газообразные молекулы и десорбируются с поверхности расплава: $2 N = N_2 \uparrow$, $2 H = H_2 \uparrow$;

- образование легколетучего газообразного оксида углерода, из растворенных в металле атомов кислорода и углерода, десорбция с поверхности расплава газообразного оксида углерода: $C + O = CO \uparrow$;

- процесс испарения элементов с большими значениями упругости пара, чем у металла основы: $Me = Me \uparrow$.

В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна система стремится противостоять изменению внешнего фактора при понижении остаточного давления в камере печи, равновесие данных реакций смещается вправо в сторону интенсификации процесса рафинирования. При вакуумной плавке тугоплавких металлов при остаточном давлении 100 Па и ниже происходит значительное снижение содержания примесей [99]. Уровень остаточного давления в электронно-лучевых установках ограничивается стабильной работой пушки: газоразрядные пушки работают стабильно при остаточном давлении до 1,3 Па, термоэлектродные пушки – при остаточном давлении не более 0,13 Па.

Основными параметрами электронно-лучевой плавки, которыми можно варьировать степень очистки от примесей являются мощность и скорость плавки. Для оценки возможности рафинирования металла от примеси при электронно-лучевой плавке используется безразмерный коэффициент разделения [99]:

$$K_i = n_i^{\text{исп}}/n_i = \frac{U_i}{U_{Me}+U_i} \cdot \frac{1}{n_i}, \quad (3.6)$$

где $n_i^{\text{исп}}$, n_i – концентрация примеси в парах над расплавом и в расплаве, мол. доля;

U_i, U_{Me} – скорость испарения примеси и основного металла, моль/(см²·с)

Скорость испарения примеси в вакууме описывается уравнением Ленгмюра [99]:

$$U_i = \frac{dq_i}{dt_i} = 0,058 \cdot P_i^o \cdot \frac{1}{M_i \cdot T}, \quad (3.7)$$

где $\frac{dq_i}{dt_i}$ – скорость испарения примеси, моль/(см²·с);

P_i^o – равновесное давление примеси при температуре, соответствующей температуре поверхности расплава, Па;

M_i – молекулярная масса испаряющегося вещества в газообразном состоянии, г/моль;

T – температура расплава, К

Подставляя выражение (3.7) в (3.6), получим формулу:

$$K_i = \frac{P_i^o \cdot \gamma_i \cdot \frac{1}{M_i}^{1/2}}{n_i \cdot P_i^o \cdot \gamma_i \cdot \frac{1}{M_i}^{1/2} + P_{Me}^o \cdot \gamma_{Me} \cdot 1 - n_i \cdot \frac{1}{M_{Me}}^{1/2}}, \quad (3.8)$$

где M_i, M_{Me} – молярные массы примеси и рафинируемого металла, г/моль;

P_i, P_{Me} – равновесное давление примеси и металла при температуре, соответствующей температуре поверхности расплава, Па;

γ_i, γ_{Me} – коэффициенты активности примеси и металла

В работе [100] для экспериментальной оценки коэффициента разделения предложено уравнение:

$$K_i = 1 - \frac{\ln \frac{n_{i\text{кон}} \cdot m_{\text{нач}}}{n_{i\text{нач}}}}{U_{Me} \cdot S \cdot \tau}, \quad (3.9)$$

где $c_{i\text{кон}}, c_{i\text{нач}}$ – содержание примеси до и после плавки, масс. %;

S – площадь поверхности расплава, см²;

τ – время выдержки в расплавленном состоянии, с

Скорость испарения металла рассчитывается по формуле [100]:

$$U_{Me} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{S \cdot \tau}, \quad (3.10)$$

где $m_{\text{нач}}, m_{\text{кон}}$ – масса металла до и после плавки, г

Подставляя уравнение (3.10) в (3.9), получим формулу для расчета:

$$K_i = 1 - \frac{\ln \frac{n_{i\text{кон}} \cdot m_{\text{нач}}}{n_{i\text{нач}}}}{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}} \quad (3.11)$$

Расчёт по формуле (3.11) ведётся в мольных долях. Для пересчёта массовых процентов содержания примеси в гафнии в мольные доли применяется следующая формула:

$$n_i = \frac{\vartheta_i}{\vartheta_i + \vartheta_{\text{Hf}}} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i} + \frac{m_{\text{Hf}}}{M_{\text{Hf}}}} M_i \%, \quad (3.12)$$

где n_i – мольная доля элемента, %;

ϑ_i – количество моль элемента, моль;

ϑ_{Hf} – количество моль гафния, моль;

m_i – масса элемента, г;

M_i – молярная масса элемента, г/моль;

M_{Hf} – молярная масса гафния, $M_{\text{Hf}}=178,5$ г/моль;

$M_i \%$ – массовые проценты, масс. %

Используя формулу (3.11), была определена возможность рафинирования гафния от следующих примесей:

- азот, кислород, углерод (примеси, влияющие на прочностные характеристики);

- кремний, титан, цирконий (примеси, снижающие коррозионные свойства и значение сечения захвата тепловых нейтронов).

Для определения содержания примесей до и после электронно-лучевого переплава были выплавлены слитки гафния на основе электролитического порошка с различными удельными мощностями – 0,4-1,1 кВт/см². Химический состав слитков определялся на верхнем и нижнем торцах, а также пояске средней части слитка.

При электронно-лучевой плавке процесс рафинирования гафния от примесей с большей упругостью пара будет идти самопроизвольно. По возрастанию упругости пара чистые элементы располагаются следующим образом (рисунок 1.11): W, Re, Nb, Mo, Hf, Zr, V, Ti, Si, Ni, Fe, Cr, Sn, Cu, Al, Mn, Pb, Co. Соответственно очистка гафния будет осуществляться от примесей, стоящих в этом ряду правее гафния. Приведены уравнения зависимости упругости паров от температуры для гафния, циркония, титана и кремния [33, 101]:

$$P_{Hf}^o = \exp \left(6,46 - \frac{30300}{T} \right), \quad (3.13)$$

$$P_{Zr}^o = \exp \left(5,92 - \frac{28800}{T} \right), \quad (3.14)$$

$$P_{Ti}^o = \exp \left(10,18 - \frac{24200}{T} \right), \quad (3.15)$$

$$P_{Si}^o = \exp \left(9,602 - \frac{18588}{T} \right) \quad (3.16)$$

В таблице 3.4 приведены значения упругости пара, рассчитанные при температурах 2500 К и 2800 К.

Таблица 3.4 – Упругость пара гафния, циркония, титана и кремния при 2500 К и 2800 К

Металл	Упругость пара, Па (мм рт. ст)	
	2500 К	2800 К
Hf	0,46(0,003)	1,70(0,013)
Zr	0,49(0,004)	1,70(0,013)
Ti	219,77(1,64)	620,01(4,65)
Si	1163,75(8,73)	2581,25(19,36)

Следует отметить что, значение упругости пара циркония и гафния незначительно отличаются при температурах плавки. Значения упругости пара титана и кремния на порядок отличаются от упругости пара гафния. Результаты химического анализа слитков гафния до и после электронно-лучевых переплавок

с различной мощностью и расчеты коэффициента разделения, показали, что в диапазоне концентраций титана 0,005-0,01 масс. % и концентраций кремния 0,02-0,05 масс. % очистка гафния от этих элементов происходит вне зависимости от режимов плавки, а рафинирование гафния от циркония при его содержании 0,5-1 масс. % не происходит. По формуле (3.11) проведен расчет коэффициента разделения при различном содержании примесей в исходном электролитическом порошке гафния, результаты расчета приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Содержание циркония, титана и кремния 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

Азот является примесью, ухудшающей технологические свойства редких металлов [20]. Азот не образует легколетучих нитридов, поэтому удаление его возможно только в молекулярном состоянии с поверхности расплава.

В работе [100] была определена предельная концентрация азота 0,15±0,05 масс. %, при меньшем содержании рафинирование гафния от азота при электронно-лучевой плавке не происходит. Результаты исследования химического состава слитков и расчет значения коэффициента разделения (0,11±0,01) подтвердили, что очистка от азота не происходит при содержании его в исходном электролитическом порошке гафния 0,003-0,005 масс. %.

Удаление кислорода из расплава гафния может происходить различными путями:

- соединение с углеродом с образованием газообразного оксида углерода;
- испарение легколетучих оксидов;
- моляризация и удаление с поверхности расплава.

Авторы работы [100] отмечают, что удаление кислорода при плавке гафния происходит за счет образования газообразного монооксида гафния, энергия Гиббса образования которого при температуре плавки гафния отрицательная,

то есть реакция идет самопроизвольно:

$$\Delta G_{HfO}^r = 9930 - 14,68 \cdot T \quad (3.17)$$

Также в этой работе определена предельная концентрация кислорода в гафнии 0,1 масс. %, меньше которой рафинирование от этой примеси во время плавки не происходит. Результаты экспериментальных плавков подтвердили, что при содержании 0,03-0,05 масс. % кислорода в исходном электролитическом порошке гафния его рафинирование в процессе электронно-лучевого переплава не происходит, что также подтверждается расчетом коэффициента разделения (0,18±0,07).

При содержании углерода 0,006-0,01 масс. % также не происходит рафинирование гафния от него. Рассчитанный коэффициент разделения для углерода составляет 0,23±0,09.

Результаты химического анализа слитков и расчеты коэффициентов разделения гафния от примесей показали, что при содержании примесей в электролитическом порошке гафния, соответствующем требованиям [78] (таблица 2.1), возможно рафинирование только от титана, кремния и других металлических примесей. 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 оптимальных параметров электронно-лучевой плавки, обеспечивающих снижение содержания титана до 0,005 масс. %, необходимо построить график зависимости степени очистки гафния от титана при различных параметрах плавки. Для построения данного графика необходимо определить температуру жидкой ванны при различных мощностях электронно-лучевой пушки. Определение температуры жидкой ванны от удельной мощности были проведены опытные плавки в электронно-лучевой печи ES 60\1\3 в кристаллизатор диаметром 50 мм с различными удельными мощностями – 0,4-1,1 кВт/см². Измерение температуры поверхности жидкой ванны проводилось с

использованием инфракрасного пирометра марки IS 300 MB 25, погрешность измерения обусловлена приборной погрешностью и составляет 20 К. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.11.



Рисунок 3.11 – Зависимость температуры поверхности расплава от удельной мощности плавки

Подставляя результаты определения температуры в формулу (3.7) получена зависимость между угаром металла основы и удельной мощностью плавки (рисунок 3.12):

$$W_x = 43,75 \cdot 10^{-5} \cdot P_x^o \cdot \frac{\overline{M_x}}{T} \cdot S \cdot \tau, \quad (3.18)$$

где W_x – угар металла основы – гафния, г;

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

M_x – молекулярная масса, г;

T – температура расплава, К;

S – площадь поверхности расплава, см²;

τ – время выдержки в расплавленном состоянии, с



Рисунок 3.12 – Зависимость угара металла основы от удельной мощности плавки

Для определения степени очистки гафния от титана применяются следующие два соотношения [102]:

$$\lg \frac{C_b}{C_b^o} = (\alpha - 1) \cdot \lg \frac{W_x}{W_x^o}, \quad (3.19)$$

где C_b^o, C_b – содержание титана до и после плавки в гафнии, масс. %;

W_x^o, W_x – масса гафния до и после плавки, г;

α – коэффициент очистки [102]:

$$\alpha = \frac{P_{Ti} \cdot \gamma}{P_{Hf}} \cdot \frac{M_{Hf}}{M_{Ti}}, \quad (3.20)$$

где γ – коэффициент активности, $\gamma=1$ [102];

P_{Ti}, P_{Hf} – упругости пара титана и гафния при данной температуре, Па;

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

Подставляя (3.20) в (3.19) получим [102]:

$$\frac{C_b^o}{C_b} = e^{\frac{S \cdot \alpha \cdot \tau}{V \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}, \quad (3.21)$$

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

Анализ соотношения (3.21) показал, что степень очистки от титана зависит от его исходного количества в гафнии, температуры и времени плавки. Величины T и τ характеризуют мощность электронного луча и скорость плавки.

По результатам расчетов по формуле (3.21) построен график зависимости степени очистки гафния от титана при различных временах выдержки и температурах поверхности жидкой ванны в логарифмическом масштабе (рисунок 3.13).

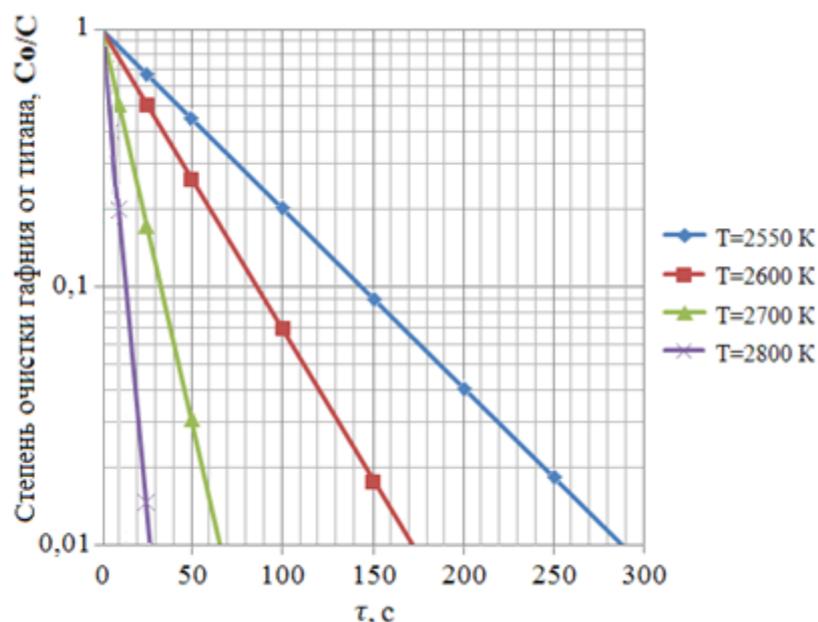


Рисунок 3.13 – График зависимости степени очистки гафния от титана при различных временах выдержки и температурах поверхности жидкой ванны

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

Второй вакуумно-дуговой переплав, обеспечивающий высокие качественные показатели слитков

Второй вакуумно-дуговой переплав проводится для получения однородного, плотного, мелкозернистого слитка, соответствующего по химическому составу требованиям [6-7], без литейных дефектов вне зависимости от способа получения слитков первого переплава (электронно-лучевой или вакуумно-дуговой) [90, 103-104].

Для формирования расходуемого электрода второго вакуумно-дугового переплава используются слитки первого переплава с предварительно обработанной на токарном станке поверхностью с целью удаления коркового слоя, загрязненного легколетучими примесями. Схема формирования расходуемого электрода второго вакуумно-дугового переплава приведена на рисунке 3.14.

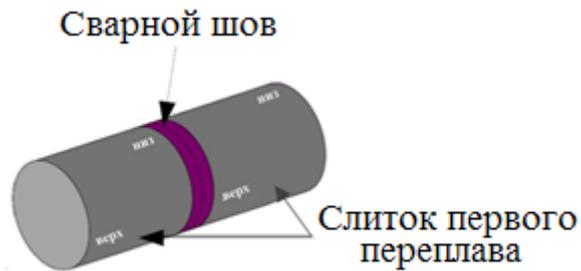


Рисунок 3.14 – Схема расходуемого электрода второго перепада

Слитки свариваются в электронно-лучевых установках по тем же режимам, что и расходуемые электроды для первого перепада (раздел 3.1).

Для второго вакуумно-дугового перепада, также как и для первого, основными параметрами процесса являются сила тока и напряжение дуги. Напряжение дуги выбирается так же, как и при первом вакуумно-дуговом перепаде, и составляет более 30 В.

На основании экспериментальных данных была построена зависимость массовой скорости плавки от силы тока при втором вакуумно-дуговом перепаде (рисунок 3.15).

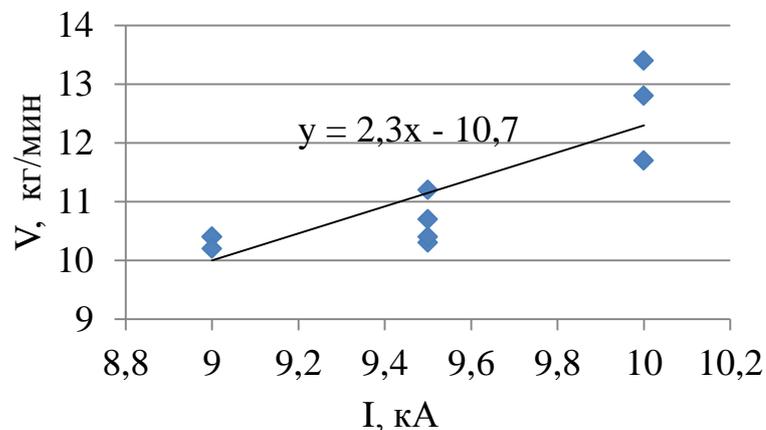


Рисунок 3.15 – Зависимость массовой скорости плавки от силы тока при втором вакуумно-дуговом перепаде расходуемого электрода на основе электролитического порошка гафния

Экспериментально установлен диапазон оптимальных значений силы тока дуги в зависимости от диаметра кристаллизатора для второго вакуумно-дугового перепада:

$$I = K \cdot D_{\text{сл}}, \quad (3.22)$$

где K – коэффициент пропорциональности, $K_I=220-350\text{А/см}$

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.

Так как основная часть газовых и легколетучих примесей удалилась из металла в процессе первого переплава, допустимый вакуум во время плавки составляет 1,3 Па и обусловлен стабильностью процесса.

Разработка режима выведения усадочной раковины при выплавке промышленных слитков гафния с целью увеличения выхода в годное

В конце плавки для устранения усадочной раковины применяется режим выведения усадочной раковины (ВУР). ВУР заключается в снижении силы тока таким образом, чтобы плавление прекратилось, а выделяющаяся мощность шла на восполнение потерь тепла с поверхности жидкой ванны для предотвращения ее кристаллизации.

Общий тепловой поток из зоны кристаллизации делится на осевую и радиальную составляющие (рисунок 3.16) [90].

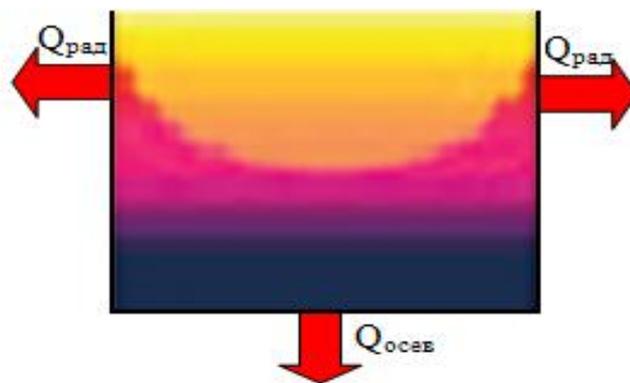


Рисунок 3.16 – Схема теплоотвода от кристаллизующегося слитка [90]

За радиальную составляющую ($Q_{\text{рад}}$) принято то количество тепла, которое выделяется через боковую поверхность слитка в поясе кристаллизации, а за осевую составляющую ($Q_{\text{осев}}$) – количество тепла, проходящее через плоскость, перпендикулярную оси слитка на уровне дна жидкой ванны. При существенном вкладе осевого теплоотвода (более 10 %) начинает образовываться второй фронт

кристаллизации, направленный сверху вниз, уменьшая глубину жидкой ванны, что приводит к образованию литейных дефектов в верхней части слитка.

Представлен расчет силы тока, при которой осевой тепловой поток составляет 10% от всего теплового потока и вносит существенный вклад в кристаллизацию.

Отношение диаметра к массовой скорости плавки при 10 % от всего теплового потока 0,4 [90]:

$$D = K_{10\%} \cdot V, \quad (3.23)$$

где $K_{10\%}$ – коэффициент пропорциональности, $K_{10\%}=0,34$ см·с/г [90];

V – массовая скорость плавки, г/с:

$$V = K_v \cdot I, \quad (3.24)$$

где K_v – коэффициент наклона зависимости массовой скорости плавки от силы тока, кг/мин·кА

Графическим способом определен угол наклона $K_v=2,3$ кг/мин·кА=38 г/с·кА (рисунок 3.14).

Подставляя выражение (3.24) в выражение (3.23), получим:

$$I = \frac{D}{K_{10\%} \cdot K_v} = 2,5 \text{ кА} \quad (3.25)$$

Из формулы (3.25) следует, что при силе тока $I=2,5$ кА доля осевого потока составляет 10% и вносит существенный вклад в теплоотвод кристаллизующегося слитка. При снижении токовой нагрузки во время плавки до меньших значений мощности дуги не будет хватать тепла для обогрева периферийной зоны верхней части слитка.

Главными параметрами режима выведения усадочной раковины являются: скорость снижения токовой нагрузки и время выведения усадочной раковины. Для определения этих параметров необходимо рассчитать время полного затвердевания жидкой ванны по следующей формуле [90]:

$$\tau_{кр} = \frac{H}{V_l}, \quad (3.26)$$

где H – глубина ванны, м;

V_L – скорость кристаллизации в осевом направлении, м/мин [90]:

$$V_L = \frac{V}{\pi \cdot \rho \cdot R^2}, \quad (3.27)$$

где V – массовая скорость плавки, кг/мин;

ρ – плотность гафния, кг/м³;

R – радиус слитка, м

Подставляя в формулу (3.27) выражение (3.26), получим:

$$\tau_{кр} = \frac{H \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2}{V}, \quad (3.28)$$

где H – глубина жидкой ванны, м

Глубина жидкой ванны рассчитывается по формуле [90]:

$$H = K_H \cdot I, \quad (3.29)$$

где I – сила тока, кА;

K_H – коэффициент пропорциональности между глубиной жидкой ванны и силой тока, м/кА

Подставляя выражения (3.24) и (3.29) в (3.28), получаем:

$$\tau_{кр} = \frac{K_H \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2}{K_V} \quad (3.30)$$

Следовательно, время полного затвердевания не зависит от силы тока, для его расчета необходимо определить коэффициент пропорциональности K_H .

Расчет коэффициента пропорциональности K_H .

Глубина ванны при отсутствии осевого теплового потока рассчитывается по формуле [90]:

$$H = \frac{+c \cdot t_{ж} - t_{ТВ}}{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot t_{лик} - t_{н}} \cdot V, \quad (3.31)$$

где Σ – скрытая теплота кристаллизации, Дж /кг;

c – теплоемкость металла, Дж/К·кг;

λ – теплопроводность металла, Вт/(м·К);

$t_{ж}$ – средняя температура жидкой ванны в момент, когда толщина корки равна половине радиуса, К:

$$t_{\text{ж}} = \frac{t_{\text{сол}} + (t_{\text{сол}} + 300)}{2}, \quad (3.32)$$

где 300 К – перегрев выше температуры плавления в жидкой ванне;

$t_{\text{лик}} = t_{\text{сол}}$ – температура плавления, К;

$t_{\text{н}}$ – температура боковой поверхности, К:

$$t_{\text{н}} = a \cdot t_{\text{сол}}, \quad (3.33)$$

где a – безразмерный коэффициент приведенной температуры боковой поверхности слитка;

$t_{\text{ТВ}}$ – средняя температура твердого металла в момент, когда толщина корки равна половине радиуса, К:

$$t_{\text{ТВ}} = \frac{t_{\text{сол}} + t_{\text{н}}}{2} = \frac{t_{\text{сол}} \cdot (1 + a)}{2} \quad (3.34)$$

Безразмерный коэффициент a определяется графически из зависимости безразмерного критерия $\Phi\left(\frac{t_{\text{н}}}{t_{\text{сол}}}\right)$ при толщине корки, равной половине радиуса слитка $\xi = R/2$ [90]. Безразмерный критерий Φ для вакуумно-дуговой плавки гафниевого слитка рассчитывается по формуле:

$$\Phi = \frac{C \cdot t_{\text{сол}}^3 \cdot \xi}{\lambda}, \quad (3.35)$$

где C – коэффициент лучеиспускания, Вт/(м²·К⁴);

ξ – толщина корки, м

Для расчетов принимаем толщину корки равной половине радиуса слитка $\xi = R/2$.

Коэффициент лучеиспускания рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}, \quad (3.36)$$

где σ – постоянная Стефана–Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴);

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – степень черноты боковой поверхности слитка и внутренней стенки кристаллизатора

Для расчетов принимаем степень черноты боковой поверхности и внутренней стенки кристаллизатора $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,8-0,9$.

Рассчитанные значения коэффициента лучеиспускания $C=(3,7-4,2) \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) и безразмерного критерия $\Phi=2,18$.

Авторами работ [90] были построены зависимости температуры боковой поверхности от безразмерного критерия Φ , с помощью которых была определена приведенная температура боковой поверхности слитка $a=0,66$.

Вычисляем температуру боковой поверхности (3.33):

$$t_H = 1646,7 \text{ К.}$$

Вычисляем среднюю температуру металла в момент, когда толщина корки равна половине радиуса (3.34):

$$t_{ТВ} = 2070,85 \text{ К.}$$

В формуле (3.31) используются величины: теплота кристаллизации, теплоемкость. Для расчета их значений необходимо рассчитать количество моль металла, кристаллизующегося в единицу времени:

$$\vartheta = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} \quad (3.37)$$

Для расчета K_H подставим выражения (3.34) и (3.39) в (3.31):

$$K_H = \frac{\frac{1}{M} \cdot \Sigma + c \cdot \left(\frac{t_{\text{сол}} + t_{\text{сол}} + 300}{2} - \frac{t_{\text{сол}} \cdot 1 + a}{2} \right) \cdot K_V}{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot (t_{\text{сол}} - a \cdot t_{\text{сол}})} \quad (3.38)$$

Теплофизические свойства гафния приведены в таблице 3.6.

Подставляя значения величин в формулу (3.38), получим $K_H=0,035$ м/кА.

Таблица 3.6 – Теплофизические свойства гафния

Параметр	Значение
Молярная теплота кристаллизации, кДж/моль	25,1
Молярная теплоёмкость, Дж/(К·моль)	25,7
Температура плавления, К	2506
Теплопроводность, Вт/(м·К)	23
Плотность, г/см ³	13,31
Молярная масса, г/моль	178,49

Следовательно, из формулы (3.29) зависимость глубины жидкой ванны от силы тока:

$$H = K_H \cdot I = 0,035 \cdot I \quad (3.39)$$

Из соотношения (3.30) следует, что время полного затвердевания жидкой ванны:

$$\tau_{кр} = 16 \text{ мин.}$$

Режим выведения усадочной раковины

Расчет параметров режима выведения усадочной раковины для выплавки слитков гафния проводился для граничных сил тока второго перепада 8 и 11 кА.

Из полученной зависимости (3.39) были рассчитаны глубины и объемы жидких ванн при силах тока 11, 8 и 2,5 кА (минимальное значение силы тока, при котором не образуется литейных дефектов).

Объем жидкой ванны рассчитывался по формуле [90]:

$$V_B = \frac{\pi}{2} * R^2 * H \quad (3.40)$$

В таблице 3.7 приведены рассчитанные глубины и объемы жидких ванн в зависимости от силы тока.

Таблица 3.7 – Глубины и объемы жидких ванн в зависимости от силы тока

Сила тока, кА	Глубина жидкой ванны, см	Объем жидкой ванны, см ³
2,5	8,75	3516,8
8	28	11253,76
11	38,5	15473,92

Минимальное время снижения силы тока рассчитывалось по формуле:

$$\tau = \frac{V_B - V_{2,5}}{V_B} \cdot \tau_{кр}, \quad (3.41)$$

где V_B – начальный объем жидкой ванны, см³;

$V_{2,5}$ – объем жидкой ванны при силе тока 2,5 кА, см³

Максимальная скорость снижения силы тока:

$$v = \frac{I_1 - I_2}{\tau}, \quad (3.42)$$

где I_1 – начальная сила тока, кА;

I_2 – конечная сила тока, $I_2 = 2,5$ кА

В таблице 3.8 приведены результаты расчёта минимального времени и максимальной скорости снижения силы тока при начальной силе тока 8 и 11 кА.

Для унификации минимального времени снижения силы тока было выбрано наибольшее время, равное 12,5 мин.

Таблица 3.8 – Результаты минимального времени и максимальной скорости снижения силы тока при различных начальных силах тока

Сила тока, кА	Минимальное время снижения силы тока, мин	Максимальная скорость снижения силы тока, кА/мин
8	11	0,45
11	12,5	0,7

Исходя из расчётов, оптимальный режим выведения усадочной раковины при выплавке слитков гафния в вакуумно-дуговой печи в кристаллизатор диаметром 320 мм: снижение силы тока до 2,5 кА в течение более 12,5 мин со скоростью 0,45-0,70 кА/мин (рисунок 3.17).

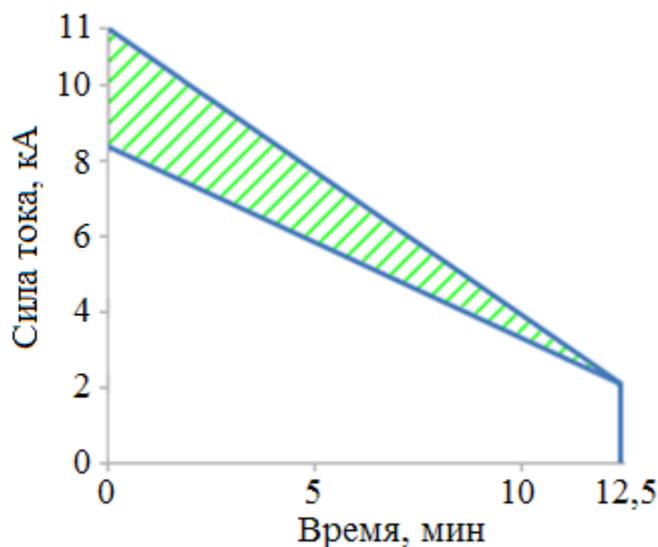


Рисунок 3.17 – Оптимизированный режим выведения усадочной раковины при выплавке слитков гафния в вакуумно-дуговой печи в кристаллизатор диаметром 320 мм

Разработанный режим выведения усадочной раковины позволяет полностью устранить усадочные дефекты в верхней части слитка.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Научно обоснованы параметры технологии формирования расходуемого электрода (заготовки) для первого переплава:

- определена плотность брикета ($7,2 \text{ г/см}^3$) на основе электролитического порошка, при которой достигаются необходимые прочностные характеристики;
- определена температура спекания брикетов ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$), при которой происходит диффузионное сваривание частиц электролитического порошка;
- проанализировано газовыделение из брикетов во время спекания. Были отмечены два пика газовыделения в интервалах температур $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, обусловленные удалением водорода и углерода из брикетов;
- определены параметры сварки (мощность и скорость сварки, количество швов) расходуемого электрода (заготовки) первого переплава, позволяющие получить необходимые прочностные характеристики.

Мощность сварки:

$$P = k \cdot M_{-1},$$

где k – коэффициент пропорциональности, $k=28\text{-}70 \text{ Вт/кг}$;

$m_{эл}$ – масса расходуемого электрода, кг

Скорость сварки:

$$v_c = 2 - 5 \text{ мм/сек.}$$

Количество швов:

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

где $D_{бр}$ – диаметр брикета, мм;

l – шаг сварки, мм

3. Определены и научно обоснованы технологические параметры первого вакуумно-дугового переплава:

- сила тока дуги:

$$I = K \cdot D_{сл},$$

где K – коэффициент пропорциональности, $K=70\text{-}220 \text{ А/см}$;

$D_{\text{сл}}$ – диаметр выплавляемого слитка, см

- напряжение до 50 В.

4. Рассмотрены процессы рафинирования гафния от газовых и легколетучих примесей во время первого электронно-лучевого переплава. Установлено, что наиболее трудно удаляемой примесью является титан, так как титан и гафний находятся в одной группе и подгруппе и имеют изоморфные решетки.

С целью определения оптимальных параметров электронно-лучевой плавки, обеспечивающих снижение содержания титана до 0,005 масс. %, построен график зависимости степени очистки гафния от титана при различных параметрах плавки. Данный график позволяет определить оптимальные параметры электронно-лучевой плавки в зависимости от исходного содержания титана в электролитическом порошке гафния.

5. Установлены и научно обоснованы технологические параметры второго вакуумно-дугового переплава:

- сила тока дуги:

$$I_1 = K_1 \cdot D_{\text{сл}},$$

где K_1 – коэффициент пропорциональности, $K_1=220-350$ А/см

- напряжение до 50 В.

6. На основе теплофизического расчёта 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. Рассчитан оптимальный режим выведения усадочной раковины во время второго вакуумно-дугового переплава слитков гафния диаметром 320 мм: снижение силы тока до 2,5 кА в течение более 12,5 мин со скоростью 0,45-0,70 кА/мин. Этот режим позволяет полностью устранить литейные дефекты в верхней части слитка.

ГЛАВА 4 ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ СХЕМ И ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ СЛИТКОВ ГАФНИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОРОШКА

4.1 Формирование расходуемого электрода и заготовки из брикетов на основе электролитического порошка гафния

Прессование брикетов

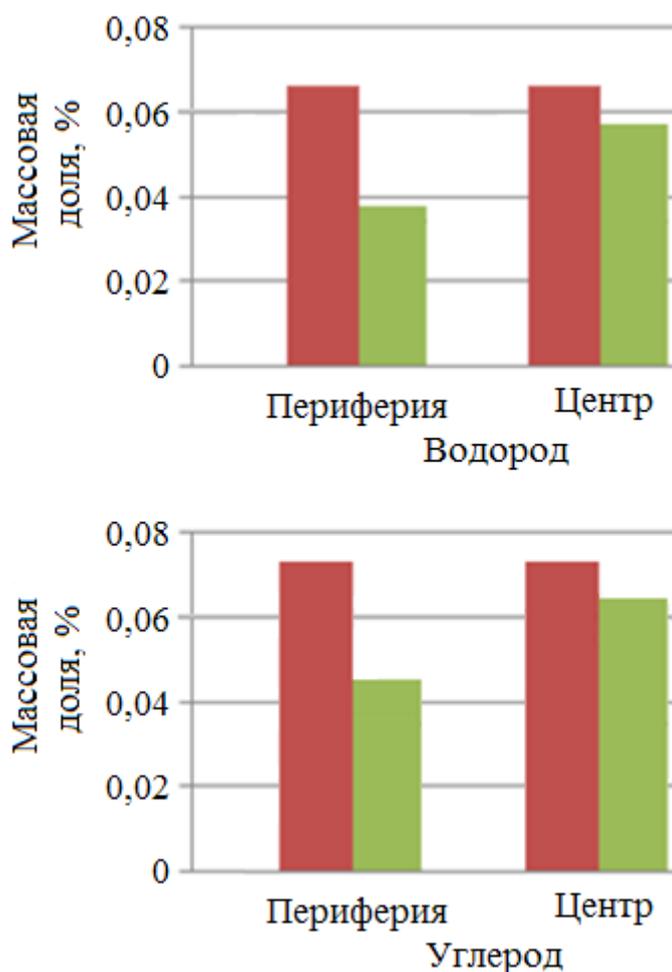
Для выплавки слитков гафния был использован электролитический порошок гафния марки ПГЭ-1. На прессах НРМ 1500Е и П-814 спрессован 21 брикет диаметром 200 мм на один расходуемый электрод (заготовку) с удельным давлением прессования более 98 МПа. Масса одного брикета 20 кг. Внешний вид промышленного брикета представлен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Внешний вид промышленного брикета диаметром 200 мм

Спекание брикетов

Спекание промышленных брикетов диаметром 200 мм, спрессованных с удельной плотностью более 98 МПа, проводилось в вакуумной печи СК-700 в течение 5 часов. Время спекания было увеличено с 1,5 до 5 часов, из-за большего размера брикетов по сравнению с экспериментальными. Определено содержание водорода и углерода в исходном электролитическом порошке гафния и на периферии и в центре брикета после спекания (рисунок 4.2). Анализ содержаний показал, что удаление углерода и водорода из центральной части брикета затруднено.



- – Содержание примесей до спекания
- – Содержание примесей после спекания

Рисунок 4.2 – Содержание водорода и углерода на периферии и в центре брикетов до и после спекания

Применение спекания с целью удаления водорода и углерода целесообразно только для брикетов малого диаметра.

Формирование расходимых электродов и заготовок методом электронно-лучевой сварки

Исходя из зависимости (3.4), были получены оптимальные параметры электронно-лучевой сварки расходимых электродов (заготовок) диаметром 200 мм и массой 420 кг, представленные в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры электронно-лучевой сварки расходуемых электродов (заготовок) диаметром 200 мм и массой 420 кг

Параметр	Значение
Размер брикета (диаметр×высота), мм	Ø200x70 (H/D=0,35)
Масса брикета, кг	20
Плотность брикета, г/см ³	9,1
Мощность при электронно-лучевой сварке брикетов, кВт	25,7
Скорость сварки, мм/с	3,3
Количество швов, шт.	4

Электронно-лучевая сварка проводилась на установке ES 60\1\3. Внешний вид полученного по разработанным параметрам промышленного расходуемого электрода для первого вакуумно-дугового переплава или расходуемой заготовки для первого электронно-лучевого переплава диаметром 200 мм представлен на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Внешний вид промышленного расходуемого электрода (заготовки) диаметром 200 мм

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

4.2 Промышленное опробование разработанных схем и параметров выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка

Первый вакуумно-дуговой переплав расходуемого электрода на основе электролитического порошка гафния

Исходя из формулы (3.5), 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. Технологические параметры промышленного первого вакуумно-дугового переплава слитков гафния на основе электролитического порошка приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технологические параметры плавки расходуемых электродов первого ВДП в печи ДКВ-3,2 диаметром 280 мм на основе электролитического порошка гафния

Параметр	Значение
Натекание в камеру печи, не более, л·мм рт. ст./с	15
Ток дуги, кА	5-6
Напряжение, В	до 50
Остаточное давление в камере печи не более, Па	13,3
Ток соленоида, А	До 10
Время охлаждения слитка не менее, ч	
- в вакууме	0,5
- в гелии (аргоне)	2 (2,4)

На рисунках 4.4 приведены диаграммы выплавки слитков первого вакуумно-дугового переплава. Плавку начинают на минимальной токовой нагрузке, затем после стабилизации остаточного давления в камере печи (рисунок 4.5) токовая нагрузка поднимается и дальнейшая плавка идет при постоянном значении силы тока. Кратковременные колебания тока и напряжения во время плавки объясняются тем, что брикеты имеют разную плотность, кроме того колебания этих параметров наблюдаются в момент плавки стыков брикетов друг с другом.

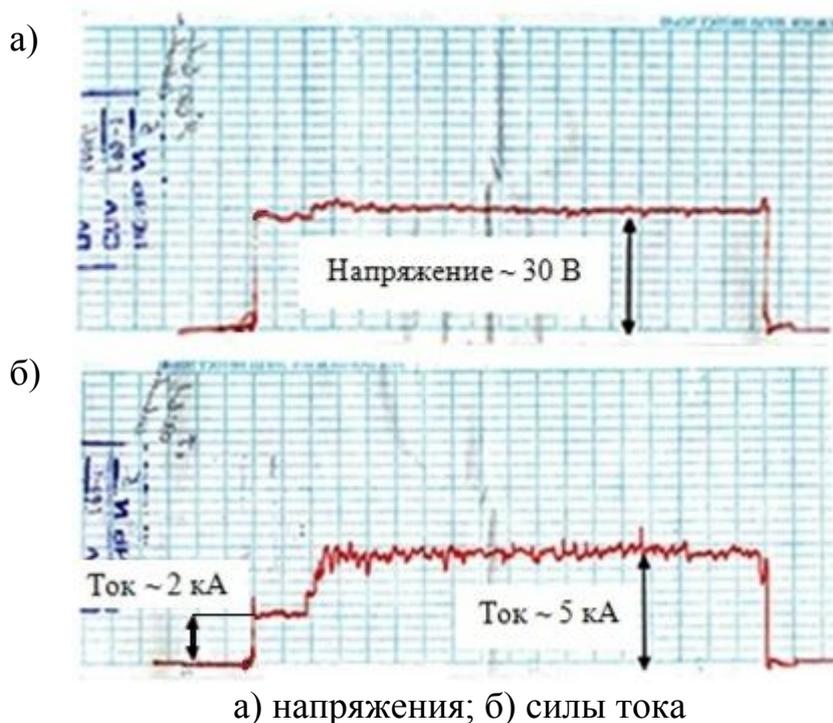


Рисунок 4.4 – Диаграммы первого вакуумно-дугового переплава расходуемого электрода из брикетов на основе электролитического порошка гафния

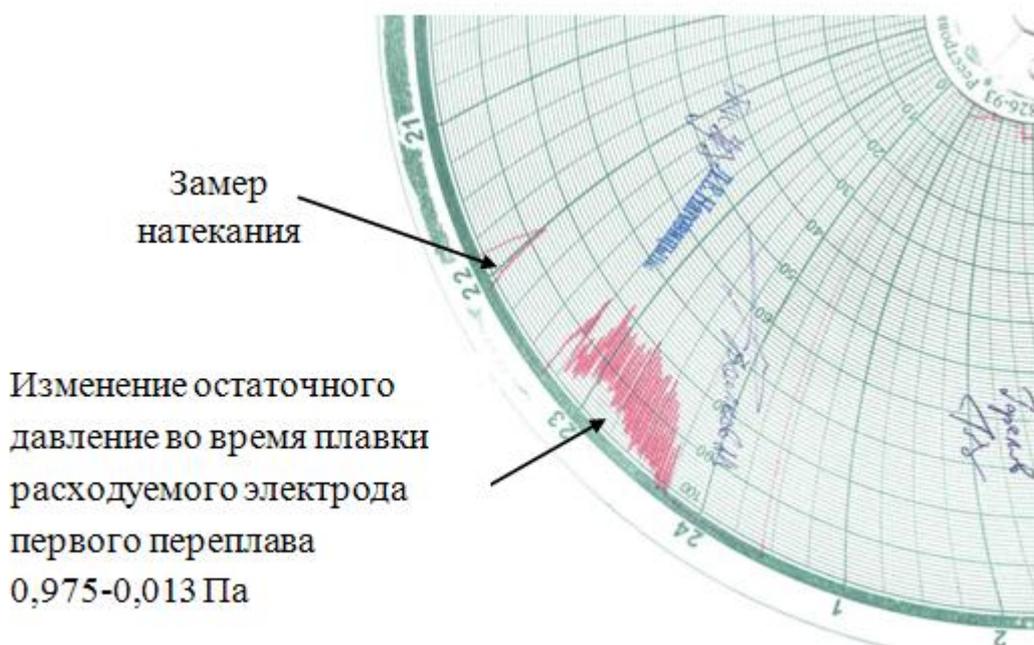


Рисунок 4.5 – Диаграмма остаточного давления в камере печи при первом вакуумно-дуговом переплаве слитков гафния на основе электролитического порошка

Следует отметить, что по мере прогрева и расплавления расходуемого электрода колебания остаточного давления в камере печи уменьшаются.

Первый электронно-лучевой переплав расходуемой заготовки на основе электролитического порошка гафния

По результатам расчётов 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 расходуемых заготовок массой 420 кг по рассчитанным параметрам проводили капельным методом с постоянным сливом в кристаллизатор диаметром 200 мм в электронно-лучевой печи ЕМО-250, оснащенной газоразрядной электронной пушкой ПГЭ-250 и механизмом вращения расходуемой заготовки со скоростью 0,75 об/мин. Технологические параметры электронно-лучевой плавки расходуемой заготовки на основе электролитического порошка гафния в печи ЕМО-250 приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Технологические параметры электронно-лучевой плавки расходуемой заготовки на основе электролитического порошка гафния в печи ЕМО-250

Параметр	Значение
Диаметр, мм	200
Натекание, мкм рт.ст.·л/с	20
Сила тока, А	8-10
Напряжение, кВ	25
Мощность плавки, кВт	200-250
Удельная мощность плавки, кВт/см ²	0,637-0,796
Скорость вращения электродов, об/мин	0,75
Время плавки, мин	615
Средняя скорость плавки, кг/ч	39,9

На рисунке 4.6 представлена диаграмма изменения остаточного давления в камере печи ЕМО-250 при плавке расходуемой заготовки.

Во избежание нестабильной работы масляного диффузионного вакуумного насоса EDO 1000 из-за скачков остаточного давления, связанных со спонтанным газовыделением при разогреве брикетов на основе электролитического порошка гафния, плавку проводили при работе группы насосов A2DS 350 (форвакуумный пластинчато-роторный насос) и 2ДВН 1500 (механический двухроторный бустерный насос – насос Рутса). В ходе штатных плавки данная группа насосов создает предварительное разрежение, необходимое для работы диффузионного насоса EDO 1000. Группа насосов A2DS350 и 2ДВН 1500 в ходе переплава расходоуемых заготовок обеспечивала остаточное давление не более 0,26 Па с редкими кратковременными скачками до 0,33-0,65 Па.

Охлаждение слитка проводили в условиях динамического вакуума в течение 6,5 часов.

После отбора проб на химический анализ и токарной обработки масса слитка первого переплава составила 372,2 кг.

Изменение остаточного
давления во время
плавки расходоуемой
заготовки
0,26-0,65 Па

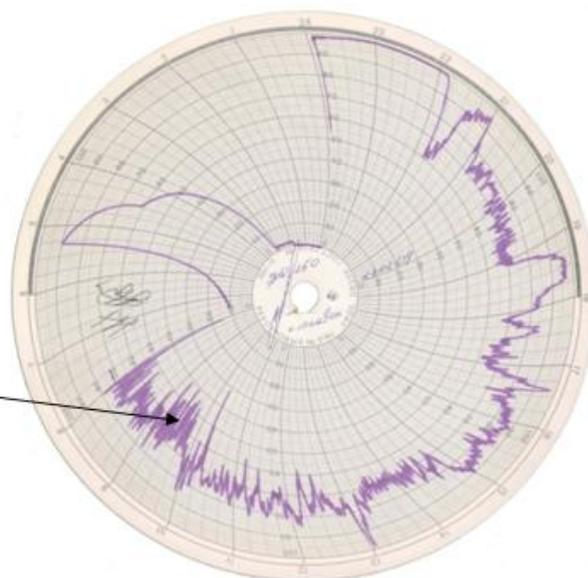


Рисунок 4.6 – Изменение остаточного давления в камере печи ЕМО-250 при плавке расходоуемой заготовки

Выход в годное для слитка составил 90,7 %.

Анализ химического состава показал, что содержание титана после электронно-лучевого переплава ниже предела обнаружения (<0,003 масс. %), следовательно отношение C/C_0 составило менее 0,43. Сравнительный анализ

степени очистки гафния от титана после электронно-лучевой плавки (рисунок 3.13) при одинаковой удельной мощности опытных и промышленных слитков совпадают с точностью $\pm 15\%$, что позволяет рекомендовать использование данной зависимости при выборе параметров промышленного производства слитков гафния на основе электролитического порошка методом электронно-лучевого переплава.

Второй вакуумно-дуговой переплав расходуемого электрода на основе электролитического порошка гафния

Схема формирования расходуемого электрода второго вакуумно-дугового переплава приведена на рисунке 3.14. Слитки сваривались в электронно-лучевых установках по тем же режимам, что и расходуемые электроды для первого вакуумно-дугового переплава (раздел 3.1).

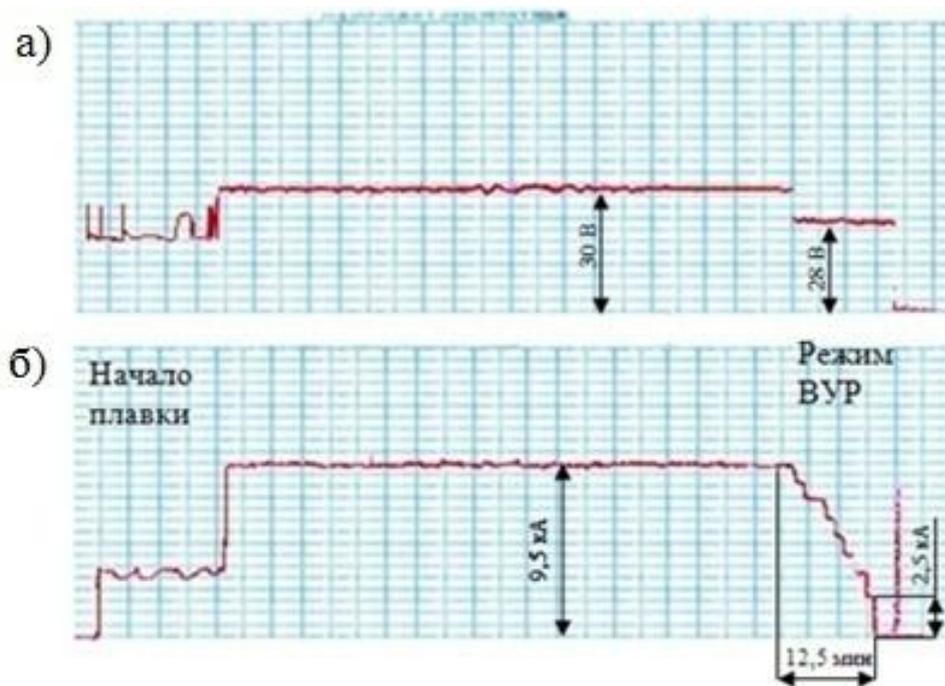
Исходя из формулы (3.22), для промышленного кристаллизатора диаметром 320 мм можно варьировать силой тока в диапазоне 8-11 кА. Нижний предел силы тока при втором переплаве ограничен требованиями к качеству проплава периферийных зон слитка, верхний предел – стабильностью процесса, а также глубиной и формой лунки жидкого металла.

В ходе проведения работ [104-106], выполненных автором диссертации, были отработаны промышленные режимы второго вакуумно-дугового переплава расходуемых электродов на основе электролитического порошка гафния (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Технологические параметры плавки электродов второго ВДП в кристаллизатор диаметром 320 мм на основе электролитического порошка гафния

Параметр	Значение
Натекание в камеру печи, не более, л·мм рт. ст./с	15
Ток дуги, кА	8-11
Напряжение, В	до 50
Остаточное давление в камере печи, не более, Па	1,3
Ток соленоида, А	До 10
Время охлаждения слитка не менее, ч	
- в вакууме	0,5
- в гелии (аргоне)	2,5 (9)

После загрузки и приварки расходоуемого электрода второго перепада к огарку проверяли вакуум в камере печи и натекание. Если их значения удовлетворяли установленным требованиям, приступали к плавке. Плавку начинали на пониженной мощности во избежание прожога поддона. После наведения ванны жидкого металла ток повышали до номинального значения и вели плавку. На рисунке 4.7 приведена диаграмма изменения силы тока во время второго вакуумно-дугового перепада с использованием разработанного режима выведения усадочной раковины.



а) напряжения; б) силы тока

Рисунок 4.7 – Диаграммы второго вакуумно-дугового перепада слитка гафния диаметром 320 мм

После торцовки, согласно требованиям технологической документации [6-7], был исследован макрошлиф верхней части слитка (рисунок 4.8). Анализ макроструктуры слитка показал, что разработанный режим выведения усадочной раковины позволяет полностью устранить литейные дефекты в верхней части слитка.



Рисунок 4.8 – Макроструктура верхней части слитка гафния диаметром 320 мм двукратного вакуумно-дугового переплава

На рисунке 4.9 представлена диаграмма записи остаточного давления в камере печи в процессе второго ВДП.

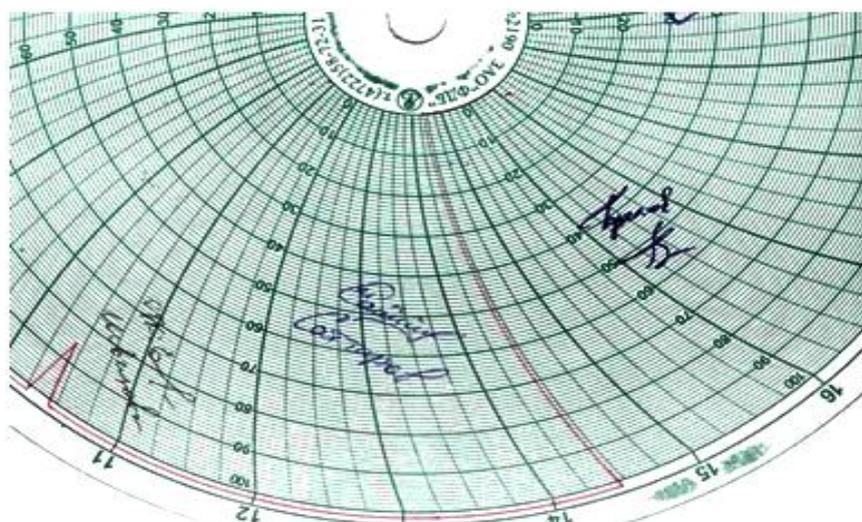


Рисунок 4.9 – Диаграмма записи остаточного давления в камере печи в процессе второго ВДП

Анализ диаграмм остаточного давления в камере печи при втором ВДП показывает, что плавки проходят без значительных газовых выделений, что свидетельствует об эффективном рафинировании металла от газовых и легколетучих примесей при первом переплаве.

4.3 Исследование качества слитков гафния двукратного переплава

Разработанная технология получения слитков гафния внедрена в промышленное производство в АО «ЧМЗ», акт о внедрении технологии представлен в приложении 1. По разработанным режимам (разделы 3.1-3.2) было выплавлено десять слитков гафния массой до 1300 кг каждый двукратным вакуумно-дуговым переплавом последовательно в изложницы диаметром 280 мм и 320 мм. Выход в годное составил 92,3-94,2 %. Также был выплавлен слиток по схеме ЭЛП-ВДП. Выход в годное по данной схеме составил 89 %.

Внешний вид слитков, полученных по разным схемам идентичен. На рисунке 4.10 представлен внешний вид слитка гафния диаметром 320 мм, выплавленного двукратным вакуумно-дуговым переплавом [107].



Рисунок 4.10 – Внешний вид слитка гафния диаметром 320 мм, выплавленного двукратным вакуумно-дуговым переплавом

По разработанной схеме были отобраны пробы для проведения химического анализа слитков (рисунок 2.12, раздел 2.4). Результаты исследований химического состава слитка гафния, выплавленного по схеме ЭЛП-ВДП, представлены в таблице 4.5 слитков, выплавленных по схеме ВДП-ВДП – в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Содержание примесей в слитке гафния, выплавленного по схеме ЭЛП-ВДП, масс. %

№ слитка	Место пробоотбора	Hf+Zr (не менее)	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W
Требования [6-7], не более		99,8	1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01
1001-9	Верх							<0,001					<0,003			0,0260			
1001-9	Низ							<0,001					<0,003			0,0230			
1001-9	Поясок 1	99,9	0,7200	<0,003	0,0085	<0,003	<0,003		<0,003	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		0,004	<0,003	<0,003
1001-9	Поясок 2	99,9	0,7500	<0,003	0,0085	<0,003	<0,003		<0,003	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		0,0037	<0,003	<0,003
1001-9	Поясок 3	99,9	0,7300	<0,003	0,0081	<0,003	<0,003		<0,003	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		0,0033	<0,003	<0,003

Таблица 4.6 – Содержание примесей в слитках гафния, выплавленных по схеме ВДП-ВДП, масс. %

№ слитка	Место пробоотбора	Hf+Zr (не менее)	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Требования [6-7], не более		99,8	1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01
1001-10	Верх							<0,001					<0,003			0,0440			
1001-10	Низ							<0,001					<0,003			0,0470			
1001-10	Поясок 1	99,9	0,3700	<0,003	0,0100	0,0032	<0,003	<0,001	0,0078	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0033	0,0031	<0,003
1001-10	Поясок 2	99,9	0,3700	<0,003	0,0084	0,0036	<0,003	<0,001	0,0074	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0033	0,0031	<0,003
1001-10	Поясок 3	99,9	0,3800	<0,003	0,0010	0,0032	<0,003	<0,001	0,0077	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0035	<0,0031	<0,003
1002-10	Верх							<0,001					<0,003			0,049			
1002-10	Низ							<0,001					<0,003			0,042			
1002-10	Поясок 1	99,9	0,45	<0,003	0,0013	0,004	<0,003	<0,001	0,0083	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0033	0,0048	<0,003
1002-10	Поясок 2	99,9	0,49	<0,003	0,0012	0,004	0,0031	<0,001	0,0098	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0039	0,001	<0,003
1002-10	Поясок 3	99,9	0,5	<0,003	0,0095	0,004	<0,003	<0,001	0,0067	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0038	0,0045	<0,003
1003-10	Верх							<0,001					<0,003			0,02			
1003-10	Низ							<0,001					<0,003			0,05			
1003-10	Поясок 1	99,9	0,54	<0,003	0,0093	0,0036	<0,003	<0,001	0,0054	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	0,01	<0,003		0,0035	<0,003	<0,003
1003-10	Поясок 2	99,9	0,49	<0,003	0,0087	0,0035	<0,003	<0,001	0,0048	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0036	<0,003	<0,003
1003-10	Поясок 3	99,9	0,49	<0,003	0,0095	0,0037	<0,003	<0,001	0,0045	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0038	<0,003	<0,003

Продолжение таблицы 4.6

№ слитка	Место пробоотбор	Hf+Zr (не менее)	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Требования [6-7], не более		99,8	1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01
1004-10	Верх							<0,001					0,003			0,039			
1004-10	Низ							<0,001					0,003			0,015			
1004-10	Поясок 1	99,8	0,56	<0,003	0,024	0,0044	<0,003	<0,001	0,0074	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0073	0,0097	0,0074
1004-10	Поясок 2	99,8	0,49	<0,003	0,015	0,0044	<0,003	<0,001	0,0087	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0049	0,0036	<0,003
1004-10	Поясок 3	99,9	0,48	<0,003	0,014	0,0043	<0,003	<0,001	0,0085	<0,003	<0,0003	<0,003	<0,003	<0,006	<0,003		0,0042	<,003	<0,003
1005-10	Верх							<0,001					<0,003			0,0420			
1005-10	Низ							<0,001					<0,003			0,0440			
1005-10	Поясок 1	99,9	0,44	<0,003	0,0098	0,0038	<0,003	<0,001	0,0051	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1005-10	Поясок 2	99,9	0,52	<0,003	0,0110	0,0040	<0,003	<0,001	0,0072	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1005-10	Поясок 3	99,9	0,55	<0,003	0,0130	0,0040	<0,003	<0,001	0,0057	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1005-10	Верх							<0,001					<0,003			0,0420			
1005-10	Низ							<0,001					<0,003			0,0440			
1005-10	Поясок 1	99,9	0,44	<0,003	0,0098	0,0038	<0,003	<0,001	0,0051	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1001-11	Верх							<,0001					<0,003			0,0420			
1001-11	Низ							<0,001					<0,003			0,0430			
1001-11	Поясок 1	99,9	0,57	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<,0001	0,01	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	0,003	<0,003
1001-11	Поясок 2	99,9	0,5	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<,0001	0,01	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1001-11	Поясок 3	99,9	0,42	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<,0001	0,01	<0,003	<0,0003	<0,003		<0,006	<0,003		<0,003	<0,003	<0,003
1002-11	Верх							<0,001					<0,003			0,040			
1002-11	Низ							<0,001					<0,003			0,047			
1002-11	Поясок 1	99,9	0,48	<,0015	0,0087	<0,003	<0,0015	<0,001	<0,006	<0,001	<0,0003	<0,001		<0,006	<0,002		<0,003	<,0025	<0,001

Продолжение таблицы 4.6

№ слитка	Место пробоотбора	Hf+Zr (не менее)	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Требования [6-7], не более		99,8	1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01
1001-12	Верх							0,0029					0,007			0,15			
1001-12	Низ							0,0021					<0,003			0,0410			
1001-12	Поясок 1	99,8	0,52	0,0058	0,0320	<0,003	0,0020	0,0045	0,0790	<0,001	<0,0003	0,0036		0,0100	0,0044		0,0220	0,0910	0,0088
1001-12	Поясок 2	99,9	0,67	0,0017	0,0350	<0,003	0,0018	0,0028	0,0460	<0,001	<0,0003	0,0670		0,0540	0,0130		0,0120	0,0390	0,0130
1001-12	Поясок 3	99,8	0,65	<0,0015	0,0390	<0,003	0,0031	0,0032	0,0610	<0,001	<0,0003	0,11		0,1600	0,0270		0,0100	0,0250	0,0180
1001-12	Верх							0,0029					0,0070			0,15			
1001-12	Низ							0,0021					<0,003			0,0410			
1001-12	Поясок 1	99,8	0,52	0,0058	0,0320	<0,003	0,0020	0,0045	0,0790	<0,001	<0,0003	0,0036		0,0100	0,0044		0,0220	0,0910	0,0088
1001-12	Поясок 2	99,9	0,67	0,0017	0,0350	<0,003	0,0018	0,0028	0,0460	<0,001	<0,0003	0,0670		0,0540	0,0130		0,0120	0,0390	0,0130
1001-12	Поясок 3	99,8	0,65	<0,0015	0,0390	<0,003	0,0031	0,0032	0,0610	<0,001	<0,0003	0,11		0,1600	0,0270		0,0100	0,0250	0,0180
1002-12	Верх							0,0009					0,0038			0,0450			
1002-12	Низ							0,003					0,0037			0,0490			
1002-12	Поясок 1	99,9	0,48	<0,0015	0,0051	<0,003	<0,0015	0,0008	<0,006	<0,001	<0,0003	<0,001		<0,006	<0,002		0,0050	0,0061	<0,001
1002-12	Поясок 2	99,9	0,47	0,0015	0,0049	<0,003	<0,0015	0,0011	<0,006	<0,001	<0,0003	<0,001		<0,006	<0,002		0,0050	<0,0025	<0,001
1002-12	Поясок 3	99,9	0,46	<0,0015	0,0056	<0,003	<0,0015	0,0011	<0,006	<0,001	<0,0003	<0,001		<0,006	<0,002		0,0049	<0,0025	<0,001
1003-12	Верх							<0,001					<0,003			0,0460			
1003-12	Низ							0,0019					0,0039			0,0430			

Анализ химического состава полученных слитков показал, что все слитки соответствуют требованиям нормативной документации [6-7].

Исследование макроструктуры слитков производили визуально (рисунок 4.11). Дефектов макроструктуры обнаружено не было.



а) верхний торец; б) нижний торец

Рисунок 4.11 – Макроструктура слитка двукратного вакуумно-дугового переплава диаметром 320 мм

После второго вакуумно-дугового переплава в материале слитка существует различие в макроструктуре по высоте и сечению (из-за различия в скорости кристаллизации слитка в начале и в конце плавки). Средний размер зерна составляет 3,2 мм на верхнем торце и 4,6 мм на нижнем торце.

Исследования микроструктуры слитка проводили методом оптической металлографии (раздел 2.4) при увеличении $\times 200$. Микроструктура слитка зернистая, с выделениями частиц второй фазы по границам и телу зёрен с образованием субструктуры (рисунок 4.12). Внутри некоторых зёрен наблюдаются крупные иглы двойников различной кристаллографической направленности.

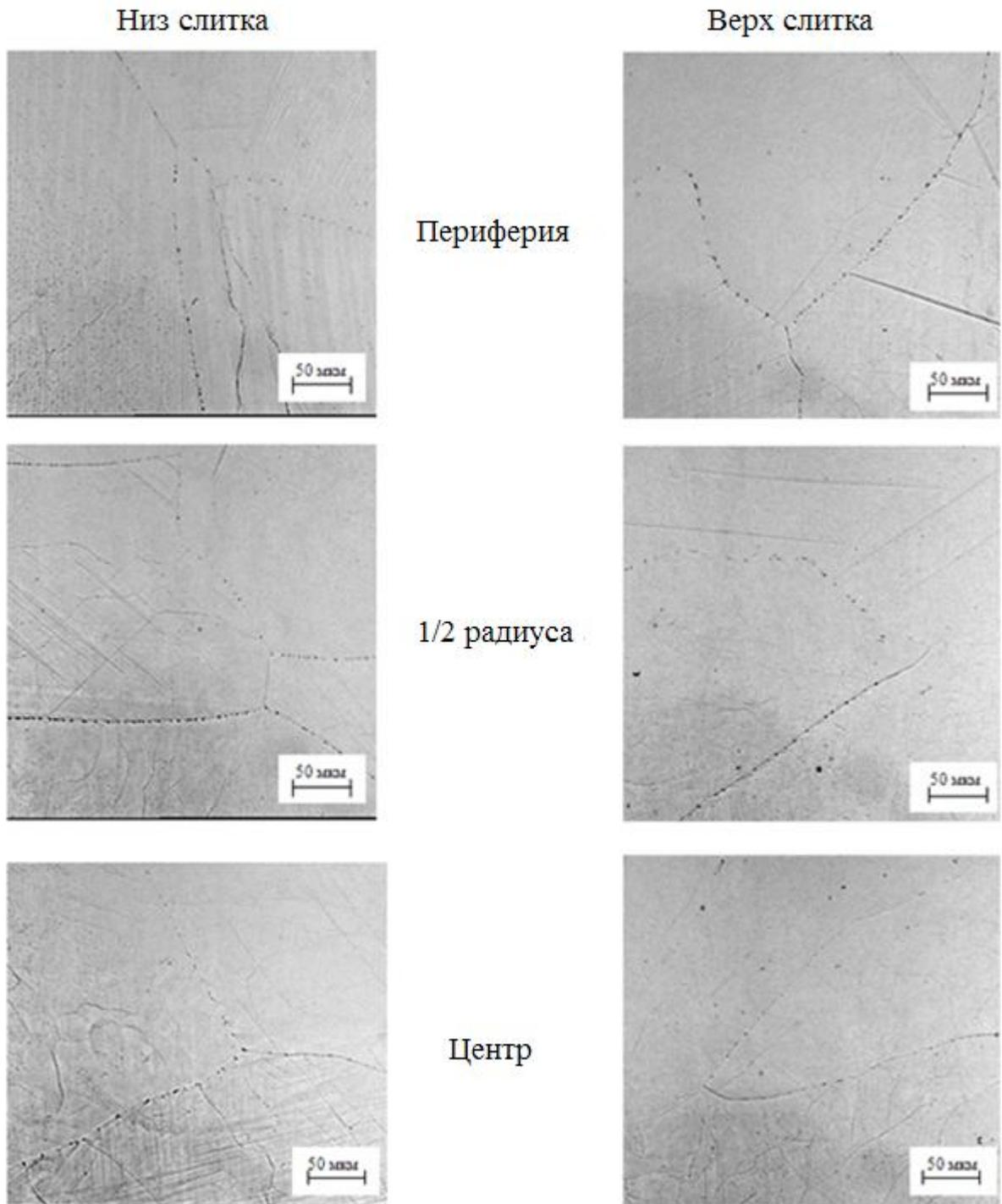


Рисунок 4.12 – Микроструктура слитка гафния диаметром 320 мм двукратного вакуумно-дугового переплава, после травления и шлифования

Твердость нижнего и верхнего торцов слитка гафния диаметром 320 мм исследовалась по Бринеллю, методика исследований описана в пункте 2.4. Результаты приведены на рисунке 4.13.

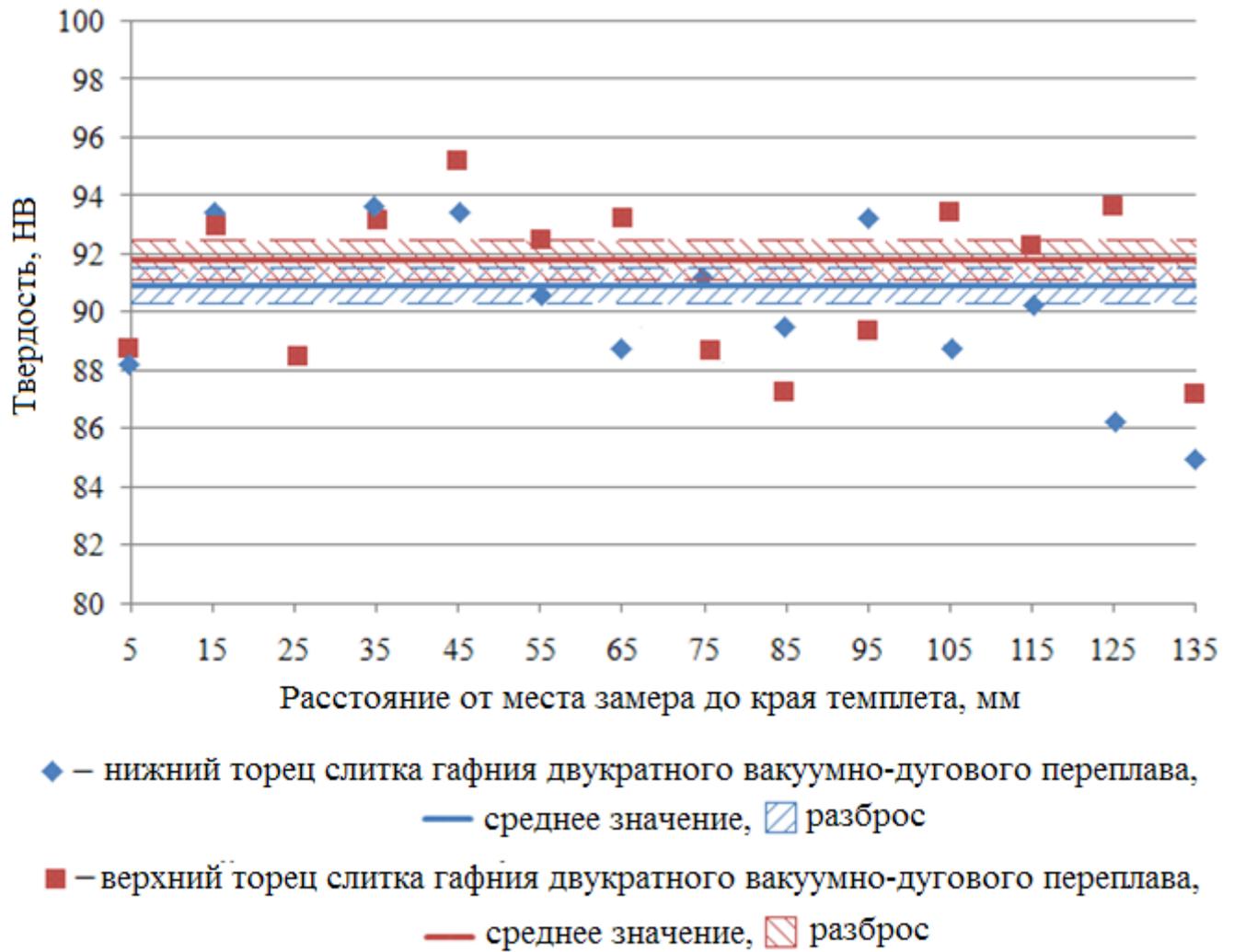


Рисунок 4.13 – Твердость слитка гафния Ø 320 мм, полученного двукратным вакуумно-дуговым переплавом

Анализ данных показывает небольшой разброс значений твёрдости по сечению и высоте слитка, что свидетельствует о его высокой химической и структурной однородности.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Проведено опытно-промышленное опробование разработанных технологических схем и параметров выплавки слитков гафния. Показано, что:

1. Прессование брикетов на основе электролитического порошка гафния с удельным давлением прессования более 98 МПа позволяет получать механически прочные брикеты.

2. Операция спекания с целью удаления водорода и углерода из промышленных брикетов диаметром 200 мм нецелесообразна.

3. Оптимальные параметры электронно-лучевой сварки брикетов на основе электролитического порошка гафния, рассчитанные по формулам, представлены в разделе 3.1:

- мощность сварки 11,2-28,0 кВт;

- скорость сварки 2-5 мм/с;

- количество швов 4 шт.

Этот режим позволяет получать механически прочные расходоуемые электроды для вакуумно-дуговой плавки и расходоуемые заготовки для электронно-лучевой плавки диаметром 200 мм и массой 420 кг.

4. В процессе первого вакуумно-дугового переплава промышленного слитка гафния диаметром 280 мм можно варьировать силой тока в диапазоне 2-6 кА. Для обеспечения максимального выхода в годное используется ток 5-6 кА.

5. Для снижения содержания титана в гафнии в два раза и более и обеспечении содержания титана менее 0,005 масс.% в слитке гафния диаметром 200 мм рекомендованы оптимальные параметры электронно-лучевой плавки:

- скорость плавки 30-41 кг/ч;

- мощность электронно-лучевой пушки $0,4-0,8 \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2}$.

6. Диапазон оптимальных значений силы тока при втором вакуумно-дуговом переплаве слитка гафния диаметром 320 мм составляет 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.

7. Разработанный режим выведения усадочной раковины во время второго вакуумно-дугового переплава слитков гафния позволяет полностью устранить литейные дефекты в верхней части слитка.

8. Исследование качества полученных слитков гафния показали:

- соответствие химического состава слитков требованиям нормативной документации [6-7];

- высокую химическую и структурную однородность слитков;

- слитки характеризуются структурой без литейных дефектов.

9. Разработанная технология получения слитков гафния внедрена в промышленное производство в АО «ЧМЗ», акт о внедрении технологии представлен в приложении 1. Разработаны технологические инструкции по промышленной технологии получения слитков гафния [108-109].

ГЛАВА 5 КЛАССИФИКАЦИЯ ОБОРОТОВ ПРОИЗВОДСТВА ГАФНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

5.1 Классификация оборотов производства гафниевых изделий

С целью повышения технико-экономических показателей производства гафниевых изделий необходимо разработать способы переработки оборотов получаемых при их производстве. Для разработки способов возвращения оборотов, образующихся при изготовлении слитков и изделий из гафния, необходимо их классифицировать в зависимости от физических признаков, чистоты и условий их производства.

Разработана классификация оборотов.

К 1-му классу относятся:

- готовые листы, трубы, а также заготовки к ним, не соответствующие требованиям конструкторской документации, но соответствующие требованиям [6-7] по химическому составу марки ГФЭ-1.

Ко 2-му классу относятся обороты, образующиеся на стадиях обработки слитков давлением:

- трубы, катаные листы (полуфабрикаты), соответствующие требованиям [6-7] по химическому составу марки ГФЭ-1.

Трубы и прутки не должны иметь прессутяжин.

К 3-му классу относятся:

- прессостатки;
- обрезь листового производства с кромками без рванин;
- концы труб с окисленными торцами, без прессутяжин;
- технологические концы, соответствующие требованиям [6-7] по химическому составу марки ГФЭ-1.
- образцы после механических испытаний, в том числе с окисленной поверхностью.

К 4-му классу относятся обороты в виде стружки, образующиеся на различных стадиях изготовления гафниевых слитков и изделий:

- стружка, получаемая при механической обработке резаньем слитков, в том числе слитков первого переplava, заготовок и труб, не имеющих меди на обрабатываемых поверхностях;

Допускается комплектовать окисленную стружку.

К 5-му классу относятся – концевые детали, не соответствующие требованиям [6-7] по химическому составу;

- концы прессованных труб с прессутяжинами;
- образцы после коррозионных испытаний;
- обрезь трубного передела с рваными кромками;
- обороты производства йодиного гафния;
- утяжины диаметром до 350 мм с рваными краями торцов и окисленной поверхностью.

Обороты 1-3 класса по химическому составу соответствуют требованиям [6-7] марки ГФЭ-1, следовательно, их можно применять для производства слитков гафния.

Обороты 4-5 класса необходимо растворять для последующего получения электролитического порошка или перерабатывать с помощью технологии йодидного рафинирования.

5.2 Технологические схемы переработки оборотов 1-3 класса

Разработаны и внедрены в производство две технологические схемы переработки оборотов 1-3 класса (рисунок 5.1).

Схема № 1 отличается от схемы № 2 тем, что электронно-лучевой переplав проводят в печи с промежуточной емкостью, а по второй схеме – в печи с гарниссажным тиглем (СЭМП). Применение электронно-лучевых печей таких типов наиболее предпочтительны для переplava оборотов, потому что в них нет

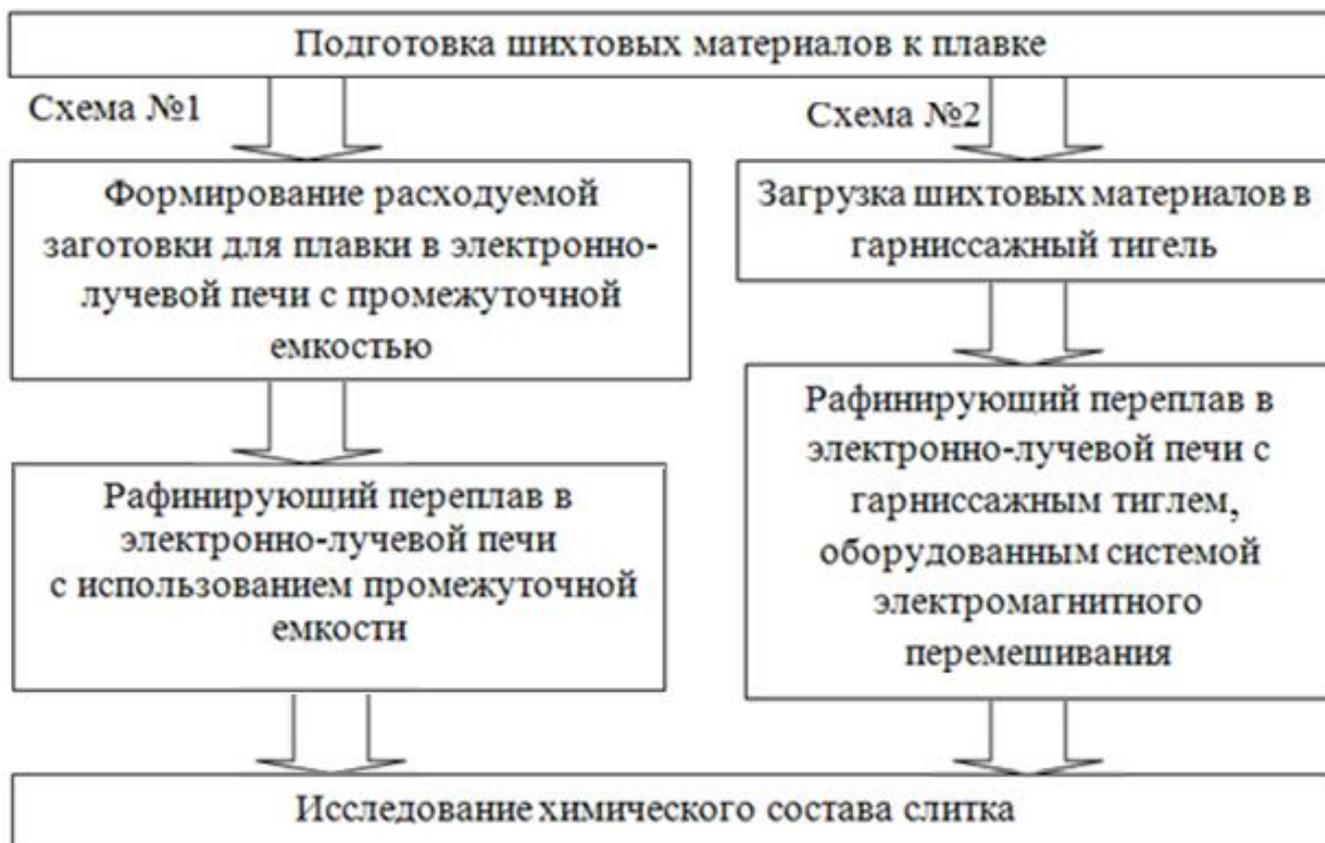
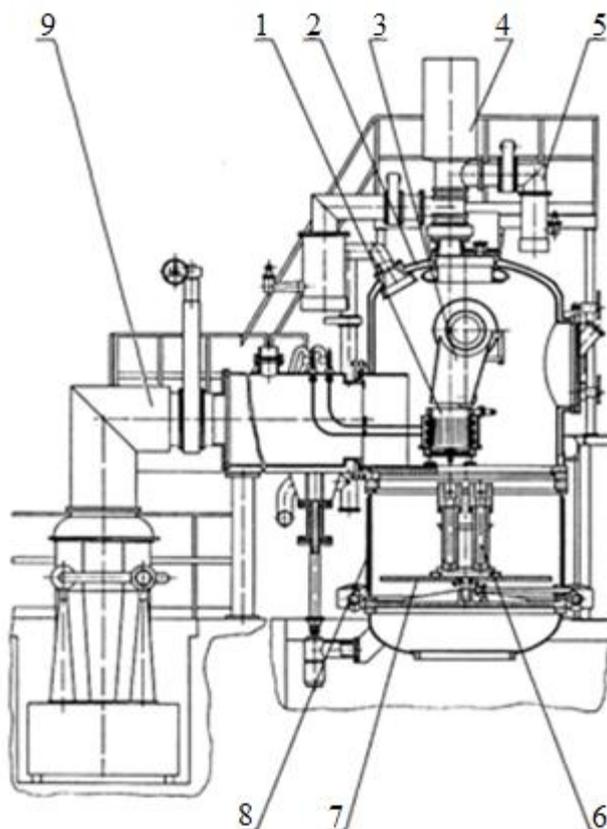


Рисунок 5.1 – Схемы переработки оборотов 1-3 класса

необходимости в формировании расходуемой заготовки. В первом случае обороты подаются шнеком в промежуточную емкость, во втором загружаются в гарниссажный тигель. Принципиальная схема электронно-лучевой установки с промежуточной емкостью идентична электронно-лучевой установке с расплавлением шихты непосредственно в кристаллизатор (рисунок 2.8), конструктивной особенностью является наличие промежуточной емкости и второй электронно-лучевой пушки, обеспечивающей прогрев, расплавление и рафинирование металла в промежуточной емкости.

Принципиальная схема электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем приведена на рисунке 5.2 [110].



1 – тигель с системой электромагнитного перемешивания; 2 – плавильная камера;
 3 – загрузочный лоток; 4 – электронно-лучевая пушка; 5 – вакуумная система
 электронно-лучевой пушки; 6 – литейная форма; 7 – стол поворотный;
 8 – камера литейная; 9 – вакуумная система

Рисунок 5.2 – Электронно-лучевая печь с гарнисажным тиглем, оборудованном системой электромагнитного перемешивания [110]

Для выплавки слитков из оборотов 1-3 класса гафниевого производства в АО «ВНИИНМ» применялась схема № 1, в АО «ЧМЗ» схема № 2.

Каждая схема имеет свои достоинства и недостатки. Схема № 1 по сравнению со схемой № 2 позволяет изготавливать слитки необходимой массы и размера, но не обеспечивает однородности металла во всем объеме слитка. Преимуществом плавки оборотов в печи с гарнисажным тиглем (схема № 2) является объемное рафинирование всей массы расплавленного металла и получение литой мелкозернистой структуры, однако загрузка шихты ограничена размером тигля и плавку необходимо вести в несколько дозагрузок.

5.3 Разработка и научное обоснование параметров выплавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью

Первым этапом выплавки слитков в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью является наведение гарниссажа (закристаллизовавшийся металл в нижней части промежуточной емкости, защищающий промежуточную емкость от взаимодействия с расплавом). Для этого обороты гафния 1-3 класса загружаются в медную промежуточную емкость следующим образом: на дно промежуточной емкости укладываются гафниевые трубочки, которые не расплавляются во время плавки и образуют дно гарниссажа, затем на них загружаются обороты 1-3 класса так, чтобы плоские обороты были уложены на трубочки. При расплавлении плоских оборотов будет сформирована жидкая ванна. На рисунке 5.3 представлена схема загрузки оборотов 1-3 класса в промежуточную емкость.

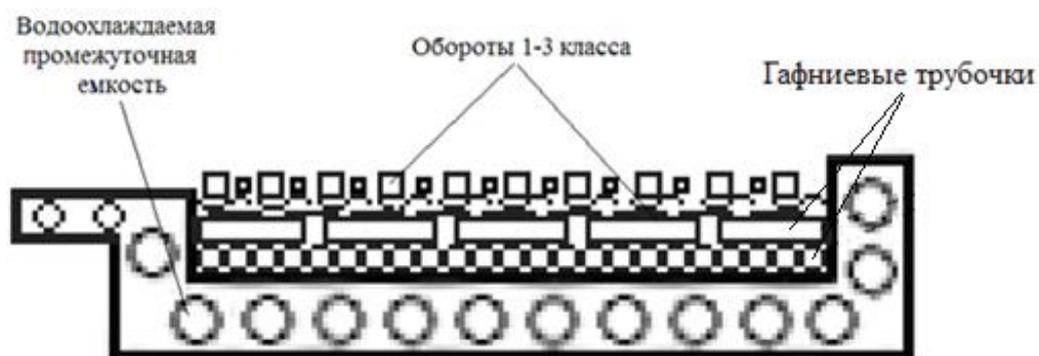


Рисунок 5.3 – Схема загрузки оборотов 1-3 класса в промежуточную емкость

Наплавление гарниссажа осуществляется расплавлением оборотов электронным лучом при силе тока 1,5-2 А и напряжении 30 кВ. После наведения ванны жидкого металла силу тока увеличивают до 2,5 А с целью увеличения степени рафинирования поверхности расплава и объема жидкой ванны.

После наведения достаточного объема жидкой ванны необходимо расплавить лучом металл, находящийся в носике гарниссажа, и слить расплавленный металл в кристаллизатор. Для поддержания жидкой ванны и

равномерной кристаллизации слитка включается вторая электронно-лучевая пушка, работающая на кристаллизатор. Сила тока выбирается в зависимости от диаметра слитка. Кристаллизатор оборудован системой вытяжки слитка за счет подвижного поддона. Вытяжка слитка производится при наплавлении металла на глубину 2-3 см относительно края кристаллизатора. Шихта или расходуемая заготовка подается в промежуточную емкость через загрузочную камеру. Плавка проходит в непрерывном режиме.

Внешний вид гафниевого слитка, выплавленного по данной схеме в АО «ВНИИНМ», представлен на рисунке 5.4.

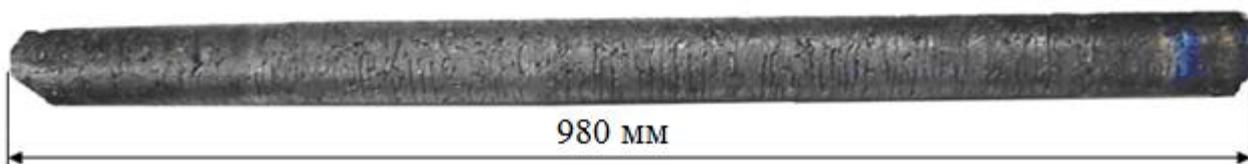


Рисунок 5.4 – Внешний вид слитка гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленный в электронно-лучевой печи ЭДП-07/500 с промежуточной емкостью, диаметром 75 мм и длиной 980 мм, масса слитка 49,7 кг

Параметры электронно-лучевой плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса приведены в таблице 5.1

В результате обработки экспериментальных данных (таблица 5.2 и рисунок 5.5) было получено следующее уравнение линейной регрессии выхода в годное для диапазона удельного расхода электроэнергии 1,86-8,6 кВт·ч/кг:

$$Z = -0,3771Q + 94,798, \quad (5.1)$$

где Z – выход в годное металла, %;

Q – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг:

$$Q = W/V, \quad (5.2)$$

где $W=W_1+W_2$ – суммарная мощность двух электронно-лучевых пушек, кВт;

V – массовая скорость плавки, кг/ч

Таблица 5.1 – Параметры плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи ЭДП-0,7/500 в кристаллизатор диаметром 75 мм

Параметр	Значение
Натекание, мкм рт.ст.:л/с.	не более 15
Сила тока электронно-лучевой пушки № 1, работающей на промежуточную емкость, А	2-3,5
Напряжение электронно-лучевой пушки № 1, кВ	28-30
Удельная мощность электронно-лучевой пушки № 1, кВт/см ²	0,07-0,134
Сила тока электронно-лучевой пушки № 2, работающей на кристаллизатор, А	0,6-2
Напряжение электронно-лучевой пушки № 2, кВ	28-30
Удельная мощность электронно-лучевой пушки № 2, кВт/см ²	0,38-1,359
Мощность плавки, кВт	72,8-165
Средняя скорость плавки, кг/ч	19-39
Вакуум во время плавки, Па	не более 0,013

Данная зависимость (рисунок 5.5) позволяет выбрать технологические параметры плавки, обеспечивающие наибольший выход в годное [111].

Таблица 5.2 – Удельный расход электроэнергии во время электронно-лучевой плавки гафниевых слитков из оборотов 1-3 класса и выход в годное

Номер слитка	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	Выход в годное, %
1-08	8,6	91,3
2-08	6,9	92,5
3-08	5,2	92,9
4-08	3,4	93,5
5-08	1,86	94

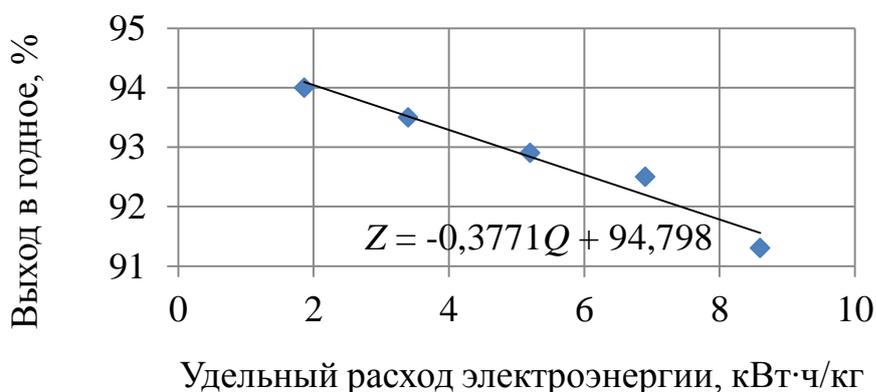


Рисунок 5.5 – Зависимость выхода в годное от удельного расхода электроэнергии во время электронно-лучевой плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленных в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью

Исходя из установленной зависимости, были выбраны параметры электронно-лучевой плавки, обеспечивающие наибольший выход в годное. Рекомендованный режим плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Рекомендованный режим плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью

Параметр	Значение
Удельная мощность электронно-лучевой пушки № 1, кВт/см ²	0,07-0,10
Удельная мощность электронно-лучевой пушки № 2, кВт/см ²	0,38-0,68
Средняя скорость плавки, кг/ч	30-39
Остаточное давление в камере печи, Па	не более 0,013

По разработанному режиму в АО «ВНИИНМ» перерабатываются обороты гафниевого производства 1-3 класса.

Исследование качества слитков гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленных в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью

Основным показателем качества гафниевых слитков является соответствие их химического состава требованиям [6-7]. В таблице 5.4 приведены результаты химического анализа слитков гафния из оборотов 1-3 класса после электронно-лучевого переплава в печи с промежуточной ёмкостью.

Анализ химического состава слитков показал их соответствие требованиям [6-7].

Слиток электронно-лучевого переплава характеризуется развитой боковой поверхностью (рисунок 5.4) из-за особенности вытяжки слитка, а также большим средним размером зерна до 16 мм (рисунок 5.6), обусловленным низкой скоростью кристаллизации расплава. В связи с этим, для получения менее развитой боковой поверхности слитка и мелкозернистой структуры необходимо применять второй вакуумно-дуговой переплав по режимам, описанным в разделе 3.2.



Рисунок 5.6 – Макроструктура слитка гафния диаметром 75 мм, выплавленного в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью

Исследования твердости слитков проводили по методике, описанной в разделе 2.4, которые показали значительный разброс значений твердости 217 ± 22 НВ, что свидетельствует о его структурной и химической неоднородности.

Был проведен второй вакуумно-дуговой переплав слитков гафния из оборотов 1-3 класса. В таблице 5.4 приведен химический состав слитков после второго вакуумно-дугового переплава.

Результаты анализа химического состава слитков показали их соответствие требованиям [6-7] по всем примесным элементам. Сравнительный анализ химического состава слитков однократного (ЭЛП) и двукратного (ЭЛП-ВДП) переплавов показал, что происходит снижение содержания примесей в гафнии.

Результаты исследования макроструктуры верхней части слитка диаметром 110 мм (рисунок 5.7), выплавленного по схеме ЭЛП-ВДП показали, что слиток характеризуется плотной зернистой структурой (средний размер зерен 1,2 мм), дефектов макроструктуры не обнаружено.



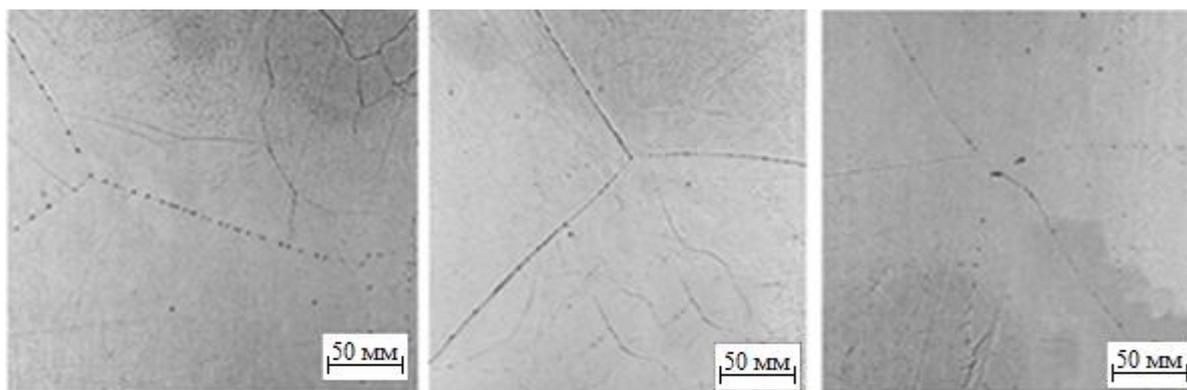
Рисунок 5.7 – Макроструктура слитка гафния диаметром 110 мм из оборотов 1-3 класса, выплавленного по схеме ЭЛП-ВДП

Твердость слитков после второго вакуумно-дугового переплава снижается до значения 205 ± 16 НВ. Меньший разброс значений твердости связан с более однородным распределением примесных элементов в слитках, а меньшее среднее значение – с дополнительной очисткой слитков от примесей. Значение твердости слитков гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП выше, чем твердость слитков на основе электролитического порошка гафния, выплавленных по схеме ВДП-ВДП, что возможно связано с большим содержанием примесей.

Микроструктура верхней части слитка представлена на рисунке 5.8. Ее анализ показал, что микроструктура типична для слитка гафния, выплавленного вакуумно-дуговым переплавом. По границам и телу зерен отмечено выделение второй фазы с образованием субструктуры, также внутри зерен наблюдаются иглы двойников различной кристаллографической направленности.

Таблица 5.4 – Химический состав слитков гафния из оборотов 1-3 класса, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, масс. %

№ слитка	Место пробоотбора	Hf+Zr (не менее)	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W
Требования [6-7], не более		99,8	1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01
1-08	Верх	99,9						0,0015					0,004			0,05			
1-08	Низ	99,9						0,0014					0,003			0,05			
1-08	Поясок 1	99,8	0,40	<0,003	0,0070	<0,003	<0,003	0,0013	0,0014	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0020	0,0030	<0,003
1-08	Поясок 2	99,9	0,41	<0,003	0,0072	<0,003	<0,003	0,0018	0,0020	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0020	0,0031	<0,003
1-08	Поясок 3	99,8	0,41	<0,003	0,0070	<0,003	<0,003	0,0015	0,0010	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0015	<0,0031	<0,003
2-08	Верх	99,9						0,0023					0,004			0,04			
2-08	Низ	99,9						0,0025					0,003			0,04			
2-08	Поясок 1	99,8	0,36	<0,003	0,0080	<0,003	<0,003	0,0023	0,0015	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0027	0,0035	<0,003
2-08	Поясок 2	99,9	0,30	<0,003	0,0077	<0,003	0,0031	0,0023	0,0020	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0029	0,0038	<0,003
2-08	Поясок 3	99,9	0,34	<0,003	0,0072	<0,003	<0,003	0,0025	0,0015	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003		0,0025	0,0042	<0,003
3-08	Верх	99,9						<0,0028					0,004			0,04			
3-08	Низ	99,8						<0,0025					0,004			0,04			
3-08	Поясок 1	99,8	0,4	<0,003	0,0080	<0,003	<0,003	0,0027	0,0025	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0033	<0,003	<0,003
3-08	Поясок 2	99,9	0,5	<0,003	0,0082	<0,003	<0,003	0,0028	0,0024	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0035	<0,003	<0,003
3-08	Поясок 3	99,9	0,4	<0,003	0,0084	<0,003	<0,003	0,0030	0,0022	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0032	<0,003	<0,003
4-08	Верх	99,9						0,0033					0,004			0,04			
4-08	Низ	99,8						0,0032					0,004			0,03			
4-08	Поясок 1	99,9	0,36	<0,003	0,0088	<0,003	<0,003	0,0039	0,0032	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0030	0,0040	<0,003
4-08	Поясок 2	99,9	0,52	<0,003	0,0085	<0,003	0,0035	0,0040	0,0028	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0038	0,0040	<0,003
4-08	Поясок 3	99,9	0,52	<0,003	0,0085	<0,003	0,0035	0,0035	0,0030	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0035	0,0042	<0,003
5-08	Верх	99,8						0,0040					0,004			0,04			
5-08	Низ	99,8						0,0039					0,004			0,03			
5-08	Поясок 1	99,9	0,44	<0,003	0,0083	<0,003	<0,003	0,0042	0,0032	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0037	0,0047	<0,003
5-08	Поясок 2	99,9	0,44	<0,003	0,0087	<0,003	0,0033	0,0040	0,0035	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0040	0,0042	<0,003
5-08	Поясок 3	99,9	0,46	<0,003	0,0085	<0,003	<0,003	0,0035	0,0033	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003		0,0038	0,0045	<0,003



Центр

1/2 радиуса

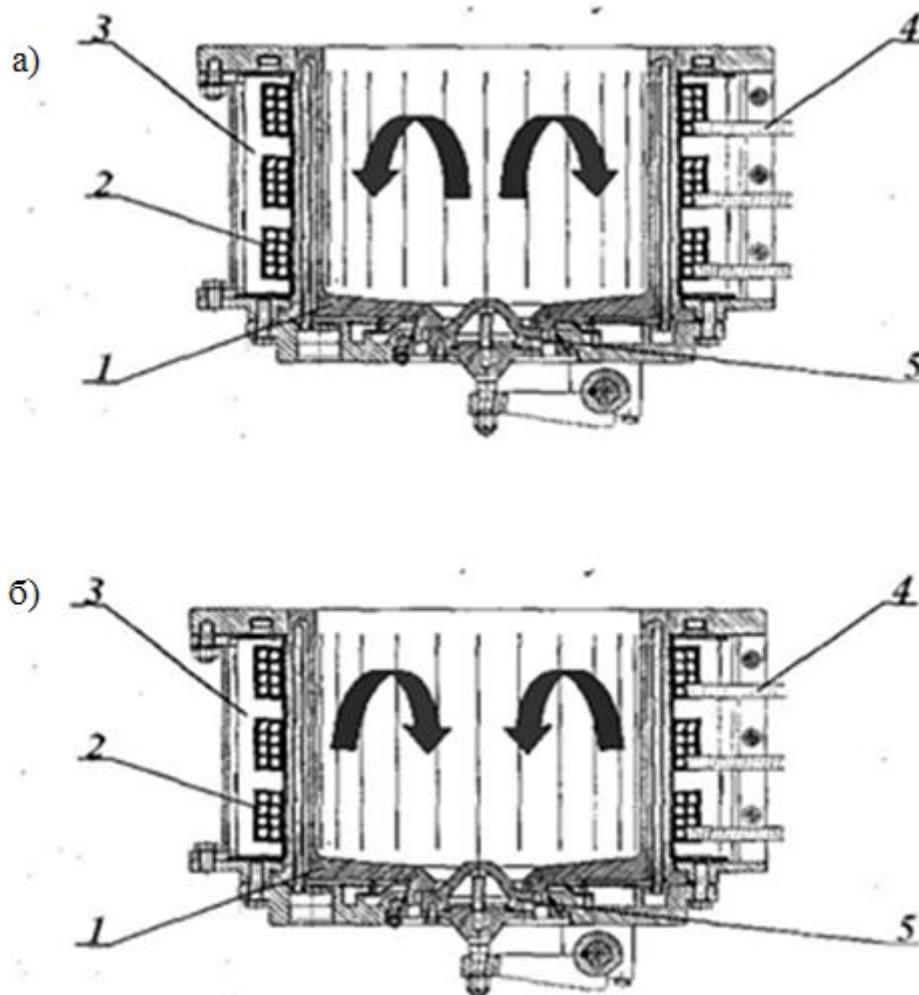
Периферия

Рисунок 5.8 – Микроструктура слитка гафния диаметром 110 мм на основе оборотов 1-3 класса после второго вакуумно-дугового переплава

Так как слитки из оборотов 1-3 класса, выплавленные по схеме ЭЛП-ВДП, соответствовали требованиям [6-7] по химическому составу, из них в АО «ВНИИНМ» изготавливались изделия: прутки, пластины, трубы и проволока.

5.4 Разработка промышленного способа переработки оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с гарнисажным тиглем

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 гарнисажным тиглем. Тигель представляет собой единый цилиндрический модуль (рисунок 5.9), 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 [112].



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 5.9 – Схема тигля с системой электромагнитного перемешивания расплава

Направление перемещения горячих слоев металла, изображенное на рисунке 5.9а, 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 5.9б, используется для донного слива расплава в кокиль. При движении расплава в данном направлении толщина дна гафниевого гарниссажа уменьшается, а толщина боковых стенок гарниссажа увеличивается.

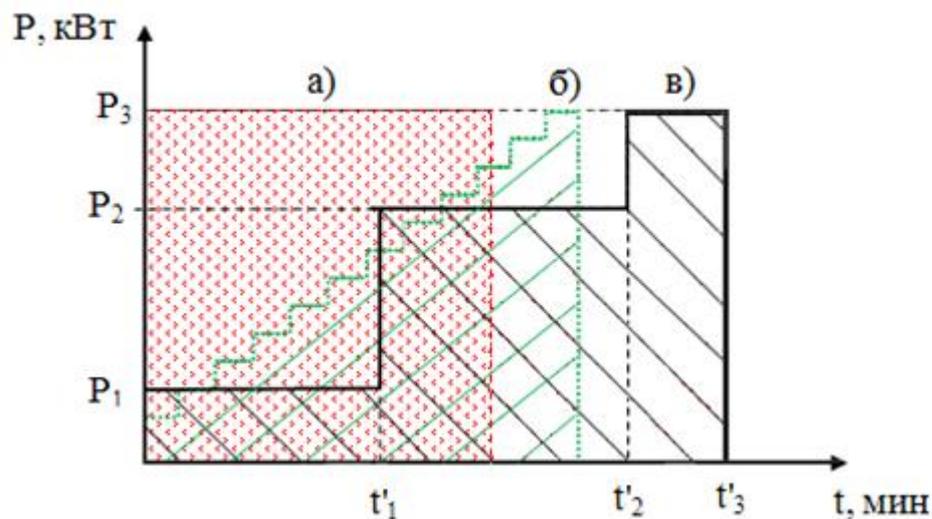
Из литературных данных известны два режима электронно-лучевой гарниссажной плавки. Первый режим плавки – с постоянной мощностью. Достоинства этого режима плавки: минимальная продолжительность процесса и наименьший удельный расход электроэнергии [113], недостаток – сложность обеспечения требуемой степени разрежения в камере при быстром нагреве шихтовых материалов из-за обильного газовыделения.

Второй режим плавки в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем – со ступенчатым повышением мощности нагрева. Достоинство данного режима: более стабильный режим плавки, чем при первом режиме, а недостатки – возможность неустойчивого процесса плавки во время наведения жидкой ванны из-за обильного газовыделения, увеличение времени плавки.

На основе существующих режимов был разработан трехступенчатый режим увеличения мощности электронно-лучевого нагрева во время электронно-лучевой плавки в гарниссажной печи (рисунок 5.10).

Параметры разработанного трехступенчатого режима плавки слитков гафния из оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой гарниссажной печи [114, 115]:

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;



- а)  – режим 1- плавки с постоянной мощностью электронно-лучевого нагрева [113];
- б)  – режим 2- ступенчатый режим изменения мощности электронно-лучевого нагрева [113];
- в)  – разработанный трехступенчатый режим изменения мощности электронно-лучевого нагрева [114, 115]

Рисунок 5.10 – Режимы электронно-лучевой плавки в гарниссажной печи

2-я ступень – усреднение и рафинирование металла с включением системы электромагнитного перемешивания (направление перемешивания расплава к центру тигля) – мощность $P_2=(0,5\div 0,9)\cdot P_{\max}$, время $t_2=25$ минут и более в зависимости от необходимой степени рафинирования;

3-я ступень – слив расплава в водохлаждаемый кокиль (рисунок 5.11) – мощность $P_3=(0,9\div 1)\cdot P_{\max}$, для слива металла меняется направление перемешивания, время $t_3=5-10$ минут.

Разработанный режим позволяет предотвратить обильное газовыделение из шихты по мере ее прогрева и плавления из-за малого значения мощности на первой ступени и выдержке при этой мощности.



Рисунок 5.11 – Внешний вид медного водоохлаждаемого кокиля диаметром 150 мм

При уменьшении продолжительности второй ступени уменьшается объем расплавленного гафния, сливаемого в водоохлаждаемый кокиль. Это объясняется тем, что увеличивается толщина стенки гарниссажа из-за недостаточного перегрева объема расплава. При увеличении продолжительности плавки увеличиваются потери гафния на испарение.

Экспериментальное опробование разработанного режима проводилось в электронно-лучевой печи ВДЛ-4М с гарниссажным тиглем диаметром 300 мм и высотой 300 мм.

После слива расплава в водоохлаждаемый кокиль металл кристаллизуется с образованием слитка.

На рисунке 5.12 представлен внешний вид слитка гафния диаметром 150 мм и массой 74,2 кг, выплавленного в электронно-лучевой гарниссажной печи [116].



Рисунок 5.12 – Слиток гафния из оборотов 1-3 класса диаметром 150 мм и массой 74,2 кг, выплавленный в электронно-лучевой гарниссажной печи [116]

В таблице 5.5 приведены параметры выплавки слитков гафния в электронно-лучевой гарниссажной печи, выход в годное, коэффициенты очистки и относительные коэффициенты вариации содержания примесей: железа, никеля, меди и кремния. Коэффициент вариации рассчитывался по формуле [117]:

$$V = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}}, \quad (5.3)$$

где n – номер измерения;

\bar{x} – среднее значение

Анализ результатов, приведенных в таблице 5.6, показывает, что использование оптимального трехступенчатого режима плавки (затраты удельной электроэнергии 2,4-2,9 кВт·ч/кг, время плавки 80-100 мин) увеличивает коэффициенты очистки от легколетучих примесей, повышает однородность слитков и выход в годное.

Таблица 5.5 – Параметры выплавки слитков гафния в электронно-лучевой гарниссажной печи, выход в годное, коэффициенты очистки и относительные коэффициенты вариации содержания примесей: железа, никеля, меди и кремния.

Наименование параметра	Плавка по трехступенчатому режиму					
	№1	№2	№3 оптимальный	№4 оптимальный	№5 оптимальный	
Время плавки, мин	135	115	80	100	80	
Мощность первой ступени, кВт	180	250	140	100	150	
Мощность второй ступени, кВт	260	280	250	155	270	
Мощность третьей ступени, кВт	260	300	270	270	300	
Затраты удельной электроэнергии, кВт·ч/кг	4,5	4,6	2,6	2,4	2,9	
Масса слитка, кг	60,4	62,6	73,2	66,7	67,0	
Коэффициент очистки гафния (отношения содержание примеси до плавки и после)	Fe	1,3	2,2	6,3	5,9	5,2
	Si	1,2	1,5	2,7	2,5	2,7
	Ni	1,4	2,2	4,6	4,2	4,7
	Cu	1,9	3,1	5,8	5,6	5,7
Относительный коэффициент вариации содержания примеси, %	Fe	9,2	8,3	5,1	6,1	5,8
	Si	16,2	11,3	6,2	6,6	5,9
	Ni	9,2	7,0	5,0	5,7	4,8
	Cu	11,1	8,7	6,2	6,9	5,8
Выход в годное, %	92,4	92,5	97,6	96,1	96,8	

Возможной причиной большего объема усадочной раковины в слитке 2-08 по сравнению со слитком 1-08 является большее содержание в исходном материале этого слитка растворенных газов в виде оксидов, оксикарбидов, нитридов [118-119].

Таблица 5.7 – Результаты исследований усадочных раковин гафниевых слитков из оборотов 1-3 класса, выплавленных в электронно-лучевой гарниссажной печи по разработанному режиму

Параметр	Слиток 1-08	Слиток 2-08
Глубина залегания, мм	57	65
Суммарный объем, мл ³	24,9	46

Макроструктура слитка гафния 2-08 из оборотов 1-3 класса, выплавленного в электронно-лучевой гарниссажной печи по разработанному режиму, представлена на рисунке 5.14. Слиток после удаления верхней части с усадочной раковинной имеет плотную равноосную зернистую структуру со средним размером зерна 3,4 мм.

На рисунке 5.13 представлена микроструктура темплета центральной части слитка гафния на основе оборотов 1-3 класса, полученного в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем.

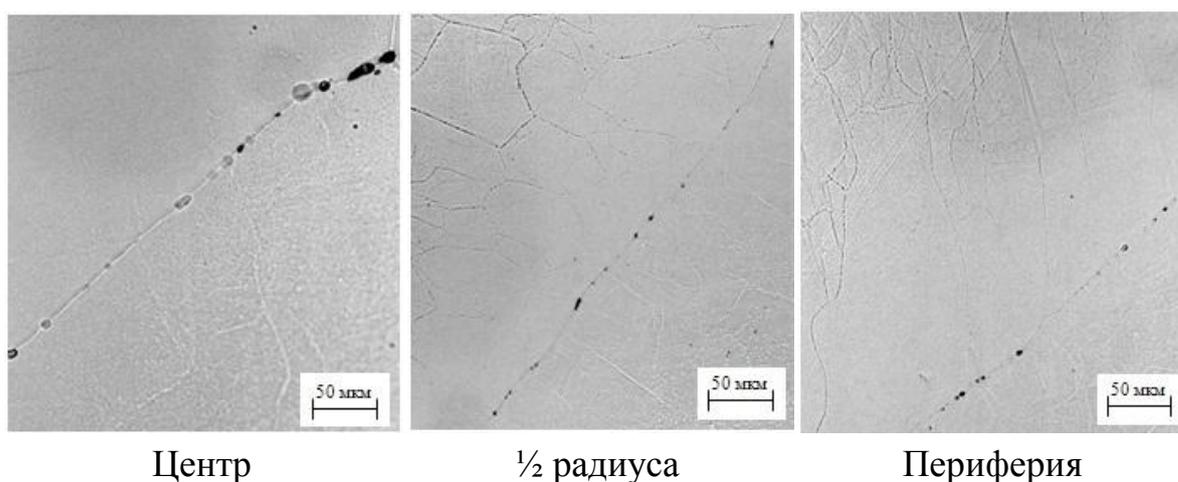


Рисунок 5.13 – Микроструктура слитка гафния диаметром 150 мм основе оборотов 1-3 класса, полученного в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем

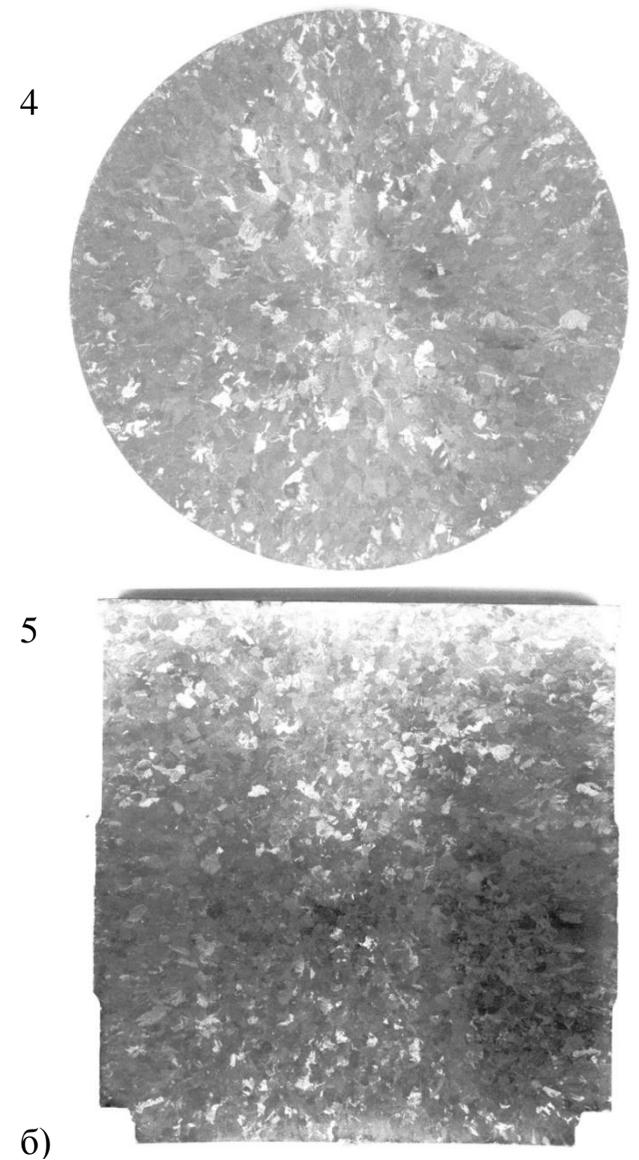
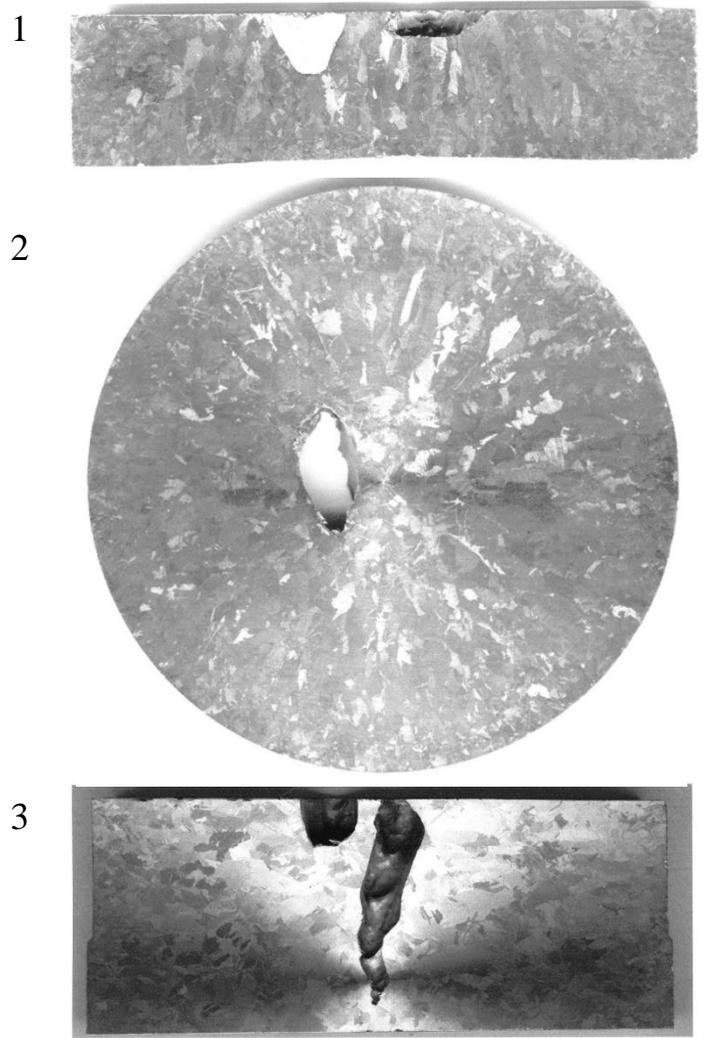
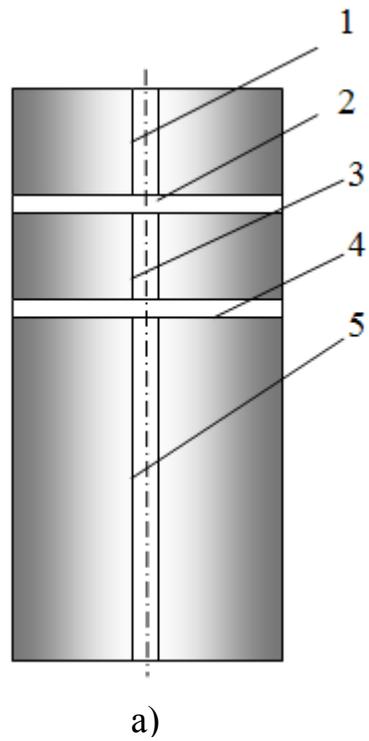
Исследования ее показали типичную для слитков гафния микроструктуру. Было отмечено большее выделение частиц второй фазы по границам зерен, чем в слитках двукратного вакуумно-дугового переплава, что возможно связано с большим содержанием примесей.

Исследование твердости слитков по Бринелю показали, что значение твердости от периферии к центру макрошлифа практически не меняется и составляет 246 ± 8 НВ. Разброс значений твердости характеризует высокую химическую и структурную однородность слитка гафния. Повышенное значение твердости слитка, выплавленного в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем относительно твердости слитков, полученных по схеме ЭЛП-ВДП, возможно обусловлено повышенным содержанием второй фазы, упрочняющей слиток.

По разработанным технологическим параметрам в АО «ЧМЗ» в промышленных условиях перерабатывались обороты 1-3 класса гафниевого производства и из них были изготовлены изделия (прутки, пластины, трубы и проволока), соответствующие требованиям нормативной документации.

5.5 Определение коэффициента корреляции между твердостью слитков гафния из оборотов и содержанием примесных элементов

На основании проведенных работ был рассчитан коэффициент корреляции между твердостью слитков гафния из оборотов и содержанием примесных элементов, который показывает возможность существования зависимости между исследуемыми величинами. Для его определения в данной работе исследовалась твердость и химический состав на верхнем и нижнем торцах слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП. Слитки были выплавлены из оборотов 1-3 класса, а также из оборотов 4-5 класса с большим содержанием примесных элементов. Результаты исследований твердости и химического состава гафниевых слитков представлены в таблице 5.8.



а) схема резки слитка для исследования макроструктуры (1-5 исследуемые поверхности);
 б) макроструктура исследуемых поверхностей

Рисунок 5.14 – Макроструктура слитка гафния диаметром 150 мм основе оборотов 1-3 класса, полученного в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем

Расчет коэффициента парной корреляции между твердостью и содержанием примеси проводится по формуле [117, 120]:

$$r_{y_1 y_2} = \frac{\sum_{u=1}^N (y_{1u} - \bar{y}_1) \times (y_{2u} - \bar{y}_2)}{\sqrt{\sum_{u=1}^N (y_{1u} - \bar{y}_1)^2 \times \sum_{u=1}^N (y_{2u} - \bar{y}_2)^2}}, \quad (5.4)$$

где N – количество проб, для которых рассчитывался коэффициент парной корреляции, $N = 40$;

y_1 – значение твердости пробы, НВ;

y_2 – содержание примесного элемента в пробе, масс. %;

u – номер пробы;

\bar{y}_1 – среднее значение твердости, для N проб;

\bar{y}_2 – среднее содержание примеси, для N проб

\bar{y}_1 рассчитывается по формуле:

$$\bar{y}_1 = \frac{\sum_{u=1}^N y_{1u}}{N} \quad (5.5)$$

\bar{y}_2 рассчитывается по формуле:

$$\bar{y}_2 = \frac{\sum_{u=1}^N y_{2u}}{N} \quad (5.6)$$

Коэффициенты парной корреляции для азота, кислорода, углерода, циркония, железа, кремния, титана и меди, рассчитанные по формуле (5.4), составили:

$r_{\text{твердость гафния, содержание азота в гафнии}} = 0,97$;

$r_{\text{твердость гафния, содержание кислорода в гафнии}} = 0,71$;

$r_{\text{твердость гафния, содержание углерода в гафнии}} = 0,68$;

Таблица 5.8 – Химический состав и твердость торцев слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП

№ слитка	Место пробоотбора	Zr	Al	C	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	Si	Ti	W	Средняя твердость, НВ
1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Требования [6-7], не более		1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,005	0,04	0,004	0,0005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,005	0,005	0,01	-
Исходный материал – обороты гафния 1-3 класса																			
1-09	Верх	0,40	<0,003	0,007	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,002	0,003	<0,003	178
1-09	Низ	0,41	<0,003	0,007	<0,003	<0,003	0,003	0,02	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,002	0,003	<0,003	176
2-09	Верх	0,65	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,02	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	187
2-09	Низ	0,55	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,003	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,003	<0,003	184
3-09	Верх	0,36	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,003	0,004	<0,003	172
3-09	Низ	0,38	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,003	0,004	<0,003	170
4-09	Верх	0,47	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,004	<0,003	180
4-09	Низ	0,40	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,002	<0,003	178
5-09	Верх	0,55	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,003	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	182
5-09	Низ	0,54	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,03	0,002	0,003	<0,003	183
6-09	Верх	0,60	<0,003	0,007	<0,003	<0,003	0,004	0,02	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,003	0,004	<0,003	176
6-09	Низ	0,45	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,003	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,002	0,003	<0,003	172
7-09	Верх	0,54	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	185
7-09	Низ	0,59	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	179
8-09	Верх	0,47	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,002	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	187
8-09	Низ	0,55	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,004	<0,003	182
9-09	Верх	0,34	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,004	<0,003	174
9-09	Низ	0,54	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	179
10-09	Верх	0,53	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,003	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,003	<0,003	177
10-09	Низ	0,49	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,003	<0,003	180

Продолжение таблицы 5.8

1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
11-09	Верх	0,34	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,002	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,004	0,003	<0,003	173
11-09	Низ	0,44	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,003	0,02	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,002	0,004	<0,003	178
12-09	Верх	0,43	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,003	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,004	<0,003	178
12-09	Низ	0,38	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,003	<0,003	183
13-09	Верх	0,33	<0,003	0,006	<0,003	<0,003	0,002	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,03	0,004	0,004	<0,003	171
13-09	Низ	0,44	<0,003	0,007	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,003	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,004	<0,003	176
Исходный материал – обороты гафния 4-5 класса																			
14-09	Верх	0,45	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,005	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,05	0,004	0,004	<0,003	194
14-09	Низ	0,53	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,05	0,004	0,005	<0,003	187
15-09	Верх	0,46	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,007	<0,006	<0,003	0,05	0,005	0,005	<0,003	208
15-09	Низ	0,42	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,006	<0,006	<0,003	0,04	0,005	0,004	<0,003	198
16-09	Верх	0,51	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,002	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,05	0,003	0,004	<0,003	188
16-09	Низ	0,33	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,003	<0,003	195
17-09	Верх	0,36	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	0,003	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,007	<0,006	<0,003	0,05	0,002	0,004	<0,003	207
17-09	Низ	0,44	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,007	<0,006	<0,003	0,05	0,003	0,003	<0,003	200
18-09	Верх	0,53	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,003	0,05	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,05	0,003	0,004	<0,003	193
18-09	Низ	0,55	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,05	<0,003	<0,0003	<0,003	0,004	<0,006	<0,003	0,04	0,004	0,003	<0,003	187
19-09	Верх	0,52	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,005	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,006	<0,006	<0,003	0,04	0,005	0,004	<0,003	196
19-09	Низ	0,48	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,05	0,004	0,005	<0,003	193
20-09	Верх	0,44	<0,003	0,009	<0,003	<0,003	0,004	0,03	<0,003	<0,0003	<0,003	0,007	<0,006	<0,003	0,05	0,004	0,004	<0,003	205
20-09	Низ	0,40	<0,003	0,008	<0,003	<0,003	0,003	0,04	<0,003	<0,0003	<0,003	0,005	<0,006	<0,003	0,04	0,003	0,004	<0,003	195

$r_{\text{твердость гафния, содержание циркония в гафнии}}=0,051;$

$r_{\text{твердость гафния, содержание железа в гафнии}}=0,03;$

$r_{\text{твердость гафния, содержание кремния в гафнии}}=0,06;$

$r_{\text{твердость гафния, содержание титана в гафнии}}=0,07;$

$r_{\text{твердость гафния, содержание меди в гафнии}}=0,06.$

Согласно [117, 120] существует зависимость между исследуемыми величинами, если выполняется условие:

$$\left| r_{y_1 y_2} \right| \geq r_{кр}, \quad (5.7)$$

где $r_{y_1 y_2}$ – коэффициент парной корреляции;

$r_{кр}$ – критическое значение коэффициента корреляции для выбранного уровня значимости $\alpha=0,05$ и числа степеней свободы f [117, 120]:

$$f = N - 2 \quad (5.8)$$

Из таблиц, приведенных в работах [117, 120], для $f=38$ получаем:

$$r_{кр}=0,265.$$

Таким образом, из условия (5.7) следует, что коэффициенты парной корреляции между твердостью и содержанием примесей являются статистически значимыми с вероятностью 95 % 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.

На рисунках 5.15-5.17 представлены графики зависимости твердости слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, от содержания азота, кислорода и углерода в них.

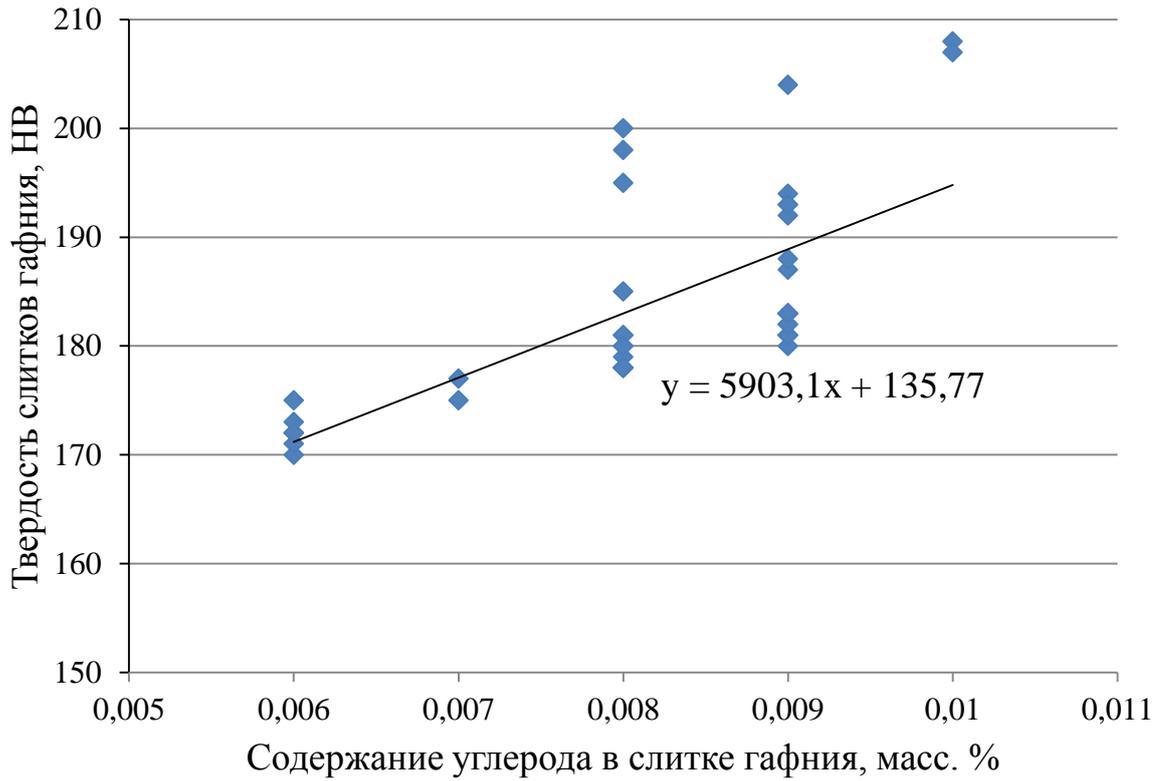


Рисунок 5.15 – График зависимости твердости слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, от содержания углерода

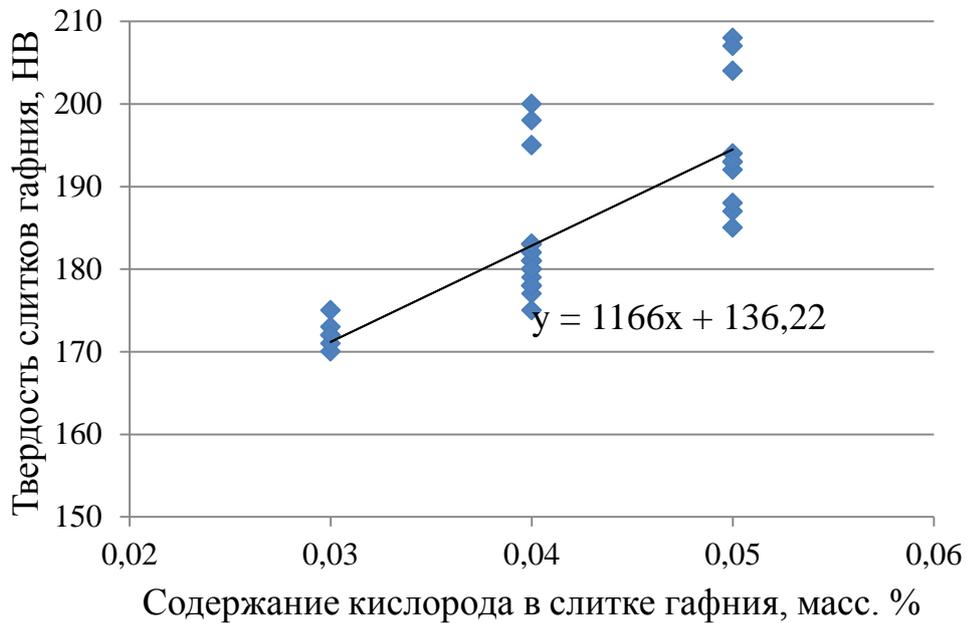


Рисунок 5.16 – График зависимости твердости слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, от содержания кислорода

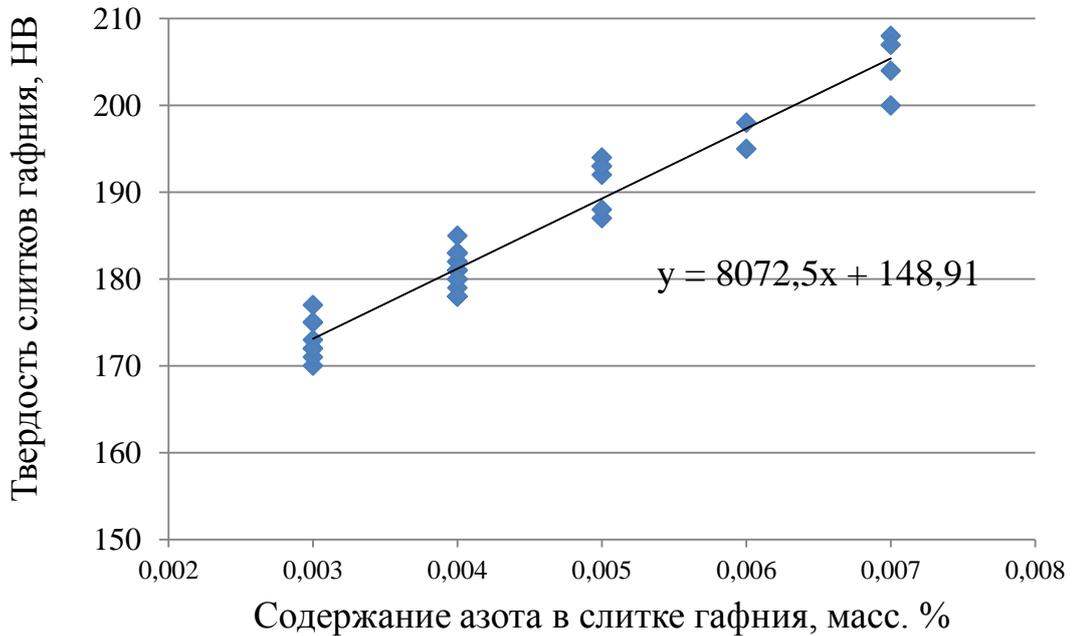


Рисунок 5.17 – График зависимости твердости слитков гафния из оборотов, выплавленных по схеме ЭЛП-ВДП, от содержания азота

Анализ графиков зависимостей твердости от содержания примесей (рисунки 5.15-5.17) 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 К ГЛАВЕ 5

1. Разработана классификация оборотов гафниевого производства. Для выплавки слитков гафния марки ГФЭ-1 применяются обороты 1-3 класса.

2. Разработаны и внедрены две технологические схемы рафинирующих переплавов оборотов 1-3 класса:

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

3. Разработан режим электронно-лучевого переплава оборотов 1-3 класса в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью в кристаллизатор диаметром 75 мм:

- удельная мощность электронно-лучевой пушки № 1 – 0,07-0,10 кВт/см²;
- удельная мощность электронно-лучевой пушки № 2 – 0,38-1,359 кВт/см²;
- средняя скорость плавки – 30-39 кг/ч;
- остаточное давление в камере печи во время плавки – не более 0,013 Па.

Исследование качества слитков, выплавленных по данному режиму, показало необходимость второго вакуумно-дугового переплава. Качество слитков гафния на основе оборотов 1-3 класса после второго вакуумно-дугового переплава соответствует слиткам гафния на основе электролитического порошка гафния.

4. Разработан трехступенчатый режим электронно-лучевой плавки оборотов 1-3 класса с гарниссажным тиглем диаметром 300 мм и высотой 300 мм со сливом в медный водоохлаждаемый кокиль диаметром 150 мм:

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) – мощность $P_2 = (0,5 \div 0,9) \cdot P_{\max}$, время $t'_2 = 25$ минут и более 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, время $t'_3=5-10$ минут.

Исследование качества слитков, выплавленных по данному режиму, показало, что слитки соответствуют требованиям [6-7] и отсутствует необходимость поведения второго вакуумно-дугового переплава.

5. Рассчитаны коэффициенты парной корреляции между твердостью и содержанием примесей в слитках гафния. Результаты расчетов показали, что содержание азота, кислорода и углерода существенно влияют на твердость слитков гафния, превалирующее влияние оказывает содержание азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, изложенные в диссертационной работе, позволили решить важную научно-технологическую задачу создания высокоэффективной промышленной технологии получения слитков гафния для нужд атомной промышленности России.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

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 расходуемого электрода для вакуумно-дуговой и расходуемой 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) расходуемого электрода (заготовки) первого переплава в зависимости от его (её) массы, позволяющие получить необходимые механические характеристики.

3. Построена зависимость степени очистки гафния от титана во время электронно-лучевой плавки от режимов переплава, позволяющая определить оптимальные параметры плавки, обеспечивающие снижение содержания титана в

гафнии до уровня менее 0,005 масс. %, что соответствует требованиям нормативной документации [6-7].

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 твердостью, из которых видно, что содержание азота, кислорода и углерода существенно влияют на твердость слитков, превалирующее влияние оказывает содержание азота.

8. Проведено промышленное опробование в АО «ЧМЗ» разработанных схем и параметров выплавки слитков гафния на основе электролитического порошка или оборотов. Полученные слитки соответствуют требованиям нормативной документации [6-7].

9. Разработанная технология получения слитков гафния внедрена в промышленное производство в АО «ЧМЗ», акт о внедрении технологии представлен в приложении 1.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ НАИМЕНОВАНИЙ

ГФЭ-1 – слитки гафния на основе электролитического порошка;

ГФИ-1 – слитки гафния на основе йодидного гафния;

ПГЭ-1 – порошок гафния электролитический;

ПЭЛ – поглощающий элемент;

СУЗ – система управления защиты;

ОР – органы регулирования цепной реакции в реакторе;

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор;

РБМК – реактор большой мощности кипящий;

БН – реактор на быстрых нейтронах;

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент;

ТВС – тепловыделяющая сборка;

ТУ – технические условия;

ТИ – техническая инструкция;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

ЭЛП – электронно-лучевая плавка;

ВДП – вакуумно-дуговая плавка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ATI Wah Chang [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.wachang.com> (дата обращения: 15.05.2011).
2. Western Zirconium Plant [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.westinghousenuclear.com> (дата обращения: 15.05.2011).
3. Cezus, Areva [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.cezus-consult.com> (дата обращения: 15.05.2011).
4. Переработка слитков гафния поставки ГНПП «Цирконий» [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. В.М. Аржакова, исполн.: Н.К. Филатова. 2009. – 32 с. Библиогр.: 32 с. – Инв № 11053.
5. Разработка основных технических требований к слиткам, полуфабрикатам и изделиям из гафния и его сплавов [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. О.В. Бочаров, исполн.: В.М. Аржакова, В.Н. Безумов 2002. – 43 с. Библиогр.: 42 с. – Инв № 10163.
6. ТУ 001.423-2010 ЛУ. Слитки из гафния металлического. Технические условия [Текст]. Введ. 2010-04-26. Глазов. 2010. 15 с.
7. ТУ 001.402-2008 Гафний металлический в слитках. Технические условия [Текст]. Введ. 2008-10-21. Глазов. 2008. 15 с.
8. ТИ 140.25000.00343 Получение электролитического порошка гафния [Текст]. Введ. 2011-17-12. Глазов. 2011. 108 с.
9. Коленкова, М.А. Металлургия рассеянных и легких редких металлов [Текст] / М.А. Коленкова, О.Е. Крейн. – М.: Металлургия, 1977. – 360 с.
10. Шиков, А.К. Что может гафний [Текст] / А.К. Шиков, О.В. Бочаров // Металлы Евразии. – 2005. – №5. – С.50-59.

11. Цены российского рынка на металлы и сырье [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=show&okp=176500> (дата обращения 26.02.2015).
12. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия [Текст] в Т. 5 / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов.энцикл., 1988. – Т. 1. – 623 с.
13. Томас, Д.Е. Metallurgy hafnia [Текст] / Д.Е. Томас, Е.Т. Хейс. – М.: Metallurgy, 1967. – 308 с.
14. Рисованный, В.Д. Гафний в ядерной технике [Текст] / В.Д. Рисованный, Е.П. Ключков, В.Б. Понамаренко. – Димитровград: НИИАР, 1993. – 143 с.
15. Шека, И.А. Химия гафния [Текст] / И.А. Шека, К.Ф. Карлышева. – Киев: Наукова думка, 1973. – 458 с.
16. Litton, F.V. Process of hafnium oxidation [Text] / F.V. Litton // Electrochem. – 1951. – № 98, – P.485-488.
17. Евстюхин, А.И. Metallurgy and metallography of pure metals [Текст] / А.И. Евстюхин, И.И. Коробко, И.П. Баринов. – М.: Госатомиздат, 1961. – 64 с.
18. Edwards, R.K. Investigation of interaction hafnium with nitrogen [Text] / R.K. Edwards, G.T. Malloy // Physical Chemistry. – 1958. – № 62. – P.45-48.
19. Roebuck, A.H. Corrosion hafnium [Text] / A.H. Roebuck, C.R. Breden, S. Greenberg. – Houston: Metallurgy, 1957. – 87 p.
20. Чиригос, Дж.Х. Metallurgy hafnia [Текст] / Дж.Х. Чиригос. – М.: Metallurgy, 1967. – 226 с.
21. Варлашова, Е.Е. Радиационная и коррозионная стойкость изделий из гафния марки ГФЭ-1 в реакторах на тепловых нейтронах [Текст]: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01: защищена 23.12.06: утв. 11.05.07 / Елена Евстигнеева Варлашова. – Нижний Новгород, 2006. – 110 с. – Библиогр.: с. 106-109. – 04200303791.
22. Латимер, В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах [Текст] / В. Латимер. – М.: Metallurgy, 1954. – 282 с.

23. Bisogni, E. Influence of titanium content on corrosion hafnium in water [Text] / E. Bisogni, G. Mah, C. Wert // *Less-common Metals*. – 1964. – № 3. – P.197-201.
24. Кинетика коррозии кальциетермического гафния [Текст] / В.А. Зуев, В.Н. Гулько, И.А. Петельгузов и др. // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2011. – №2. – С.66-71.
25. Murgatroyd, R.A. Technology and assessment of neutron absorbing materials [Text] / R.A. Murgatroyd, B.T. Kelly // *Atom energy*. – 1977. – № 1. – P.3-74.
26. Джелепов, В.С. Схемы распада радиоактивных ядер [Текст] / В.С. Джелепов, Л.К. Пекер – М.: Наука, 1966. – 153 с.
27. Бочаров, О.В. О целесообразности применения гафния в органах управления атомных реакторов различного назначения [Текст] / О.В. Бочаров, А.В. Ватулин, А.Д. Никулин // *Сборник докладов пятой международной конференции по реакторному материаловедению*, 1997, № 2, С.194-198.
28. Афанасьев, А.А. Гафний – перспективный поглотитель для ПЭЛов, СУЗ реакторов ВВЭР-1000 АЭС Украины [Текст] / А.А. Афанасьев, Ю.Ф. Конотоп, Н.П. Одейчук // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2007. – № 2. – С.80-85.
29. Асмолов, В.И. Перспективы модернизации [Текст] / В.И. Асмолов, В.А. Куликова // *Росэнергоатом*. – 2007. – № 10, – с. 70-76.
30. ГОСТ 22511-77. Гафний йодидный. Технические условия [Текст]. – Введ. 1979-01-01. – М: Госстандарт СССР, 2001. 24 с.
31. ASTM B 737-84. Standart Specification for Hot-Rolled and/or Cold-Finished Hafnium Rod and Wire [Text] 1984. 8 p.
32. Создание отечественного производства гафния (исследование свойств, структурных и текстурных изменений при плавке, деформации и термической обработке гафния) [Текст] / А.К. Шиков, О.В. Бочаров, В.М. Аржакова В.М. и др. // *Национальная металлургия*. – 2002. – №6, – с. 77-84.

33. Металлургия циркония и гафния [Текст] / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова и др. – М.: Metallurgy, 1979. – 208 с.

34. Gilbert, H.L. Preliminary Investigation of Hafnium Metal by the Kroll Process [Text] / Gilbert H.L., M.M. Barr // Journal of the electrochemical society. – 1955. – № 5, – p. 243- 245.

35. Батаев, Я.С. Физико-химическое обоснование и разработка технологии магнийтермического получения металлического гафния [Текст]: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 05.17.02: защищена 15.06.09: утв. 02.12.10 / Батаев Яков Сергеевич. - Екатеринбург, 2010. - 120 с. – Библиогр.: с. 116-119. – 04201062490.

36. Мухачев, А.П. Металлический гафний ядерной чистоты [Текст]: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. 01.04.13: защищена 18.12.01: утв. 23.05.02 / Мухачев Анатолий Петрович. - Харьков, 2001. - 170 с. – Библиогр.: с. 166-169. – 04200100359.

37. Коровин, Ю.Ф. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей энергетики Украины [Текст] / Коровин Ю.Ф., Чупренко В.Г., Линдт К.А. // Вопросы атомной науки и техники. – 1994.– №2(62)- №3(64), – с. 114-125.

38. Электролитическое получение порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов [Электронный ресурс]. – URL: http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc.html (дата обращения 17.05.2011).

39. Пат. 2402643 Российская Федерация, МПК С25 С003/26, С22 В034/14. Способ получения гафния электролизом расплавленных солей и устройство для его осуществления [Текст] / Безумов В.Н., Шиков А.К., Бочаров О.В., Циренин В.И., Дунаев А.И., Ринкевич Б.Г.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ». – №2009137703/02 заявл. 12.10.2009; опубл. 27.10.2010, Бюл.№35. – 5 с.:2 ил.

40. Безумов, В.Н. Разработка процесса получения металлического гафния электролизом фторидно-хлоридных расплавов [Текст] / Безумов В.Н., Дунаев А.И., Кабанов А.А., Новиков В.В., Кузнецов С.А. // Титан. – 2013. – №3, – с. 12-15.

41. Коцарь, М.Л. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом йодидного рафинирования в промышленных условиях [Текст] в т. 56 / Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Лapidус А.О., Погадаев В.А., Попов А.М. // Неорганические материалы. – 2010. – т. 46. – №3, – с. 332-340.

42. Пат. 1840498 Советский Союз, МПК С22В 34/14. Способ получения циркония или гафния [Текст] / Коцарь М.Л., Борисов М.И., Иванов А.И., Ажажа В.М., Вьюгов П.И., Гавловский В.И., Гурьянов В.С., Лахов А.М., Мухачев А.П., Чупринко В.Г.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИХТ». – №4539817/02 заявл. 18.01.1991; опубл. 27.03.2007, Бюл. №9. – 4 с.

43. Пат.2048558 Российская Федерация, МПК С22 В34/14. Способ получения циркония или гафния высокой чистоты [Текст] / Батеев В.Б., Евстюхин А.И., Коцарь М.Л., Леонтьев Г.А., Рябин Е.В., Федоров В.Д. заявитель и патентообладатель ВНИИХТ. – №93021936/02 заявл. 12.04.1993; опубл. 20.11.1995, Бюл.№64. – 4 с.

44. Пат. 2353687 Российская Федерация, МПК С22 В34/14 С22 В9/00. Аппарат для йодидного рафинирования гафния [Текст] / Александров А.В., Антипов В.В., Зиганшин А.Г., Моисеев В.Г., Моренко О.Г., Погадаев В.А., Штуца М.Г., Коцарь М.Л. заявитель и патентообладатель АО «ЧМЗ». – №2007140475/02 заявл. 31.10.2007; опубл. 27.04.2009, Бюл.№26. – 5 с.:2 ил.

45. Коцарь, М.Л. Получение чистых циркония и гафния [Текст] / Коцарь М.Л., Ажажа В.М., Борисов М.И., Вьюгов П.Н. // Высокочистые вещества – 1992. – №4, – с. 85-92.

46. Евстюхин, А.И. Очистка от примесей в процессе йодидного рафинирования гафния и его сплавов с никелем [Текст] / Евстюхин А.И., Леонтьев Г.А., Коцарь М.Л., Батеев В.Б., Зарембо Ю.И., Хвостова И.Ф. // Сборник научных трудов МИФИ. – 1987. – с.20-23.

47. Разработка технологии очистки от примесей гафниевого порошка методом электронно-лучевой плавки и выплавка гафниевых слитков в печи VAR L200 [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): 05-08/Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Аржакова В.М., исполн: Филатова Н.К., Ермакова Л.Ф., Зверев В.О. – М., 2009. – 33 с. Библиогр.: 33 с. – Инв № 11422.

48. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А.Н.Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991. – 431 с.

49. Крапухин, В.В. Печи для цветных и редких металлов [Текст] / В.В. Крапухин. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.

50. Уткин, И.И. Металлургия цветных металлов [Текст] / И.И. Уткин. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.

51. Пат. 2356188 Российская Федерация, МПК H05B7/07. Расходуемый электрод дуговой электропечи [Текст] / Альтман П.С., Гончаров А.Е. заявитель и патентообладатель АО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". – № 2007130720/06заявл. 08.10.2007; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 5 с.: 1 ил.

52. Пат. 2374338 Российская Федерация, МПК H05B 7/07. СПОСОБ ПОДГОТОВКИ РАСХОДУЕМОГО ЭЛЕКТРОДА [Текст] / Альтман П.С., Матвеев В.А. заявитель и патентообладатель АО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". – № 2008122146/02заявл. 02.06.2008; опубл. 27.11.2009, Бюл. № 33. – 6 с.: 1 ил.

53. Пат. 2382826 Российская Федерация, МПК H05B 7/07. СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАСХОДУЕМОГО ЭЛЕКТРОДА [Текст] / Альтман П.С., Гончаров А.Е. заявитель и патентообладатель АО "Корпорация ВСМПО-

АВИСМА". – № 2008122616/02заявл. 04.06.2008; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 6. – 5 с.: 1 ил.

54. Пат. 2359432 Российская Федерация, МПК H05B 7/07. РАСХОДУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД ВАКУУМНОЙ ДУГОВОЙ ПЕЧИ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ [Текст] / Альтман П.С., Смирнов В.Г., Чечулин С.М.заявитель и патентообладатель АО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". – № 2008112077/09заявл. 28.03.2008; опубл.: 20.06.2009, Бюл. № 17. – 7 с.: 4 ил.

55. Pat. 58161735 Japan, Int. Cl C22C 1/02. Melting method of titanium alloy or zirconium alloy [Text] / Ichihashi H., Ikeda R. –№ 57045322 public. 19.03.82; filing 26.09.83– 4.p.: 4 fig.

56. Pat. 4164420USA, Int. Cl C22C 13/00. Master alloy for the preparation of zirconium alloy [Text] / Armand M., Charquet D. –№ 858645 public. 08.12.1977; filing 14.08.1979– 4.p.: 3 fig.

57. Электрические промышленные печи: дуговые печи и установки специального нагрева [Текст] / А.Д. Свенчанский, И.Т. Жердев, А.М. Кручинин и др. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.

58. Волохонский, Л.А. Вакуумные дуговые печи [Текст] / Л.А. Волохонский. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 232 с.

59. Вопросы режима вакуумного дугового переплава [Текст] / А.Д. Жупахин, Ф.И. Швед, Е.Ф. Гаврилин и др. // Сталь. – 1978. – № 1. – С.33-37.

60. Buehl, R.C. Processing improvement in Vacuum Arc remelting of ingots [Text] / R.C. Buehl, J.K. Mc Cauler // Trans. Vacuum metal Conference. New-York, 1968, P.695-709.

61. Sutton, W.H. Progress in the vacuum (VIM, VAR) melting of high performance alloys [Text] / W.H. Sutton // Proceedings of the 7-th International Conference on Vacuum Metallurgy. Tokyo, 1982, P.904-915.

62. Самойлович, Ю.А. Кристаллизации слитка в электромагнитном поле [Текст] / Ю.А. Самойлович. – М.: Metallurgia, 1986. – 168 с.

63. Мовчан, Б.А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов [Текст] / Б.А. Мовчан, А.Л. Тихоновский, Ю.А. Курапов. – Киев: Наукова думка, 1973. – 239 с.
64. Шиллер, З. Электронно-лучевая технология [Текст] / З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер. – М.: Энергия, 1980. – 528 с.
65. Bakish, R. Electron beam melting 1995 to 2005 [Text] / R. Bakish // Proc. 7th Intern. Conf. on EB Technologies, Varna, 2003, P.233-240.
66. Электронно-лучевая плавка [Текст] / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин и др. – Киев: Наукова думка, 1997. – 266 с.
67. Рыкалин, Н.Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов [Текст] / Н.Н. Рыкалин, И.В. Зуев, А.А. Углов. – М.: Машиностроение, 1978. – 240 с.
68. Тихоновский, А.Л. Рафинирование металлов и сплавов методом электронно-лучевой плавки [Текст] / А.Л. Тихоновский, А.А. Тур. – Киев: Наукова думка, 1984. – 272 с.
69. Mitchell, A. Electron-beam melting technology review [Text] / A. Mitchell, T. Wang // Proc. conf. «Electron Beam Melting and Refining – State of the Art 2000», Englewood, 2000, P.2-13.
70. Борискина, Л.В. О рассеянии электронного пучка материалом вещества при электронно-лучевой обработке [Текст] / Л.В. Борискина, Кабанов А.Н., Юдаев В.Н. // Физика и химия обработки материалов. – 1974. – № 5. – С.20-26.
71. Ladokhin, S. Electron beam technology for melting superalloys [Text] / S. Ladokhin // Cast metal times. – 2001. – № 3. – P.29-30.
72. Mitchell, A. Fundamental development in electron beam melting process [Text] / A. Mitchell // Proc. conf. «Electron beam melting and refining – state of the art 1997». Englewood, 1997, P.29-38.
73. Калугин, А.С. Электронно-лучевая плавка металлов [Текст] / А.С. Калугин. – М.: Металлургия, 1980. – 168 с.

74. Пазухин, В.А. Разделение и рафинирование металлов в вакууме [Текст] / В.А. Пазухин, А.Я. Фишер – М.: Metallurgy, 1969. – 204 с.

75. Патон, Б.Е. Классификация и основы математического описания металлургических процессов рафинирования жидкого металла [Текст] / Б.Е. Патон, А.Л. Тихоновский // Рафинирующие переплавы. – 1974. – № 4. – С.150-162.

76. Ладохин, С.В. О механизме удаления неметаллических включений при электронно-лучевой плавке металлов и сплавов [Текст] / С.В. Ладохин // Жаропрочные и специальные литейные сплавы. – 1983. – № 1. – С.152-158.

77. Тихинский, Г.Ф. Получение сверхчистых редких металлов [Текст] / Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. – М.: Metallurgy, 1986. – 161 с.

78. Электронные плавильные печи [Текст] / М.Я. Смелянский, А.А. Елютин, А.М. Кручинин и др. – М.: Энергия, 1971. – 168 с.

79. Исследование и разработка технологии производства металлического гафния методом электролиза расплавов солей [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): 08-09/Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Безумов В.Н., исполн: Дунаев А.И., Сорокин А.К., Попова Е.В. – М., 2009. – 50 с. Библиогр.: 50 с. – Инв № 11443.

80. Залесский, В.И. Оборудование кузнечно-прессовых цехов [Текст] / В.И. Залесский. – М.: Высшая школа, 1973. – 630 с.

81. Самсонов, Г.В. Теория и технология спекания [Текст] / Г.В. Самсонов. – К.: Наукова думка, 1974. – 320 с.

82. Петрдлик, М. Загрязнения и примеси в спеченных металлах [Текст] / М. Петрдлик. – М.: Metallurgy, 1971. – 176 с.

83. Ивенсен, В.А. Феноменология спекания [Текст] / В.А. Ивенсен. – М.: Metallurgy, 1985. – 247 с.

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

85. Оборудование для электронно-лучевой сварки [Текст] / А.И. Четверо, О.К. Назаренко, А.М. Святский, А.И. Некрасов. – Киев: Наукова думка, 1973. – 165 с.

86. Волохонский, Л.А. Вакуумные дуговые печи [Текст] / Л.А. Волохонский. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 232 с.

87. Влияние электрических параметров вакуумной дуговой печи на условия кристаллизации слитка [Текст] / А.И. Щербаков, А.А. Никулин, Г.Н. Огороков и др. // Электротермия: Сб. науч. тр. Госком. По электротехнике. М., 1965, № 45, С.34-37.

88. Электронные плавильные печи [Текст] / М.Я. Смелянский, А.А. Елютин, А.М. Кручинин и др. – М.: Энергия, 1971. – 168 с.

89. Ладохин, С.В. Некоторые особенности создания электронно-лучевых литейных установок [Текст] / С.В. Ладохин // Прогрессивные технологии литья и кристаллизации сплавов. – 1983. – № 1. – С.127-134.

90. Слитки титановых сплавов [Текст] / В.И. Добаткин, Н.Ф. Аношкин, А.Л. Андреев и др. – М.: Metallurgy, 1966. – 287 с.

91. Физическое материаловедение [Текст] в Т. 6 / Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев и др. – М.: МИФИ, 2008. – Т. 4. – 696 с.

92. Беккер, М. Способы металлографического травления [Текст] / М. Беккер, Х. Клемм. – М.: Metallurgy, 1988. – 400 с.

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

94. 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.

95. Ивенсен, В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании [Текст] / В.А. Ивенсен. – М.: Metallurgia, 1971. – 316 с.

96. 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.

97. 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.- №2..014151997; заявл. 23.12.2014. – 8 с. Решение о выдаче патента на изобретение от 08.04.2016.

98. Плавка и литье титановых сплавов [Текст] / А.Л. Андреев, Н.Ф. Аношкин, К.М. Борзцовская и др. – М.: Metallurgia, 1978. – 384 с.

99. Электронно-лучевая плавка [Текст] / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин и др. – К.: Наукова думка, 1997. – 265 с.

100. Елютин, А.В. Электронно-лучевая плавка гафния [Текст] / А.В. Елютин, Л.И. Вороненко // Цветные металлы. – 2006. – № 13. – С.68-72.

101. Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов [Текст] / А.Н. Несмеянов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1961. – 397 с.

102. Тихинский, Т.Ф. Получение сверхчистых редких металлов [Текст] / Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. – М.: Metallurgia, 1986. – 161 с.

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

104. Выплавка слитка гафния ГФЭ-1 на основе электролитического порошка в печи ДКВ-3,2 [Текст]: Отчет о НИР (заключительный):

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Аржакова В.М., исполн.: Филатова В.О. 2011. – 15 с. Библиогр.: 15 с. – Инв № 11618.

105. Выплавка опытного слитка диаметром 320 мм из электролитического порошка гафния [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. В.М. Аржакова, исполн.: Н.К. Филатова. 2010. – 19 с. Библиогр.: 19 с. – Инв № 11137.

106. Разработка технологии выплавки гафниевых слитков в печи L 200, ЕМО-250, ДКВ-3,2 [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Кабанов А.А., исполн: Аржакова В.М., Ермакова Л.Ф., Зверев В.О., Захаров А.М., Филатова – М., 2010. – 27 с. Библиогр.: 27 с. – Инв № 11561.

107. Выплавка слитка гафния на основе электролитического порошка по схеме ЭЛП-ВДП [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Аржакова В.М., исполн.: Филатова Н.К. 2010. – 12 с. Библиогр.: 12 с. – Инв № 10697.

108. ТИ 140.25000.00361. Производство металлического гафния в слитках. Технологическая инструкция [Текст]. Введ. 2013-03-03. Глазов. 2013. 35 с.

109. ТИ 140.25000.00344. Производство гафния металлического в слитках. Технологическая инструкция [Текст]. Введ. 2013-03-14. Глазов. 2013. 41 с.

110. Чернявский, В.Б. Плавильные тигли и кристаллизаторы с системами электромагнитного перемешивания для электронно-лучевой плавки металлов и сплавов [Текст] / В.Б. Чернявский, С.В. Ладохин, А.С. Гладков // Процессы литья. – 2005. – № 1. – С.48-55.

111. Рекомендации по совершенствованию технологии переработки оборотов гафния в электронно-лучевой печи с промежуточной емкостью и оценка возможности использования их в промышленных условиях [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. В.М. Аржакова, исполн.: Н.К. Филатова 2014. – 15 с. Библиогр.: 15 с. – Инв № 11257.

112. Ладохин, С.В. Особенности электронно-лучевой гарниссажной плавки с перемешиванием металла под воздействием электромагнитных сил [Текст] / С.В. Ладохин, Ю.Ф. Аникин // Применение магнитной гидродинамики в металлургии и литейном производстве. – 1981. – № 1. – С.52-57.

113. Электронно-лучевая плавка в литейном производстве [Текст] / С.В. Ладохин, Н.И. Левицкий, В.Б. Чернявский и др. – Киев: Сталь, 2007. – 626 с.

114. 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.

115. 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.

116. Выплавка слитков гафния для изготовления пластин [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. В.М. Аржакова, исполн.: Н.К. Филатова. 2008. – 19 с. Библиогр.: 19 с. – Инв № 10879.

117. Маркин, Н.С. Основы теории обработки результатов измерений [Текст] / Н.С. Маркин. – М.: Высшая школа, 1997. – 173 с.

118. Выплавка и исследование структурного состояния слитка гафния электронно-лучевой плавки [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. В.М. Аржакова, исполн.: Н.К. Филатова 2009. – 13 с. Библиогр.: 13 с. – Инв № 10974.

119. Переработка кусковых отходов гафния в виде обрезки, образующейся при изготовлении пластин [Текст]: Отчет о НИР (заключительный): Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара; рук. Аржакова В.М., исполн.: Филатова Н.К. 2010. – 20 с. Библиогр.: 20 с. – Инв № 10571.

120. Львовский, Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул [Текст] / Е.Н. Львовский. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.

Приложение



120-30
 АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 «ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

ул. Белова, д. 7, г. Глазов, Удмуртская Республика, Россия, 427622
 телефон: (34141) 3-60-70 / факс: (34141) 3-45-07
 e-mail: chmz@rosatom.ru / www.chmz.net
 Телефон АТ-50: 623402 СЧМЗ RUIN01 1829008035
 КПП 183701001/183650001
 ОГРН 07622265, ОГЗОНД 23.30
 Расчет 40702810668090100232
 К/счет 3010181040000000001
 в отделении № 8618 Сбербанка
 Россия г. Ижевск, БИК 049401601
 Ж/д код завода 34410, код станции 275704

№ _____

Акт о внедрении

Для представления
 в диссертационный совет Д 002.060.03
 при «Институте металлургии и
 материаловедения имени А.А. Байкова
 РАН» («ИМЕТ РАН»)
 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49

АКТ

о практическом применении полученных результатов диссертационных
 исследований Филатовой Н.К. на тему

«Научное обоснование оптимальных параметров промышленной
 технологии выплавки слитков гафния для атомной промышленности»

Настоящим Актом удостоверяется, что специалистами АО «ЧМЗ» изучены теоретические разработки и практические рекомендации, содержащиеся в диссертации Филатовой Надежды Константиновны «Научное обоснование оптимальных параметров промышленной технологии выплавки слитков гафния для атомной промышленности»

Результаты диссертационных исследований Филатовой Н.К. были внедрены на АО «ЧМЗ» при разработке технологии выплавки слитков гафния:

- промышленные схемы и параметры формирования расходуемых электродов из брикетов на основе электролитического порошка гафния для вакуумно-дуговой плавки и расходуемых заготовок для электронно-лучевой плавки;

- классификация оборотов гафниевого производства и промышленная технология выплавки слитков гафния на основе оборотов в электронно-лучевой печи с гарниссажным тиглем, позволяющая эффективно перерабатывать компактные обороты гафниевого производства;
- две промышленные технологические схемы производства слитков гафния на основе электролитического порошка: двукратный вакуумно-дуговой переплав и первый электронно-лучевой, второй вакуумно-дуговой.

Внедрение разработанных научных и технологических решений позволило получать слитки гафния российского производства на АО «ЧМЗ».

Слитки гафния, полученные по режимам и параметрам, представленным в работе, соответствуют всем требованиям нормативной документации.

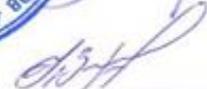
Заместитель технического директора –
Руководитель проекта по перспективной



Начальник цеха № 7

Начальник цеха № 60

 М.Г. Штуца

 А.Г. Зиганшин

 Д.А. Худяков