

## СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ИХ СПЛАВОВ

УДК 669.296

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ

*К.А.Линдт, А.П.Мухачев (ГНПП «Цирконий», г.Днепродзержинск, Украина),  
В.В.Шаталов, М.Л.Коцарь (ВНИИХТ, г.Москва, Россия)*

*Собраны и статистически обработаны данные по химическому составу кальциетермического циркония, выплавленного в период с апреля 1996 г. по август 1997г. Рассмотрено поведение в КТЦ примесей - азота, гафния, железа, кислорода и кремния.*

В последние годы в силу объективных причин имело место некоторое снижение качества и уменьшение выхода в слиток кальциетермического циркония (КТЦ). После организации ГНПП «Цирконий» и в соответствии с Программой интеграции сплава на основе КТЦ в ядерное топливо реакторов ВВЭР-1000 намечены мероприятия по совершенствованию технологии кальциетермического восстановления тетрафторида циркония (ТФЦ), а также выполнение НИОКР по модернизации печей с холодными тиглями. Выполнение программы должно привести к повышению качества ТФЦ и КТЦ, росту выхода готовой продукции.

Для определения уровня и стабильности качества КТЦ были собраны и статистически обработаны данные по химическому составу КТЦ, выплавленному в период с апреля 1996г. по август 1997г. В соответствии с действующими техническими условиями в готовой продукции - слитках КТЦ после электронно-лучевого переплава определяется содержание 22-х примесей. Ряд примесей контролируется в исходных материалах (железо, кислород и кремний в ТФЦ, выборочно кислород в стружке кальция) и слитках КТЦ после восстановительной плавки (ВП) (азот, гафний, железо, кислород, кремний). Рассмотрено поведение пяти примесей - азота, гафния, железа, кислорода и кремния при получении КТЦ. Азот и кислород определяют уровень и стабильность физико-механических и коррозионных свойств циркония. Железо и кремний - примеси, содержание

которых в КТЦ является недостаточно стабильным. Низкое содержание гафния в КТЦ соответствует мировому уровню и определяет основное отличие его от электролитического циркония, выпускаемого ОАО «ЧМЗ». Содержание остальных семнадцати примесей в КТЦ - стабильно, соответствие их требованиям технических условий гарантируется технологией.

Данные по содержанию пяти перечисленных примесей в КТЦ после восстановительной плавки (ВП) и электронно-лучевого переплава (ЭЛП) в сравнении с требованиями технических условий приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Содержание пяти основных примесей в КТЦ после восстановительной плавки и электронно-лучевого переплава

Примесь	Массовая доля, %			
	ВП	ЭЛП	ТУ 95.218 5-90 не более	ТУ 05.20.1 15-94 марка А, не более
Азот	0.0031±0.0004	0.004± 0.001	0.006	0.006
Гафний	0.0014±0.0003	<0.002	0.01	0.03
Железо	0.20±0.03	0.077± 0.014	0.03	0.05
Кислород	0.17±0.02	0.13±0.02	0.14	0.1
Кремний	0.023±0.004	0.022± 0.005	0.01	0.03

Данные табл.1 говорят о следующем:

1. Содержание азота в КТЦ после восстановительной плавки не превышает допустимого уровня и является достаточно стабильным. После ЭЛП содержание азота в КТЦ увеличивается в среднем на 0,0009%.

2. Содержание гафния в КТЦ составляет в среднем  $0,0014 \pm 0,0003$  мас.% и характеризует очень высокую эффективность технологии на стадии экстракционного разделения циркония и гафния.

3. Содержание железа в КТЦ после ВП в среднем в 4 раза выше допустимого по ТУ 05.20.115.-94 и определяется, главным образом, повышенной концентрацией его в сублимированном ТФЦ. Электронно-лучевой переплав приводит к снижению содержания железа в КТЦ в 1,5-2,5 раза. Для достижения устойчивой кондиции по железу в готовой продукции необходимо снизить содержание железа в сублимированном ТФЦ до уровня не выше 0,02 мас.%. В случае превышения в КТЦ после ЭЛП величины 0,05 мас.% необходимо проводить второй электронно-лучевой переплав.

4. Несмотря на низкое и достаточно стабильное содержание кремния в ТФЦ ( $0,0042 \pm 0,0008$  мас.% в 1997г.), имеет место примерно пятикратное увеличение его в КТЦ после ВП, которое сохраняется после ЭЛП. Причину этого явления необходимо определить в последующих исследованиях.

В процессе получения КТЦ определенный вклад в содержание примесей в нем наряду с ТФЦ вносит кальций. Качество монолитного кальция стабильно, определяется требованиями ТУ 95.1820-89 и составляет мас.%, не более:

Азот	Железо	Кислород	Кремний
0.002	0.01	0.1	0.003

При изготовлении стружки из монолитного кальция путем резания на токарном станке содержание азота и кремния в нем практически не меняется. Вклад этих примесей в состав КТЦ составляет, мас.% к цирконю:

	Азот	Кремний
5% избыток кальция	0.00185	0.0028
10% избыток кальция	0.00193	0.0029

Вклад железа в КТЦ из кальция вследствие попадания его в стружку из режущего инструмента может быть выше, чем у монолитного материала ( $>0.0092$  и  $>0.0097$  мас.% к цирконю для 5 и 10% избытка

кальция, соответственно).

Содержание кислорода в стружке кальция вследствие окисления влагой воздуха выше, чем в монолитном кальции, составляет 0,17-0,34 мас.%, зависит от температуры, влажности воздуха и времени контакта с ним при резании и хранении.

При производстве циркония и его сплавов методом кальциетермического восстановления (КТВ) тетрафторида циркония (ТФЦ) по-прежнему актуальным остается получение металла (КТЦ) со стабильным содержанием кислорода. В соответствии с ТУ 95.2185-90 содержание кислорода в КТЦ не должно превышать 0,14 мас.%. В случае запланированной интеграции КТЦ в ядерное топливо для реакторов ВВЭР-1000 Украины содержание кислорода в КТЦ должно быть стабилизировано в интервале 0,06-0,1 мас.%, т.е. составлять  $0,08 \pm 0,02$  мас.%. Статистические данные, отражающие состояние фактического содержания кислорода в черновом и рафинированном КТЦ в 1996-1997 г.г., а также в ТФЦ и стружке кальция, приведены в табл.2. Из приведенных данных следует, что:

1. Содержание кислорода в ТФЦ и стружке кальция находится в интервалах 0,01-0,077 и 0,17-0,34 мас.% соответственно. В пересчете на цирконий это соответствует 0,18-0,38 мас.%.
  2. Содержание кислорода в черновом КТЦ зависит от избытка кальция в шихте, при увеличении которого с 5 до 10 % снижается в среднем с уровня 0,27-0,29 до 0,13-0,22 мас.%.
    3. После однократного электронно-лучевого переплава черного КТЦ при удельных скорости и мощности плавки 0,3-0,35 кВт/см<sup>2</sup> и 0,044-0,066 кг/см<sup>2</sup>ч (20-30 кг/ч в кристаллизатор 240 мм) содержание кислорода в слитках рафинированного КТЦ и сплава КТЦ-110 находится в интервалах 0,17-0,24 и 0,14-0,16 мас.% для 5 и 10% избытка кальция соответственно.

Таким образом, содержание кислорода как в исходных материалах - ТФЦ и стружке кальция, так и в КТЦ после восстановительной и рафинировочной плавки не является ста-

бильным, а уровень его в КТЦ и КТЦ-110 - ний ( $0,08 \pm 0,02$  мас.%).  
 выше новых требова-

Таблица 2

Статистическая обработка данных по содержанию кислорода в заводских плавках КТЦ

	Избыток кальция 5%					Избыток кальция 10%								
	Массовая доля, %										Массовая доля, %			
	О <sub>ТФЦ</sub>	О <sub>Са</sub>	О <sub>ΣKZr</sub>	О <sub>Вп</sub>	О <sub>Элп</sub>	О <sub>ТФЦ</sub>	О <sub>Вп</sub>	О <sub>Элп</sub>	О <sub>ТФЦ</sub>	О <sub>Са</sub>	О <sub>ΣKZr</sub>	О <sub>Вп</sub>	О <sub>Элп</sub>	
Период времени	04.09-14.11.1996					18.11-24.12.1996				08.01-12.08.1997				
ВП	202-239					240-258				259-337				
ЭЛП	928-947					948-955				970-986				
Объем вы-борки	31	21	31;21	30	19	17	19	7	68	11	68;11	62	11	
Интервал	0.01-0.05	0.17-0.34	0.18-0.33	0.03-0.51	0.18-0.29	0.018-0.077	0.07-0.30	0.12-0.18	0.013-0.07	0.17-0.31	0.18-0.34	0.08-0.54	0.1-0.20	
Среднее (X <sub>в</sub> )	0.039	0.238	0.259	0.253	0.231	0.047	0.146	0.156	0.056	0.221	0.249	0.145	0.143	
Средн. квадра-тич. откло-нен.(S)	0.009	0.045	0.054	0.109	0.033	0.019	0.068	0.024	0.014	0.053	0.066	0.095	0.035	
Точность оценки (δ )	± 0.003 3	± 0.021	± 0.025	± 0.041	± 0.016	± 0.010	± 0.033	± 0.022	± 0.003 4	± 0.035	± 0.039	± 0.024	± 0.020	

Известно, что содержание кислорода в КТЦ поддается регулированию и уменьшается при:

- а) снижении концентрации кислорода в ТФЦ и кальция;
- б) росте избытка кальция;
- в) снижении температуры плавки.

Лабораторные опыты по изучению влияния содержания кислорода в ТФЦ, стружке кальция и избытка кальция на содержание кислорода в КТЦ проведены в стальном тигле с инициированием реакции с помощью электрозапала, расположенного в верхней части шихты. Температура шихты перед инициированием составляла в среднем  $450^{\circ}\text{C}$ .

Загрузка ТФЦ составляла 10 кг, а кальция - 5,03 и 5,27 кг при избытке последнего 5 и 10 % соответственно. Выход в слиток составлял 81,8-89,6 и 81,6-91,9% для 5 и 10% избытка соответственно. Результаты экспериментов приведены в табл.3. Из данных табл.3 следует, что несмотря на более высокое среднее содержание кислорода в шихтовых материалах 10% избыток кальция приводит к получению КТЦ с меньшим содержанием кислорода, которое укладывается в заданные пределы  $0,06-0,10$  мас.%. Суммарное содержа-

ние кислорода в исходных материалах более 0,20 и 0,27 % требует более 5 и 10 % избыточного кальция в шихте восстановительной плавки соответственно. Следовательно, для стабильного получения КТЦ с содержанием кислорода  $0,08 \pm 0,02$  мас.% в первую очередь необходимо стабилизировать содержание кислорода в сублимированном ТФЦ и стружке кальция на уровне  $0,03 \pm 0,01$  и  $0.20 \pm 0,04$  мас.% соответственно, а затем подобрать необходимый избыток кальция в шихте.

Ранее (см. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Химические проблемы ядерной энергетики. 1989. Вып.1-2, с.41) была разработана равновесная модель, позволяющая рассчитывать содержание кислорода в КТЦ и КТГ в зависимости от концентрации его в тетрафторидах, кальция, избытка кальция и температуры продуктов плавки. Адекватность этой модели эксперименту была подтверждена в лабораторных условиях и в балансовых опытно-промышленных плавках, отклонение экспериментальных содержаний кислорода в КТЦ от расчетных составило в среднем  $\pm 0,02$  мас.%. В ходе проведения экспериментов модель была трансформиро-

вана. С её помощью, располагая данными по содержанию кислорода в ТФЦ и стружке кальция, принимая температуру КТЦ 2400К, ограничив содержание кислорода в цирконии требуемым интервалом 0,06-0,1 мас.%, можно для каждой конкретной плавки определить необходимый избыток кальция. Эту операцию удобно осуществить с помощью специально разработанных номограмм, представленных на рис.1.

Результаты определения с помощью номограммы избытка кальция, необходимого для получения черного КТЦ с содержанием кислорода в интервале 0,06-0,1 мас.%, для максимальных, средних и минимальных содержаний кислорода в ТФЦ и стружке кальция (см.табл.2) приведены в табл.4.

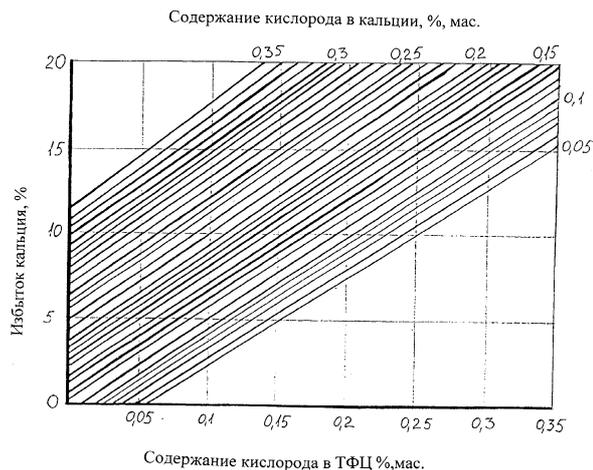


Рис. 1. Зависимость необходимого избытка кальция от содержания кислорода в ТФЦ и стружке кальция для получения КТЦ с содержанием кислорода 0,1%, мас. .

Таблица 3

Результаты лабораторных экспериментов по изучению влияния содержания кислорода в ТФЦ, стружке кальция и избытка кальция на содержание кислорода в КТЦ

№п/п	Избыток кальция 5%				Избыток кальция 10%			
	Массовая доля кислорода, %				Массовая доля кислорода, %			
	ТФЦ	Кальций	Σ к Zr	КТЦ	ТФЦ	Кальций	Σ к Zr	КТЦ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.035	0.11	0.136	0.06	0.018	0.11	0.124	0.07
2	0.025	0.12	0.136	0.06	0.037	0.14	0.163	0.06
3	0.025	0.14	0.154	0.08	0.055	0.12	0.171	0.07
4	0.02	0.15	0.158	0.09	0.037	0.14	0.172	0.08
5	0.035	0.14	0.164	0.09	0.055	0.14	0.190	0.05
6	0.03	0.16	0.178	0.08	0.055	0.16	0.210	0.065
7	0.05	0.14	0.179	0.09	0.018	0.22	0.213	0.05
8	0.05	0.17	0.207	0.13	0.037	0.19	0.221	0.07
9	0.05	0.18	0.216	0.09	0.037	0.20	0.230	0.08
10	0.04	0.20	0.224	0.10	0.055	0.21	0.258	0.07
11	0.05	0.20	0.234	0.13	0.037	0.24	0.269	0.10
12	0.02	0.24	0.241	0.11	0.037	0.26	0.288	0.09
Интервал	0.02-0.05	0.11-0.24	0.136-0.241	0.06-0.13	0.018-0.055	0.11-0.26	0.124-0.288	0.05-0.10
Средн	0.0358	0.163	0.186	0.0925	0.0398	0.178	0.209	0.0712

Масса кальция в шихте восстановительной плавки, после установления его необходимого избытка, определяется из соотношения:

$$M_{Ca} = M_{ТФЦ} \cdot 0,479 (1 + 0,001 \cdot (\text{изб. Ca})) \quad (1)$$

где  $M_{Ca(ТФЦ)}$  - масса кальция (ТФЦ) в шихте восстановительной плавки, кг.;

$0,479 = (2 \cdot 40,08 / 167,21)$  - стехиометрическое соотношение между массами кальция и ТФЦ в шихте.

Для массы ТФЦ в шихте восстановительной плавки в печи «Импульс-1», равной 450 кг, необходимая масса кальция также приведена в табл.4.

Суммарное содержание кислорода в исход-

ных материалах шихты, отнесенное к цирконию, может быть рассчитано из соотношения:

$$O_{\Sigma k Zr} = O_{ТФЦ} + O_{Ca} \cdot 0,879 (1 + 0,001 \cdot (\text{изб. Ca})), \quad (2)$$

где  $O_{\Sigma k Zr}$  - суммарное содержание кислорода в ТФЦ и кальция, отнесенное к цирконию, мас.%;

$O_{ТФЦ}$  - содержание кислорода в ТФЦ, отнесенное к цирконию, мас.%;

$O_{Ca}$  - содержание кислорода в стружке кальция, мас.%

$0,879 = (2 \cdot 40,08 / 91,22)$  - стехиометрическое соотношение между массами кальция и циркония в шихте.

Избыток и масса кальция, необходимые для получения КТЦ с содержанием кислорода 0,06-0,10 мас.% из 450 кг ТФЦ

№ п/п	Массовая доля кислорода, %			Необходимый избыток кальция, %			Необходимая масса кальция на 450 кг ТФЦ		
	ТФЦ	Кальций	Сумма к цирконию	Мас. доля кислорода в КТЦ, %			Мас. доля кислорода в КТЦ, %		
				0,06	0,08	0,10	0,06	0,08	0,10
1	0.016	0.17	0.152	7.4	5.0	3.4	231.50	226.33	222.88
2	0.01	0.18	0.176	7.5	5.2	3.5	231.72	226.76	223.09
3	0.018	0.19	0.202	8.8	6.5	4.4	234.52	229.56	225.03
4	0.021	0.21	0.224	10.0	7.6	5.6	237.10	231.93	227.62
5	0.030	0.24	0.251	12.0	9.8	7.6	241.42	236.67	231.93
6	0.041	0.24	0.277	13.0	10.8	8.5	243.57	238.83	233.87
7	0.028	0.28	0.299	15.2	12.0	9.6	248.31	241.42	236.24
8	0.077	0.28	0.348	19.5	15.5	12.5	257.58	248.96	242.49
9	0.06	0.34	0.374	23	18.3	14.6	265.13	255.00	247.02

Из данных табл.4 следует, что при максимальных содержаниях кислорода в сублимированном ТФЦ и стружке кальция для получения КТЦ с содержанием кислорода  $\leq 0,1$  мас.% избыток кальция не должен превышать 15%. Для получения КТЦ со стабильным содержанием кислорода на уровне  $0,08 \pm 0,02$  мас.% требуется применять не постоянный, а «плавающий» избыток кальция в пределах от 5 до 15%.

Сокращение этого интервала возможно в случае стабилизации на уровне средних величин содержания кислорода в сублимированном ТФЦ и стружке кальция (содержание кислорода в монолитном кальции, поставляемом ОАО «ЧМЗ», - стабильно и не превышает 0,1 мас.%). При использовании сублимированного ТФЦ и стружки кальция с содержанием кислорода в интервалах 0,02-0,04 и 0,20-0,24 мас.% диапазон избытка кальция сократится и составит 5-10%. Обобщая вышеизложенное, для получения стабильного содержания кислорода в КТЦ и сплавах на его основе на уровне  $0,08 \pm 0,02$  мас.%, необходимо:

1. Стабилизировать содержание кислорода в ТФЦ на уровне  $0,03 \pm 0,01$  мас.% на стадии сублимации.
2. Максимально снизить окисление кальция влагой воздуха при его измельчении и хранении, особенно в летний период времени, и стабилизировать содержание кислорода в стружке в пределах  $0,2 \pm 0,04$  мас.%.
3. При отклонении от указанных величин содержание кислорода в ТФЦ и стружке

кальция в восстановительных плавках применять «плавающий» избыток кальция, который определять из номограмм (рис.1), а массу кальция в шихте варьировать, рассчитывая из соотношения (1).

В настоящее время проводится также разработка компьютерных программ расчета состава шихт в зависимости от содержания кислорода в ТФЦ и стружке кальция, использование которых должно привести к стабильному получению КТЦ и сплавов на его основе с содержанием кислорода  $0,08 \pm 0,02$  мас.%.

Одной из задач при совершенствовании процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония является повышение и стабилизация выхода в слиток КТЦ, который по данным 1997г. составил  $76 \pm 12$  %.

Одной из причин указанной нестабильности при используемом режиме нагрева шихты и инициирования восстановительной плавки является невозможность подвода одинакового количества энергии к шихте. Режим нагрева шихты, состоящей из 450 кг ТФЦ и 226,3 (5% избыток) и 237,1 (10% избыток) кг кальция, включает три стадии:

1. Нагрев при мощности на индукторах 200 кВт (10 включений по 24с. каждое).
2. Нагрев при мощности на индукторах 250 кВт (15 включений по 24с. каждое).
3. Нагрев при мощности на индукторах 700 кВт до инициирования реакции в течение 1,5-3,5 мин.

На каждой из перечисленных стадий расходуется 15; 25 и 17,5 - 40,8 кВт·ч электроэнергии соответственно. Источником неста-

бильности является третья стадия, так как средняя расчетная температура шихты на границах интервала подводимой энергии отличается на 170 К. Это не может не сказаться на стабильности величины выхода в слиток. При подаче максимальной мощности на индукторы место инициирования реакции внутри шихты является случайным, что также не способствует получению стабильных результатов.

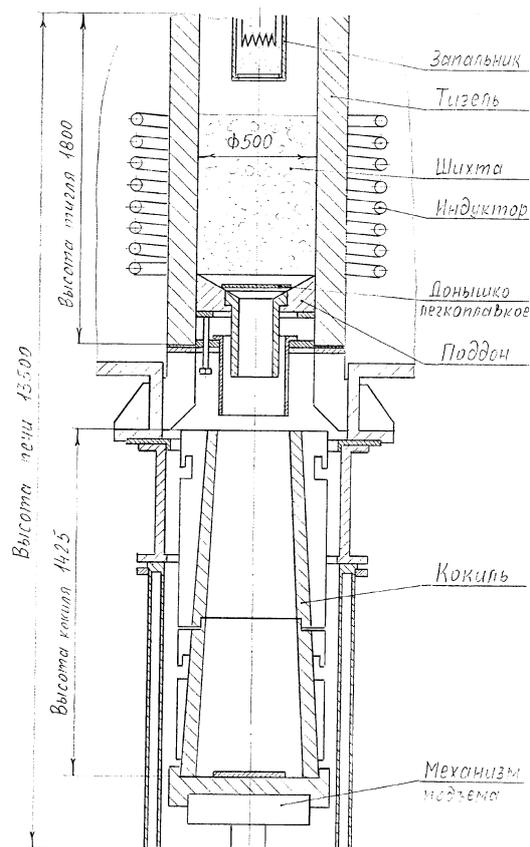


Рис.2. Модернизированная печь ИСВ-1,0 ПХ\_И1

Для стабилизации величины выхода в слиток КТЦ необходимо скорректировать

режим нагрева шихты на второй стадии путем ввода дополнительного одинакового для всех плавков количества энергии (20-30 кВт·ч) и инициировать реакцию с помощью верхнего запала, расположенного над шихтой и поддерживающего движение фронта горения в шихте сверху вниз. Такое ведение процесса должно исключить образование свода в верхней части шихты и привести к снижению разброса в выходах в пределах  $\pm 3\%$ . С целью повышения ресурса работы холодных тиглей печей ИСВ и «Импульс-1», увеличения их производительности, роста и стабилизации выхода КТЦ и сплавов на его основе в слиток, снижения трудоёмкости при извлечении продуктов плавки из печей, проводится НИОКР по созданию установки для металлотермического восстановления с разделением зон восстановления и кристаллизации продуктов плавки.

Эскиз такой установки на базе печи ИСВ-1,0 ПХ-И1 приведен на рис 2.

В опытном варианте предусматривается:

1. Инициирование реакции с помощью запального устройства для управления движением фронта горения сверху вниз.
2. Освобождение холодного тигля от продуктов плавки путем слива их в металлический кристаллизатор.
3. Увеличение времени пребывания продуктов плавки в жидком состоянии за счет снижения скорости теплоотвода в металлическом кристаллизаторе по сравнению с водоохлаждаемым медным тиглем. Повышение вследствие этого полноты разделения металла и шлака, а также рост выхода в слиток КТЦ и сплавов на его основе.