

## ИОДИДНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ

*М.Л.Коцарь<sup>1</sup>, В.И.Никонов<sup>1</sup>, В.Д.Федоров<sup>1</sup>, Г.С.Черемных<sup>2</sup>, Г.А.Леонтьев<sup>3</sup>,  
В.Г.Чупринко<sup>4</sup>, К.А.Линдт<sup>5</sup>, А.П.Мухачев<sup>5</sup>  
ГУП ВНИИХТ, г.Москва, Россия,<sup>1</sup> ОАО ЧМЗ, г.Глазов, Россия,<sup>2</sup> МИФИ, г.Москва,  
Россия,<sup>3</sup> ОАО “ТВЭЛ”, г.Киев, Украина<sup>4</sup>, ГНПП “Цирконий”,  
г.Днепродзержинск, Украина<sup>5</sup>*

Розглянуто можливість отримання цирконію високої чистоти із кальциєтермічного цирконію марки КТЦ-НР та металевих відходів шляхом їх йодидного рафінування. Вивчено поведінку домішок, визначена залежність коефіцієнту очищення від концентрації домішок у вихідному матеріалі. За допомогою екстраполяції залежностей оцінені мінімальні концентрації домішок у йодидному цирконії. Встановлено, що ефективність очищення зменшується у ряду: Ni=Mn>Cr >F>C>N>O>Fe, а видалення алюмінію та кремнію у процесі йодидного рафінування кальциєтермічного цирконію проблематично.

Порівнянням очікуваної якості йодидного металу із КТЦ-НР з вимогами технічних умов та фактичним рівнем чистоти йодидного цирконію, досягнутого згідно з діючою технологією, показана можливість отримання кондиційного металу із КТЦ-НР та металевих відходів. При цьому зберігається головне досягнення КТЦ – вміст гафнію <0,01 мас%.

Виплавка засобом ВДП сплавів із подвійної та потрійної шихти на основі КТЦ за ТУ 95.2185-90 з додаванням 35...50% йодидного цирконію кальциєтермічного походження дозволить отримувати сплави КТЦ-110 та КТЦ-125 з масовою часткою кисню 0,06...0,10% та вмістом гафнію, який відповідає світовому рівню.

Рассмотрена возможность получения циркония высокой чистоты из кальциетермического циркония марки КТЦ-НР и металлических отходов путем их йодидного рафинирования. Изучено поведение примесей, определена зависимость коэффициента очистки от концентрации примеси в исходном материале. Экстраполяцией зависимостей оценены минимальные концентрации примесей в йодидном цирконии. Установлено, что эффективность очистки уменьшается в ряду: Ni=Mn>Cr>F>C>N>O>Fe, а удаление алюминия и кремния в процессе йодидного рафинирования кальциетермического циркония проблематично.

Сравнением ожидаемого качества йодидного металла из КТЦ-НР с требованиями технических условий и фактическим уровнем чистоты йодидного циркония, достигнутым в действующей технологии, показана возможность получения кондиционного металла из КТЦ-НР и металлических отходов. При этом сохраняется главное достоинство КТЦ – содержание гафния <0,01 мас.%.

Виплавка методом ВДП сплавів із подвійної або трійної шихти на основі КТЦ по ТУ 95.2185-90 з додаванням 35...50% йодидного цирконію кальциєтермічного походження дозволить отримувати сплави КТЦ-110 і КТЦ-125 з масовою долей кисню 0,06...0,10% і вмістом гафнія, що відповідає світовому рівню.

The possibility of high purity zirconium of calcium-thermal zirconium KTC-HP and metallic wastes production by iodide refining is examined. The impurities behaviour is studied, the refining coefficient dependence on the impurity concentration in the initial material is determined. The impurities minimum concentration in iodide zirconium are evaluated by extrapolation. It is determined that the refining efficiency decreases in the range: Ni = Mn > Cr > F > C > N > O > Fe and aluminium and silicon removal during the iodide refining of calcium thermal zirconium is problematic.

By comparison of iodide metal of KTC-HP expected quality with the specifications and the iodide zirconium purity real level obtained in the adopted practice the possibility of standard metal production of KTC-HP and metal wastes is demonstrated. The principal merit of KTC – hafnium content < 0,01 mass % is preserved.

Alloys melting of double or triple mixture on the base of KTC according TS 95.2185-90 with the addition of 35...50% of iodide zirconium by the method VDP will allow to obtain the alloys KTC-110 and KTC-125 with oxygen fraction of total mass 0,06...0,10% and hafnium content, meeting the world standards.

В последние годы в силу объективных причин при получении циркония путем кальциетермического восстановления тетрафторида (ТФЦ) содержание некоторых примесей в черновом металле превышает допустимый уровень, определяемый ТУ 95.2185-90.

К таким примесям относятся, в первую очередь, железо, кислород и кремний [1]. Иногда, вследствие нарушения технологии, имеют место отклонения от требований по содержанию азота.

Для рафинирования черного кальциетермического циркония (КТЦ) в ГНПП “Цирконий” используют электронно-лучевой переплав (ЭЛП) в печи с промежуточной емкостью ЭДП-0,7/500 [2]. Этот процесс позволяет очищать КТЦ и его сплавы с нио-

бием (КТЦ-110 и КТЦ-125) от шлаковых включений (CaF<sub>2</sub>) и примесей более летучих, чем цирконий. Эффективность очистки от примесей при ЭЛП уменьшается в ряду [3]:

Be>Mn>Al>Cr=Cu>V>Fe>Co>Ni>Si.

Проведение ЭЛП при высокой удельной мощности (>1кВт/см<sup>2</sup>) приводит к очистке КТЦ от кислорода, но при этом до 50% основы теряется за счет угара [3]. ЭЛП не очищает цирконий от азота и углерода и мало эффективен для удаления кремния.

Для переработки некондиционных материалов и металлических отходов действующего в РФ цирко-

ниевого производства широко используется процесс иодидного рафинирования, в результате которого происходит значительное снижение содержания в металле азота, кислорода, углерода и многих металлических примесей [4, 5].

В ходе отработки технологии получения КТЦ и его сплавов с ниобием в ГНПП “Цирконий” накоплено большое количество циркония марки КТЦ-НР по ТУ 05.115-94, выплавленного из некондиционного металла и металлических отходов путем их ЭЛП.

Одним из возможных вариантов получения из этого металла циркония реакторной чистоты является иодидное рафинирование.

В настоящее время уровень содержания кислорода в КТЦ и сплавах КТЦ-100 и КТЦ-125 составляет 0,14%. В сплавах на основе электролитического порошка Э-100, Э-110 и Э-125 в соответствии с действующими ТУ массовая доля кислорода находится в интервале 0,06...0,10%.

Упомянутый уровень может быть достигнут добавлением к КТЦ иодидного циркония с 0,03% кислорода, полученного из КТЦ-НР, и вакуумным дуговым переплавом двойной или тройной шихты по технологии, принятой в ОАО ЧМЗ для выплавки сплавов на основе электролитического порошка.

НИОКР по совершенствованию технологии получения КТЦ с массовой долей кислорода менее 0,1% в ГНПП “Цирконий” и разработка предложений по созданию передела иодидного рафинирования с привлечением к последней работе ГУП ВНИИХТ и ОАО ЧМЗ предусмотрены Программой интеграции циркония украинского производства в ядерное топливо реакторов ВВЭР-1000.

В настоящем сообщении изложены результаты лабораторных исследований по иодидному рафинированию некондиционного КТЦ, выполненных ГУП ВНИИХТ и МИФИ в конце 70-х начале 80-х годов ушедшего столетия. Цель работы состоит в определении возможностей и места иодидного рафинирования в общей схеме переработки циркония марки КТЦ-НР и металлических отходов с использованием полученных прутков при выплавке сплавов на основе КТЦ реакторной чистоты.

Иодидному рафинированию подвергали стружку КТЦ и сплава КТЦ-110, полученную при обработке некондиционных лабораторных слитков на строгальном станке. Стружка имела длину 12...15, ширину 5...6 и толщину 0,5...0,8 мм.

Микротвердость и химический состав исходного КТЦ приведены в табл.1,2. В слитках циркония и сплава КТЦ-110 содержание кислорода, азота, углерода, алюминия, кремния и, в ряде случаев, железа превышало требования ТУ 95. 2185-90 и ТУ 95-46-97 к кальциетермическому и иодидному цирконию. Микротвердость исходного циркония составляла 2550...3040 МПа (260...310 кг/мм<sup>2</sup>).

**Таблица 1**

**Микротвердость циркония до и после иодидного рафинирования (нагрузка 100 г)**

Опыт, №	Микротвердость, МПа (кг/мм <sup>2</sup> )					
	Исходный		После рафинирования			
	интервал	средняя	продольное направление		поперечное направление	
			интервал	средняя	интервал	средняя
19-1	2844 - 3158 (290 - 322)	3040 (310)	1530 (156)	1530 (156)	1569- 1824 (160- 186)	1667 (170 )
19-2	-	-	1157- 1432 (118- 146)	1334 (136)	-	-
19-3	-	-	1432- 1540 (146- 157)	1442 (147)	1416- 1824 (149- 186)	1696 (173)
37	2490 - 2962 (254 - 302)	2550 (260)	-	-	1667- 1893 (170- 193)	1765 (180 )
40	2805 - 3158 (286 - 322)	2912 (297)	1294- 1687 (132- 172)	1412 (144)	1893 (193)	1893 (193 )

Рафинирование проводили на лабораторной установке МИФИ в замкнутом стеклянном аппарате с осаждением иодидного металла на циркониевую нить диаметром и длиной 0,5 и 427...1630 мм соответственно. Транспортирующим агентом являлся тетраиодид циркония, находящийся в испарителе, припаянном к левому торцу цилиндрической колбы. Перед проведением опытов аппарат вакуумировали, для чего его подпайвали к вакуумному агрегату, состоящему из диффузионного насоса М-500, сорбционной ловушки из диоксида титана и прогреваемого высоковакуумного вентиля. При откачке аппарата, которую проводили при температуре до 400<sup>0</sup>С, в нем достигали остаточного давления 6,65·10<sup>-5</sup> Па (5·10<sup>-7</sup> мм рт.ст.). После достижения устойчивого вакуума аппарат отпайвали от вакуумной системы. Иодид вводили в аппарат без нарушения вакуума.

В течение процесса иодидного рафинирования температура колбы аппарата находилась в интервале 300...380<sup>0</sup>С, температура поверхности осаждения – 1250...1475<sup>0</sup>С, температура испарителя –220...245<sup>0</sup>С. Измерение температуры нити проводили с помощью оптического пирометра ОППИР-17, температуру испарителя определяли с помощью термометра, остальные температуры – хромель-алюмелевыми термопарами. Цикл процесса, а, следовательно, и прямой выход в иодидный цирконий, был ограничен перегревом аппарата за счет роста теплового излучения по мере осаждения циркония на нити.

Таблица 2

## Содержание примесей в исходной стружке КТЦ, нидидном прутке и остатке от рафинирования

Опыт, №	Ма-те-риал	Массовая доля элемента, %														
		C	N	O	F	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Pb
19-1	Стр.	0,048	0,013	0,09	0,036	<0,003	0,29	>0,03	<0,001	0,004	0,001	0,05	0,003	<0,001	1,0	<0,001
19-1	Пруток	0,017	0,006	<0,01	<0,003	<0,003	0,33	>0,03	<0,001	<0,003	<0,001	0,015	<0,001	<0,001	<0,025	<0,001
19-1	Ост.	0,052	0,0075	0,24	-	<0,003	0,34	>0,03	<0,001	0,004	0,003	0,06	0,002	<0,001	0,925	<0,001
19-2	Пруток	0,028	0,0045	0,07	-	<0,003	<0,2	>0,03	<0,001	<0,003	0,001	0,038	0,04	<0,001	0,245	<0,001
19-2	Ост.	0,018	0,025	0,17	-	<0,003	<0,2	>0,03	<0,001	0,008	0,005	0,1	0,05	<0,001	1,025	<0,001
19-3	Пруток	0,011	0,0052	0,06	<0,003	0,008	0,05	>0,03	0,001	0,003	0,001	0,03	0,001	0,008	0,097	<0,001
19-3	Ост.	0,051	0,032	0,15	0,0058	-	0,9	>0,03	-	-	-	0,08	0,025	-	1,15	-
37	Стр.	0,052	0,011	0,20	0,021	<0,003	<0,3	>0,03	<0,001	0,006	0,003	0,17	0,004	<0,001	-	<0,001
37	Пруток	0,006	0,0055	<0,01	<0,003	<0,003	<0,2	>0,03	<0,001	0,003	<0,001	0,02	<0,001	<0,001	-	<0,001
37	Ост.	0,017	0,006	0,20	0,014	<0,003	0,23	>0,03	<0,001	0,006	0,002	0,11	0,006	0,002	-	<0,001
40	Стр.	0,047	0,011	0,20	0,014	<0,003	<0,3	>0,03	<0,001	0,003	0,005	0,017	0,007	<0,001	-	0,006
40	Пруток	0,026	0,0065	<0,01	0,0036	<0,003	0,3	>0,03	<0,001	<0,003	<0,001	0,01	<0,001	<0,001	-	<0,001
40	Ост.	0,027	0,010	0,18	0,012	<0,003	<0,3	>0,03	<0,001	0,003	0,008	0,023	0,005	0,004	-	0,003
ТУ 95.2185-90 не более		0,02	0,006	0,14	0,003	-	0,005	0,01	0,007	0,005	0,001	0,03	0,01	0,005	-	0,005
ТУ 001.257-85 не более		0,02	0,006	0,06-0,10	0,003	-	0,008	0,02	0,007	0,02	0,002	0,05	0,02	0,005	0,9-1,1	0,005
ТУ 95.46-97 не более		0,008	0,005	0,05	-	-	0,005	0,008	0,005	0,02	0,001	0,03	0,01	0,003	-	0,005

Стружку сплава КТЦ-110 подвергали трехкратному рафинированию: остаток после первой очистки промывали и использовали во втором процессе, остаток второго рафинирования после промывки использовали в третьем процессе.

Режимы иодидного рафинирования кальциетермического циркония приведены в табл.3, из которой следует, что в процессе рафинирования были достигнуты выходы 18,4...29,1%. Суммарное извлечение циркония из сплава КТЦ-110 за трехкратное рафинирование составило 71,9 %.

Таблица 3

Характеристика опытов по иодидному рафинированию некондиционного кальциетермического циркония

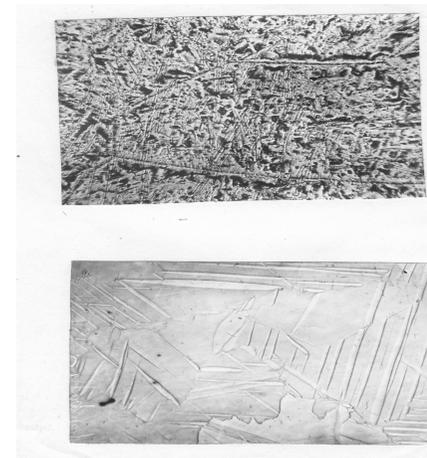
Опыт, №	Масса, г			Электрические параметры нити				Температура, °С				Время осаждения, ч. мин	Масса Прутка, г	Выход, %	
	Стружки	Тетраиодида	Длина нити, мм	Ток, А		Напряжение, В		нить	Испаритель	колба	Колпачок			Прямой	с учетом оборотов
				нач.	кон.	нач.	Кон.								
19-1	325	6,5	427	11	103,5	14,5	6,3	1425-1320	225-240	300-370	300	9.27	60	18,4	-
19-2	254	9,4	500	7,5	135	16,6	4,9	1425-1268	230-245	315-300	290-300	10.04	63,3	24,9	43,3
19-3	177,5	4,0	508	7,6	124	16,8	5,6	1405-1270	232-237	385-400	390-400	7.45	50,8	28,6	71,9
37	233,5	7,3	480	5	113	15,2	5,5	1475-1288	230-239	300-370	300-340	9.50	68	29,1	-
40	474	6,4	1630	7,5	102	58	18	1446-1250	221-241	300-330	300	7.08	125	26,4	-

Характеристика химического состава иодидного циркония и остатков приведена в табл.2. Рафинирование приводит к значительному снижению содержания в металле никеля, марганца, хрома, фтора, азота, кислорода, углерода и железа.

Полученный металл по содержанию перечисленных примесей соответствует ТУ 95.46-97. Очистка кальциетермического циркония от алюминия и кремния не наблюдалась.

В процессе рафинирования сплава КТЦ-110 имеет место некоторый перенос ниобия из стружки в пруток, но большая часть ниобия остается в стружке. Содержание ниобия в остатке после каждого процесса увеличивается приблизительно на 0,1%.

О значительной очистке циркония от примесей, и особенно от включений карбида циркония, свидетельствуют микрофотографии образцов до и после рафинирования, приведенные на рис. 1,2.



а,б

Рис. 1. Микрофотография сплава КТЦ до и после иодидного рафинирования (x200): а-исходный металл (плавка 37); б-рафинированный металл



а,б

Рис.2. Микрофотография сплава КТЦ-110 до и после иодидного рафинирования (x200): а-исходный металл (плавка 19); б-рафинированный металл

В табл.1 приведены величины микротвердости циркония до и после рафинирования. Микротвердость иодидного циркония в поперечном направлении выше, чем в продольном на 200...900 МПа (20...90 кг/мм<sup>2</sup>), что связано с анизотропией его свойств. По сравнению с исходным материалом микротвердость иодидного металла снизилась более чем на 1000 МПа.

Из данных табл.2 рассчитаны коэффициенты очистки ( $K_{оч.}$ ) циркония от примесей, равные отношению концентрации примеси в исходном материале к концентрации ее в иодидном прутке. На рис.3 приведены зависимости коэффициентов очистки от концентрации примеси в исходном материале. Коэффициенты очистки от никеля, марганца, хрома, углерода, фтора, азота, кислорода и железа линейно растут с увеличением содержания этих примесей в стружке. При одинаковой концентрации примесей в металле  $K_{оч.}$  от никеля и марганца приблизительно одинаковы и больше соответствующих величин для других примесей.

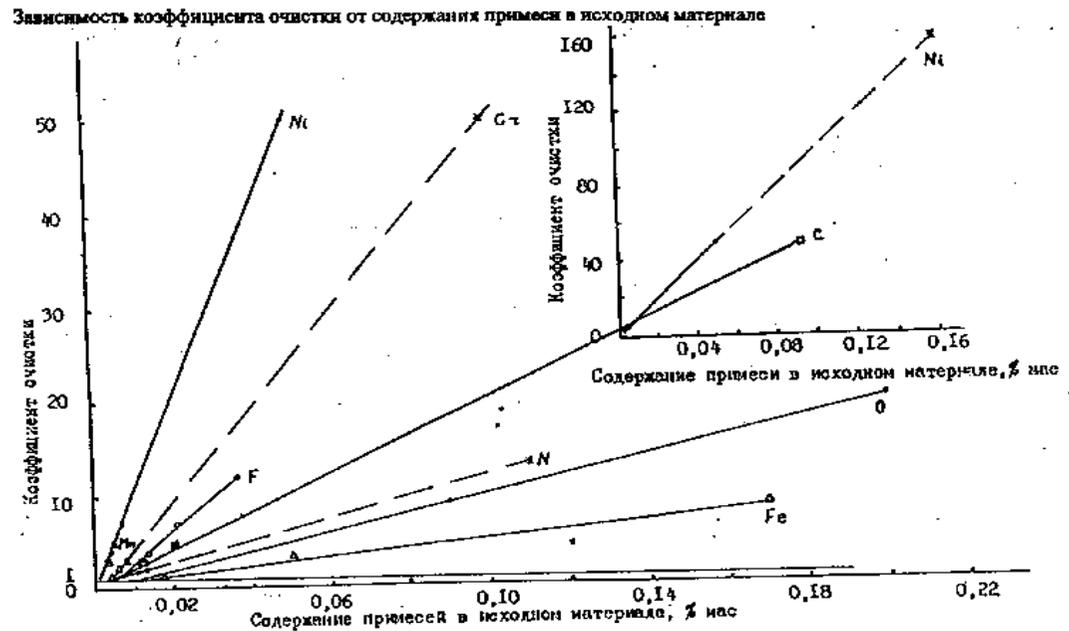


Рис. 3. o, Δ,  $\overset{\frown}{\Delta}$  – экспериментальные данные; X – литературные данные [4]

Коэффициенты очистки от примесей связаны с коэффициентом очистки от никеля, при одинаковом содержании их в исходном сырье, следующим образом:

$$\begin{aligned} K_{\text{оч Mn}} &= K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч Cr}} &= 0,5 K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч F}} &= 0,33 K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч C}} &= 0,2 K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч N}} &= 0,15 K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч O}} &= 0,1 K_{\text{оч Ni}} \\ K_{\text{оч Fe}} &= 0,06 K_{\text{оч Ni}} \end{aligned}$$

Экстраполяция зависимостей к величине  $K_{\text{оч}} = 1$  показывает, что в процессе иодидного рафинирования могут быть достигнуты следующие ориентировочные концентрации примесей в цирконии:

Ni – 0,001 мас. %  
Mn – 0,001 мас. %  
Cr – 0,003 мас. %  
C – 0,003 мас. %  
N – 0,004 мас. %  
O – 0,01 мас. %  
Fe – 0,01 мас. %

При экстраполяции зависимостей  $K_{\text{оч}} = f(C_{\text{исх.}})$  в область высоких концентраций примесей имеет место хорошее совпадение с литературными данными [4], относящимися к иодидной очистке магнетермической губки.

Полученные зависимости коэффициентов очистки от концентрации примесей в исходном материале весьма полезны, так как позволяют проводить оценку возможностей способа иодидного рафинирования для материалов различной степени чистоты. Результаты расчета ожидаемого содержания основных примесей после иодидного рафинирования циркония марки КТЦ-НР в сравнении с фактиче-

ски достигнутым в промышленности уровнем чистоты иодидного циркония, а также требованиями технических условий на иодидный цирконий, КТЦ и сплав КТЦ-110 приведены в табл.4.

Из данных табл.4 следует, что ожидаемое содержание кислорода, марганца, никеля, углерода и хрома должно соответствовать фактическому уровню их в штатном иодидном цирконии. Массовая доля азота и железа после иодидного рафинирования КТЦ-НР не превысит требований ТУ на иодидный цирконий и сплав КТЦ-110 соответственно.

Таким образом, метод иодидного рафинирования может быть с успехом применен для переработки кальциетермического циркония марки КТЦ-НР и метал-

лических отходов, в которых превышены допустимые содержания никеля, марганца, фтора, азота, кислорода, железа, хрома и углерода.

Для кальциетермического циркония, загрязненного кремнием и алюминием, метод иодидного рафинирования не эффективен.

Очистка от кремния должна происходить на предыдущих стадиях технологического процесса. Содержание кремния в КТЦ-НР для иодидного рафинирования должно быть ограничено 0,01 мас. %. Очистка КТЦ от алюминия до уровня ниже 0,003 мас.% происходит на стадии электронно-лучевого переплава.

Таблица 4

Ожидаемое содержание основных примесей в иодидном цирконии из КТЦ-НР

Примесь	К <sub>оч</sub>	Массовая доля, %			Массовая доля, % не более		
		КТЦ-НР	Иодидный, ожд.	Иодидный, факт.	Иодидный, ТУ	КТЦ, ТУ 95.	КТЦ-110, ТУ 001.
					95.46-97	2185-90	257-85
Азот	3	0,015	0,005	0,002	0,005	0,006	0,006
Алюминий	1	0,005	0,005	0,003	0,005	0,005	0,008
Железо	2	0,10	0,05	0,003-0,012	0,03	0,03	0,05
Кислород	20	0,20	0,01	0,030	0,05	0,14	0,06-0,10
Кремний	1	0,04	-	0,004	0,008	0,01	0,02
Марганец	>1	0,001	<0,001	0,003	0,001	0,001	0,002
Никель	20	0,02	0,001	0,003-0,008	0,01	0,01	0,02
Углерод	4	0,02	0,005	0,002-0,006	0,008	0,02	0,02
Хром	10	0,02	0,002	0,003-0,017	0,02	0,005	0,02

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.В.Шаталов, М.Л.Коцарь. Совершенствование процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, № 2, с.3–8.
2. Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чупринко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.Д.Федоров, М.Л.Коцарь. Произ-водство циркония и гафния на ПО «ПХЗ» для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1994, вып.2,3, с.114–124.
3. М.Л.Коцарь, В.М.Ажажа, М.И.Борисов, П.Н.Вьюгов, А.Н.Иванов, Ю.Ф.Коровин, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.Д.Федоров, В.Г.Чуп-ринко. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*. 1992, №4, с.85–92.
4. *Металлургия циркония* /Под ред. Б.Ластмена и Ф.Керза. М: «Издатинлит», 1959, с.91–131.
5. А.В.Елютин, Н.Д.Денисова, А.П.Баскова, О.П.Быстрова. Поведение примесей в процессе иодидного рафинирования циркония и гафния // *Научные*

*труды ГИРЕДМЕТа*. М.: «Металлургия», 1980, с.63–69.