

## ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ СПЛАВА Zr1%Nb

**В.М. Ажажа, А.Ф. Болков\*, Б.В. Борц, И.Н. Бутенко, А.Ф. Ванжа, В.Н. Воеводин,  
Н.П. Вьюгов, П.Н. Вьюгов, Л.В. Горожанкина\*, И.Б. Доля, О.Е. Кожевников,  
С.Д. Лавриненко, В.В. Левенец, К.А. Линдт\*, И.М. Неклюдов, Н.Н. Пилипенко,  
В.Н. Пелых, В.И. Попов\*, Г.Р. Семенов\*\*, В.А. Щетинин\***  
**ННЦ “Харьковский физико-технический институт”, г. Харьков;  
\* ГНПП «Цирконий», г. Днепродзержинск;  
\*\* Министерство топлива и энергетики Украины, г. Киев, Украина**

Приведены результаты исследований по применению двойного вакуумно-дугового переплава расходных электродов, составленных с применением тройной шихты, для получения слитков сплава Zr1Nb с высокими технологическими свойствами. Исследования химического состава, структуры и некоторых свойств сплава Zr1Nb показали идентичность его штатному сплаву Э-110.

Концепция развития ядерно-топливного цикла в Украине основана на использовании отечественных сырьевых ресурсов и собственного производства циркониевых сплавов, труб и т.п. Для организации в Украине производства циркониевых труб необходима разработка и выбор оптимальной технологии производства трубной заготовки на этапе металлургического передела слитка для обеспечения требований по качеству и структуре трубной заготовки [1].

В Украине сплав циркония с 1% ниобия КТЦ-110 (Zr1Nb), аналогичный штатному российскому сплаву Э-110, который используется при изготовлении ТВЭЛов [2-4], получают методом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) с применением промежуточной емкости, что позволяет создавать технологические схемы, в которых плавление, рафинирование и кристаллизация расплава металла осуществляются раздельно. Основным недостатком производства трубных заготовок для труб-оболочек из циркониевых сплавов, полученных этим методом, является крупнозернистая структура, которая при последующем трубном переделе приводит к разнотекстурности и, следовательно, к неоднородности физико-механических свойств готовых тонкостенных труб. Крупнозернистая структура сплава Zr1Nb украинского производства, а также более высокое содержание кислорода до 0,14 мас.% (в сплаве Э-110 – до 0,1 мас.%) ухудшает технологические свойства материала при горячем и холодном переделе, а повышенное содержание кислорода в слитках циркониевого сплава приводит к снижению эксплуатационных характеристик полученных труб.

В настоящей работе проведены исследования по применению двойного вакуумно-дугового переплава (ВДП) расходных электродов, составленных с применением тройной шихты, для получения слитков сплава Zr1Nb с высокими технологическими свойствами. Исходные электроды изготавливались из трех составляющих: сплав КТЦ-110, прутки йодидного циркония для снижения содержания кисло-

рода и трубки из сплава Zr1Nb, моделирующие отходы трубного производства, а также вводился легирующий элемент (ниобий).

Как правило, отходы после производства циркониевых сплавов имеют повышенную концентрацию примесей внедрения по сравнению с исходным слитком сплава циркония. Поэтому, если в шихту в целях расширения сырьевой базы для выплавки слитков и снижения себестоимости производства вводить отходы, то это будет приводить к увеличению содержания примесей внедрения (азота, кислорода) в слитках циркония. Для сохранения содержания примесей внедрения в сплавах, полученных с привлечением отходов, необходимо компенсировать увеличение содержания примесей внедрения за счет отходов – добавлением в шихту металла с низким содержанием примесей (например, йодидный цирконий).

Расчет предельно допустимого количества примесей внедрения, которые можно ввести вместе с отходами, оценивался из следующих соображений.

Обозначим содержание примесей внедрения ( $N, O, H, C$ ) в слитке КТЦ-110 после ЭЛП через  $C_N^{\text{ЭЛП}}, C_O^{\text{ЭЛП}}, C_C^{\text{ЭЛП}}, C_H^{\text{ЭЛП}}$ , в общем случае  $C_i^{\text{ЭЛП}}$ . Обозначим содержание примесей внедрения ( $N, O, H, C$ ) в слитке согласно ТУ через  $C_N^{\text{ТУ}}, C_O^{\text{ТУ}}, C_C^{\text{ТУ}}, C_H^{\text{ТУ}}$ , в общем случае  $C_i^{\text{ТУ}}$ .

При получении сплава КТЦ-110 дуговым методом возможно изменение концентрации примесей внедрения, которое может быть как положительным (загрязнение), так и отрицательным (рафинирование). Обозначим это изменение через  $\Delta C_O^{\text{ДП}}, \Delta C_H^{\text{ДП}}, \Delta C_C^{\text{ДП}}, \Delta C_N^{\text{ДП}}$ , в общем случае  $\Delta C_i^{\text{ДП}}$ .

Концентрация примеси в слитке, полученном при использовании отходов, будет равна

$$C_i^{\text{СПЛ}} = (1-x) C_i^{\text{ЭЛП}} + x C_i^{\text{отх}} + \Delta C_i^{\text{ДП}}, \quad (1)$$

слиток будет тогда считаться кондиционным, когда  $C_i^{\text{ТУ}} - C_i^{\text{СПЛ}} = C_i^{\text{ТУ}} - C_i^{\text{ЭЛП}} - x(C_i^{\text{отх}} - C_i^{\text{ЭЛП}}) - \Delta C_i^{\text{ДП}} \geq 0$ , (2)

тогда доля отходов будет выражаться следующим равенством

$$x \leq \frac{C_i^{TY} - (C_i^{Эон} + \Delta C_i^{Эн})}{C_i^{MTX} - C_i^{Эон}} \quad (3)$$

Таким образом, доля отходов, вводимых в слиток при дуговой плавке, будет зависеть от степени их загрязненности. При отсутствии загрязненности отходов по сравнению со слитком дуговой плавки доля отходов может достигать до 100%.

Отсюда следует, что общим требованием к качеству отходов, вовлекаемых в шихту для получения сплавов дуговой плавкой, является их малая загрязненность примесями, т.е.  $\Delta C_{отх} = C_i^{отх} - C_i^{ЭЛП} \rightarrow 0$ .

Оценим, какое количество отходов с разной концентрацией  $\Delta C_{отх}$  может быть введено в шихту при разном значении концентрации примеси кислорода в сплаве.

Пусть  $C_o^{TY} = 0,12$ ;  $C_o(1)^{ЭЛП} = 0,06$ ;  $C_o(2)^{ЭЛП} = 0,08$ ;  $\Delta C_o^{ЭЛП} = 0,02$ . Из уравнения (1) с учетом соотношения (4) получим соотношение (5).

$$C_{отх} = C_o^{TY} + \Delta C_{отх} \quad (4)$$

$$C_{отх} = [(1-x)/x](C_o^{TY} - C_o^{ЭЛП}) - \Delta C_o^{ЭЛП}/x \quad (5)$$

Доля отходов с различной концентрацией примеси, которая может быть введена в шихту, рассчитана для концентраций  $C_o^{ЭЛП} = 0,06$ ;  $0,08$  и  $\Delta C_o^{ЭЛП} = 0,02$  (рис. 1). Глядя на этот рисунок, можно оценить количество отходов и допустимую концентрацию в них кислорода при введении в сплав.

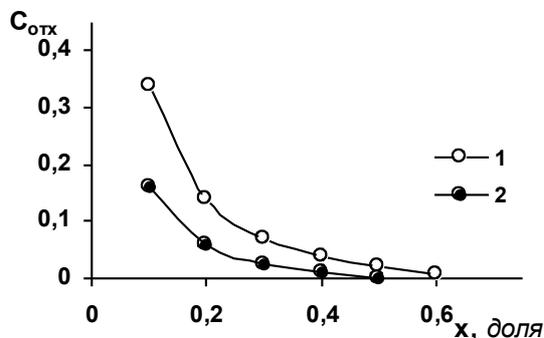


Рис. 1. Доля отходов с различной концентрацией примеси, которая может быть введена в шихту,  $\Delta C_o^{ЭЛП} = 0,02$  ( $1 - C_o^{ЭЛП} = 0,06$ ;  $2 - C_o^{ЭЛП} = 0,08$ )

При большом содержании примесей в исходном металле, превышающем значение их в требованиях на сплав циркония, при получении сплава необходимо снизить содержание примеси, что достигается:

- 1) введением  $n$ -го количества циркония с низким содержанием примеси (например, йодидный металл);
- 2) использованием раскисляющих компонентов в процессе электронно-лучевой или дуговой выплавки сплава.

Общий баланс примеси записывается следующим образом:

$$C_{сл}^{TY} \geq (1-x-y)C_{КТЦ}^{ЭЛП} + xC_{иод} + yC_{отх} + \Delta C^{ЭЛП} \quad (6)$$

где  $x, y$  – доля вводимого йодидного металла и отходов циркония соответственно.

Оценим, какое количество йодидного металла нужно вводить в сплав, чтобы он удовлетворял требованиям ТУ. Примем при этом, что отходы в сплав не вводятся, т.е.  $y=0$ .

На рис. 2 показана доля йодидного циркония, которую необходимо ввести в сплав, чтобы получить металл, удовлетворяющий требованиям ТУ. Расчеты проведены для различных значений величины  $\Delta C^{ЭЛП}$ .

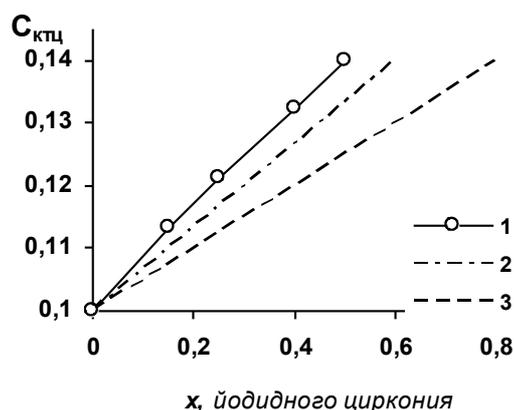


Рис. 2. Доля йодидного циркония, вводимого в сплав в зависимости от концентрации примесей в кальциетермическом цирконии ( $1 - \Delta C^{ЭЛП} = 0$ ;  $2 - \Delta C^{ЭЛП} = 0,01$ ;  $3 - \Delta C^{ЭЛП} = 0,02$ )

Таким образом, была проведена оценка необходимого количества отходов и йодидного циркония, которые можно вводить в сплавы кальциетермического циркония для получения кондиционного слитка сплава Zr1Nb.

Исследования по получению сплавов на основе тройной шихты проводились на электродуговой вакуумной печи с глухим кристаллизатором, принципиальная схема которой изображена на рис. 3. В процессе плавки расплав перемешивается в кристаллизаторе при помощи магнитного поля, создаваемого соленоидом, расположенным на корпусе кристаллизатора. Расходуемый электрод служит катодом, а слиток с ванной жидкого металла – анодом. Плавки проводились при токе дуги 3,0...3,6 кА, линейной плотности тока 190...210 А/см, приведенной скорости плавки 8,1...14,1 г/с.

Для выплавки слитков сплава Zr1Nb в качестве составляющих компонент расходуемого электрода использовались слитки сплава КТЦ-110 диаметром 82...83 мм, полученные методом ЭЛП на ГНПП «Цирконий»; прутки йодидного циркония диаметром 18...19 мм; трубки из сплава Zr1Nb диаметром 10...12 мм и полосы из ниобия толщиной 0,5 и шириной 7...8 мм. Поскольку составные части расходуемого электрода содержали различное количество кислорода (слитки ЭЛП сплава КТЦ-110 содержали 0,10...0,14; йодидный цирконий – 0,02...0,04; трубки ~ 0,14 мас.%), то при монтаже электродов для

первого переplава проводился предварительный расчет на содержание кислорода в слитках равное 0,095 для первого слитка; 0,085 – для второго; 0,075...0,08 мас.% – для третьего и четвертого. При расчете учитывалось различие в содержании кислорода в различных слитках сплава КТЦ-110. Были изготовлены расходоуемые электроды диаметром 120 мм с расчетным содержанием кислорода в них 0,075...0,095 мас.%. Схема расходоуемого электрода приведена на рис. 4.

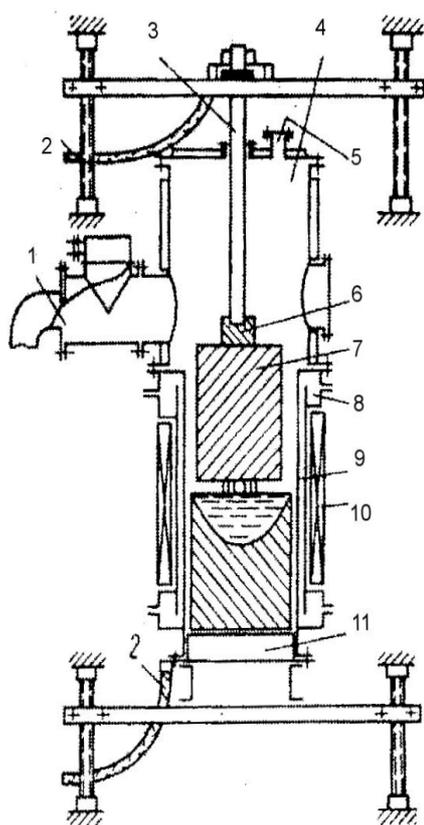


Рис. 3. Схема электронно-дуговой вакуумной печи с медным кристаллизатором:

1 – вакуумный затвор; 2 – охлаждаемые электрические шины; 3 – держатель электрода; 4 – вакуумная камера; 5 – окно; 6 – переходник; 7 – расходоуемый электрод; 8 – корпус; 9 – кристаллизатор; 10 – соленоид; 11 – поддон

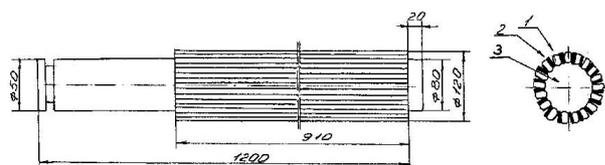


Рис. 4. Схема монтажа расходоуемого электрода: 1 – йодидный цирконий; 2 – полосы ниобия и трубки сплава КТЦ-110; 3 – электрод из сплава КТЦ-110

После переplавки расходоуемых электродов в вакуумно-дуговой печи были получены слитки сплава

Zr1Nb диаметром 160 и высотой ~ 450 мм. Содержание кислорода в них составляло 0,07...0,093 мас.%. Макроструктура верхней части слитка после первого ВДП показана на рис. 5, а, из которого видно, что сплав имеет типичную для сплава Zr1%Nb макроструктуру со средним размером зерна 2,8 мм. Твердость НВ<sub>10/3000/30</sub> составляет 1410..1430 МПа.

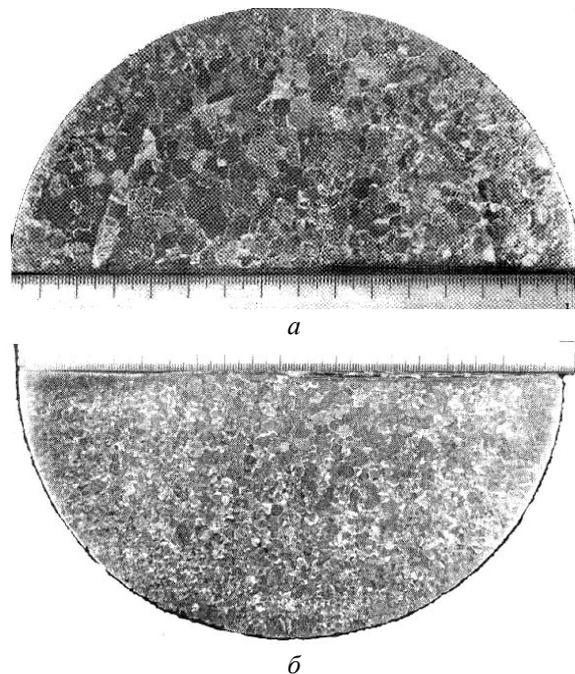


Рис. 5. Макроструктура сплава Zr1Nb после первого (а) и второго (б) вакуумно-дугового переplава

Из полученных первым переplавом слитков после их механической обработки были собраны электроды для второго переplава и проведены плавки при соотношении диаметра электрода к диаметру кристаллизатора 0,75. Макроструктура полученного слитка приведена на рис. 3, б, она представляет собой более однородную структуру со средним размером зерен ~ 2,70 мм. Твердость НВ металла после второго переplава составляет 1419...1438 МПа. Микроструктурные исследования показали идентичность микроструктур полученных слитков и штатного сплава Э-110, в полученном сплаве отмечается довольно равномерная микроструктура по высоте и сечению слитка.

Содержание примесей и легирующего элемента в слитках сплава после второго переplава в целом удовлетворяют требования ТУ 95.166-98 на сплав Э-110. Содержание кислорода в них находится в пределах 0,07...0,93 мас.%. Слитки сплава КТЦ-110 из-за особенностей монтажа расходоуемых электродов для второго переplава состояли из двух частей и поэтому имеют небольшое различие по содержанию кислорода по высоте.

В слитках после второго переplава наблюдается незначительное уменьшение концентрации некоторых металлических примесей (алюминий, хром) в результате их испарения при плавке, а также углерода вследствие образования летучих соединений с

кислородом. В целом можно констатировать, что содержание металлических примесей в полученных слитках коррелируется с исходным после первого и второго переплавов и удовлетворяет требованиям

ТУ 95.166-98. Химический состав слитков сплава Zr1Nb после второго вакуумно-дугового переплава приведен в таблице.

**Содержание примесей в слитках Zr1Nb после второго вакуумно-дугового переплава, мас.%**

| Примесь | O             | N                 | C               | Hf            | F       | Nb          | Si             | Fe     |
|---------|---------------|-------------------|-----------------|---------------|---------|-------------|----------------|--------|
| Zr1Nb   | 0,07...0,93   | 0,0008...0,0014   | 0,008...0,01    | 0,015...0,036 | <0,0005 | 0,94...1,02 | 0,001...0,002  | 0,012  |
| Э-110*  | 0,1           | 0,006             | 0,02            | 0,05          | 0,003   | 0,9...1,1   | 0,02           | 0,05   |
| Примесь | Ni            | Al                | Cu              | Ca            | Mn      | Ti          | Cr             | Mo     |
| Zr1Nb   | 0,002...0,003 | 0,00011...0,00022 | 0,0024...0,0045 | <0,0005       | <0,0005 | <0,0001     | 0,001...0,0016 | <0,001 |
| Э-110*  | 0,02          | 0,008             | 0,005           | 0,03          | 0,002   | 0,005       | 0,02           | 0,005  |
| Примесь | Cd            | K                 | Li              | Cl            | Pb      | B           | Be             |        |
| Zr1Nb   | <0,00001      | <0,0005           | <0,00001        | <0,0005       | <0,001  | <0,00001    | <0,00001       |        |
| Э-110*  | 0,00003       | 0,004             | 0,0002          | 0,003         | 0,005   | -           | 0,003          |        |

Примечание: \*Для сплава Э-110 в соответствии с ТУ 95.166-98.

Сравнительная оценка химического состава исходного слитка КТЦ-110 после ЭЛП и полученного в результате двойной ВДП показала, как и ожидалось, металл, полученный способом ВДП, отличается большей чистотой и стабильностью по содержанию примесей. Если в сплаве КТЦ-110 после ЭЛП содержание кислорода 0,10...0,14 мас.% и выше, то в металле ВДП с добавлением йодидного циркония содержание его в слитках составляет 0,07...0,93 мас.%. В слитках ЭЛП металла были обнаружены дефекты металлургического происхождения (раковины, инородные включения, поры), в металле после ВДП, подвергнутом визуальному и металлографическому контролю, подобные дефекты отсутствовали. Принципиальные различия в технологии получения сплава методами ЭЛП и ВДП, обуславливают формирование в них макроструктуры различных типов. В металле ЭЛП неравномерная по длине (высоте) и сечению слитка макроструктура со значительной разнотерностью, а также наличием наружной зоны столбчатых кристаллов и наиболее неблагоприятная структура в середине слитка, где наблюдается аномальный рост отдельных зерен β-фазы. В слитках ВДП обнаружена существенная разница в формировании макроструктуры: по сечению слитка – мелкое равноосное зерно размером до 6,0 мм, по высоте наблюдаются вытянутые макрозерна до 12,1 мм.

И еще один немаловажный аспект. Как указывалось выше, концепция развития ядерно-топливного цикла в Украине призвана решить ряд важнейших задач развития отечественной атомной энергетики, и одной из таких задач является организация производства циркониевого проката в нашей стране. Реализация этой задачи приведет в дальнейшем к проблеме переработки отходов и оборотов на стадиях металлургического и деформационного переделов. Часть отходов, что удовлетворяет требования ТУ 95.166-98 по химическому составу, может быть возвращена в производство трубной заготовки. Поэтому, применяемые в настоящей работе трубки

из циркониевого сплава использовались как модели отходов будущего трубного производства, что несомненно важно с точки зрения экономической эффективности циркониевого производства.

## ВЫВОДЫ

Применение метода двойной вакуумно-дуговой плавки позволяет эффективно улучшать химический состав и структурное состояние слитков сплава циркония с 1 мас.% ниобия. При первом ВДП осуществляется снижение содержания кислорода в результате добавки йодидного циркония и происходит очистка сплава от легколетучих и неметаллических примесей, второй переплав обеспечивает однородность легирующего компонента и примесей по сечению и высоте слитка, создает более однородную структуру и дальнейшую очистку от металлических примесей и углерода.

Установлено, что по химическому составу, качеству поверхности, внутренней структуре и механическим свойствам сплав, полученный методом двойной ВДП, имеет преимущества перед сплавом, полученным методом ЭЛП. Показана принципиальная возможность использования части отходов трубного производства при производстве трубной заготовки на этапе металлургического передела слитка сплава Zr1Nb, что позволит повысить эффективность циркониевого производства в целом.

Результаты исследования химического состава, структуры и некоторых свойств сплава Zr1Nb, полученного двойным вакуумно-дуговым переплавом, показали, что полученный сплав подобен штатному сплаву Э-110, хотя для окончательного установления их идентичности необходим широкий спектр физико-механических и коррозионных исследований.

Работа выполнена в рамках Программы проведения фундаментальных исследований по атомной науке и технике ННЦ ХФТИ.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.А.П. Чернов. Перспективы развития ядерно-топливного комплекса в Украине //Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике», 14-19 июня 1999 г, Алушта, Крым. Харьков. 1999, с. 3–5.
- 2.А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: «Энергоатомиздат». 1994.
- 3.Г.А. Некрасов, Б.Г. Парфенов, Ю.В. Смирнов, А.С. Пилаев. Производство циркониевых сплавов и технические требования, предъявляемые к ним //Атомная техника за рубежом. 1978, №3, с. 17–27.
- 4.Н.М. Бескорвайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: «Энергоатомиздат». 1995.
- 5.Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чупринко, К.А. Линдт и др. Производство циркония и гафния на ПО «ПХЗ» для удовлетворения потребностей атомной энергетики //ВАНТ. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (62), (63). 1994, в.2,3, с. 114–124.
- 6.В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Влияние вакуумной среды на процессы рафинирования металлов //ВАНТ. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2000, №4, с. 90–93.

### ВАКУУМНО-ДУГОВИЙ СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТРУБНОЇ ЗАГОТІВКИ ІЗ СПЛАВУ Zr1%Nb

*В.М. Ажажа, А.Ф. Болков, Б.В. Борц, І.М. Бутенко, О.Ф. Ванжа, В.М. Воеводін, М.П. Вьюгов, П.М. Вьюгов, Л.В. Горозжанкіна, І.Б. Доля, О.Є. Кожевніков, С.Д. Лавриненко, В.В. Левенець, К.А. Ліндт, І.М. Неклюдов, М.М. Пилипенко, В.М. Пелих, В.І. Попов, Г.Р. Семенов, В.А. Щетинін*

Приведені результати досліджень по застосуванню подвійної вакуумно-дугової плавки електродів, що витрачаються, складених із застосуванням потрійної шихти, для отримання злитків сплаву Zr1Nb з високими технологічними властивостями. Дослідження хімічного складу, структури і деяких властивостей сплаву Zr1Nb, показали ідентичність одержаного сплаву штатному сплаву Э-110.

### VACUUM-ARC METHOD OF OBTAINING OF PIPE INGOT FROM THE ZR1%NB ALLOY

*V.M. Azhazha, A.F. Bolkov, B.V. Borts, I.N. Butenko, A.F. Vanzha, V.N. Voevodin, N.P. V'yugov, P.N. V'yugov, L.V. Gorozhankina, I.B. Dolya, O.E. Kozhevnikov, S.D. Lavrinenko, V.V. Levenets, K.A. Lindt, I.M. Neklyudov, M.M. Pylypenko, V.N. Pelyh, V.I. Popov, G.R. Semenov, V.A. Schetinin*

The results of researches on application of double vacuum-arc melting of the consumable made with the use of triple charge, for the obtaining of the alloy Zr1Nb ingots with high technological properties are resulted. Researches of chemical composition, structure and some properties of the alloy Zr1Nb, showed the identity of the got alloy to the regular alloy E-110.