

С. В. Ладохин, Н. И. Левицкий, Т. В. Лапшук

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ОТХОДОВ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ СПЛАВА СИСТЕМЫ Zr-1 Nb В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ГАРНИСАЖНОЙ УСТАНОВКЕ

Дана оценка качества литых заготовок из сплава системы Zr-1 Nb, полученных из литейных отходов в электронно-лучевой гарнисажной установке. Конкретизированы возможные области применения металла.

Ключевые слова: цирконий, сплав, литейные отходы, электронно-лучевая плавка.

Проведено оцінку якості литих заготовок зі сплаву системи Zr-1 Nb, які одержано із ливарних відходів в електронно-променевої гарнісажній установці. Конкретизовано можливі області застосування металу.

Ключові слова: цирконій, сплав, ливарні відходи, електронно-променева плавка.

The quality of casts billets from Zr-1 Nb alloy, which were casted in electron-beam skull installation, is estimated and the possible directions of metal use are defined.

Keywords: zirconium, alloy, casting waste, electron-beam melting.

Сплав Zr-1 Nb на основе циркония кальциетермического восстановления отечественного производства (КТЦ110) [1] является аналогом российского сплава Э110 (ТУ 95.166-98) на основе циркония электролитического восстановления, выпускаемого Чепецким механическим заводом (г. Глазов, Удмуртия, РФ) [2]. Предполагалось, что этот сплав станет основой для производства тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), сборок и других конструкций атомных реакторов в рамках программы создания ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) в Украине [3]. Однако в последнее время среди специалистов начинает преобладать мнение о целесообразности перехода на магниетермическое восстановление, которое используется в мировой практике. Основным методом плавки циркония при этом является вакуумно-дуговая плавка, для которой расходные заготовки формируются из губки циркония [2].

Особенностью работ, которые выполняются во ФТИМС по плавке циркония, является использование электронно-лучевых технологий [4]. Возможные технологические схемы электронно-лучевой плавки циркония различными методами восстановления рассмотрены в работе [5], в которой было высказано предложение о целесообразности применения при плавке циркониевой губки пушек высоковольтного тлеющего разряда (ВТР). Эффективность применения этих пушек была показана еще в 90-х годах прошлого столетия при получении слитков из губки титана [6, 7]. В настоящее время эти пушки широко используются в практике отечественного промышленного производства титана из губки [8].

Однако провести эксперименты по плавке циркониевой губки пушкой ВТР не представляется возможным как из-за отсутствия производства губки в нашей стране, так и ввиду сложности приобретения необходимого количества губки для эксперимента. В связи с этим было принято решение, учитывая вообще отсутствие опыта плавки циркония пушками ВТР, провести плавки этой пушкой циркония каль-

циетермического восстановления с получением трубных заготовок по технологиям, описанным в [9], но с использованием в качестве шихты литейных отходов, а не слитков паспортизированного циркония*.

Полученные заготовки показаны на рис. 1, а результаты проведенных исследований металла этих заготовок изложены в работе [10]. Основным важным для практики выводом указанной работы является заключение о невозможности использования получаемого из литейных отходов сплава для нужд ядерной энергетики из-за наличия в нем примесных элементов и опасности насыщения сплава кислородом из рабочего газа, применяемого в пушке ВТР.

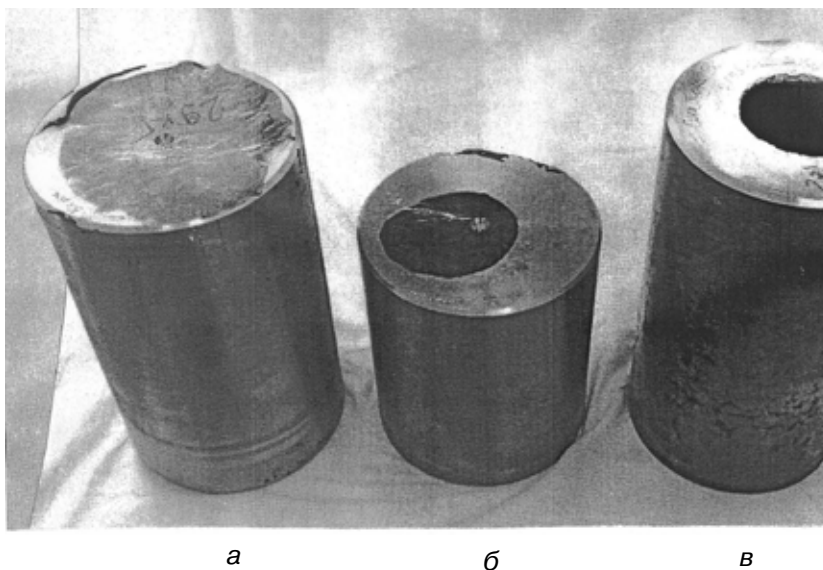


Рис. 1. Литые трубные заготовки из литейных отходов сплава КТЦ110: а – получена литьем в стационарную форму с наложением электромагнитных полей на расплав, масса 29 кг; б – получена литьем в стационарную форму, масса 20 кг; в – получена центробежным литьем, масса 23 кг

Учитывая изложенное, в данной статье результаты работы [10] по получению трубных заготовок рассматриваются не с точки зрения изготовления труб-оболочек ТВЭЛов, а возможности использования металла для других целей. Перспективными областями применения циркония и его сплавов являются химическая промышленность (высокая стойкость к воздействию агрессивных сред), медицина (высокая стойкость к воздействию биологических сред и хорошая биосовместимость), бытовая техника (отличные гигиенические свойства). В этих случаях применение указанных материалов ограничивается, по существу, только их высокой стоимостью, и использование литейных отходов позволяет заметно снизить стоимость изделий по сравнению с их изготовлением из первичного металла.

С целью оценки возможностей использования сплава КТЦ110, полученного из литейных отходов, в указанных выше областях проводилось изучение однородности полученных заготовок (рис. 1) по химическому составу, твердости и структуре в разных частях слитка.

Относительно качества заготовок следует отметить, во-первых, разную их массу, а во-вторых, очевидное отсутствие стабильности проведения технологического процесса выплавки заготовок, что видно даже из их фотографий. Существенная разница в массе отливок должна влиять на условия формирования структуры заготовок.

*Плавки проводились на установке ХЭЛП-1 под руководством гл. технолога В. Б. Чернявского

Новые литые материалы

Что касается однородности металла в заготовках, то об этом можно судить по данным химического анализа (табл. 1) и результатам измерения твердости (табл. 2 и 3), а также по микроструктурам заготовок.

Таблица 1. Химический состав сплава КТЦ110

Элемент	Содержание, %мас.						сплав Э110
	заготовка 1		заготовка 2		заготовка 3		
	центр	край	центр	край	центр	край	
Nb	1,03	0,96	0,92	0,99	1,08	0,96	0,9-1,1
Hf	0,025	0,026	0,09	0,086	0,0075	0,0061	0,05
Cd	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,00003
Si	0,0016	0,0014	0,011	0,0077	0,007	0,0075	0,02
Al	0,0002	0,00067	0,00012	0,00007	0,0002	0,0003	0,008
Ni	0,0021	0,0022	0,006	0,0038	0,012	0,011	0,02
Cu	0,021	0,031	0,0019	0,0014	0,04	0,0014	0,005
Ca	0,00009	0,0005	0,00008	0,00007	0,00014	0,00012	0,03
Mn	0,00015	0,0006	0,00026	0,00022	0,0008	0,0002	0,002
Pb	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,005
Ti	0,0093	0,0097	0,0041	0,0035	0,0015	0,00095	0,005
B	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,00005
Be	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,003
Fe	0,05	0,14	0,02	0,028	0,06	0,03	0,05
Cr	0,0005	0,0005	0,00017	0,00013	0,0006	0,0003	0,02
O	0,08	0,082	0,09	0,08	0,095	0,09	0,1
C	0,01	0,01	0,025	0,03	0,025	0,017	0,02
N	0,0006	0,00055	0,001	0,00085	0,001	0,001	0,006
F	0,00015	0,0001	0,00018	0,00032	0,0002	0,00015	0,003
Mo	0,001	0,001	0,0023	0,0018	0,0017	0,0009	0,005
Li	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,0002
K	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,004
Cl	0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,003
Sn	0,37	0,35	0,09	0,1	0,38	0,42	0,05

Примечание: анализ выполнялся по центру и краю темплетов, вырезанных из средней части заготовок

Таблица 2. Твердость боковых поверхностей заготовок

Номер заготовки	Твердость, МПа			
	0	90°	180°	270°
1	3570	3580	3520	3520
2	4020	3990	3950	3980
3	3970	3920	3920	3940

Химический состав определяли спектральным методом в образцах, взятых из центра и края темплетов толщиной 20-25 мм, вырезанных из верхней, средней и нижней части заготовок. Результаты анализа сравнивали с химическим составом

Таблица 3. Твердость темплетов заготовок (по сечению)

Номер заготовки	Твердость, МПа					
	верх		середина		низ	
	«-»	«⊥»	«-»	«⊥»	«-»	«⊥»
1	2770	2770	2770	2770	2770	2600
2	2770	2770	2770	2770	2770	2770
3	2770	2770	2770	2770	2770	2770

Примечание: «-» – продольное направление, «⊥» – поперечное направление

сплава Э110. Твердость по Бринеллю определяли с помощью прибора ТДМ (твердомер динамический, малогабаритный) на верхней и нижней поверхности заготовок, их боковых поверхностях и по сечению заготовок. В последнем случае измерения проводили в поперечных и продольных сечениях. Микроструктуру изучали с помощью оптического микроскопа МИМ-10 на темплетах, вырезанных из средней части заготовок.

Анализируя данные табл. 1, следует учитывать, что отсутствие сведений о химическом составе компонентов исходной шихты не позволяет провести однозначную трактовку полученных результатов. По основному легирующему элементу (Nb) заготовки практически не отличаются, и его содержание соответствует ТУ. Что касается других элементов, то наблюдаемое повышенное содержание олова во всех трех заготовках, титана и железа в заготовке 1 и гафния в заготовке 2 объясняется неудовлетворительной шихтовкой. Повышенное содержание меди в заготовках 1 и 3, скорее всего, является следствием взаимодействия расплава с материалом формы при заливке заготовок. В пользу такого предположения свидетельствует то обстоятельство, что повышенное содержание этого элемента наблюдается в заготовках, которые формировались с наложением внешних воздействий на расплав – электромагнитного поля (заготовка 1) и центробежных сил (заготовка 3).

Относительно других примесных элементов следует отметить, что их содержание в заготовках находится либо на уровне сплава Э110 (O, C, Ti, Fe), либо на порядок или даже два (остальные элементы в табл. 1) меньше содержания этих элементов, регламентированного ТУ 95.166-98. В общем, сумма примесных элементов в полученных заготовках составляет 0,2-0,3 %, что на 30-50 % меньше, чем в сплаве Э110 (~0,4 %). Это дополнительно свидетельствует о хорошей рафинирующей способности электронно-лучевой литейной технологии.

В принципе наличие интенсивного электромагнитного перемешивания расплава в тигле должно обеспечивать равномерный состав сплава в отливках, что, собственно, и подтверждается результатами химического анализа, приведенного в табл. 1. Дополнительными подтверждениями высокой однородности материала отливок являются результаты изучения твердости сплава. В табл. 2 и 3 представлены данные изучения твердости соответственно на боковых поверхностях заготовок и по сечению темплетов, вырезанных из разных зон заготовок.

Анализ данных этих таблиц показывает, что наименьшее значение твердости с наименьшим отклонением от средней величины наблюдается на темплетах, что представляется естественным, поскольку отсутствует влияние разного рода «краевых» эффектов. В целом полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой однородности заготовок и целесообразности применения внешних воздействий для достижения лучшей однородности литого металла.

Подтверждением высокой однородности полученных заготовок служат и данные металлографических исследований, проведенных на темплетах, вырезанных из средней части заготовок. Вообще вопрос об особенностях структуры сплава от-

носится к наиболее важным для характеристики литых изделий. В данном случае он усложняется тем, что отливки получались с использованием различных внешних воздействий. На рис. 2 представлены микроструктуры центральной части темплетов.

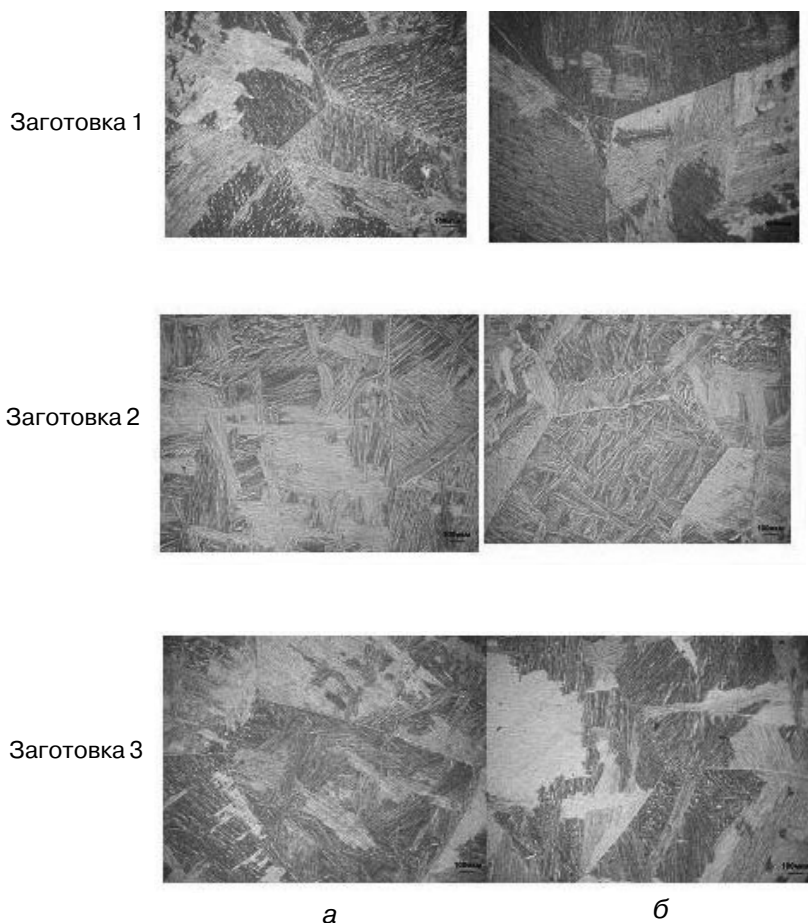


Рис. 2. Микроструктура сплава КТЦ110 (центр темплета): а – в продольном направлении; б – в поперечном

Сопоставление фотографий микроструктур дает возможность сделать вывод о близком характере структур заготовок 1 и 3 и несколько отличной в этом плане структуры заготовки 2, что можно объяснить следующими соображениями. Внутриверенная структура циркониевых сплавов в литом состоянии определяется химическим составом и скоростью охлаждения в процессе затвердевания. По мере увеличения легирования толщина α -пластин уменьшается при одновременном уменьшении размеров колоний пластин, имеющих одинаковую или близкую ориентировку. В этом же направлении влияет и увеличение скорости охлаждения. Поскольку химический состав металла практически не отличается, то разница в микроструктурах всех трех заготовок, на наш взгляд, объясняется именно вторым фактором, что обусловлено разной массой расплава. Так, если в заготовке 1 (масса 29 кг) микроструктура характеризуется тонкими пластинами α -фазы, которые зарождаются на границах зерна высокотемпературной β -фазы и прорастают практически через все зерно в основном в двух ориентировках, то в заготовке 3 (масса 23 кг) и особенно в заготовке 2 (масса 20 кг) наблюдается большее число ориентировок с образованием так называемой «корзинчатой» структуры, зарождение меньшей по размерам α -фазы происходит не только на границах зерна β -фазы, а и в его объеме, что может свидетельствовать о наличии в нем образований с малоугловыми

границами, характерными для более высоких скоростей охлаждения. Структуры подобного типа отличаются, как правило, высокими значениями прочностных и пластических характеристик. Доказательством этого в данном случае могли бы служить испытания образцов на растяжение с определением пределов прочности и текучести, относительного удлинения и сужения, а также на ударную вязкость. Требуют дополнительного изучения и причины высокой твердости материала заготовок по сравнению со сплавом Э110, получаемого методом вакуумно-дуговой плавки (1530-1610 МПа) [11], на что могли бы дать ответ исследование тонкой структуры и фазовый анализ. Учитывая, что рабочим газом пушки ВТР является водород, следовало бы провести определение в металле водорода.



Список литературы

1. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины / Ю. Ф. Коровин, В. К. Чупринко, К. А. Линдт и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1994. – № 2 (62). – С. 114-124.
2. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко и др. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. – 89 с.
3. Исследования и разработки по развитию производства циркониевых сплавов и изделий в Украине / А. П. Чернов, Г. Р. Семенов, В. И. Лапшин и др. // Труды 14-й Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Крым. 12-17 июня 2000 г. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. – С. 98-100.
4. Электронно-лучевая плавка в литейном производстве / Под ред. С. В. Ладохина. – Киев: Сталь, 2007. – 626 с.
5. *Ладохин С. В., Вахрушева В. С.* Перспективы применения электронно-лучевой плавки для получения сплавов циркония в Украине // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 4. – С. 22-27.
6. Электронно-лучевой переплав титановой губки – новый способ получения титановых слитков и слябов / А. Л. Тихоновский, С. В. Ахонин, А. А. Тур, А. В. Туник // Пробл. спец. электрометаллургии. – 1993. – № 1. – С. 66-70.
7. Electron Beam Melting Titanium Sponge Using High-Voltage Glow Discharge Guns / A. L. Tikhonovskii et. al. // Advances in Spec. Electrometallurgy. – 1993. – № 10. – P. 70-73.
8. *Ковальчук Д. В., Кондратий Н. П.* Электронно-лучевой переплав титана – пути развития // Литье и металлургия. – 2009. – № 3 (48). – С. 275-282.
9. *Гладков А. С.* Особливості електронно-променевої гарнісажної плавки сплаву Zr-1 Nb і розробка технології виготовлення трубних заготовок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Київ, 2009. – 20 с.
10. Выплавка сплава КТЦ-110 в электронно-лучевой гарнисажной установке с использованием пушки высоковольтного тлеющего разряда / С. Д. Лавриненко, С. В. Ладохин, Н. Н. Пилипенко и др. // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). – 2014. – № 1 (89). – С. 151-158.
11. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.

Поступила 06.05.2014