

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ВЫПЛАВКА БИНАРНОГО СПЛАВА ЦИРКОНИЙ–ГАФНИЙ ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

В. А. Савенко¹, Е. А. Харитонова²

¹ГНПП «Цирконий».

51900, г. Камянское, пр. Аношкина, 179, Украина.

²Днепродзержинский государственный технический университет.

51900, г. Камянское, ул. Днепростроевская, 2. E-mail: eah@ukr.net

Предложена и описана металлотермическая и электронно-лучевая технологии получения конструкционного сплава цирконий–гафний с широким спектром физических свойств, пригодного для нейтронной защиты и термохимических катодов. Изложены результаты опытно-промышленных плавок совместного кальцийтермического восстановления фторидов циркония и гафния в присутствии железа в индукционной вакуумной печи типа ИСВ-1.0-ПХ-И1 и электронно-лучевого переплава слитков тройного сплава на установках УЭ-177РД, УЭ-178. Двойной сплав цирконий–24 % гафния по химсоставу соответствует требованиям на материалы ядерной чистоты, пригодным для деформации их в изделия различного назначения (лист, пруток, проволока, труба). Библиогр. 20, табл. 3, ил. 6.

Ключевые слова: цирконий; гафний; сплав; кальций; металлотермия; фториды; шихта; вакуумно-дуговой переплав; ядерная чистота; вакуумная печь; нейтронная защита

Введение. Производство чистого гафния в мире ограничено, т. к. его применение чаще всего связано с атомной энергетикой.

Основным сырьем для получения гафния является минерал — циркон, из которого извлекается цирконий ядерной чистоты для производства твэлов, применяемых в ядерных реакторах.

Гафний также является стратегическим металлом, т. к. применяется в узлах атомных подводных лодок ведущих стран НАТО и Китая. Основные мощности по производству гафния сосредоточены в США, которые не допускают неконтролируемого потребления, накапливая гафний в резерве.

Цирконий и гафний с точки зрения химии и физики — это аналоги, а с позиции атомной техники антиподы.

Поперечное сечение захвата нейтронов цирконием составляет 0,18, а гафнием — 106,0 барн, при этом гафний поглощает резонансно быстрые нейтроны с энергией выше тепловой. Наличие 2 % Hf в Zr (природное соотношение) повышает это сечение в 20 раз, что неприемлемо для ядерного топлива. Технологии получения гафния и изготовление из него изделий описаны в работах [1–3].

Коэффициенты разделения циркония и гафния при переработке циркона должны быть не менее 200. Применение получаемого при этом гафния в основном приходится на регулирующие стержни реакторов, т. к. сечение захвата нейтронов и физические свойства позволяют обеспечить безопасность и экологию АЭС в течение 30 лет, что

значительно больше, чем в случае применения известных поглощающих материалов на основе сплавов индий–кадмий–серебро, карбида бора, титаната диспрозия и других материалов. Консервативность подходов к использованию реакторных материалов не позволяет уже сегодня увеличить его производство. Мощности по производству циркония для мировой атомной энергетики оцениваются до 6 тыс. т в год, но они загружены лишь на 50 %, что предполагает возможность получения гафния в количестве до 60 т в год при наличии стабильного рынка сбыта его изделий [4].

К сожалению такое количество гафния ядерная техника потребить не может. Вместе с тем, цена на пластичный гафний ядерной чистоты постоянно растет и достигла 600 дол. США/кг [5, 6]. Учитывая, что цена на цирконий ядерной чистоты относительно стабильна, вопрос цены на гафний определяется только объемами его потребления. Применение гафния в других областях техники также ограничено, что делает актуальной практическую задачу расширения областей его применения с учетом уникальных физических свойств. Технология производства изделий из гафния, в т. ч. листа, проволоки, трубы, является более сложной, чем из циркония, поэтому цена на изделия из гафния более высокая. Использование гафния, основанное на его ядерных свойствах, возможно в разнообразных материалах для обеспечения нейтронной защиты, которые могут применяться и в военной технике для защиты личного состава от воздействия нейтронных боеприпасов, для хране-

ния отработанного облученного ядерного топлива в контейнерах, где плотность нейтронного потока на их поверхности должна быть равна нулю. Применение гафния как поглощающего материала возможно в виде листа, но его удельный вес делает изделия тяжелыми и дорогими. Легирование меди, палладия, тантала, вольфрама и других тугоплавких металлов не требует большого количества гафния и проблемы рынка его сбыта не решает. Сплавы гафния с другими металлами (никелем, железом, алюминием) применяются только в качестве лигатур для легирования тугоплавких сплавов, т. к. они хрупкие и не подлежат деформации. Естественным напарником гафния для производства пластичных конструкционных металлов с высокими эксплуатационными свойствами при высоких температурах является его аналог — высокочистый цирконий.

Известны сплавы с 4,5 и 20 % гафния. Сплав Zr–20 % Hf по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру, но при этом он дешевле последнего. Эти сплавы дешевле и чистого гафния. Получение сплавов цирконий–гафний снимает контроль за их применением в области производства поглощающих материалов. Обычным способом получения тугоплавких сплавов является многократный вакуумно-дуговой переплав (ВДП) смеси металлов, который реализуется в вакуумно-дуговых печах, что обеспечивает равномерное распределение металлов в сплаве и необходимую микроструктуру. Осложняет этот процесс большая разница в удельном весе циркония и гафния (6,5 и 13,1 г/см³ соответственно).

Для ВДП необходимо производство особо чистых и более дорогих индивидуальных металлов, в результате чего получают слитки весом от 300 до 5000 кг, которые требуют весьма затратных, энергоемких процессов переплава и деформации. Развитие электронно-лучевой технологии и электронно-лучевого оборудования в Украине позволило впервые организовать альтернативное мировым технологиям кальцийтермическое производство гафния ядерной чистоты через процессы получения двойного или тройного сплава в слитках весом от 30 до 80 кг с последующим рафинированием в электронно-лучевой установке (ЭЛУ), чтобы более удобно и экономично деформировать их из слитков, как правило, небольшой геометрии (диаметром от 90 до 160 мм). Известно потребление гафния в виде термохимических катодов [7], диаметр которых может изменяться от 1,8 до 2,8 мм, и прутков для пэллов (8,2 м) [8, 9].

Кальцийтермический процесс совместного восстановления высокочистых фторидов цир-

кония и гафния, как альтернативный процессам Кролля и электролиза из расплавленных солей, стал возможен только после разработки сублимационной технологии и оборудования для тонкой очистки их фторидов от газовых и других летучих примесей, электронно-лучевой технологии очистки тугоплавких металлов от более летучих примесей переходных и других металлов, разработки эффективного коррозионно-стойкого технологического оборудования, вакуумно-индукционных печей для получения многокомпонентных сплавов и ЭЛУ для их рафинирования.

Целью данного эксперимента является получение тугоплавкого сплава Zr–25 % Hf ядерной чистоты в виде слитка диаметром 160 мм.

Методика промышленного эксперимента. Исходное сырье, сублимированные в вакууме порошки фторидов Zr и Hf с удельной поверхностью 170 см²/г, полученные по экстракционно-фторидной технологии, и порошок карбонильного железа шихтуют в заданном соотношении. Стружку кальция с избытком 5...10 мас. % от стехиометрии, которая образуется из слитка весом 30 кг в атмосфере аргона, расфасовывают по порциям. Для восстановительной плавки используют индукционную вакуумную печь типа ИСВ-1.0-ПХ-И1 с медным водоохлаждаемым секционным тиглем диаметром 500 мм.

Шихту фторидов Zr и Hf с порошком железа и стружку кальция размещают в тигле послойно: порция кальция (2...2,5), порция тетрафторида гафния (ТФГ) и тетрафторида циркония (ТФЦ) (3...4 кг). Отношение высоты шихты к ее диаметру выдерживают в пределах 1,0...2,4, при этом максимальная высота шихты не должна превышать 80 % высоты тигля. В верхней части шихты устанавливают две термопары в циркониевых чехлах: первую в центре над шихтой, вторую на уровне 150 мм ниже поверхности шихты и 30 мм от стенки тигля.

Печь герметизируют, вакуумируют насосами АВЗ-125 до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст., НВБМ-5 до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Все элементы печи охлаждают водой, что обеспечивает их надежную эксплуатацию. Натекание в печи составляет не более 500 л·мкм/с. Плавильную камеру заполняют аргоном. Нагрев шихты производится преобразователем ОПЧ-500 при мощности 50...150 кВт. При достижении температуры 100 °С в верхнем слое шихты реакцию восстановления инициируют путем резкого увеличения мощности. После прохождения реакции избыточное давление аргона поддерживают на уровне 0,05 атм. Продукты реакции

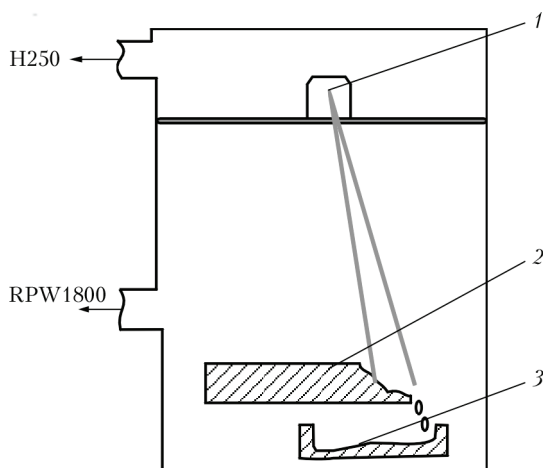


Рис. 1. Схема электронно-лучевой установки УЭ-177РЛ: 1 — электронная пушка; 2 — черновой слиток; 3 — кристаллизатор

охлаждают до 40 °С и затем с помощью механизма выдавливания разгружают, взвешивают и анализируют.

Слиток подвергают тройному электронно-лучевому рафинирующему переплаву в печи УЭ-178 с использованием промежуточной емкости. Для возможности вертикальной загрузки в печь УЭ-178 черновой слиток диаметром 500 и высотой 75 мм разрезают на три части в электронно-лучевой установке УЭ-177РЛ (рис. 1). Установка имеет одну электронную пушку мощностью 60 кВт с квадрупольной линзой для получения электронного луча в виде прямоугольника длиной 50...70 и шириной 3...5 мм. Схемы разрезки чернового слитка и сборки электрода приведены на рис. 2.

В печи УЭ-178 установлены 6 электронных пушек суммарной мощностью 320 кВт (рис. 3) [10]. Четыре пушки (1, 2, 3, 4) используют для нагрева заготовки, подвешенной на механизме вертикальной подачи и нагрева металла в промежуточной емкости. Пушка 5 служит для нагрева металла в районе сливного носка промежуточной емкости, а 6 — в кристаллизаторе.

Результаты и обсуждение. В ходе плавки определены оптимальные технологические параметры по компонентам исходной шихты. Материальный

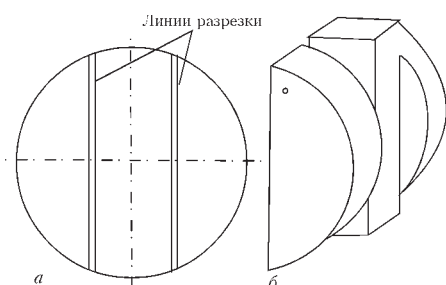
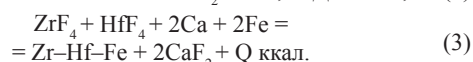


Рис. 2. Схема разрезки чернового слитка (а) и сборки электрода (б)

баланс восстановительных плавов фторидов циркония и гафния кальцием с получением тройного сплава приведен в табл. 1, а характеристика исходных материалов — в табл. 2. Исходные материалы анализировали на содержание кислорода и углерода, а в ТФЦ до и после сублимации определяли удельную поверхность, значения которой косвенно указывают на количество сорбированных газов на поверхности порошка.

Процесс получения тройного сплава описывается уравнениями:



Выбор легирующего элемента (железа) сделан после анализа диаграмм состояния Zr-Fe и Hf-Fe (рис. 4).

Ввод железа позволяет снизить температуру плавления тройного сплава до 1700 °С и создать условия для перегрева продуктов реакции на 400...500 °С, что обеспечивает необходимое время для полного разделения шлака и металлической фазы, имеющих удельный вес 2,7 и 8,3 г/см³ соответственно и, как следствие, получить максимально высокий выход основных компонентов в слиток.

Скорость горения шихты в ходе металлургической реакции составляет до 10 см/с, что обеспечивает безопасность процесса и полноту его протекания и позволяет получить выход металлов в сплав на уровне 95...99 %. Избыток кальция в процессе восстановления составляет 5...10 % от стехиометрии, при этом содержание кислорода в слитке тройного сплава находится на уровне 0,12...0,14 %, азота — менее 0,005 %.

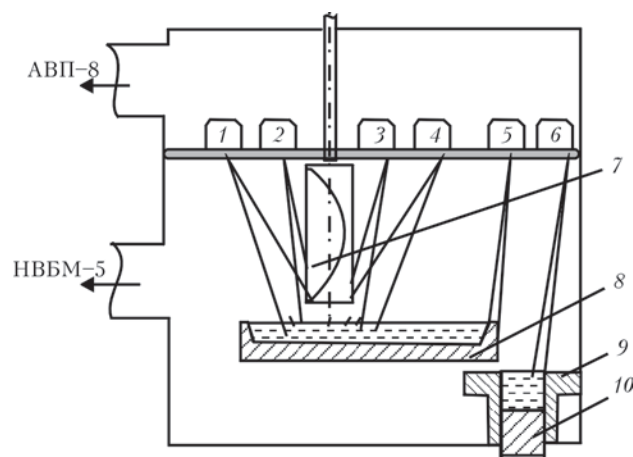


Рис. 3. Схема электронно-лучевой печи УЭ-178: 1-6 — электронные пушки; 7 — заготовка; 8 — промежуточная емкость; 9 — кристаллизатор; 10 — поддон

Таблица 1. Материальный баланс восстановительных плавков

Плавка	Исходные компоненты плавков									Продукты плавки	
	Кальций		Фторид циркония		Фторид гафния		Легирующий элемент (Fe)		Расчетная масса сплава, кг	Масса слитка, кг	Выход в слиток, %
	масса, кг	избыток, %	масса, кг	Zr, кг	масса, кг	Hf, кг	масса, кг	мас. %			
1	88,3	5	150	81,75	38,84	27,25	5,73	5	114,73	109	95
2	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	70,9	97,7
3	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	72	99,1
4	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	70,4	96,97
5	53,0	5	90	49,05	23,25	16,29	7,25	10	72,6	69,9	96,3

Вес загружаемой шихты в плавке 1 составил 283 кг, вес слитка тройного сплава — 109,0 кг при содержании железа 5 %, выход шлака — 174 кг, выход металлов в сплав — 95 %.

Наибольший выход металлов в сплав 99,1 % получен в плавке 3 при весе слитка 72 кг и содержании железа 10 %, что объяснимо снижением температуры его плавления, оптимальной величиной перегрева системы и увеличением времени для процесса разделения шлака и сплава (рис. 5).

В условиях процесса восстановления в индукционной печи не достигается стабильный прогрев шихты до максимально возможной оптимальной температуры 450...500 °С, в результате чего реакция начинается фактически при более низких температурах в шихте, когда локальный разогрев металлической стружки кальция достигает температуры плавления 842 °С. Появление жидкой фазы (расплавленной капли кальция) возможно в любой точке реактора, что приводит к перемешиванию газовых и жидких фаз в условиях минимального времени их нахождения в расплавленном состоянии, так как охлаждение стенок реактора водой происходит быстро и непрерывно, чтобы сохранить целостность и герметичность реактора.

Для контролируемого хода реакции, которая в целях безопасности должна гореть и развиваться сверху вниз, необходимо изменить метод ее зажигания путем устройства электрического запала в верхней части шихты, не допуская неконтролируемого начала реакции.

На выход металлов в слиток влияет избыток кальция, содержание легирующего элемента (железа) в шихте, удельная теплота реакции, величина перегрева продуктов реакции выше температуры плавления. Чем выше содержание железа в шихте, тем ниже температура плавления тройного сплава и больше величина перегрева продуктов реакции, что способствует увеличению выхода металлов в слиток.

Оптимальный режим процесса совместного восстановления фторидов циркония и гафния кальцием в присутствии карбонильного железа, высокая чи-

стота исходных солей, железа и восстановителя обеспечили максимальные технологические показатели и технические требования по химическому составу слитков тройного и двойного сплавов. Производительность установки с двумя холодными тиглями диаметром 500 мм позволяет получать до 300 кг тройного сплава и 350 кг шлака в сутки.

При электронно-лучевом переплаве (ЭЛП) тройного сплава получен слиток двойного сплава диаметром 160 мм и весом от 50 до 70 кг. Химический состав слитка приведен в табл. 3.

Тройной сплав цирконий–гафний–железо подвергали электронно-лучевому рафинированию, которое позволяет перегревать расплав, поддерживать над ним невысокое давление, которое определяется техническими возможностями вакуумной системы, выдерживать металл в жидком состоянии длительное время, изменять и контролировать скорость плавки и кристаллизации. Все это дает возможность наиболее полно и быстро проводить очистку от примесей [11].

ЭЛП рафинирует тугоплавкий сплав цирконий–гафний от легколетучих примесей. Концентрация их в металле зависит от кинетики процесса. Пары летучих примесей и химических соединений, образующихся над жидким металлом, откачивают в вакуумной системе и конденсируют на холодных экранах и охлаждаемых деталях печи.

Гафний и цирконий очищаются от кальция, свинца, железа, марганца, алюминия, меди, олова, хро-

Таблица 2. Характеристика исходных материалов

Материал	Площадь удельной поверхности, см ² /г	Содержание, мас. %		
		кислород	углерод	вода
ТФЦ (сублимированный)	5000	0,13	–	<0,01
Кальций (стружка по ТУ 002,10–79)	40	0,15	0,01	–
Железо карбонильное (порошок ОСЧ.6-2)	9000	0,40	0,018	–
ТФГ (сублимированный)	170	<0,02	<0,001	–
Карбонильное железо	10000	0,60	0,020	–

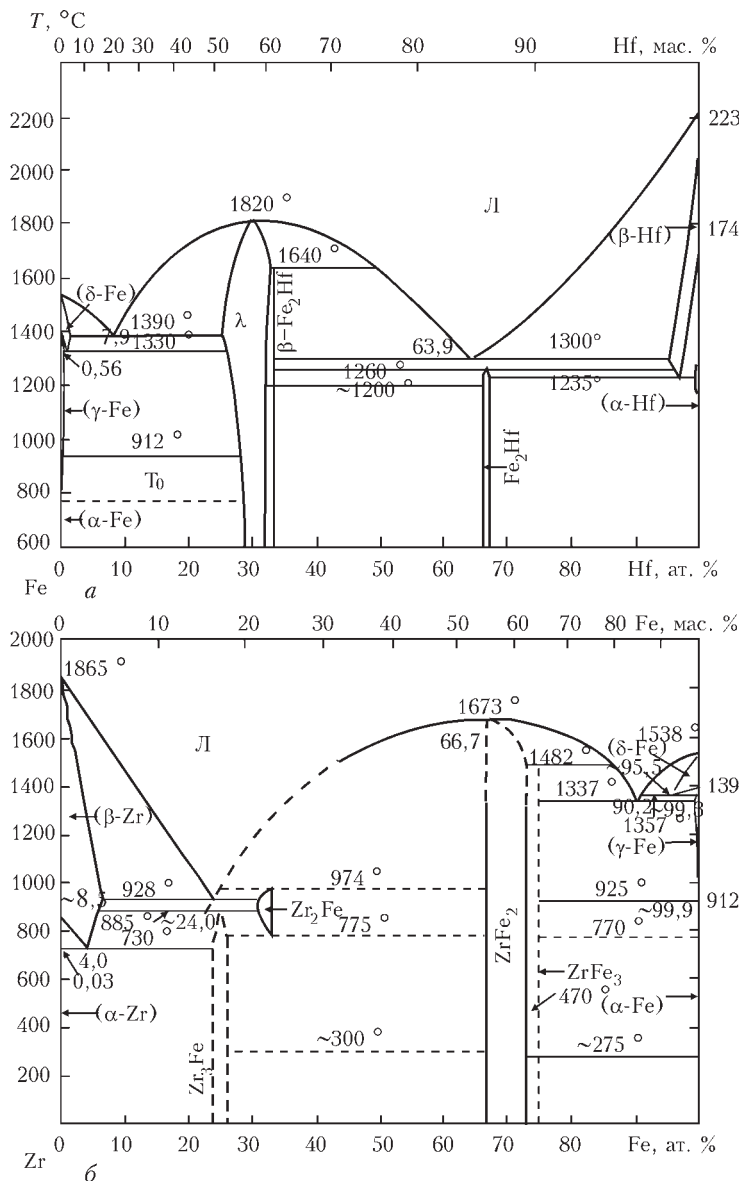


Рис. 4. Диаграммы состояния сплавов Hf-Fe (а) и Zr-Fe (б)

ма, кадмия, никеля. В результате образования лучевых соединений CO или моноокисей TiO, ZrO и HfO снижается содержание кислорода и углерода в сплаве. Этот процесс известен как рафинирование за счет «дистилляционного» раскисления [12].

Качество сплава по содержанию примесей и их распределение по геометрии слитка показывает,

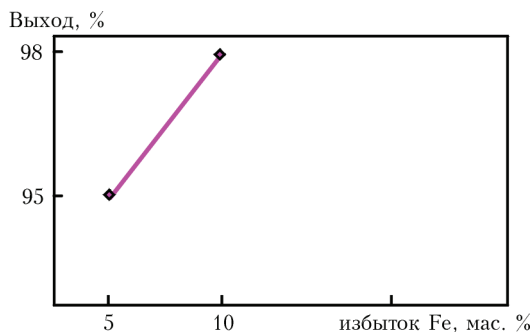


Рис. 5. График зависимости выхода металлов в слиток от содержания железа

что кислород, как основной легирующий элемент, равномерно распределен по его высоте, а железо содержится на уровне 0,08 мас. %. ЭЛП тройного сплава позволил снизить его концентрацию в сплаве более, чем в 100 раз. Объективным недостатком процесса рафинирования в ЭЛУ является испарение Zr и Hf совместно с железом в конденсат, который необходимо перерабатывать для извлечения металлов с целью улучшения экономических показателей производства. Выход конденсата при ЭЛП может составлять 25...30 % от веса слитка и чем больше содержание легирующего компонента, тем выше этот показатель. Это существенно снижает выход продукции.

Проведенные ранее работы по рафинированию кальцийтермического циркония показали, что при увеличении удельной мощности плавки не только ускоряется процесс рафинирования от металлических примесей, но происходит и рафинирование от кислорода за счет его удаления в виде монооксида ZrO.

Зная примесный состав сплава цирконий-гафний до ЭЛП, можно оценить параметры рафинирующей плавки (температуру, время и т. д.).

Оценим время и количество испарившейся примеси из кристаллизатора диаметром 90 мм при температурах расплава, К: 2505, 2600, 2700 и 2800. Глубина ванны металла составляет 1 см, а внутри этого объема идет постоянное перемешивание и отсутствует градиент концентрации примесей. Начальная концентрация алюминия, меди, никеля, титана, кремния и хрома находится в интервале 0,001...0,01, а железа — 3,0 мас. %. Конечная концентрация большинства примесей металлов должна быть менее 0,005 мас. %.

Расчет испарения примесей в процессе ЭЛП вели по каждой примеси отдельно. Это допущение облегчает математические расчеты.

Уменьшение концентрации примесей за счет испарения в процессе ЭЛП рассматривалось многими авторами [13–15].

Допустим, что N_A и N_B — число атомов А и В, находящихся в момент t в образце. В результате испарения в течение какого-то времени N_A и N_B изменяются:

$$dN_A = - \frac{P_A S dt}{\sqrt{2M_A kT\pi}}, \quad (4)$$

Т а б л и ц а 3. Химический состав слитка (плавка 1) сплава Zr-25 % Hf, мас. %

Место отбора пробы	Ca	Fe	Cr	Si	W	M ₀	O ₂	N ₂	Hf
1 бок	0,009	0,07	0,0005	0,019			–	–	23,5
2 бок	0,004	0,09	0,0004	0,020			–	–	23,5
3 бок	0,015	0,09	0,0004	0,023			–	–	24
4 бок	0,004	0,08	0,0004	0,014			–	–	24
Низ (торец)	0,014	0,08	0,0004	0,016	<0,001	<0,001	–	0,0028	22,8
Верх (торец)	0,022	0,06	0,0004	0,014			–	0,0045	22,8
Верх	–	–	–	–			0,13	–	–
Середина	–	–	–	–			0,12	–	–
Низ (сколы на O ₂)	–	–	–	–			0,14	–	–

$$dN_B = -\frac{P_B S dt}{\sqrt{2M_B k T \pi}}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; M_A и M_B — молекулярная масса атомов А и В; S — поверхность испарения; P_A и P_B — парциальные давления компонентов А и В.

Для разбавленных растворов, к которым применимы законы Рауля (растворитель А) и Генри (растворенная примесь В), P_A и P_B будут равны:

$$P_A = C_A P_A^0, \quad (6)$$

$$P_B = \gamma C_B P_B^0, \quad (7)$$

где P_A^0 и P_B^0 — упругости пара А и В при данной температуре; γ — коэффициент активности; C_A и C_B — молярные доли компонентов А и В, которые описываются уравнениями:

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \approx 1, \quad (8)$$

$$C_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N_A} \text{ при } N_A \gg N_B. \quad (9)$$

Проведя преобразование получаем отношение

$$\lg \frac{C_B}{C_B^0} = \left[\frac{\gamma P_B^0}{P_A^0} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} - 1 \right] \lg \frac{N_A}{N_A^0}, \quad (10)$$

где C_B^0 и C_B — концентрация компонента В до и после испарения; N_A^0 и N_A — число атомов компонента А до и после испарения; M_A и M_B — молекулярная масса компонентов А и В.

Выражение в квадратных скобках характеризует эффективность очистки металла А от примеси В за счет испарения в процессе электронно-лучевой плавки. Иногда его называют «коэффициентом очистки» и описывают уравнением

$$\alpha = \frac{\gamma P_B^0}{P_A^0} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \quad (11)$$

Если отношение числа атомов (N_A/N_A^0) заменить отношением масс (W_A/W_A^0), то получим уравнение

$$\lg \frac{C_B}{C_B^0} = (\alpha - 1) \lg \frac{W_A}{W_A^0}. \quad (12)$$

Это соотношение непосредственно связывает степень очистки с потерей массы основного элемента при данной температуре. Температура, поверхность кристаллизатора и время плавки будут влиять на изменение концентрации примеси в процессе электронно-лучевой плавки.

Зависимость изменения концентрации примеси в жидком металле от времени при данной температуре описывается следующим соотношением:

$$\frac{C_0}{C_i} = I^k \frac{S}{V} \tau, \quad (13)$$

где C_i и C_0 — конечное и исходное содержание примеси в металле; S — поверхность жидкого металла, с которой идет испарение примесей; V — объем жидкого металла; τ — время испарения; k — константа массообмена, характеризующая процесс испарения примесей.

С помощью соотношений 12 и 13 можно рассчитать конечную концентрацию примеси и определить время, за которое концентрация примеси уменьшится до заданного значения. Диаметр кристаллизатора и объем металла для данной установки — величины постоянные, а величины T и I характеризуют мощность электронного луча и скорость плавки.

Результаты расчетов приведены в виде графиков, характеризующих период времени, в течение которого концентрация примеси в гафнии при определенной мощности (температуре) уменьшается до величины $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Такие расчеты проведены для примесей железа, алюминия, меди, никеля, кремния и хрома (рис. 6) [16, 17].

Полученные результаты использованы при электронно-лучевой плавке гафния. Концентрации примесей в гафнии после плавки совпали с расчетными с точностью до 20 %, что для таких динамических процессов является хорошим результатом.

Наибольшие трудности при рафинировании представляет очистка от примесей внедрения, особенно от кислорода и азота. Удаление кислорода из большинства металлов происходит путем образования молекулы оксида основного металла или углерода, которая затем и испаряется в газовую фазу. Возможны еще и другие пути удаления кислоро-

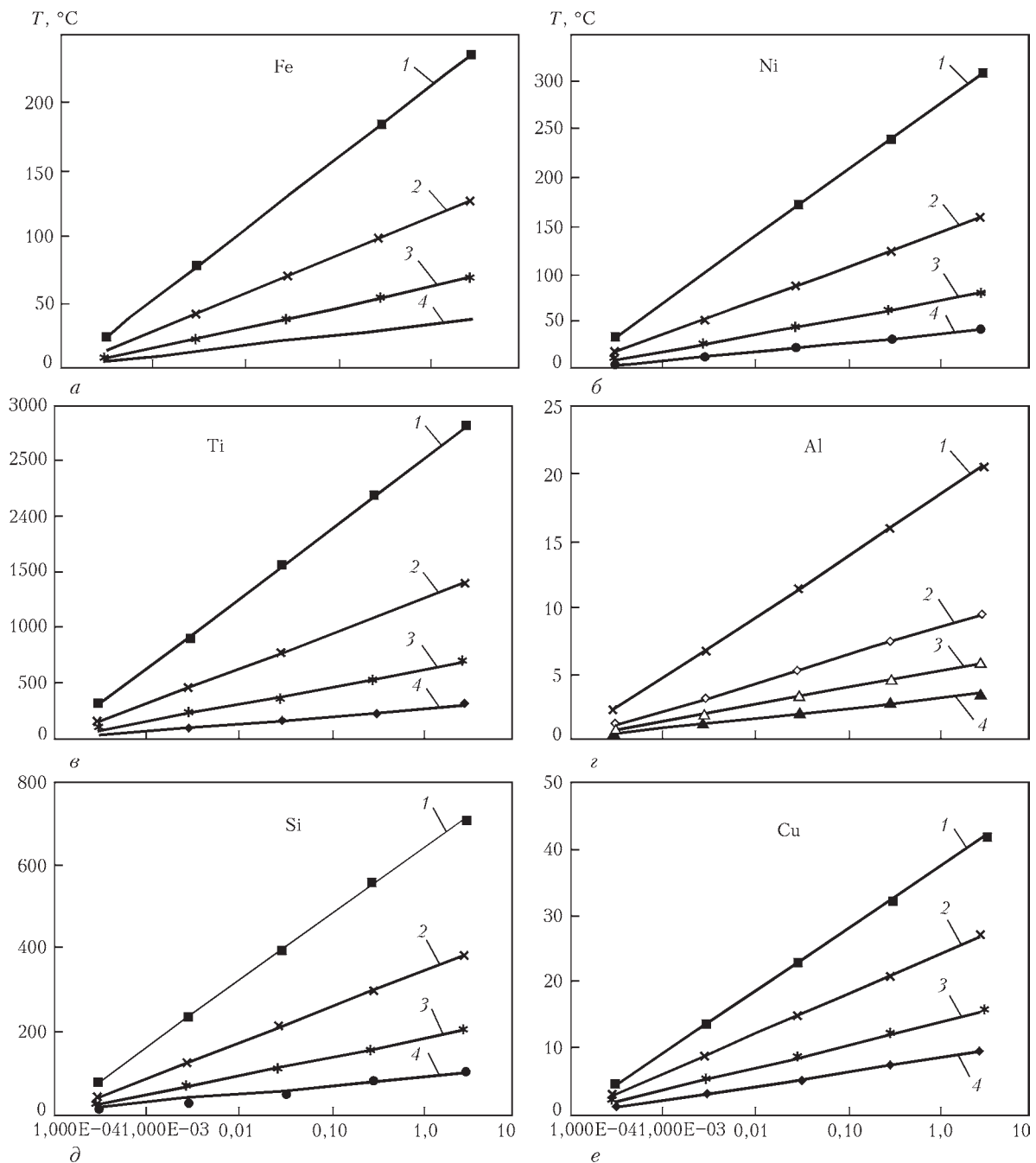


Рис. 6. Уменьшение концентрации примеси (а — Fe; б — Ni; в — Ni; г — Al; д — Si; е — Cu) в гафнии от времени выдержки в расплавленном состоянии при температурах, К: 1 — 2500; 2 — 2600; 3 — 2700; 4 — 2800

да из металлов — конечное и исходное осадочное раскисление, а также введение в основной металл третьего компонента, образующего соединение с кислородом, имеющее более высокую упругость пара, чем у оксидов основного металла [18, 19].

Из данных, приведенных в работе [20] видно, что гафний образует прочные соединения с азотом и кислородом, поэтому снижение содержания этих примесей в нем по основным механизмам удаления двухатомных газов во время электронно-лучевой плавки в вакууме практически невозможно. В основном, это касается удаления азота из гафния. Снизить содержание азота в гафнии можно лишь на предварительной стадии восстановления. Для

этого в случае кальцийтермического восстановления гафния из тетрафторидов предложено предварительно дегазировать шихту и реторту.

Выводы

1. Металлотермический и электронно-лучевой процессы получения и рафинирования тройных сплавов циркония и гафния в совокупности позволяют получать тугоплавкие высокочистые материалы с заданными физическими свойствами (сечению захвата нейтронов и работой выхода электрона). Эти процессы являются реальной конкурентной альтернативой магнийтермическому,

электролитическому и вакуумно-дуговому способу получения металлов и сплавов.

2. Результаты проведенных опытно-промышленных экспериментов по получению тройного сплава подтвердили теоретические основы кальцийтермической технологии, разработанной отдельно для каждого металла и позволили обеспечить конкурентную себестоимость на уровне 100 дол. США/кг сплава.

3. Выбор железа в качестве легирующего элемента позволил получить оптимальный состав тройного сплава Zr–Hf–Fe с достаточно низкой температурой плавления.

4. Подтверждена высокая техническая надежность нового технологического оборудования, вакуумно-индукционных печей с холодным тиглем и электронно-лучевых установок УЭ-177РЛ и УЭ-178, обеспечивающих эффективность технологических процессов при температурах 2200...3000 °С в производстве циркония и гафния.

5. Процесс металлотермического легирования циркония гафнием позволил упростить технологию гидрометаллургической переработки циркона, исключить в процессе экстракции сложную операцию разделения циркония и гафния и тем самым снизить себестоимость химического передела.

1. *Металлургия циркония и гафния*. — М.: Metallurgy, 1979. — 208 с.
2. *Томас Д. Е.* *Металлургия гафния* / Д. Е. Томас. — М.: Metallurgy, 1967. — 308 с.
3. *Каганович С. Я.* *Цирконий и гафний* / С. Я. Каганович. — М.: Издательство АН СССР, 1962. — 182 с.
4. *Шека И. А.* *Химия гафния [монография]* / И. А. Шека, Ф. Карлышева. — К.: Наукова думка, 1973. — 456 с.
5. *Гафний [маркетинговый обзор]*. — Черкассы: ГП «Черкасский НИИТЕХИМ», 2010. — 224 с.
6. *Цирконий [маркетинговый обзор]*. — Черкассы: ГП «Черкасский НИИТЕХИМ», 2010. — 247 с.
7. *Термохимические катоды* / М. Ф. Жуков, А. В. Пустогаров, Г.-Н. Б. Дандарон [и др.]. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1985. — 129 с.
8. *Рисованный В. Д.* *Гафний в ядерной технике* / В. Д. Рисованный, Е. П. Ключков, В. Б. Пономаренко. — Димитровград, 1993. — 143 с.

9. *Современное состояние и тенденции развития технологии производства и применения гафниевой продукции*. — М.: ТЦННЭИЦМ, 1987. — Вып. 1. — 33 с.
10. *Гречанюк Н. И.* *Электронно-лучевое рафинирование в производстве платины и ее сплавов* / Н. И. Гречанюк, А. В. Чураков, В. А. Савенко // *Современная электрометаллургия*. — 2008. — № 1. — С. 15–18.
11. *Бочаров О. В.* *Электронно-лучевая плавка и обработка давлением гафния* / О. В. Бочаров, В. О. Зверев. — М.: ЦНИИатоминформ, 1983. — 42 с.
12. *Мухачев А. П.* *Гафний ядерной чистоты: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук*. — Х.: ННЦ ФХТИ, 2001. — 170 с.
13. *Пазухин В. А.* *Разделение и рафинирование металлов в вакууме* / В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. — М.: Metallurgy, 1969. — 204 с.
14. *Куликов И. С.* *Раскисление металлов* / И. С. Куликов. — М.: Metallurgy, 1975. — 504 с.
15. *Шиняев А. Я.* *Оценка термодинамических активностей примесей по кривым ликвидуса в двойных системах с цирконием* / А. Я. Шиняев, В. В. Сумин, Ш. И. Пуйзулаев // *Строение, свойства и применение металлоидов [сб. статей]*. — М.: Наука, 1974. — С. 91–93.
16. *Изучение процесса рафинирования кальцийтермического гафния электронно-лучевой плавкой* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники: труды конференции [«Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»]*, г. Алушта (14–19 июля 1999 г.). — Х.: ННЦ ХФТИ, 1999. — С. 36–37.
17. *Изучение процессов очистки циркония и гафния и исследование их свойств* / В. М. Ажажа, Вьюгов П. Н., К. В. Ковтун [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники: серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. — 1998. — 3(69). — С. 78–79.
18. *Очистка кальцийтермического циркония и гафния от кислорода* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // Там же. — 1997. — 1(65). — С. 144–150.
19. *Изучение процесса рафинирования кальцийтермического гафния при введении добавок* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники: труды конференции [«Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»]*, г. Алушта (14–19 июля 1999 г.). — Х.: ННЦ ХФТИ, 1999. — С. 38–40.
20. *Органы регулирования и СВП ядерных реакторов ВВЭР-1000 и пути их совершенствования* / В. Б. Пономаренко, А. О. Пославский, В. М. Чернышов [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники: серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. — 1994. — 2(62). — С. 95–113.

Metal thermal and electron beam technology of producing zirconium-hafnium structural alloy with a wide spectrum of physical properties, suitable for neutron protection and thermochemical cathodes, was suggested and described. The results of experimental-industrial melting of combined calcium-thermal recovery of fluorides of zirconium and hafnium in the presence of iron in induction vacuum furnace of ISV-1.0-PKh-I1 and electron beam remelting of ingots of ternary alloy in units UE-177RL, UE-178 were described. Binary alloy of zirconium–24 % hafnium corresponds by chemical composition to the requirements for the materials of nuclear purity, suitable for their deforming into the products of different purpose (sheet, rod, wire, pipe). Ref. 20, Tables 3, Figures 6.

Keywords: zirconium, hafnium, alloy, calcium, metallurgy, fluorides, charge, vacuum arc remelting, nuclear purity, vacuum furnace, neutron protection

Поступила 27.10.2016