

УДК 669.296.5'24

EDN EPFXLS

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИНАРНОЙ ЛИГАТУРЫ ЦИРКОНИЙ-НИОБИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Н.К. Филатова, В.И. Кузнецов, А.С. Заводчиков, Н.В. Нестерова, М.В. Иванова
NKFilatova@bochvar.ru, VIIKuznetsov@bochvar.ru, ASZavodchikov@bochvar.ru,
NiVNesterova@bochvar.ru, MariVikIvanova@bochvar.ru
**АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва**

А.Г. Зиганшин, Р.Ф. Бекмансуров, Г.С. Злобин
AGZiganshin@rosatom.ru, RFBekmansurov@rosatom.ru, GSZlobin@rosatom.ru,
АО Чепецкий Механический завод, г. Глазов

В настоящее время АО ЧМЗ переходит на производство изделий на основе магнетермической циркониевой губки. Оболочечные трубы на основе циркониевой губки являются более коррозионно-стойкими в высокотемпературном паре, а также имеют меньшую себестоимость по сравнению с действующей технологией, основанной на изготовлении изделий из электролитического порошка циркония.

Принципиальным отличием технологии изготовления слитков на основе циркониевой губки является сложность шихтовки слитков циркониевого сплава из-за разницы фракционного состава циркониевой губки – 2-45 мм и порошков легирующих элементов - менее 1 мм. Использование смесителей, применяющихся в технологии изготовления электродов на основе электролитического порошка циркония для смешивания циркониевой губки с порошками легирующих компонентов, неэффективно.

Введение тугоплавкого ниобия в состав шихты непосредственно в брикет из циркониевой губки приводит к образованию в слитках дефектов типа структурно-фазовых неоднородностей и в дальнейшем наследуется изделиями.

Для гарантированного усвоения тугоплавкого компонента шихты ниобия при выплавке слитков циркониевых сплавов на основе циркониевой губки необходимо его вводить в виде лигатуры цирконий-ниобий.

В данной статье представлены научное обоснование химического состава лигатуры Zr-Nb на основе циркониевой губки, параметры технологии ее изготовления и результаты экспериментального опробования разработанной технологии. Исследование лигатурного слитка, изготовленного по разработанной технологии, показало соответствие его качественных характеристик установленным требованиям.

Ключевые слова: лигатура цирконий-ниобий, структурно-фазовая неоднородность, циркониевая губка, выплавка слитка, циркониевые сплавы, вакуумно-дуговая плавка, химический состав, макро- и микроструктура, твёрдость

THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF A BINARY ZIRCONIUM-NIOBIUM LIGATURE AND THE ANALYSIS OF ITS QUALITY CHARACTERISTICS

N.K. Filatova, V.I. Kuznetsov, A.S. Zavodchikov, N.V. Nesterova, M.V. Ivanova
NKFilatova@bochvar.ru, VIJKuznetsov@bochvar.ru, ASZavodchikov@bochvar.ru,
NiVNesterova@bochvar.ru, MariVikIvanova@bochvar.ru
JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

A.G. Ziganshin, R.F. Bekmansurov, G.S. Zlobin
AGZiganshin@rosatom.ru, RFBekmansurov@rosatom.ru, GSZlobin@rosatom.ru,
SC Chepetsky Mechanical Plant, Joint-Stock Company Glazov

At present, the SC "Chepetsky mechanical plant" is switching to the fabrication of products based of magnesium-thermal zirconium sponge. Claddings based on zirconium sponge are more corrosion-resistant in high-temperature steam and also have a lower cost compared to the current technology based on the manufacture of products made of electrolytic zirconium powder.

The fundamental difference in the technology of manufacturing ingots based on zirconium sponge is the complexity of the zirconium alloy ingot blending due to the difference in the fractional composition of zirconium sponge - 2-45 mm and alloying element powders - less than 1 mm. The mixers used in the technology of manufacturing electrodes based on electrolytic zirconium powder for mixing zirconium sponge with alloying component powders is ineffective.

The introduction of refractory niobium into the blend composition directly into the zirconium sponge briquette leads to the formation of defects in the ingots such as structural-phase inhomogeneities and is subsequently inherited by the products.

To ensure the assimilation of the refractory component of the niobium blend when melting zirconium alloy ingots based on zirconium sponge, it is necessary to introduce it in the form of a zirconium-niobium master alloy.

This article presents the scientific substantiation of the chemical composition of the Zr-Nb master alloy based on zirconium sponge, the parameters of its manufacturing technology and the results of experimental testing of the developed technology. The study of the master alloy ingot manufactured using the developed technology showed that its quality characteristics meet the established requirements.

Key words: master alloy, zirconium-niobium, structural-phase heterogeneity, zirconium sponge, melting ingot, zirconium alloys, vacuum arc melting, chemical composition, macro- and microstructure, hardness

Введение

В мировой практике циркониевые конструкционные материалы для АЭС на тепловых нейтронах производятся на основе циркониевой губки. На предприятии АО ЧМЗ освоено производство собственной магнийтермической циркониевой губки [1]. Существующая технология подготовки шихтовых материалов смешиванием электролитического порошка циркония и ниобия в гравитационном смесителе не применяется из-за разницы фракционного состава циркониевой губки – 2-45 мм и порошков легирующих элементов - менее 1 мм. Введение легирующих компонентов (особенно порошка тугоплавкого ниобия) непосредственно в брикет без смешивания с циркониевой губкой может

приводить к образованию дефектов типа структурно-фазовой неоднородности в слитках циркониевых сплавов и наследуется изделиями.

Из технической литературы известно, что тугоплавкие компоненты рекомендовано вводить в состав шихты в виде лигатур, имеющих температуру плавления, сопоставимую с температурой плавления основы сплава (циркония) [2]. В связи с этим становится актуальной цель данной работы – разработать технологию изготовления лигатуры универсального состава, подходящую для легирования ниобием всех российских циркониевых сплавов на основе циркониевой губки.

Задачами работы являются:

– научно обосновать выбор универсального состава лигатуры цирконий-ниобий;

- разработать технологическую схему выплавки лигатурного слитка и обосновать параметры выплавки лигатуры цирконий-ниобий;
- разработать способ введения лигатуры цирконий-ниобий при шихтовке слитков циркониевых сплавов на основе циркониевой губки;
- провести промышленное опробование технологии изготовления слитка лигатуры цирконий-ниобий;
- исследовать качественные характеристики слитка лигатуры цирконий-ниобий.

Научное обоснование состава лигатуры

Лигатура – многокомпонентный вспомогательный сплав, применяющийся для введения легирующих компонентов в слитки сплавов. Из всех физических свойств легирующих элементов наиболее важными являются их температура плавления и плотность. В виде лигатуры в состав шихты могут вводиться легколетучие, тугоплавкие элементы или элементы, значительно отличающиеся по плотности от металла основы сплава.

В циркониевых сплавах тугоплавким компонентом является ниобий. Температура плавления ниобия составляет 2469°C, плотность – 8,57 г/см³, а температура плавления основы

сплава - циркония - 1855°C, плотность – 6,5 г/см³. Введение в шихту тугоплавких компонентов в составе лигатуры обеспечивает гарантированное растворение, усвоение расплавом тугоплавкого легирующего компонента и равномерное распределение его в расплаве без образования дефектов типа структурно-фазовых неоднородностей в слитках.

В данной работе проведено научное обоснование выбора универсального состава лигатуры цирконий-ниобий, применяемой при шихтовке слитков всех российских циркониевых сплавов на основе циркониевой губки. В таблице 1 показано, что ниобий является основным легирующим элементом, подходящим для легирования циркония из-за [3]:

- малого сечения радиационного захвата тепловых нейтронов;
- устранения вредного влияния малых количеств примесей, таких как углерод, алюминий, кремний и др. элементов, имеющих в нелегированном цирконии;
- эффективного снижения доли водорода, поглощаемого цирконием;
- повышения коррозионной стойкости в теплоносителе;
- обеспечения технологичности и трещиностойкости изделий.

Таблица 1

Химический состав российских циркониевых сплавов на основе циркониевой губки

Циркониевый сплав	Элемент	Рекомендованное содержание, масс. %
Э110	Nb	0,9-1,1
Э110 о.ч.	Nb	0,9-1,1
	Fe	0,04-0,07
	O	0,07-0,099
Э635 о.ч.	Nb	0,9-1,2
	Fe	0,3-0,47
	Sn	1,1-1,42
	O	0,05-0,12
Э125 о.ч.	Nb	2,4-2,7
	Fe	0,04-0,07
Э110М	Nb	0,9-1,1
	Fe	0,075-0,135
	O	0,1-0,14

Остальные легирующие элементы в циркониевых сплавах присутствуют в меньшем на порядок количестве. Железо входит в состав упрочняющих интерметаллидных частиц, повышает сопротивление сплавов нодульной коррозии и радиационному росту [3].

Кислород мало влияет на коррозию циркониевых сплавов, однако упрочняет их по твердорастворному механизму, повышая прочность и сопротивление ползучести оболочек твэлов [3].

Олово нейтрализует вредное воздействие примесей (азота, углерода, алюминия и др.), является «упрочнителем» циркония и повышает его сопротивление ползучести, но увеличивает скорость коррозии под облучением [3].

При выборе количества легирующих компонентов в составе лигатуры учитывалось следующее:

1. Тройную лигатуру изготавливать не рационально, поскольку она является менее универсальной и подходит только для ограниченного количества сплавов.

2. Железо и кислород вводить в лигатуру нецелесообразно, поскольку их содержание на порядок меньше, чем содержание ниобия в промышленных слитках. Кроме того, каждая партия губки отличается содержанием железа и кислорода, поэтому состав этих элементов в шихте рассчитывается индивидуально. Следовательно, если содержание железа или кислорода в партии губки выше, то при использовании такой лигатуры есть возможность получения брака по железу или кислороду вследствие их избыточного содержания в слитке.

3. Олово, вследствие его легкоплавкости (температура плавления 232°C), расплавляется и усредняется при выплавке промышленных слитков циркониевых сплавов. Несмотря на легкоплавкость, олово не является легколетучим элементом, и при выплавке слитков циркониевых сплавов расчетное значение устанавливается средним значением диапазона требований в нормативной документации, поэтому нет необходимости вводить его в состав шихты в виде лигатуры.

Исходя из данной информации определено, что разрабатываемая лигатура бинарного состава цирконий-ниобий вследствие своей универсальности может применяться для шихтовки слитков всех циркониевых сплавов.

Содержание в лигатуре ниобия выбирается исходя из диаграммы состояния (рис. 1.).

сплавах, и в шихтовых материалах, применяемых для их выплавки [5]. С точки зрения

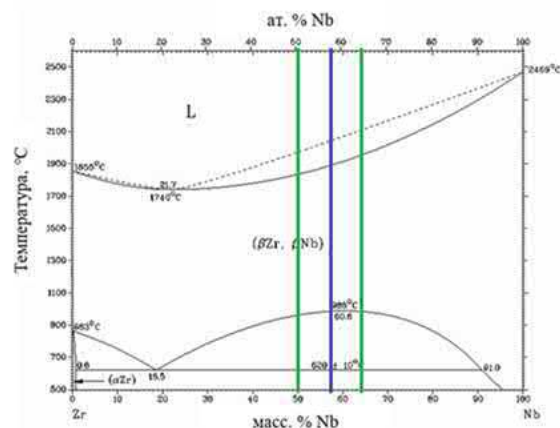


Рис. 1. Диаграмма состояния сплава системы цирконий-ниобий

Верхняя граница допустимого диапазона содержания ниобия (64 масс. %) обусловлена ограничением по разнице температур плавления, а именно температура плавления лигатуры должна быть не более чем на 300 °C выше температуры плавления циркония, так как при вакуумно-дуговой плавке расплав может перегреться максимально на 300 °C выше температуры плавления основы сплава, а именно 2155 °C [4].

В качестве нижней границы в лигатуре цирконий-ниобий было выбрано значение 50 масс. % исходя из необходимости увеличения количества штатных слитков циркониевых сплавов, выплавляемых с использованием одного лигатурного слитка.

Расчетное значение ниобия в лигатурном сплаве выбрано исходя из середины допустимого диапазона от 50 до 64 масс. % и составило 57 масс. %. Из равновесной диаграммы состояния определена температура плавления лигатуры Zr-Nb в пределах 1820 °C-1940 °C. Температура плавления лигатуры может варьироваться в зависимости от примесного состава сплава.

Требования по примесному составу лигатурного слитка устанавливались исходя из:

1. Влияния примесей на физические свойства конструкционных изделий для атомных реакторов. Цирконий обладает малым сечением захвата тепловых нейтронов (σ_a) – 0,18 барн. Все примеси, обладающие большим значением σ_a по сравнению с цирконием, являются «вредными» для физических характеристик изготавливаемых конструкционных изделий, поэтому их содержание ограничивают и в циркониевых значения сечения захвата тепловых нейтронов наиболее «вредными» являются примесные

элементы, у которых σ_a кратно больше, чем у циркония, такие как бор – 3837 барн, гафний – 105 барн, тантал – 21,3 барн, вольфрам – 19,2 барн [3].

2. Цели работы – универсальности состава лигатуры. Введены ограничения содержаний в лигатуре железа, кислорода, олова, так как данные элементы являются легирующими элементами не во всех российских циркониевых сплавах (таблица 1).

3. Ограничения содержаний в лигатуре примесей, оказывающих влияние на технологичность и коррозионную стойкость циркониевых сплавов [3]:

– азот и титан ухудшают коррозионную стойкость изделий;

– углерод снижает технологичность и коррозионную стойкость изделий.

4. Влияния, оказываемого «следовыми» примесями: углеродом и кремнием, на структуру и свойства изделий, особенно при их суммарном содержании [6].

5. Того, что содержание меди в лигатуре

свидетельствует о стабильности режима выплавки лигатурных слитков. Если ее содержание соответствует или менее рекомендованного значения (таблица 2), то плавка проходит в установленном режиме без подплавления медного кристаллизатора вакуумно-дуговой печи, в котором выплавляются лигатурные слитки.

6. Наличие у примеси кадмия долгоживущих изотопов. Из восьми природных изотопов кадмия шесть являются стабильными, а для двух обнаружена слабая радиоактивность. Это ^{113}Cd (β -распад с периодом полураспада $7,7 \cdot 10^{15}$ лет) и ^{116}Cd (двойной β -распад с периодом полураспада $3,0 \cdot 10^{19}$ лет) [7].

7. Таких элементов, как хром и молибден, которые имеют потенциал для применения в качестве легирующих элементов в циркониевых сплавах. Однако в российских сплавах типа Э110, Э635, Э125 они не являются легирующими, поэтому их содержание в лигатуре контролируется.

Основные компоненты и примесные элементы в бинарной лигатуре цирконий-ниобий приведены в таблице 2

Таблица 2

Химический состав лигатурного слитка по примесным и легирующим элементам

Наименование элемента	
Основные компоненты	Ниобий
	Цирконий
Примеси	Азот
	Бор
	Вольфрам
	Гафний
	Железо
	Кадмий
	Кислород
	Кремний
	Медь
	Молибден
	Никель
	Олово
	Тантал
	Титан
Углерод	
	Хром

Исходя из представленной информации делаем вывод, что бинарная лигатура цирконий-ниобий с рекомендованным составом может применяться для выплавки всех российских циркониевых сплавов.

Помимо этого, бинарная лигатура цирконий-ниобий также подходит для выплавки слитков некоторых титановых сплавов, содержащих в своём составе цирконий и ниобий, применяющихся в медицине (биосовместимые сплавы на основе титана): Ti-13Nb-13Zr; Ti-13Nb-20Zr; Ti-20Nb-20Zr [8]; Ti-10Zr-1,2Nb-1,5Al; Ti-10Zr-1,2Nb-1,5Al-0,5Fe-0,3Si-0,3O [9] и другие сплавы.

Выбор шихтовых материалов

Согласно рекомендованным значениям химического состава (таблица 2), подобраны шихтовые материалы для выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57. Наиболее подходящими с точки зрения химического состава являются: йодидный цирконий марки о.ч. и слитки ниобия марки НБ1 по [10]. Следует отметить, что АО ЧМЗ изготавливает данные легирующие компоненты.

Требования к химическим составам йодидного циркония о.ч. и слиткам ниобия марки НБ1 [10] Ø155 мм представлены в таблице 3. Там же представлены средние содержания этих элементов в партиях, применяемых в работе.

Таблица 3

Примесный состав йодидного циркония о.ч. и слитков ниобия марки НБ1

Примесный элемент	Среднее содержание в йодидном цирконии о.ч., масс.%	Рекомендованное значение, не более масс.%	Среднее содержание в слитке ниобия марки НБ1, масс.%	[10], не более масс.%
	Йодидный цирконий о.ч.		Ниобий в слитках	
N	< 0,002	0,005	0,0041	0,01
B	< 0,00003	0,00005	<0,000125	не регламентируется
Ta	< 0,005	не регламентируется	< 0,06	0,1
W	< 0,005	не регламентируется	0,000134	0,01*
Mo	< 0,005	0,005	< 0,000522	
Ti	< 0,003	0,005	< 0,003	0,005
Si	< 0,003	0,008	< 0,003	0,005
Cr	0,0027	0,02	< 0,001	не регламентируется
Fe	0,0047	0,03	0,0032	0,005
Hf	< 0,005	0,01	< 0,004	не регламентируется
Cu	< 0,0003	0,003	0,00032	не регламентируется
Cd	< 0,00002	0,00005	< 0,00022	не регламентируется
O	< 0,01	0,05	0,0081	0,01
Ni	0,0058	0,01	< 0,001	не регламентируется
Sn	< 0,003	0,05	< 0,003	не регламентируется
C	0,0031	0,008	< 0,002	0,01

Все шихтовые материалы, использованные для выплавки лигатурного слитка, отвечали предъявляемым к ним требованиям нормативной документации.

Схема выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Разработана схема выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57 с использованием двукратного вакуумно-дугового переплава (рис. 2.). Двойной вакуумно-дуговой переплав необходим и достаточен для выплавки бинарной лигатуры сплава Ц-Н57.

Первый переплав проводится с целью предварительного перемешивания компонентов шихты и первоначального получения слитка лигатуры определённого состава. На этапе второго переплава проводится плавка с изменением направления на 180 градусов с целью заключительного усреднения химического состава слитка лигатуры.



Рис. 2. Схема выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Для выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57 с расчётным содержанием ниобия 57 масс. % был проведён расчёт шихты исходя из массы слитков ниобия. Для расчёта шихты решена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} M_{л.} = \frac{M_{к.Nb}}{0,57} \\ M_{йодид.Zr} = 0,43 \cdot M_{л.} \\ M_{л.} = M_{к.Nb} + M_{йодид.Zr} \end{cases}$$

где $M_{к.Nb}$ – масса компактного ниобий марки НБ1 в виде слитков, кг;

$M_{л.}$ – масса лигатуры, кг;

$M_{йодид.Zr}$ – масса йодидного циркония о.ч., кг.

Решением системы уравнений являлись навески шихтовых материалов на лигатурный слиток сплава Ц-Н57. Результаты расчета шихты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты расчета шихты сплава Ц-Н57

Компонент	Масса, кг
Компактный Nb	468,6
Йодид. Zr	353,5
ИТОГО	822,1

Для первого вакуумно-дугового переплава была разработана схема формирования расходуемых электродов, представленная на рис 3. а. Предварительно была проведена подготовка прутков йодидного циркония о.ч., которая заключалась в их механической рихтовке на столе.

Были сформированы расходуемые электроды для первого вакуумно-дугового

переплава путём обвязки каждого ниобиевого слитка прутками йодидного циркония марки о.ч. и проволокой из сплава 100 (рис. 3. б). В местах соединения длин йодидных прутков дополнительно применялась электронно-лучевая сварка на установке АСТК-30/6-10 для придания механической прочности расходуемому электроду. Ширина зоны оплавления составила 100-200 мм.

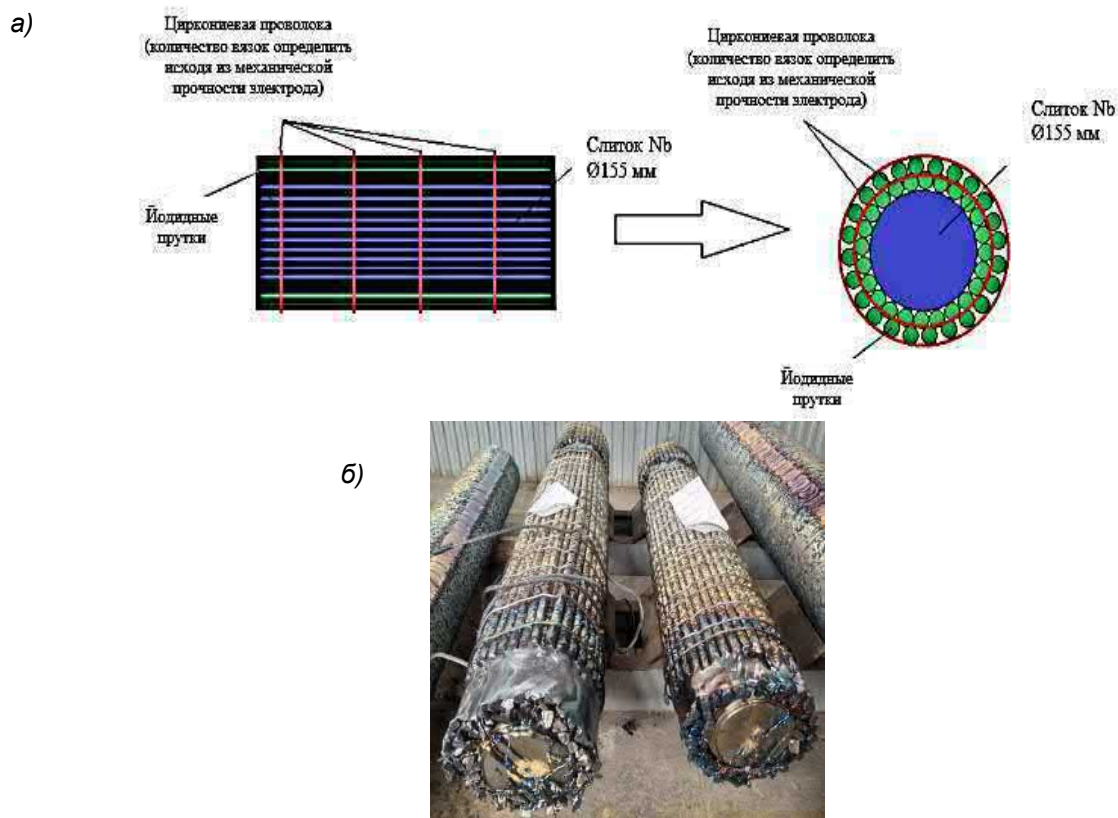


Рис. 3. Схема формирования (а) и внешний вид (б) расходуемого электрода для первого вакуумно-дугового переплава лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Расходуемые электроды обладали достаточной механической прочностью, т.к. в процессе транспортировки и плавки их деформация и разрушение не наблюдались.

Формирование электрода для второго переплава проводилось последовательным соединением лигатурных слитков первого переплава

с изменением направления плавки в установке электронно-лучевой сварки ES 460/5600 в соответствии с нормативной документацией. Выплавка лигатурного слитка проводилась согласно разработанным режимам для первого и второго ВДП, приведенным в таблице 5.

Таблица 5

Параметры выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57 первого и второго ВДП

Параметр	1 ВДП		2 ВДП
Масса электрода, кг	448,4	373,7	728,5
Мощность дуги, кВт	192-328	150-308	294-313
Остаточное давление в камере печи, мм рт. ст.	<0,1	<0,1	<0,01

Процесс плавки проходил в соответствии с установленными параметрами. Внешний вид лигатурного слитка сплава Ц-Н57 второго вакуумно-дугового переплава представлен на рис. 4.



Рис. 4. Внешний вид лигатурного слитка сплава Ц-Н57 второго вакуумно-дугового переплава

Исследование химического состава лигатурного слитка Ц-Н57

Содержание ниобия и примесных элементов исследовалось по высоте лигатурного слитка.

Для проведения химического анализа лигатурного слитка сплава Ц-Н57 токарной обработкой отбирали пробы с трёх поясков боковой поверхности (П1, П2, П3) и с торцов (ВТ, НТ) на глубину не менее 5 мм (рис. 5). Пробы в виде компактного материала для определения массовой доли кислорода отбирались путем отрезки колец КО1 и КО2 сечением $7,5 \times 7,5$ мм от торцов лигатурного слитка. Результаты химического анализа лигатурного слитка сплава Ц-Н57 представлены в таблице 6.

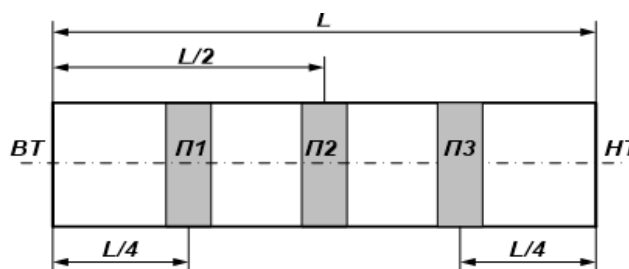


Рис. 5. Схема отбора проб от лигатурного слитка сплава Ц-Н57 второго ВДП

Таблица 6

Химический состав лигатурного слитка сплава Ц-Н57, масс. %

Элемент	Проба				
	ВТ	П1	П2	П3	НТ
W	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
V	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C	0,0024	0,0039	0,0070	0,0043	0,0032
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Hf	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
N	0,0039	0,0042	0,0043	0,0035	0,0035
Nb	54,68	54,18	55,35	54,69	54,89
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
O	0,016	-	-	-	0,019
Si	<0,01	0,0103	0,0101	0,0100	0,0105
Sn	0,0061	0,0050	0,0065	0,0058	<0,005
Ti	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ta	0,023	0,022	0,024	0,023	0,024
Zr	44,90	-	-	-	44,86

Содержание примесных элементов во всех пробах соответствует предъявляемым к ним требованиям.

Среднее значение содержания ниобия по высоте лигатурного слитка составило 54,76 масс. %, что соответствует расчетному

значению $57,0 \pm 2,85$ масс. % с учетом погрешности данных в 5%. Содержание ниобия во всех пробах соответствует предъявляемым требованиям.

Для исследования объёмного распределения легирующих и примесных элементов в лигатурном слитке сплава Ц-Н57 второго

переплава из центральной его части был вырезан темплет толщиной 15^{+2} мм. Локальный отбор проб с темплета проведен в трёх участках (периферия, $\frac{1}{2}$ радиуса,

центр). Результаты химического анализа проб представлены в таблице 7 и на рис. 6.

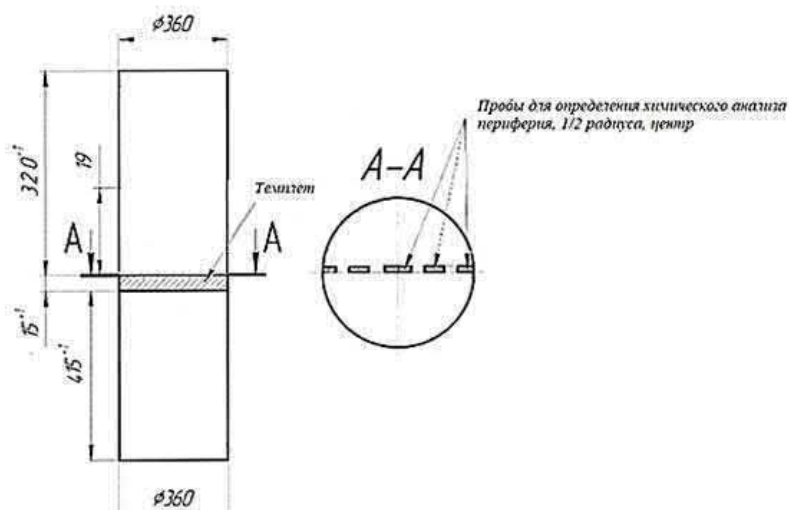


Рис. 6. Схема вырезки темплета от литейного слитка сплава Ц-Н57 и отбор образцов для проведения дополнительных исследований распределения элементов

Таблица 7

Химический состав темплета от литейного слитка сплава Ц-Н57, масс. %

Элемент	Проба		
	Периферия	$\frac{1}{2}$ Радиуса	Центр
W	<0,005	<0,005	<0,005
B	<0,001	<0,001	<0,001
C	0,0036	0,0034	0,0025
Cd	<0,001	<0,001	<0,001
Cr	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	<0,005	<0,005	<0,005
Hf	<0,005	<0,005	<0,005
Mo	<0,005	<0,005	<0,005
N	0,0038	0,0044	0,0043
Nb	56,15	55,15	54,87
Ni	<0,005	<0,005	<0,005
O	0,0084	0,0132	0,0117
Si	0,0104	0,0114	0,0110
Sn	<0,005	<0,005	<0,005
Ti	<0,005	<0,005	<0,005
Ta	0,033	0,031	0,033
Zr	43,89	44,89	44,89

Содержание примесных элементов во всех пробах соответствует предъявляемым к ним требованиям. Распределение ниобия по площади темплета литейного слитка сплава Ц-Н57 второго вакуумно-дугового переплава

представлено на рис. 7. Среднее значение содержания ниобия по площади темплета литейного слитка составило 55,39 масс. %, что соответствует расчетному значению $57,0 \pm 2,85$ масс. % с учетом погрешности

данных в 5%, что говорит о высокой однородности распределения ниобия по площади лигатурного слитка.

Был проведён расчёт средних содержаний

легирующих элементов и среднеквадратичных отклонений по длине слитка, сечению в средней части слитка и в объёмеслитка (таблица 8)

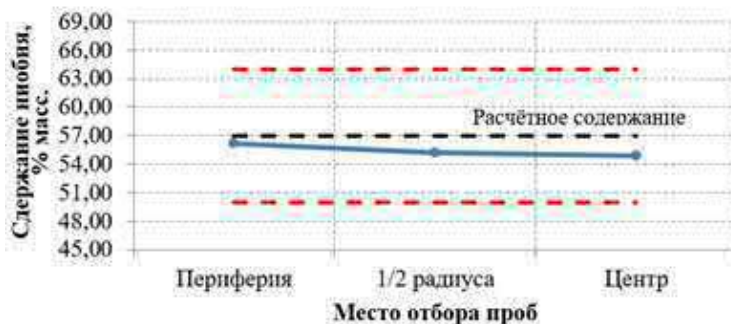


Рис. 7. Распределение ниобия по площади темплета лигатурного слитка сплава Ц-Н57 второго вакуумно-дугового переплава

Таблица 8

Оценка однородности распределения ниобия по длине слитка и сечению

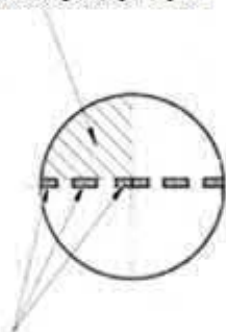
Элемент	Среднее значение, % масс.	Среднеквадратичное отклонение, % масс.	Среднеквадратичное отклонение, % от среднего значения
по длине слитка			
Nb	54,82500	0,20223	0,36886
в средней части слитка			
Nb	55,34750	0,23683	0,42790
в объёме слитка			
Nb	55,38917	0,61889	1,11734

Исследования химического состава показали, что максимальное значение среднеквадратичного отклонения содержания ниобия составляет не более 1,1%.

Исследование макро- и микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Схема вырезки образцов для исследований макро- и микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57 представлена на рис. 8.

Определение размера зерна



Образцы для микроструктурных исследований: периферия, 1/2 радиуса, центр

Рис. 8. Схема исследований макро- и микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Исследование поперечного сечения лигатурного слитка включало:

- анализ макроструктуры на макрошлифе;
- определение размера макрозерна методом случайных секущих, расположенных в трех локальных областях поперечного темплета: периферия, 1/2 радиуса и центр;
- микроструктурный анализ лигатурного слитка проводится в трех областях поперечного темплета: периферия, 1/2 радиуса и центр.

Исследования макроструктуры лигатурного слитка проводились визуальным контролем макрошлифов. Лигатурный слиток сплава Ц-Н57 в поперечном сечении характеризовался зеренной макроструктурой (рис. 9.). В периферийной области отмечены вытянутые макрозерна радиальной направленности. Размер макрозерен в средней части лигатурного слитка сплава Ц-Н57 составляет в среднем 0,5 мм.

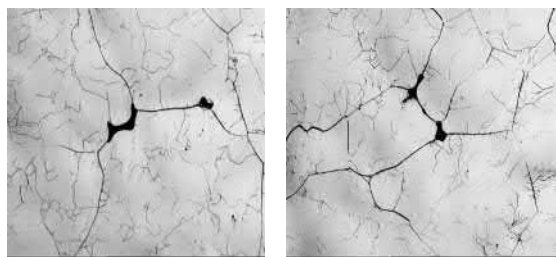


Рис. 9. Макроструктура $\frac{1}{4}$ части темплета лигатурного слитка сплава Ц-Н57, поперечное сечение

Исследование микроструктурного состояния лигатурного слитка проводилось методом оптической металлографии в светлом поле на микроскопе Axiotech-100HD при увеличении 100 и 200 крат. Металлографическое исследование поперечного темплета методом оптической микроскопии показало:

- в центральной локальной области темплета и на расстоянии $\frac{1}{2}$ радиуса обнаружены поры неправильной формы размером до ~ 200 мкм, вытянутые вдоль границ и на стыке границ макрозерен, в количестве 5 и 15 штук соответственно (рис. 10.);

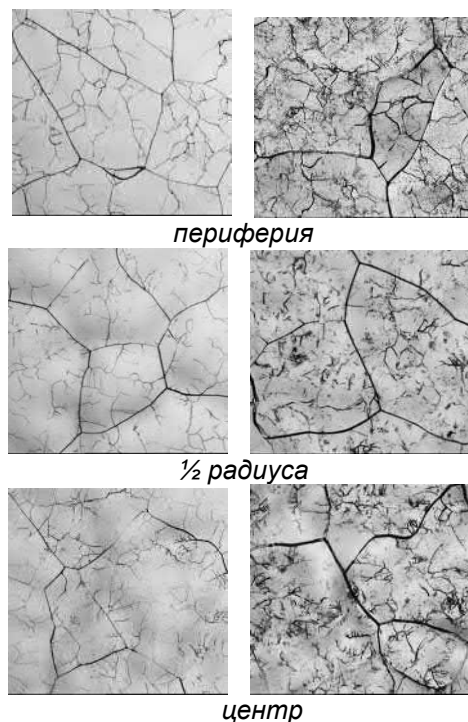
- образцы имеют субзеренную микроструктуру в пределах равноосного макрозерна (рис. 11.).



$\frac{1}{2}$ радиуса

центр

Рис. 10. Поры в материале темплета лигатурного слитка сплава Ц-Н57, светлое поле, $\times 100$



периферия

$\frac{1}{2}$ радиуса

центр

Рис. 11. Микроструктура образцов темплета лигатурного слитка сплава Ц-Н57, светлое поле, $\times 100$

Анализ макро- и микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57 показал, что в слитке не обнаружены: раковины, трещины, непролавы и прочие дефекты, в том числе структурные неоднородности.

Исследования твердости лигатурного слитка сплава Ц-Н57

Измерения твердости выполняли на твердомере ТК-2 методом Роквелла по шкале HRC вдавливанием алмазного конуса при нагрузке 150 кгс [11]. Измерения проводили с шагом 10 мм. Схема измерения твердости представлена на рис. 12.

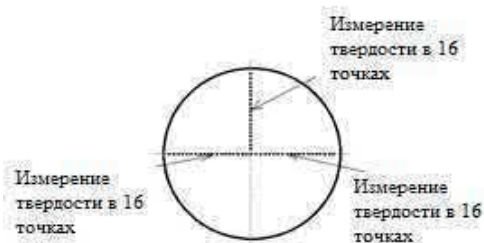


Рис. 12. Схема измерения твердости лигатурного слитка Ц-Н57

Результаты измерений значений твёрдости представлены в таблице 9.

Таблица 9

Результаты измерения твердости по методу Роквелла по шкале С (HRC) темплета от лигатурного слитка сплава Ц-Н57, $T=20_{-10}^{+15}$ °С

Место измерения	Порядковый номер измерения		
	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 3
Центр	29	29	29
	29	30,5	30,5
	31	28	30
	26	31	30
	30	29,5	30,5
	25,5	30	31,5
	30	29,5	31
	27	29	30
	30	27,5	31,5
	30	28	32
$\frac{1}{2}$ радиуса	30	30	32
	30	30	32
	30	30	31
	30	29	30,5
	32	27,5	31
	31	30,5	31
Периферия	29	30	31
<u>мин – макс</u>	<u>25,5-32,0</u>	<u>27,5-31,0</u>	<u>29,0-32,0</u>
<u>среднее</u>	<u>29,3</u>	<u>29,4</u>	<u>30,8</u>

На рис. 13. показано распределение значений твердости HRC по поверхности темплета.

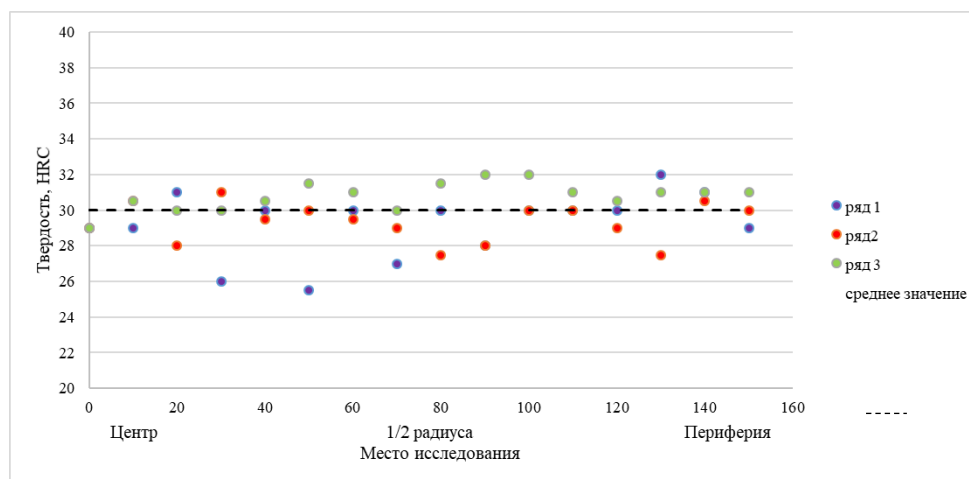


Рис. 13. Распределение твердости HRC по поверхности темплета

Минимальное значение твёрдости темплета составляет 25,5 HRC, максимальное значение твёрдости – 32 HRC, среднее значение твердости – 29,8 HRC.

Значения твердости имеют минимальный

разброс (в пределах 10 HRC), что свидетельствует о высокой химической однородности содержания ниобия и примесных элементов в слитке сплава Ц-Н57.

Подготовка лигатурной стружки слитка сплава Ц-Н57

Научно обоснована форма введения лигатуры при брикетировании шихты на основе циркониевой губки в виде стружки из-за удобства её введения в шихту и универсальности применения в циркониевых сплавах при шихтовке промышленного слитка.

Была разработана схема подготовки стружки лигатурного слитка сплава Ц-Н57 (рис. 14.).



Рис. 14. Схема получения лигатурной стружки слитка Ц-Н57

Изготовление лигатурной стружки проводилось механической обработкой лигатурного слитка сплава Ц-Н57 на токарном станке. Подготовку полученной стружки к выплавке промышленного слитка сплава типа Э110 проводили путем последовательного применения следующих операций:

- измельчение в стружкодробилке СМ-2 (проводилось с целью дальнейшего удобства при шихтовке промышленного слитка);
- отмывка (травление) (проводилась с целью удаления смазочных средств);
- сушка в установке И34.000 (проводилась с целью удаления лишней влаги);
- грохочение (проводилось с целью отделения крупной фракции стружки для отправки её на повторное измельчение до требуемого для шихтовки размера);
- магнитная сепарация на установке

БСМ-335-300-09 (проводилась с целью отделения лишних элементов, попавших при резке в лигатурную стружку, например, попавших сколов вольфрамсодержащих резцов и прочих материалов или частей инструментов, слитка Ц-Н57).

Операция перемешивания лигатурной стружки слитка Ц-Н57 и циркониевой губки была введена для равномерного распределения компонентов в брикете и в дальнейшем в промышленном слитке циркониевого сплава.

Операция прессования брикетов производится с целью дальнейшего формирования электродов для первого перепада при выплавке слитка циркониевого сплава.

Внешний вид подготовленной к легированию лигатурной стружки Ц-Н57 представлен на рис. 15.



Рис. 15. Внешний вид лигатурной стружки слитка сплава Ц-Н57

Выводы

1. Научно обоснован выбор универсального состава лигатуры цирконий-ниобий.

Верхняя граница допустимого диапазона содержания ниобия в лигатуре 64 масс. %, нижняя - 50 масс. %, расчетное значение содержания ниобия - 57 масс. %.

Установлены требования по примесному составу лигатурного слитка, масс. %: кислород – не более 0,15; железо – не более 0,1; тантал – не более 0,07; олово – не более 0,05; хром, никель, кремний – не более 0,02; азот, вольфрам, гафний, углерод – не более 0,01; медь, молибден, титан – не более 0,005; кадмий, бор – не более 0,001.

Разработанная лигатура бинарного состава цирконий-ниобий вследствие своей универсальности может применяться для шихтовки слитков всех циркониевых сплавов, также она подходит для выплавки ниобий- и цирконийсодержащих титановых сплавов.

2. Обоснованы шихтовые компоненты для выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57: йодидный цирконий марки о.ч. и слитки

ниобия сплава Н61 по [10].

3. Разработана схема выплавки лигатурного слитка сплава Ц-Н57 с использованием двукратного вакуумно-дугового переплава. Промышленно опробовано изготовление лигатурного слитка сплава Ц-Н57. Мощность дуги на первом вакуумно-дуговом переплаве варьировалась от 150 до 328 кВт; в процессе второго вакуумно-дугового переплава мощность составляла от 294 до 313 кВт. Выплавлен лигатурный слиток сплава Ц-Н57 Ø320 мм массой 728,5 кг.

4. Исследование химического состава лигатурного слитка сплава Ц-Н57 второго вакуумно-дугового переплава показало, что среднее значение содержания ниобия по высоте лигатурного слитка сплава Ц-Н57 составило 54,76 масс. %, среднее значение содержания ниобия в средней части лигатурного слитка сплава Ц-Н57 составило 55,39 масс. %, что соответствует расчетному значению $57,0 \pm 2,85$ масс. % с учетом погрешности данных в 5 %. Рассчитанное максимальное среднеквадратичное отклонение содержания ниобия в слитке не превышает 1,1%. Это свидетельствует о равномерности распределения ниобия по объему лигатурного слитка. Содержание примесных элементов во всех пробах соответствует предъявляемым к ним требованиям.

5.1. Исследование макроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57 показало, что металл в поперечном сечении имел зеренную макроструктуру. В периферийной области отмечены вытянутые макрозерна радиальной

направленности. Размер макрозерен в средней части лигатурного слитка сплава Ц-Н57 составляет в среднем 0,5 мм.

5.2. Исследование микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57 показало, что материал слитка имеет субзеренную микроструктуру в пределах равноосного макрозерна во всех исследованных образцах.

Анализ макро- и микроструктуры лигатурного слитка сплава Ц-Н57 показал отсутствие раковин, трещин, непроплавов и прочих дефектов, а также структурных неоднородностей.

6. Исследование твердости лигатурного слитка сплава Ц-Н57 показало, что среднее значение твердости составляет 29,8 HRC.

7. Разработан способ введения лигатуры цирконий-ниобий в виде стружки при шихтовке слитков циркониевых сплавов на основе циркониевой губки, а также разработана технология подготовки лигатурной стружки к шихтовке промышленных слитков циркониевых сплавов.

8. Изготовленный лигатурный слиток сплава Ц-Н57 характеризуется высокой однородностью распределения ниобия и примесей и по химическому составу соответствует предъявляемым требованиям. Следовательно, лигатура двойного сплава Ц-Н57 может применяться для легирования ниобием слитков циркониевых сплавов на основе циркониевой губки при изготовлении изделий для атомной промышленности.

9. По результатам работ получено два патента [12], [13].

Список литературы

1. Филатова Н.К., Кузнецов В.И., Заводчиков А.С., Нестерова Н.В., Иванова М.В., Головин А.В., Зиганшин А.Г., Бекмансуров Р.Ф., Злобин Г.С. Импортзамещение циркониевой губки при выплавке слитков циркониевых сплавов для изготовления изделий для АЭС. *Вопросы атомной науки и техники. Материаловедение и новые материалы*. 2024. Выпуск 3 (124), с. 145-166.
2. Пикунов М.В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок: учебное пособие для вузов / М.В. Пикунов. – М.: МИСиС, 2005. – 416 с.
3. Никулина А.В., Филатова Н.К. Циркониевые сплавы для атомной энергетики: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2021. 88 с.
4. [Слитки титановых сплавов [Текст] / В.И. Добаткин, Н.Ф. Аношкин, А.Л. Андреев и др.].
5. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
6. Никулина А.В., Мальгин А.Г., Филатова Н.К. Влияние примесей кремния, углерода и фосфора на структуру и свойства циркониевых изделий. *Вопросы атомной науки и техники. Материаловедение и новые материалы*. 2020. Выпуск 5 (106), с. 40-50.
7. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ecp.ru/activity/nuclear/iztps-cadm> (дата обращения 24.03.2024 г.).
8. Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Кильмаметов А.Р., Рабкин Е., Анисимова Н.Ю., Киселевский

М.В. Сплавы для медицинских применений на основе β -титана. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. С. 52-64.

9. Илларионов А. Г., Нежданов А. Г., Степанов С. И., Муллер-Камский Г., Попов А.А. Структурно-фазовое состояние и механические свойства биосовместимых сплавов различных классов на основе титана. *Физика металлов и материаловедение. 2020. Том 121, № 4, с. 411-417.*

10.ГОСТ 16099-80 Ниобий в слитках. *Технические условия.* – М.: ИПК Издательство стандартов, 1983. – 7 с.

11.ГОСТ 9013-59 Металлы. *Метод измерения твёрдости по Роквеллу.* – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.

12.Патент RU 2800271C1, 19.07.2023 Александров А.В., Зиганшин А.Г., Филатова Н.К., Кабанов А.А., Мартынов А.А., Бекмансуров Р.Ф. *Способ изготовления слитков циркониевых сплавов*

13.Патент RU 2796507C1, 08.06.2022 Новиков В.В., Кабанов А.А., Филатова Н.К., Головин А.В., Мартынов А.А., Зиганшин А.Г., Бекмансуров Р.Ф. *Способ получения лигатуры цирконий-ниобий*

Поступила в редакцию / Received 12.05.2025

Поступила после рецензирования / Revised 03.06.2025

Принята к публикации / Accepted 22.08.2025