

3. Fredriksson H. Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots / H.Fredriksson, A.Olsson // Mater. Sci. Technol. – 1986. – P.508-516.
4. Скворцов А.А. О применимости водоохлаждаемых виброхолодильников при непрерывной разливке стали / А.А.Скворцов, Л.А.Соколов, В.А.Ульянов // Известия АН СССР. Металлы. – 1980. – № 1. – С.36-42.
5. Паршин В.М. Улучшение качества непрерывнолитого слитка при разливке с погружными водоохлаждаемыми холодильниками / В.М.Паршин, А.М.Поживанов, В.П.Клак и др. // Сталь. – 1985. – № 4. – С.16-19.
6. The Development of Steel Band Feeding for HSLA Heavy Plates // O.Isayev, O.Hress, C.Y.Hu, R.Xin, K.M.Wu / Metallurgist, March 2016, Volume 59, Issue 11, P.1238-1243. ISSN 0026-0894.
7. Oler K. Numerical modeling of metal flow and solidification processes in CSP / K.Oler, H-Y.Odental, G.Pfafer // Ferrous metals. – 2002. – № 3. – P.22-30.
8. Hress A. Mathematical modeling heat and mass transfer in the bloom CC / A.Hress, A.Ogurcov // System technologies. – 2002. – № 6(23). – P.81-91.
9. Ogurcov A. Mathematical modeling thermalphysic processes in multiphase medium / A.Ogurcov, S.Samohvalov. – Kiev: Naukova dumka, 2001. – 409p.
10. Numerical study of heat and mass transfer at inoculations filing to the slab CC mold // Hress O., K.Wu, Isayev O., Chebotaryova O., Cong Zhang, Chengyang Hu / Научни Известия. – Foundry 2016, 13-15 April 2016. – Pleven, Bulgaria. – С.6-9. ISSN 1310 – 3946.
11. Ogurcov A. Heat and mass transfer process on the finish operation of steel treatment. Second book / A.Ogurcov, I.Pavluchenkov, A.Hress etc. – Dneprodzerzhinsk, 2007. – 307p.

Надійшла до редколегії 31.10.2016.

УДК 669.296

ТОЛОК А.О., к.т.н., доцент
РОМАНЮК Р.Я., к.т.н., ст. викладач

Дніпродзержинський державний технічний університет

АНАЛІЗ ПРОМИСЛОВИХ МЕТОДІВ ВІДНОВЛЕННЯ СПЛУК ЦИРКОНІЮ ДО МЕТАЛУ ЯДЕРНОЇ ЧИСТОТИ

Вступ. Чистий цирконій за механічними властивостями легко піддається механічній обробці: прокатці, штамповці тощо. Високими є його корозійна стійкість та температура плавлення, малий перетин захоплення теплових нейтронів – 0,18 барн. Вода, соляна, азотна та розведена сірчана кислоти майже не діють на цирконій, навіть при нагріванні. Але він легко взаємодіє з плавиковою кислотою (*HF*), царською горілкою та розчиненими лугами. Все це зробило цирконій незамінним матеріалом в промисловості.

Основними галузями споживання металевого цирконію є: атомна енергетика (використовується у якості оболонки паливних елементів і каналних труб у ядерних реакторах), виробництво хіміко-технологічного устаткування та аерокосмічна промисловість, чорна металургія та виробництво різноманітних сплавів.

Атомна енергетика в теперішній час залишається провідною галуззю економіки України. На сьогоднішній день в Україні експлуатуються 4 атомні електростанції загальною встановленою потужністю 13835 МВт (вироблення електроенергії здійснюють 15 енергоблоків). Україна входить у першу десятку країн у світі за загальним виробництвом енергії на АЕС [1].

У промисловості застосовуються різні сплави цирконію. Одні з них, наприклад, сплави на основі міді, магнію та цирконію виробляються, тому що добавлення до них

останнього надає їм особливі властивості; інші – сплави цирконію з залізом та кремнієм – використовуються для розкислення та рафінування сталі.

Порошкоподібний цирконій використовується в піротехніці при виготовленні ламп для фотоспалахів, капсул-детонаторів, бездимного пороху, а також для феєрверків.

Цирконій не викликає будь-якої помітної реакції в м'язовій тканині, кістках або мозку, тому він може використовуватися для виготовлення шпильок, протезів, гвинтів, черепних пластинок та інших виробів, які застосовуються у хірургії. Однак ця галузь використання цирконію і його сплавів дотепер є маловивченою.

Сплави цирконію з алюмінієм та нікелем використовуються для очищення технологічних газів.

Католи з технічно чистого цирконію і сплавів цирконію з гафнієм марки ЦГ-20, у вигляді виробів циліндричної або конічної форми, застосовуються для нанесення зносостійких покриттів на інструмент і лопатки газових турбін. Стійкість виробів при цьому збільшується в 3-4 рази.

Тетрафторид цирконію є вихідним матеріалом для отримання особливо чистих речовин у волоконній оптиці.

Хімічні сполуки цирконію мають широкий спектр застосування: виробництво абразивів, вогнетривів, кераміки, керамічних фарб, каталізаторів, скла, штучних дорогоцінних каменів (діоксид цирконію); виробництво дезодорантів, дубителів шкір, паперу, текстилю (хімікати на основі цирконію) [2].

Постановка задачі. Метою роботи є аналіз існуючих методів відновлення сполук цирконію до металу ядерної чистоти, які використовуються в промисловості, виявлення їх основних переваг та недоліків, а також перспектив подальшого розвитку.

Результати роботи. Для одержання цирконію ядерної чистоти необхідно провести розкриття концентрату, його збагачення, відокремити небажані домішки, розділити цирконій і гафній. Кінцевими продуктами, що можуть бути відновлені до металу, є ZrO_2 , $ZrCl_4$, ZrF_4 , K_2ZrF_6 [2, 3].

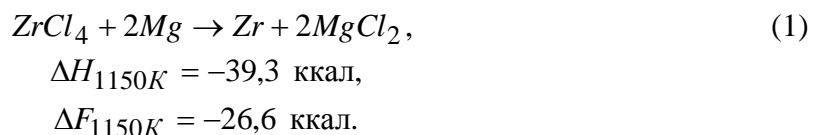
На рис.1 наведено загальну технологічну схему отримання цирконію від розкриття концентрату до отримання зливків, що використовується на одному з підприємств України [4]. У даному випадку відновлення сполук відбувається за допомогою кальцію.

Кроль і Шлехтен класифікували існуючі методи відновлення сполук цирконію до металу наступним чином [2, 3]:

- відновлення хлориду цирконію натрієм, кальцієм або магнієм;
- відновлення фториду цирконію кальцієм або магнієм;
- відновлення подвійних фторидів лужних металів натрієм або алюмінієм;
- відновлення двоокису цирконію кальцієм, магнієм або алюмінієм;
- відновлення двоокису цирконію вугіллям або карбідом;
- електроліз розплавлених хлоридів або фторидів цирконію;
- електроліз водяних розчинів і розчинів органічних сполук цирконію;
- термічна дисоціація галогенідів цирконію.

Основними промисловими методами відновлення сполук цирконію до металу ядерної чистоти є: магнієтермічне відновлення тетрахлориду цирконію розплавленим магнієм, електроліз розплавлених солей цирконію (електролітичний метод), відновлення фторидів цирконію кальцієм (кальцієтермічний).

Відновлення тетрахлориду цирконію магнієм здійснюється за способом Кролля за хімічною реакцією [2, 3]:



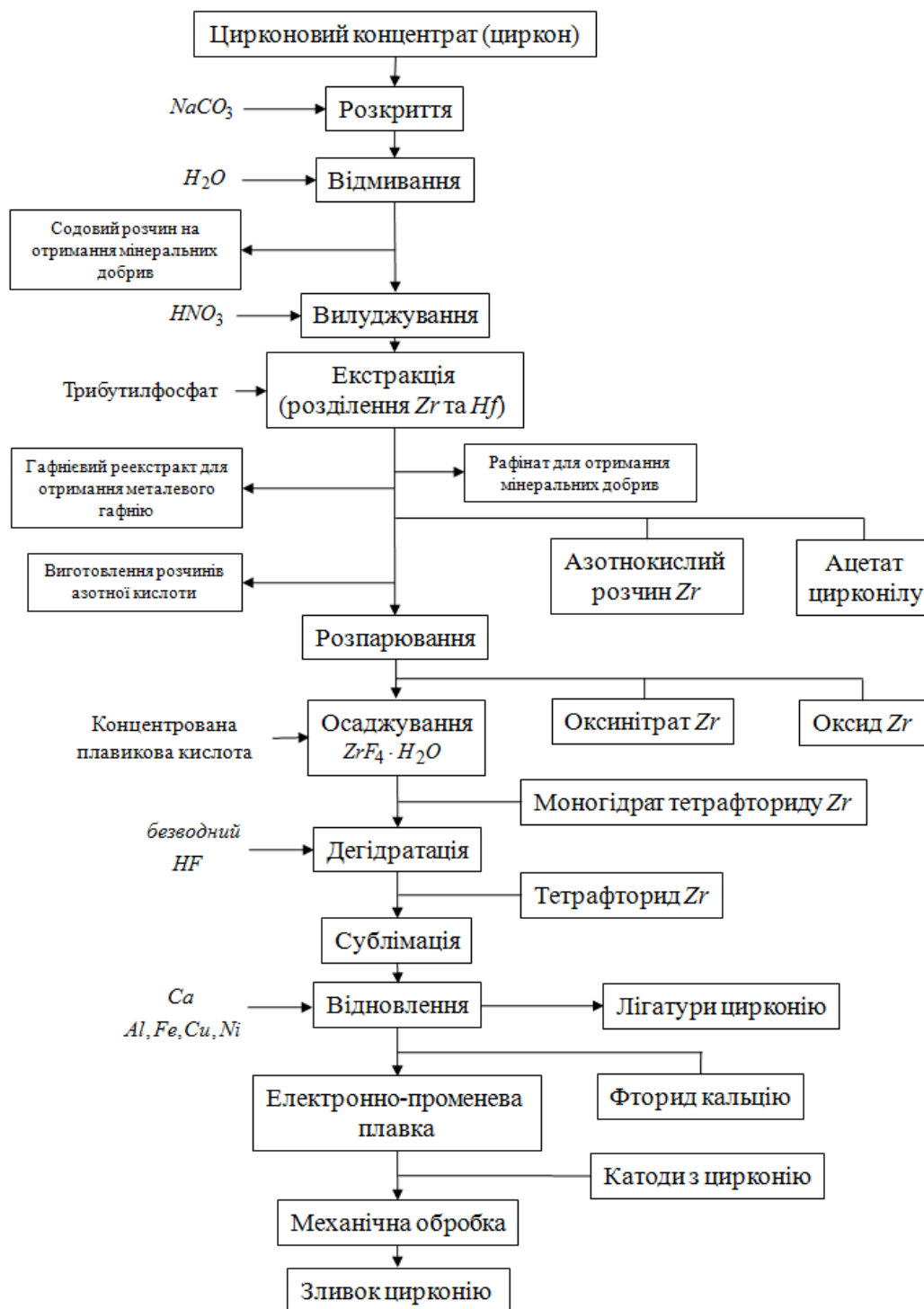


Рисунок 1 – Загальна технологічна схема виробництва цирконію ядерної чистоти

Процес складається з наступних етапів: підготовки вихідних компонентів, проведення реакції відновлення, вакуумної сепарації цирконієвої губки від летючих продуктів, переробки блока губки. Для успішного проведення процесу відновлення тетрафторид цирконію та магній повинні бути попередньо очищені від домішок.

Тетрахлорид цирконію ($ZrCl_4$), як правило, містить оксихлорид ($ZrOCl_2$), залізо у вигляді $FeCl_3$ (до 2%), іноді хром ($CrCl_3$) та незначні кількості титану та кремнію, а також механічні домішки.

Очищення $ZrCl_4$ здійснюється його сублимацією у присутності відновлювачів – водню або вуглецю – в апараті, що складається з реторти, де знаходяться нагрівачі, конденсатор та тигель. Тигель – це контейнер в нижній частині реторти, де після процесу залишається очищений тетрахлорид цирконію. Процес здійснюється у середовищі аргону при нагріванні реторти в електричній печі опору.

Іншим методом очищення тетрахлориду цирконію є його сублимація, що супроводжується зв'язуванням хлоридів амонію та заліза. Ця операція здійснюється пропусканням газоподібних продуктів крізь розчин хлоридів лужних металів.

Очищення магнію від домішок здійснюється при контакті його розчину з титановою або цирконієвою губкою.

Для отримання прийняттого виходу цирконію застосовується надлишок магнію у кількості 20-25% від стехіометрії.

Процес відновлення тетрахлориду цирконію магнієм здійснюється в апараті, подібному тому, що використовується для очищення $ZrCl_4$, в середовищі аргону. Пари тетрахлориду цирконію, що утворюються в момент нагрівання реторти, реагують з розплавленим магнієм. В результаті цього кристали цирконію, що утворюються, осаджуються на днищі тигля. Процес відновлення здійснюється за багатостадійною схемою в режимі теплового горіння.

У результаті відновлюваної реакції, внаслідок недостатньої кількості тепла для розплавлення та розділення продуктів взаємодії, отримують губку цирконію, що містить в середньому 58% Zr , 32% Mg , 10% хлориду магнію.

Для розділення продуктів реакції здійснюється відгонка металевого та хлористого магнію шляхом вакуумної дистиляції або вилуджування.

Вакуумна дистиляція здійснюється шляхом нагрівання перевернутої реторти з її вмістом при температурі 900°C у вакуумі.

Метод вилуджування застосовується для одержання порошкоподібного цирконію і полягає в обробці здрібноної губки після відновлення водою або розведеними азотною чи соляною кислотами. Таким чином можна одержати цирконій у вигляді великих шматків або порошку.

Потім в охолоджену реторту запускається повітря, блок виймається з тигля за допомогою пневматичного пресу, при цьому більша частина блоку (біля 70%) є чистим металом.

Отримана цирконієва губка переплавляється в дугових, електронно-променевих або індукційних печах.

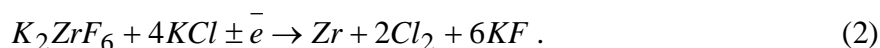
До недоліків технології магнієтермічного відновлення можна віднести: багатостадійність процесу, його енергоємність, складну систему контролю параметрів та керування процесом, утворення пірофорної губки, конструкція устаткування повинна забезпечувати задовільну роботу в широкому діапазоні температур, при заміні одного газового середовища на інше, а також у вакуумі, ретельну підготовку вихідних матеріалів.

Електролітичний процес здійснюється в закритих електролізерах зі струмовим навантаженням до 10 кА. Він полягає у розкладі електролітів електричним струмом, що супроводжується утворенням нових речовин. В результаті протікання постійного струму крізь електроліт на електродах здійснюються реакції окиснення-відновлення.

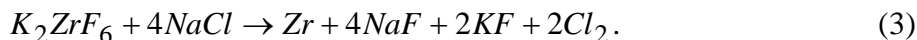
Процес електролітичного отримання цирконію складається з наступних етапів: підготовки вихідних компонентів, завантаження їх в електролізер, електролізу розчину, осадження та обробки катодного осадку.

Сучасні вимоги, що висуваються до тугоплавких металів, є досить високими, тому для електролізу застосовуються очищені (перекристалізовані) солі. Інертні гази, що використовуються в процесі, також повинні проходити очищення від вологи.

Сумарна реакція, що протікає на електродах при електролізі з використанням розплаву $K_2ZrF_6 - KCl$, має наступний вигляд:



При використанні у якості розплаву $K_2ZrF_6 - NaCl$ сумарна реакція електролізу буде наступною [2, 3]:



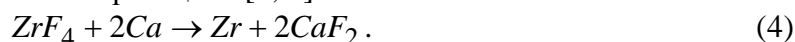
Процес електролізу проходить при $t = 750-800^\circ\text{C}$. При цьому на катоді утворюється маса з металевих кристалів різної крупності, що утворює губку. Вихід порошкового металу становить біля 78% від загальної кількості вихідних компонентів.

Для отримання злиwkів цирконію порошок пресується, отримані брикети спікаються у вакуумі при $t = 730^\circ\text{C}$, а потім переплавляються в дугових печах.

Електролітична схема отримання цирконію ядерної чистоти має багато переваг, однією з яких є високий ступінь механізації та автоматизації процесу, контролю та керування технологічними операціями та ін.

До основних недоліків процесу відносяться: багатостадійність, що пов'язана з отриманням катодного осаду та його переробкою, застосування графітових анодів, що знижують якість кінцевої продукції з цирконію.

Кальцієтермічний метод є найбільш простим прямим методом виготовлення цирконію та його сплавів, особливо з великим вмістом цирконію. При одержанні металевого цирконію в якості відновлювача використовується металевий кальцій у вигляді стружки. Відновлення відбувається за реакцією [2, 3]



У зв'язку з тим, що тепла реакції відновлення не вистачає для одержання компактного металу, проводять попередній прогрів шихти. Після його закінчення реакція ініціюється. Отримані продукти реакції витягають із печі та розділяють механічним шляхом. Шлак (фторид кальцію) подрібнюють і направляють для використання в чорній металургії. Металевий шар (гноївковоз) подрібнюють і використовують для одержання виробів з цирконію, що застосовуються в хімічній промисловості. Зливok чорного цирконію відмивається азотною кислотою та направляється на електронно-променевиЙ переплав, який проводиться з метою рафінування цирконію від металевих домішок і шлаків.

До недоліків методу відносяться: значна тривалість циклу між плавками, утворення металевого гноївковозу та його повторне використання не виключає забруднення цирконію, що не дає можливості його використовувати для виготовлення твельних та каналних труб, які застосовуються в атомній енергетиці.

Останній недолік можна виключити, якщо використовувати у якості обладнання для відновлюваних плавok індукційні печі з холодними тиглями [5].

Однією з найважливіших практичних особливостей кальцієтермічного способу відновлення металевого цирконію є можливість отримання сплавів цирконію безпосередньо в процесі відновлення. В цьому випадку отримують злиwки сплаву з однорідним розподілом легуючих компонентів.

Крім описаних вище промислових методів отримання цирконію ядерної чистоти є експериментальні, що на даний момент існують лише в лабораторних умовах. Нижче наведено короткий огляд деяких з них [2].

Метод плазмового відновлення окислів Zr відрізняється тим, що відновлення проводиться в атмосфері CO у полум'ї дуги постійного струму, що створюється між електродами, які перебувають у верхній частині реакційної камери. Подрібнений окисел разом з порошком вугілля надходить у зону дуги у струмі CO і, проходячи зверху вниз крізь неї, відновлюється з утворенням парів металу та CO . Пари металу проходять

теплообмінник у нижній частині реакційної камери крізь патрубок, а рідкий метал випускають напівбезперервно або безперервно через випускний пристрій. Метод забезпечує відділення домішок і зменшення витрати електроенергії на 60-70% у порівнянні зі звичайним електролізом.

Існує метод відновлення з'єднань цирконію до металу, який полягає у контактуванні розплаву його солей з розплавом $Al-Zr$. Потім цирконій відокремлюють шляхом дистиляції цинку.

Розроблено процес алюмотермічного відновлення цирконію з наступним електронно-променевим рафінуванням.

Запропоновано спосіб одержання пластичного цирконію з ZrO_2 . Висока чистота одержуваного цирконію дозволяє після електронно-променевої плавки прокатувати його у тонку фольгу. Метод полягає в переведенні ZrO_2 в ZrF_4 , потім в K_2ZrF_6 і відновленні останнього в розплав натрієм. Після видалення побічних продуктів реакції порошок цирконію піддають високовакуумній електронно-променевої плавці.

З усіх розглянутих промислових методів відновлення сполук цирконію до металу ядерної чистоти одним з перспективних є кальцієтермічний спосіб з подальшим використанням індукційних печей з холодними тиглями для його плавки (рафінування).

Важкість реалізації даної технології полягає в тому, що досвід проведення процесів металотермічного відновлення цирконію в індукційних установках з холодним тиглем у вітчизняній та зарубіжній практиці відсутній. Тому є необхідність виявлення закономірностей даного процесу, знаходження його оптимальних параметрів, а також розроблення рекомендацій для подальшого впровадження цієї технологічної схеми на підприємствах України.

Для реалізації поставленої задачі розроблена лабораторна установка (рис.2), яка являє собою вакуумну індукційну піч з холодним мідним тиглем, що охолоджується водою.

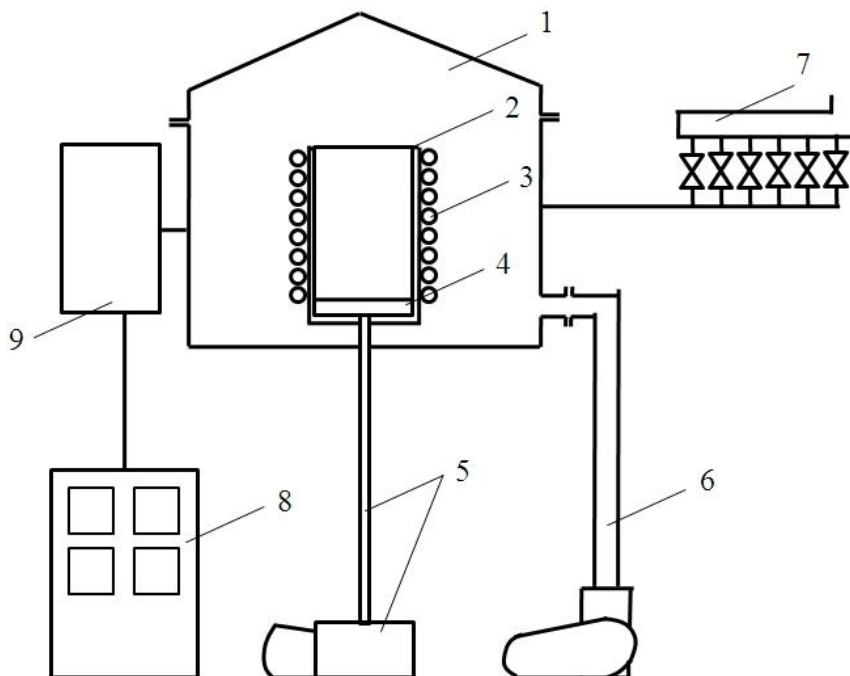


Рисунок 2 – Схема вакуумної індукційної печі з холодним мідним тиглем

Дана установка складається з плавильної камери 1, яка включає холодний тигель 2, індуктор 3 та піддон 4, механізму переміщення піддону 5, вакуумної системи 6, системи примусового охолодження 7, пульта керування 8 і силової установки 9.

Процес кальцієрмічного відновлення цирконію проводиться наступним чином. Мідний охолоджуваний водою піддон за допомогою механізму переміщення вводиться всередину холодного тигля до заданого рівня. На нього встановлюється цирконієвий металоприймач. При цьому зазор між останнім та стінкою тигля для уникнення протікання продуктів реакції ущільнюється азбестовим шнуром. Здійснюється завантаження шихти, яка складається з порошку тетрафториду цирконію, ніобію та стружки металевого кальцію. Далі тигель накривається азбестоцементною кришкою, що оберігає плавильну камеру від викидів продуктів реакції. Після цього камера закривається, розряджається до остаточного тиску $1,33 \text{ Па}$ (10^{-2} мм.рт.ст) та заповнюється аргоном до тиску $0,1 \text{ атн}$. Включається система примусового охолодження установки та подається напруження на індуктор. Попередній нагрів шихти проводиться при регульованих величинах потужності електромагнітного поля та часу його вводу. Контроль температури здійснюється за допомогою хромель-алюмелевих термопар.

Проходження реакції фіксується збільшенням тиску в плавильній камері та перегоранням термопар. В момент протікання реакції нагрів відключається та продукти реакції охолоджуються безпосередньо в холодному тиглі. Потім зливоч цирконію та шлак вивантажуються і відокремлюються один від одного.

Висновки. Основною галуззю споживання металевого цирконію в Україні є атомна енергетика, яка в теперішній час залишається однією з провідних. Тому дослідження, які проводяться з метою удосконалення технології отримання цирконію та його сплавів, є актуальними.

Технологічний процес отримання цирконію ядерної чистоти складається з наступних етапів: розкриття концентрату, його збагачення, відокремлення домішок, розділення цирконію та гафнію, відновлення та плавка.

Серед найпоширеніших промислових методів відновлення сполук цирконію (ZrO_2 , ZrCl_4 , ZrF_4 , K_2ZrF_6) до металу ядерної чистоти є магнієрмічний, кальцієрмічний та електролітичний.

Кальцієрмічний метод є найбільш простим прямим методом виготовлення цирконію та його сплавів, він дозволяє отримати сплави цирконію безпосередньо в процесі відновлення та при використанні індукційних печей з холодними тиглями для подальшої його плавки. Даний спосіб можна вважати одним з найбільш перспективних.

Однак в теперішній час відсутній досвід проведення процесів відновлення цирконію в індукційних установках з холодним тиглем, тому є необхідність дослідження закономірностей даного процесу на лабораторних установках та визначення оптимальних його параметрів з метою впровадження даної технології на практиці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пилипенко Н.Н. Получение циркония ядерной чистоты / Н.Н.Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2008. – № 2. – С.66-72.
2. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения / В.М.Ажжа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко [и др.]. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. – 89с.
3. Металлургия циркония и гафния / Н.В.Барышников, В.Э.Гегер, НД. Денисова [и др.]. – М.: Металлургия, 1979. – 208с.
4. Производство циркония и гафния на ПО “ПХЗ” для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины / Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чупринко, К.А.Линдт [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1994. – Вып. 2(62), 3(63). – С.114-124.

5. Совершенствование процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония / К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.В.Шаталов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (77). – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 1999. – № 2. – С.3-8.

Надійшла до редколегії 15.06.2016

УДК 621.791.927.5

БАБИНЕЦ А.А., к.т.н., науч.сотр.
РЯБЦЕВ И.А., д.т.н., професор
ПАНФИЛОВ А.И.*, аспирант
ПЕРЕМИТЬКО В.В.*, д.т.н., доцент

Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины
*Днепродзержинский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА НАПЛАВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ ВАЛИКОВ, НАПЛАВЛЕННЫХ САМОЗАЩИТНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ НА ПЛОСКИЕ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ДЕТАЛИ

Введение. Наплавка самозащитными порошковыми проволоками характеризуется простотой выполнения, маневренностью, позволяет визуально контролировать процесс формирования наплавленного металла и при этом обеспечивает надежную защиту сварочной ванны даже в полевых и монтажных условиях. Однако основным недостатком данного способа является определенный, часто достаточно узкий, диапазон режимов наплавки, несоблюдение которого приводит к повышению разбрызгивания металла, плохому формированию наплавленных валиков, наличию в них пор и т.п. [1, 2].

При выборе оптимальных режимов наплавки самозащитными порошковыми проволоками особое внимание следует уделять величине напряжения дуги, так как при повышении напряжения и, соответственно, увеличении длины дуги ухудшается защита наплавленного металла от окружающей атмосферы, металл обогащается азотом, и в нем появляются поры. Дополнительные сложности возникают при выборе оптимальных режимов наплавки цилиндрических деталей из-за значительных затрат на проведение соответствующих экспериментов.

Постановка задачи. Задача данной работы заключается в сравнении результатов, полученных при наплавке плоских деталей, с результатами, полученными при наплавке цилиндрических деталей. Анализ полученных данных позволит установить зависимости влияния режимов дуговой наплавки самозащитными порошковыми проволоками на качество формирования и геометрические размеры наплавленных валиков, а также оценить возможность более широкого использования результатов, полученных при наплавке плоских деталей, для выбора оптимальных режимов при наплавке цилиндрических деталей различных диаметров.

Результаты работы. Для проведения исследований по наплавке плоских и цилиндрических деталей было изготовлено три опытных партии порошковых проволок ПП-Нп-25Х5ФМС для наплавки открытой дугой (система защиты $\text{CaO}+\text{TiO}_2+\text{MgO}+\text{CaF}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) диаметрами 1,8; 2,4 и 2,8 мм. Опытными порошковыми проволоками производили наплавку плоских (пластины из стали Ст3 толщиной 15 мм) и цилиндрических (трубы из стали Ст3 диаметром 125 мм с толщиной стенки 20 мм) образцов в широком диапазоне режимов наплавки по току и напряжению. Исследования проводили при постоянной скорости наплавки – 20 м/ч, так как в диапазоне 20...40 м/ч при прочих неизменных параметрах скорость наплавки практически не влияет на геометрические размеры наплавленных валиков [2, 3].