

РАФИНИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

**В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, В.Д. Вирич, П.Н. Вьюгов, А.Е. Дмитренко,
О.Е. Кожевников, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко, В.Н. Пелых**

Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий

*Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,
61108, ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина, E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 15 июня 2003 г.

Приведены результаты исследования процесса рафинирования никеля методом электронно-лучевого переплава. Исследовано газовыделение из никеля в процессе плавки, а также из исходного никеля и никеля после электронно-лучевой плавки при их нагреве до температуры 610 °С. Показано, что основными компонентами остаточных газов, выделяющихся из никеля, являются водород, пары воды, азот и монооксид углерода. В результате рафинирования происходит заметное снижение содержания металлических примесей и примесей внедрения в никеле. После электронно-лучевого переплава получены образцы никеля с чистотой 99,994 мас.%. Применение метода электронно-лучевой зонной плавки позволило получить высокочистые и совершенные монокристаллы никеля с величиной относительного остаточного электросопротивления $R_{ост} = R(300K)/R(4,2K) = 1000$. Приведены результаты микроструктурных исследований и измерения твёрдости, показывающие существенное улучшение качества металла после рафинирования. Исследования микроструктуры монокристаллов никеля показали, что для никеля характерен ступенчатый рост монокристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: никель, электронно-лучевая плавка, зонная плавка, рафинирование, газовыделение, структура.

Никель обладает большой химической и коррозионной стойкостью, магнитными свойствами, имеет высокую прочность и пластичность. Из чистого никеля изготавливают различные детали для электровакуумной техники, он также является компонентом многих сплавов, необходимых для изготовления химической аппаратуры, деталей турбореактивной техники, источников постоянного тока и магнитных материалов. Сплавы на основе никеля характеризуются высоким электросопротивлением, повышенной жаропрочностью и жаростойкостью, а в ряде случаев высокой коррозионной стойкостью.

На структуру и свойства никеля существенное влияние оказывают находящиеся в нём примеси. Наиболее характерными примесями в никеле являются Co, Fe, Si, C, O₂, S, Cu. Особо вредными примесями являются сера, кислород, углерод и некоторые металлы, образующие с никелем легкоплавкие эвтектики (Pb, Se, Bi). При промышленном производстве никеля не удаётся достичь высокой степени чистоты металла, требуемой в некоторых случаях, поэтому очень важно исследовать влияние электронно-лучевой плавки на степень очистки никеля.

Процессы рафинирования никеля физическими методами и исследование влияния легирующих элементов на свойства никеля и его сплавов, изучались в ряде работ [1–4]. В работе [1] исследовались механические свойства никеля высокой чистоты, полученного методом дистилляции, в работах [2,3] изучалось влияние химически активных элементов на свойства никеля и его сплавов, а в работе [4] исследовалось влияние ионного облучения на радиационно-стимулированную диффузию никеля и сегрегацию легирующей добавки.

Целью настоящей работы является исследование процессов глубокой очистки и получения никеля для создания конструкционных материалов атомных, термоядерных и жидкосольевых реакторов, обладающих малой наведенной активностью, высокой надёжностью и коррозионной стойкостью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала использовался электролитический никель, который подвергался двукратному электронно-лучевому переплаву (ЭЛП) на сверхвысоковакуумной установке УПМ-1 [5]. Вакуумная система установки состоит из двух диффузионных паромасляных насосов с азотной защитой, со скоростью откачки 500 м³/с каждый, и двух гетероионных насосов ГИН-5. Предельный вакуум установки составляет 10⁻⁶ Па. Плавка проводилась классическим капельным методом по схеме: нагрев → оплавление → плавка → кристаллизация.

Зонная плавка никеля проводилась в установке, вакуумная система которой состояла из диффузионного паромасляного насоса с азотной ловушкой, со скоростью откачки 0,5 м³/с. Кроме того, между камерой плавки и азотной ловушкой диффузионного насоса помещался азотит, который позволял значительно улучшить вакуумные условия зонной плавки.

При электронно-лучевой плавке изучался процесс газовыделения из никеля на различных стадиях плавки. Для этого использовался масс-спектрометр МХ-7304А, соединённый с установкой через устройство «Разбавитель» [6]. Исследовались десорбция из исходных и рафинированных образцов при температуре 610 °С на установке, откачиваемой угольными адсорбционными насосами и магниторазрядным насосом. Такая система откачки позволяла получать в камере вакуум порядка 5·10⁻⁷ Па. Элементный состав исходного никеля и после

ЭЛП определялся с помощью энергомассанализатора ЭМАЛ-2. Степень очистки и характер распределения примесных элементов в монокристаллах никеля после зонной плавки контролировался измерениями относительного остаточного электросопротивления $R_{ост} = R(300K)/R(4,2K)$.

Структура никеля до и после рафинирования исследовалась металлографически. Для этого были подготовлены образцы размером 10x10x(5...10) мм, которые затем шлифовались и полировались. Для выявления микроструктуры никеля проводилось химическое травление с использованием реактива, состоящего из CH_3-COOH и HNO_3 . Для визуального просмотра шлифов и фотографирования применяли микроскоп ММР-4.

Твёрдость образцов никеля по Бринеллю измерялась прибором ТШ-2, а микротвёрдость прибором ПМТ-3 при нагрузке 0,05 кг. Электросопротивление измерялось по обычной четырехточечной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе электронно-лучевой плавки никеля происходит сильное газовыделение из металла, причем на различных стадиях плавки интенсивность газовыделения различна. Изменение парциальных давлений остаточных газов во время электронно-лучевой плавки приведено в табл.1.

Как видно из табл.1, наиболее интенсивное газовыделение из никеля наблюдается на стадиях прогрева, оплавления и в процессе переплава заготовки. Это согласуется с данными работы [7], в которой рассматривались вопросы поведения газовых и газообразующих примесей на различных стадиях существования жидкого металла (плёнка жидкого металла на нижнем торце заготовки, капли жидкого металла, ванна жидкого металла) и оценивалась степень участия каждой стадии в процессе удаления примеси из металла. А также работы [8], в которой была изучена степень очистки металла от примесей внедрения на торце электрода, в капле и слитке.

Таблица 1. Парциальное давление газов, выделявшихся из никеля на различных стадиях ЭЛП

Массовое число	Парциальное давление $\times 10^3$, Па				
	Стадии плавки*				
	1	2	3	4	5
2	1,46	13,3	10,24	9,71	3,19
18	1,82	11,7	13,27	6,61	3,28
28	1,84	9,84	10,05	6,33	3,25
32	0,11	0,43	0,44	0,27	0,2
40	0,13	2,39	2,66	1,46	0,27
44	0,04	3,33	4,26	2,87	0,07
Общее давление в камере, $P_{общ}$	6,38	55,86	55,86	35,91	12,24

Примечание: * 1 – камера до плавки, 2 – прогрев образца, 3 – оплавление образца, 4 – плавка, 5 – через 15 мин после плавки

Из табл.1 видно, что водород (массовое число 2) выделяется значительно активнее на стадии прогрева образца, и далее на этапах оплавления и плавки выделяется с одинаковой интенсивностью. Парциальное давление паров воды (массовое число 18) возрастает на стадиях прогрева и оплавления заготовки, что, по всей видимости, связано с дегазацией поверхности камеры. В дальнейшем давление паров воды снижается, и при плавке поддерживается на постоянном уровне.

Рассматривая выделение газов с массовым числом 28 (оксид углерода CO + азот N_2), заметно, что их парциальное давление резко возрастает при прогреве и оплавлении образца. Это обусловлено, вероятно, снижением растворимости этих газов в жидком никеле при повышении температуры и в условиях высокого вакуума, а также протеканием химических реакций, результатом которых является образование монооксида углерода. Парциальное давление свободного кислорода (массовое число 32) относительно невелико, и некоторое повышение присутствия этого газа наблюдается на стадиях прогрева и оплавления образца. Углекислый газ CO_2 (массовое число 44) и аргон (массовое число 40) наиболее интенсивно выделяются при прогреве и оплавлении заготовки, причем в случае CO_2 эти процессы объясняются активным протеканием химических реакций.

Результаты исследований десорбции из образцов исходного никеля и никеля после ЭЛП при температуре 610 °С приведены на рис.1 и рис.2.

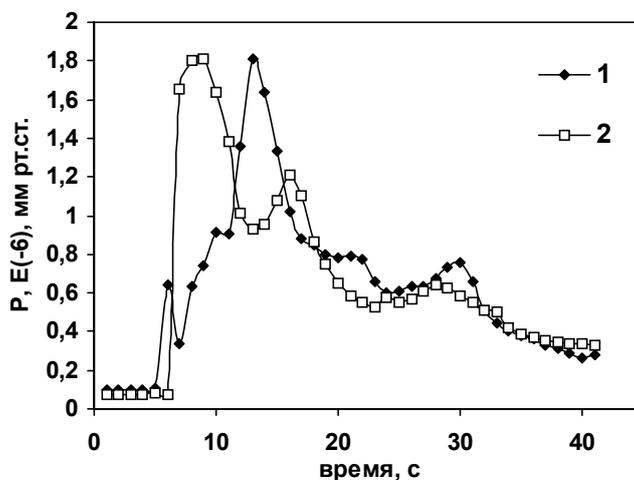


Рис.1. Изменение общего давления в камере при нагреве образцов никеля (1- исходный электролитический никель, 2- после ЭЛП). Температура печи 610°С.

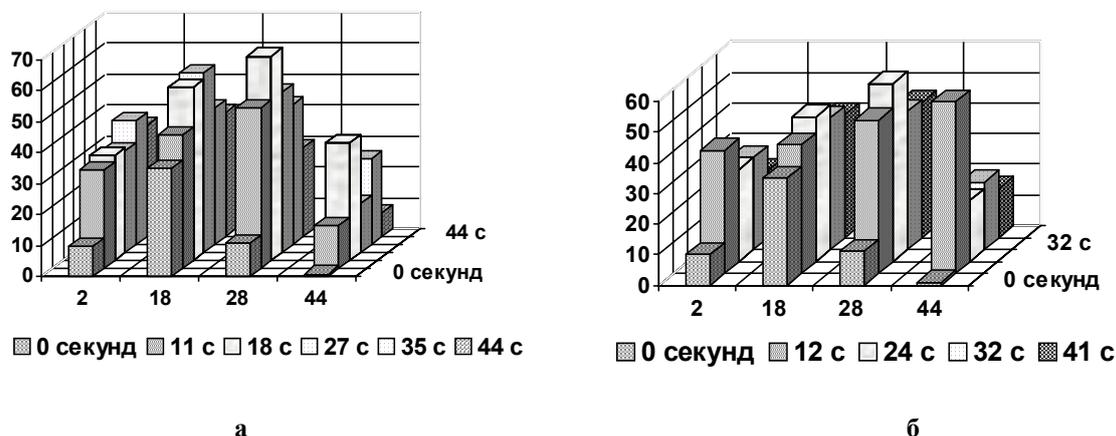


Рис.2. Изменение парциального давления водорода (2 масса), воды (18 масса), азота и оксида углерода (28 масса), диоксид углерода (44 масса), выделившихся при выдержке образца, а) электролитического никеля, б) электролитического никеля после ЭЛП при температуре 610 °С в течение 41 с.

Как видно из рис.1, основной пик газовой выделения из никеля приходится на 8...12 с, причем для металла после ЭЛП максимум газовой выделения происходит на несколько секунд раньше, что очевидно связано как с чистой границей зерен, так и с чистотой самого металла. Из сравнения спектров, приведенных на рис.1 и 2, видно, что наибольший вклад в изменение общего давления для исходного никеля вносят азот и монооксид углерода. Для никеля после ЭЛП наибольший вклад вносят азот, монооксид углерода и диоксид углерода.

В результате рафинирования методом ЭЛП получены образцы высокочистого никеля. Содержание основных примесных элементов в образцах никеля до и после ЭЛП приведено в табл.2.

Таблица 2. Содержание примесей в исходных и полученных образцах никеля

Примесь, мас.%	Fe	Co	Si	Cu	As	Sb	P	Bi
Исходный	0,002	0,0026	0,00003	0,0017	0,00004	0,00003	0,0001	0,00004
После 2-х ЭЛП	0,0017	0,0009	0,00003	0,0017	0,00001	0,00003	0,00007	0,00004
Примесь, мас.%	Zn	Sn	Al	Pb	Cd	Mg	Se	Cl
Исходный	0,0041	0,00005	0,00009	0,00007	0,00005	0,00005	0,0014	0,0005
После 2-х ЭЛП	0,0008	0,00005	0,00006	0,00007	0,00005	0,00004	0,00027	0,0002

Двойной ЭЛП позволил получить никель чистотой 99,994 мас.%, что, при сравнении с чистотой исходного никеля 99,987 мас.%, говорит о значительной очистке его при ЭЛП. Как видно из табл.2, в результате рафинирования происходит снижение содержания железа, кобальта, фосфора, алюминия, магния и существенное снижение содержания мышьяка, цинка, селена, хлора.

Исследования микроструктуры никеля показали, что структура никеля после ЭЛП существенно отличается от структуры исходного металла (рис.3,а). Характер зёрненной структуры образцов после ЭЛП следующий: в центральной части слитка крупные равноосные зёрна размером ~3,2 мм, в периферийной части – мелкие, вытянутой формы размером ~0,13 мм. В никеле после первого передела по границам зёрен видны скопления примесей (рис.3,б), а после второго передела границы чистые, отсутствуют скопления примесей по ним, а также существенно уменьшилось количество включений (рис.3,в), свидетельствуя об эффективности рафинирования никеля методом ЭЛП.

Известно, что содержание в никеле кислорода до 0,24% мало отражается на его пластичности, однако он является вредной примесью, так как при нагреве кислородсодержащего никеля в восстановительной атмосфере образуются трещины по границам зёрен и он становится хрупким [9].

Также известно, что примеси внедрения существенно влияют на механические свойства металлов [10]. Проведение электронно-лучевого передела никеля приводит к снижению содержания примесей внедрения – кислорода, азота, углерода до величин 0,0005, 0,00006 и 0,002 мас.%, соответственно. Такое содержание примесей внедрения практически не оказывает влияния на свойства никеля. Подтверждением этого служат исследования твёрдости никеля.

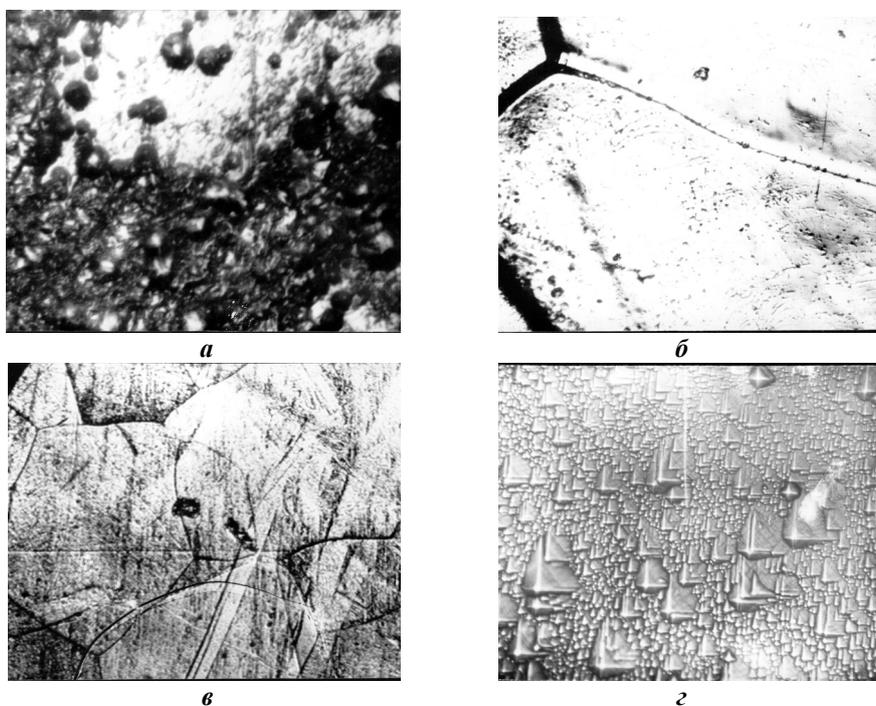


Рис.3. Микроструктура никеля: а) исходного (ув. 1110), б) после первой ЭЛП (ув. 100), в) после второй ЭЛП (ув. 145), г) монокристалла после зонной плавки (ув.500).

С повышением чистоты никеля его твёрдость уменьшается с $H_B = 1690$ МПа для исходного никеля, до значений 800...900 МПа после двукратного ЭЛП. Снижение значений также характерно и для микротвёрдости. Микротвёрдость исходного никеля $H_\mu = 1610$ МПа, а после двукратного электронно-лучевого передела – 1100...1270 МПа, что свидетельствует об увеличении чистоты металла.

Никель более высокой степени чистоты был получен после рафинирования методом зонной плавки. Применение этого метода позволило получить образцы никеля в монокристаллическом состоянии диаметром 10...14 мм длиной до 150 мм. Степень очистки и характер распределения примесей в монокристаллах никеля, полученных после 10 проходов зоны со скоростью 4 мм/мин, представлены в табл.3. Из табл.3 видно, что существует два механизма очистки: зонная перекристаллизация (распределение примесей по длине слитка) и испарение примесей. Проведение зонной плавки позволяет повысить остаточное электросопротивление никеля более чем в 14 раз.

Исследования микроструктуры монокристаллов никеля показали, что для никеля характерен ступенчатый рост монокристаллов (см. рис. 3,г).

Таблица 3. Результаты рафинирования никеля методом зонной плавки

	Исходный никель	Монокристалл после зонной плавки		
		начало	середина	конец
R _{ост}	70	1000	750	300
H _ц , МПа	1760	950	1010	—

Исследована микротвёрдость полученных монокристаллов никеля в зависимости от степени чистоты (см. табл.3). Данные по микротвёрдости и остаточному электросопротивлению монокристаллов никеля свидетельствуют о существенном повышении чистоты металла в процессе рафинирования зонной плавкой.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения методом электронно-лучевой плавки в вакууме никеля высокой чистоты. В результате двукратной ЭЛП получен никель с чистотой 99,994 мас.%. Показана эффективность рафинирования никеля методом ЭЛП, как от металлических примесей, так и от примесей внедрения.

Исследование газовой выделенности из никеля при ЭЛП показало, что основными компонентами остаточных газов, выделяющихся из никеля, являются водород, пары воды, азот и монооксид углерода.

Методом зонной плавки получены высокочистые монокристаллы никеля с величиной относительного остаточного электросопротивления R_{ост}=1000 и микротвёрдостью 950 МПа.

Исследована структура, твердость и микротвердость никеля, показано существенное улучшение качества металла после рафинирования.

Работа выполнена при поддержке Научно-Технологического Центра в Украине, проект №294.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М. Ажажа, Б.М. Васютинский, Б.И. Шаповал. Механические свойства никеля высокой чистоты. // Известия академии наук СССР. Metallurgy and fuel. - 1962. - №1. - С. 160-161.
2. В.М. Ажажа, М.П. Зейдлиц, С.В. Шевченко, В.М. Амоненко. Влияние химически активных элементов на свойства никеля электронно-лучевой плавки. // Известия академии наук СССР. Metalli. -1973. - №4. - С. 157-159.
3. И.С. Болгов, В.М. Ажажа, В.М. Амоненко, М.П. Зейдлиц. Выявление фигур травления в никеле термическим травлением в вакууме // Физика металлов и металловедение. - 1964. - Вып.4. -Том 18. - С. 553-556.
4. В.Ф. Зеленский, Э.А. Резниченко, В.Я. Колот, В.П. Бондаренко, М.П. Зейдлиц, М.Л. Литвиненко. Радиационно-стимулированная диффузия Ni и сегрегация легирующей добавки в сплаве Ni-Pg при ионном облучении. // ВАНТ. Серия: ФРПИРМ. - 1980. - Вып.3(14). - С. 48-52.
5. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. Получение сверхчистых редких металлов. - М.: Metallurgy. 1986. -161с.
6. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Использование масс-спектрометра для контроля состава слитков в процессе ЭЛП металлов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2002. - №2. - Том 68. - С. 6-8.
7. В.И. Лакомский. Макрокинетика рафинирования металлов при современных процессах переплава // Физика и химия обработки металлов. - 1967. - №4. - С. 57-62.
8. К.Б. Сибли, М.Л. Торти. Опыт работы на электронно-лучевой плавильной печи. // Электронная плавка металлов. М.: Мир. - 1964. - С. 165-181.
9. М.В. Мальцев. Metallography промышленных цветных металлов и сплавов. - М.: Metallurgy. - 1970. - С. 364.
10. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Исследование влияния степени чистоты на свойства ванадия, ниобия и циркония. // Высокочистые вещества. - 1987. - №3. - С. 55-57.

REFINING OF NICKEL BY ELECTRON BEAM MELTING

**V.M. Azhazha, Yu.P. Bobrov, V.D. Virich, P.N. V'yugov, A.E. Dmitrenko,
O.E. Kozhevnikov, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko, V.N. Pelykh**

*Institute of Solid State Physics, Material Science and Technology
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
Academicheskaya st.1, 61108, Kharkov, Ukraine, E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua*

The results of refining of nickel by method of electron-beam melting are given. The processes of gaseous removal from nickel during melting and from initial nickel and nickel after electron-beam melting during heating up to temperature 610 °C were investigated. Main components of residual gases, which removal from nickel, are hydrogen, water streams, nitrogen and carbon monoxide. As result of refining are decreasing of contents of metallic and interstitial impurities in nickel. The samples with purity 99,994 wt.% were obtained by method of electron-beam melting. High pure single-crystals of nickel with relative residual resistance $R_{res} = R(300K)/R(4,2 K) = 1000$ were obtained, by method of electron-beam zone melting. The results of microstructure investigations and measuring of hardness are reviewed. The microstructure researches showed, that for nickel is typical step growth of single crystals.

KEY WORDS: nickel, electron beam melting, zone melting, refining, gaseous removal, structure.