● 今日铸造 Today Foundry ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.10.021

国内锆合金及其铸造工艺的研究进展

马明亮[1],朱珍彪[2],王树军[1],杨学东[1],刘茵琪[1]
(1.洛阳双瑞精铸钛业有限公司,河南 洛阳 471000;2.洛阳双瑞特种装备有限公司,河南 洛阳 471000)

摘　要:锆合金具有优异的耐腐蚀性能和核性能,广泛应用于化工设备制造和核工业领域。阐述了国内锆合金及其铸件的研究现状及应用;对几种锆合金铸造工艺的基本流程、优缺点、现状进行了简要分析;最后,提出了锆合金铸造工艺未来的发展方向。

关键词:锆;锆合金;铸造;工艺流程;研究进展
中图分类号:TG146.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)10-0986-04

Domestic Research Progress on Zirconium Alloy and Its Casting Process

MA Mingliang[1], ZHU Zhenbiao[2], WANG Shujun[1], YANG Xuedong[1], LIU Yinqi[1]
(1.Luoyang Sunrui Ti Precision Casting Co., Ltd., Luoyang 471000, China; 2. Luoyang Sunrui Special Equipment Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: Zirconium and zirconium alloys have excellent corrosion resistance and nuclear properties and are widely used in chemical equipment manufacturing and nuclear industry. The research status and application of zirconium alloys and their castings in China were described. The basic flow, advantages, disadvantages and current status of several zirconium and zirconium alloy casting processes were briefly analyzed. Finally, the future development direction of zirconium and zirconium alloy casting process was put forward.

Key words: zirconium; zirconium alloy; casting; process; research progress

锆是一种活性金属,和钛、铪同属于IVB族元素,密度为6.49 g/cm^3,熔点为1 852 ℃,沸点高达4 377 ℃,对氧有很高的结合力,在室温空气中锆就能形成一层非常致密的氧化膜,这层氧化膜使得锆及其合金具有优良的抗腐蚀性能。因此,锆合金广泛应用于化工设备制造[1-5],如反应釜、耐酸耐热泵、热交换器、浸液器、阀门、搅拌器、喷嘴、导管和容器衬里等。另外,锆的热中子吸收截面低,只有(0.18±0.02) b(1 b=10^{-28} m^2/atom),能够很好的遮挡反应堆中的中子,即使将锆合金置于反应堆进行辐照后,也只会产生较低的放射性,对核燃料有良好的相容性。由于突出的核性能,锆合金适合作为原子反应堆内部的结构材料,因此常被用作水冷动力堆的包壳材料和堆芯结构材料,如燃料元件包壳管、控制棒导向管、堆芯容器、元件格架、热交换器以及压力管等[6-9]。

收稿日期:2020-07-14
基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2008CB717802);国际热核聚变实验堆项目(2010GB109000)
作者简介:马明亮(1985-),河南温县人,硕士,工程师.主要从事钛、锆合金成型工艺研究,难熔金属研制与应用,特种焊材研制方面的工作.电话:15137999143,E-mail:mml111111@126.com

1　国内锆合金及其铸件研究现状及应用

国内锆合金牌号中,奇数合金牌号Zr-1、Zr-3、Zr-5,用于一般工业;偶数牌号Zr-0、Zr-2、Zr-4,用于核工业,详情参见GB/T 26314-2010《锆及锆合金牌号和化学成分》[10]。由表1可知,核级锆及锆合金中不能含有铪(Hf)元素;另外,对材料中的杂质元素要求的更为严格。这是由于铪的热中子吸收截面很高,为104 b,是锆的520～650倍,所以必须将铪清除干净,否则将严重影响材料的核性能。核级的锆材必须非常纯净,冶炼时除了要把铪元素清除干净外,还要把其他易于吸收中子的元素清除干净,因此对杂质元素的要求更为严格[8]。因为锆与铪的外层电子结构相同,加上受到镧系收缩效应的影响,锆与铪的理化性质很相似,所以矿物形成时常伴生在一起[2],用一般方法很难将其分离。我国也是近年来才掌握了锆与铪的分离技术,国核锆业等公司具备了生产核级海绵锆的能力,而锆中含有少量的铪并不会影响其力学性能和耐腐蚀性能[11]。因此为了节约成本,用于一般工业的锆合金允许含有少量的铪元素,其含量≤4.5 %。

表1右侧是我国锆合金牌号对应或相当于

表 1 国内锆合金牌号和化学成分及对应 ASTM 标准牌号 w(%)

Tab.1 Domestic Zirconium and Zirconium alloys grades and chemical compositions and corresponding ASTM standard grades

牌号	Zr+Hf	Hf	Nb	Fe+Cr	C	N	H	O	其他杂质元素	对应或相当于ASTM 标准中的牌号
Zr-1	≥99.2	≤4.5	—	≤0.2	0.050	0.025	0.005 0	0.10		UNS R60700
Zr-3	≥99.2	≤4.5	—	≤0.2	0.050	0.025	0.005 0	0.16	未作要求	UNS R60702
Zr-5	≥95.5	≤4.5	2.0-3.0	≤0.2	0.050	0.025	0.005 0	0.18		UNS R60705
Zr-0	Zr 余量	—	—	—	0.027	0.008	0.002 5	0.16		UNS R60001
Zr-2	Zr 余量	—	—	—	0.027	0.008	0.002 5	0.16	严格控制	UNS R60802
Zr-4	Zr 余量	—	—	0.28~0.37	0.027	0.008	0.002 5	0.16		UNS R60804

注：Zr-2、Zr-4 中还添加有其他合金元素。

ASTM 标准中的牌号，除此之外 ASTM 标准中还有用于工业级别的牌号 UNS R60703、UNS R60704、UNS R60706，用于核工业的牌号 UNS R60901 和 UNS R60904。由此可知，美标的锆合金品种更加丰富，发展的历史也悠久。对于锆合金铸件的生产，国外发达国家在 20 世纪 50 年代已经形成商业化，具备了一定的规模，20 世纪 90 年代美国的 Oremet Wah Chang 公司就成功生产了重量达 1 000 kg 的锆合金铸件[12]。而我国在 1998 年之前仍没有商业化的铸造锆合金。近年来我国一些企业，如西安泵阀总厂、沈阳北方钛业、洛阳精铸钛业等公司已经具备生产锆合金铸件的能力，然而整体铸造技术水平与国外还有一定差距。目前，我国核设备使用的锆合金铸件完全依赖于进口，而我国生产的锆合金铸件主要应用于化学工业领域。国外非核设备使用最广泛的铸造锆合金为 ASTM B752 中的 702C 和 705C 两个牌号，国内铸造锆合金参考美国 ASTM 标准，并借鉴 GB/T 26314-2010《锆及锆合金牌号和化学成分》的命名方式，将这两种铸造锆合金分别命名为 ZZr-3 和 ZZr-5，详情参见 YS/T 853-2012《锆及锆合金铸件》[13]。表 2 为 ZZr-3 和 ZZr-5 铸件铸态室温力学性能。

表2 锆合金铸件铸态室温力学性能

Tab.2 Room temperature mechanical properties of as-cast Zirconium alloys castings

牌号	抗拉强度 /MPa	规定非比例伸长强度 /MPa	断后伸长率 (%)	布氏硬度 (HBW)
ZZr-3	≥380	≥276	≥12	≤210
ZZr-5	≥483	≥345	≥12	≤235

2 锆合金铸造工艺

锆及锆合金虽然在常温下很稳定，但是在高温下却很活泼，可以与很多物质发生反应；同时，锆在高温下具有很强的吸气能力，因此锆合金无论是熔炼还是浇注都必须在真空或惰性气体（如氩气、氦气）中进行。目前，锆合金铸件生产中普遍采用的技术为真空自耗电极电弧凝壳熔炼技术和真空感应凝壳熔炼技术。另外，作为比钛更活泼的金属元素，锆合金在高温下可以与大多数的耐火材料发生界面反应，因此要选择合适的铸型材料和面层材料。

依据造型工艺的不同，锆合金铸造可细分为熔模铸造、砂型铸造和硬模铸造 3 种类型。

2.1 熔模铸造

锆合金熔模铸造与一般有色金属的熔模铸造相似，主要差别在于：一是采用铸模材料不同，锆合金熔模铸造要求铸型面层材料与锆熔体反应性低；二是石蜡灰分要严格控制；三是锆熔体的流动性差，铸件容易产生缩孔和气孔缺陷。备选的铸型面层材料有石墨、难熔金属、难熔化合物和氧化物。

作为面层的石墨必须高度石墨化，其含碳量要大于 99 %，而灰分不超过 0.5 %。石墨具有热化学稳定性和耐火度高、强度高、热膨胀系数低等特点，但由于其热导率高，容易产生激冷，易使铸件表面产生微裂纹、冷隔和流痕等缺陷。在砂型铸造中，以石墨粉的形式使用；在硬模铸造中，以石墨块的形式使用；在熔模铸造中，通常不使用石墨作为面层材料。

难熔金属钨、钼、铌、钽等金属熔点高，与锆合金熔体接触时稳定性好[14]，但是其在空气中容易被氧化，所以整个烧结过程必须要在还原性气体或保护性气体中进行。目前应用于生产面层材料的难熔金属只有钨。采用钨粉混以粘结剂，在氢气中进行烧结，用于浇注锆合金[15,16]。此种型壳强度很高、收缩小，但是导热率高，铸件表面很容易产生冷隔和裂纹缺陷，并且生产成本较高。

难熔化合物主要包括碳化物（TaC、ZrC、TiC 等）、硼化物（HfB_2、TaB_2、W_2B5 等）、氮化物（BN、ZrN、TiN 等）。其大部分品种都需要人工合成，而自然界天然存在的化合物也需要分离和提纯，因而其成本非常高，只在实验室研究中使用。

氧化物作为锆及锆合金铸型材料具有很大的优势。一方面,由于其保温性能较好,可以降低熔融锆合金的冷却速度,有利于锆合金熔体更好的充型;另一方面,在铸型烧结过程中不会被氧化,不需要真空或保护性气氛,也不容易吸附气体。工业上常用的氧化物陶瓷材料有很多种类,但大多数都不适于用作锆合金这类活泼金属的铸型面层材料。目前锆合金生产中使用最多的铸型面层材料是 Y_2O_3 和 ZrO_2[17]。

王铁等[18]公开了一种锆及锆合金铸件熔模铸造工艺方法的专利(CN101590511A),采用熔模陶瓷型壳铸造和热等静压方法生产锆及锆合金泵、阀精密铸件,型壳面层材料使用的是氧化物 Y_2O_3 或 ZrO_2,使用此方法可以获得铸件尺寸精度≤±0.1 %,无裂纹和夹杂,无连续分布的疏松和气孔的锆及锆合金铸件。

熔模铸造的特点是铸件表面质量高,铸件尺寸精度高,适合于复杂薄壁铸件,可以铸造形状复杂、难以分型的铸件,其最小壁厚可达 0.3 mm,最小孔径 0.5 mm,但制作工艺较为复杂,制作涂层的厚度有限,不适用于大型锆及锆合金铸件的浇注。铸件质量一般不超过 25 kg,主要用于实现少切削或无切削铸件,如用于制造汽轮机、燃气轮机和蜗轮发动机的叶片、叶轮及其它小零件。

2.2 砂型铸造

锆合金砂型铸造工艺流程与常规的砂型铸造工艺流程相似,但是也有不同的地方。对于锆合金砂型铸造,在造型和造芯完成之后,要在型壳和型芯表面涂覆一层氧化物面层涂料来防止锆合金熔体与型壳材料发生反应,以得到质量较好的锆合金铸件。另外,与钛及钛合金铸造一样,铸型需要高温煅烧,其主要目的是使粘结剂在高温下进行分解,提前释放出气体,这样可以有效的降低锆铸件产生气孔的概率。

黄湘云等[19]公开了一种锆及锆合金铸件砂型铸造工艺方法的专利(CN102921885A),其工艺流程为:型砂配制→造型→烘焙形成铸型→耐火涂料(面层材料)配制→耐火涂层(面层材料)喷涂→高温煅烧→熔炼浇注。型砂的主要成分是铝矾土和硅酸粉,而面层材料的主要成分为 Y_2O_3、ZrO_2 或钨粉。使用此种方法能够生产出各种尺寸的锆合金铸件,铸件表面无冷隔、流痕、裂纹等缺陷,铸件内部无缩孔、夹杂。

锆合金砂型铸造是以砂型做模壳基体,在砂型表面喷涂面层材料的工艺方法制作铸型。采用该方法能够制作出强度高的砂型,适用于浇注大、中、小尺寸的锆及锆合金铸件。砂型导热慢,与石墨相比可有效降低铸型激冷作用,提高液态金属的充型能力,有效降低表面出现冷隔、流痕等缺陷几率。但是铸件的尺寸精度不如熔模铸造和硬模铸造。此种方法在实际生产中使用并不多。

2.3 硬模铸造

根据采用铸型材料不同,硬模铸造可以分为金属型铸造和石墨型铸造两种。

金属型铸型常用的材料有灰铸铁、铸钢、铸铜。虽然这些金属的熔点都低于锆及锆合金的熔点,但它们均能用作铸造锆及锆合金的铸型材料。原因是:这些铸型材料导热率都比锆高很多,锆熔体浇进铸型后产生的热量迅速被传走;另外,锆的热导率低,锆液浇入铸型后,在型面上立即凝固形成一层薄壳,从而有效的减轻对铸型的热作用。由于金属型铸型材料热膨胀系数高,熔点较低,它只能用于制造铸件的外铸型而不宜用作型芯。另外,金属型铸型的造价较高并且使用寿命短,所以在锆合金铸件生产中使用并不多[20]。

在实际生产中使用较多的硬模铸型是机加工石墨型。机加工使用的石墨要求是高纯度(99.0%)、完全石墨化的人造石墨电极块。石墨型加工简单方便,强度高,厚度可根据设计需要制作。但是,石墨型导热快,对锆熔体有激冷作用,在铸件表面容易形成冷隔和流痕等缺陷;尤其是大型铸件,由于充型时间长、液态金属温度降低很多,表面冷隔和流痕出现的几率更大。另外,由于铸型表面加工粗糙,造成铸件必须留较大的加工余量导致材料浪费。由于锆熔体直接与石墨接触,铸件表面沾污层厚度比熔模铸造要大。

为了解决硬模铸型表面激冷和沾污层的问题,黄湘云等[21]公开了一种采用机加工石墨铸型表面刷涂氧化物陶瓷层进行锆及锆合金大型铸件生产的专利(CN101947648A)。该方法包括以下工艺步骤:制备石墨铸型、配置陶瓷层涂料(主要成分电熔 Y_2O_3 粉末和钇溶胶)、型芯表面涂刷涂料、固化和真空除气、在真空自耗电极凝壳炉中熔炼浇注。此种方法适用于锆及锆合金铸造,特别适用于生产铸件重量超过 500 kg 的大型铸件;用该方法生产的铸件表面无冷隔,光洁度高,铸件沾污层厚度小。谢华生等[22]公开了一种采用金属铸型的型腔内刷涂陶瓷层进行锆及锆合金铸造生产的专利(CN103317114A),其工艺流程与黄湘云公布的工艺流程相似,只是铸型材料是金属型的,另外陶瓷层的主要成分是 Y_2O_3 或 ZrO_2

粉末中的一种，粘结剂是醋酸锆。以上两件专利都将硬模铸造和熔模铸造的优点结合了起来，既提高了铸件表面质量又简化了工艺流程，降低了生产成本。但如何使陶瓷层（面层）稳定且连续的涂覆于石墨或金属铸型表面是能否成功实施此方法的关键。

3　采用数值模拟的手段优化铸造工艺

美国科学研究院工程技术委员会指出[23]，计算机模拟仿真技术可以将铸件产品质量提高5～15倍，将产品合格率增加25%，将生产成本降低13%～30%，将人力成本降低5%～20%，并能增加设备利用率30～60%，有效的缩短产品设计和试制周期30%～60%。使用数值模拟的方法，对锆合金铸造过程进行分析，并进一步优化试验和生产的工艺参数，从而减少和避免浇不足、缩松、缩孔及裂纹等缺陷的出现，可以提高铸件的质量，节约成本，并可以有效的缩短研制周期。

姚谦等[23]采用PROCAST软件对锆合金阀体铸件的充型和凝固过程进行了模拟分析，分别对单型离心浇注、多型离心浇注、多型重力浇注等结构的阀体的充型和凝固过程进行了模拟。根据模拟分析结果并参考实际生产经验，最终选取了多型离心浇注的结构，并设置优化了铸造工艺参数，最终采用熔模铸造工艺方法成功铸造出合格的铸件，并通过了静水压试验和三维扫描测量。

4　结语和展望

我国锆合金牌号较国外发达国家较少，锆合金铸件生产水平与发达国家还有一些差距，生产的铸件主要应用于化学工业领域。

锆合金铸件可以采用熔模铸造、砂型铸造、硬模铸造的方法进行生产，其中熔模铸造和硬模铸造在生产中广泛应用。一般来说，中小型铸件采用熔模铸造较多；大型铸件则采用硬模铸造，而且一般是机加工石墨型。采用数值模拟的手段优化铸造工艺，对于降低生产成本、提高铸件质量，是一种比较有前景的技术。

未来我国锆合金铸件发展的方向一是进入核工业领域，二是降低锆合金铸件的生产成本，以扩大其在一般工业中的应用范围。

参考文献：

[1] 张孝全. 锆在化学工业中的主要应用[J]. 稀有金属材料与工程，1983(2)：84-88.

[2] 胡娟，李刚，张天广，等. 工业级锆及锆合金性能研究现状[J]. 金属世界，2020(3)：23-26.

[3] 罗新文，罗方承. 锆铪材料的性质、应用、生产技术与发展前景[J]. 江西冶金，2009，29(4)：17-21.

[4] 石明华，刘彩利，周军，等. 锆及锆合金在工业领域的应用[J]. 热加工工艺，2015，44(18)：28-30.

[5] 周耀. 锆和锆合金在化工设备中的应用 [J]. 化工设计，2003，13(4)：19-22.

[6] 刘承新. 锆合金在核工业中的应用现状及发展前景 [J]. 稀有金属快报，2004，23(05)：21-23.

[7] 李佩志. 我国锆合金的研究现状 [J]. 稀有金属材料与工程，1993，22(04)：7-16.

[8] 杨锋，尉北玲，王旭峰. 核级锆合金研究现状及我国核级锆材发展方向[J]. 金属世界，2016(3)：24-28.

[9] 王旭峰，李中奎，周军，等. 锆合金在核工业中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺，2012，41(2)：71-74.

[10] 锆及锆合金牌号和化学成分:GB/T 26314-2010[S].

[11] 陈鑫，李中奎，周军，等. 合金元素对锆合金耐腐蚀性能的影响概述[J]. 热加工工艺，2015，44(2)：14-19.

[12] 刘鸿羽. 锆合金与几种铸型材料界面反应研究[D]. 沈阳：沈阳铸造研究所，2011:1-2.

[13] 锆及锆合金铸件:YS/T 853-2012[S].

[14] Robert A B, Clifford A B. Investment shell molds for the high integrity precision casting of reactive and refractory metals, and methods for their manufacture: United States Patent, 3537949[P]. 1970-11-3.

[15] Robert A B. Investment shell mold for use in casting of reacting and refractory metals: United States Patent, 3994346 [P]. 1976-11-30.

[16] Malcolm B. Tungsten impregnated casting mold: United States Patent, 4135030[P]. 1979-1-16.

[17] 李宝同，陈光耀，康菊芸，等. 锆合金精密铸造及熔炼用耐火材料的研究现状[J]. 钛工业进展，2017，34(1)：6-11.

[18] 王铁，张建伟，陈博桓，等. 一种生产锆及锆合金泵、阀精密铸件的工艺方法：101590511A[P]. 2009-12-2.

[19] 黄湘云，薛芃，李彩虹，等. 钛、锆、镍及其合金铸件砂型铸造工艺：102921885A[P]. 2013-2-13.

[20] 谢成木. 钛及钛合金铸造[M].北京：机械工业出版社，2004.

[21] 黄湘云，朱广. 锆及锆合金大型铸件的生产方法：101947648A[P]. 2011-1-19.

[22] 谢华生，赵军，刘时兵，等. 用于锆及锆合金的金属型精密铸造方法:103317114A[P]. 2013-9-25.

[23] 姚谦，张有为，包春玲，等. 锆合金阀体铸件铸造工艺的研究[J]. 铸造，2016，65(7)：632-638.

欢迎到当地邮政局(所)订阅2021年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52-64　国外发行号：M855　国内定价：25元/本　海外定价：25美元/本