

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 9/20 (2006.01)

C22B 34/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910022815.9

[43] 公开日 2009年12月9日

[11] 公开号 CN 101597693A

[22] 申请日 2009.6.3

[21] 申请号 200910022815.9

[71] 申请人 宝鸡钛业股份有限公司

地址 721014 陕西省宝鸡市钛城路1号

[72] 发明人 李献军 陈峰 雷让岐 张健

文志刚 陈战乾 何育兴 冯军宁

杨蓉 王永强

[74] 专利代理机构 西北工业大学专利中心

代理人 王鲜凯

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种工业纯锆铸锭的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种工业纯锆铸锭的制备方法，用于核电、冶金、石油化工等领域。该方法的步骤为：称取所需重量的工业级海绵锆，压制成电极块，压制的电极块再焊接成电极，然后采用至少一次电子束熔炼真空自耗电弧炉与电子束熔炼相结合的步骤，得到纯净的工业纯锆铸锭。本发明生产的锆铸锭，化学成分均匀、稳定，Fe、Cr、O、H等杂质元素含量低，优于真空自耗电弧熔炼的铸锭，无 ZrO_2 和WC等高低密度夹杂；本发明适用于生产纯净的、冶金质量要求高的纯锆铸锭。

1. 一种工业纯锆铸锭的制备方法，其特征在于步骤如下：

步骤 1：将海绵锆混合后压制成电极块：

步骤 2：使用等离子弧等焊接方式将电极块焊接成电极；

步骤 3：真空自耗电弧熔炼熔炼一次锭，电流控制在 5~40KA，电压控制在 28~42V，熔炼真空度低于 5Pa，漏气率低于 $0.2\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ ；

步骤 4：电子束熔炼二次锭，加压电流控制在 0.5~10A，熔炼速度控制在 10~80kg/h，熔炼真空度低于 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，漏气率低于 $0.1\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的工业纯锆铸锭的制备方法，其特征在于：步骤 3 中采用电子束熔炼，电流控制在 0.5~10A，熔炼速度控制在 10~80kg/h，熔炼真空度低于 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，漏气率低于 $0.1\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 。

一种工业纯锆铸锭的制备方法

技术领域

本发明涉及一种工业纯锆铸锭的制备方法，属于铸造技术领域，主要应用于冶金、石油化工、核电等领域。

背景技术

锆是一种过渡族元素，属于元素周期表中的IV-B族元素，它既是一种稀有金属，又是一种战略金属。它具有高温强度高、耐蚀性好、可加工、性能好和热中子吸收截面低等综合性能，锆还与核燃料有优良的相容性，具有极小的热中子捕获截面（ $0.18 \times 10^{-28} \text{m}^2$ ），同时其耐辐照性能也很好，加上锆在高温下有较好的吸气性以及良好的抗腐蚀性和加工性能等，锆材料被广泛用作水冷动力堆的包壳材料和堆芯结构材料，是核反应堆的重要结构材料，在核工业中获得大量应用。近年来，由于它的优异耐蚀性，在化学工业的应用也逐渐增多。实验研究及典型事例已证明，锆在许多常用的酸、碱介质中具有优异的耐蚀性，锆在这些介质中的特性十分独特，它还可以在酸、碱互换条件下使用，如锆在温度低于 100°C 时能耐抗各种浓度的盐酸、硝酸以及浓度低于 50% 硫酸的侵蚀，锆被认为是在所有的醋酸溶液中最耐蚀的材料。因此，锆广泛用于核能、航天、航空、舰船、电子、机械、冶金、化工、纺织、造纸、医学等行业，具有广阔的前途。

工业纯锆的主要杂质元素是铁、铬、碳、氮、氢、氧等，大量研究表明，材料的纯净度对其耐蚀性影响极大，其中铁+铬对于锆耐蚀性能影响很大，影响着锆设备实际可靠性和使用寿命。深入地研究表明，铁+铬含量对于锆耐蚀性和抗吸氢有不利影响，只有当铁含量 $< 0.08\%$ 时，才可能避免锆焊区优先腐蚀，专用醋酸设备用锆的规范中规定铁+铬含量上限为 0.15% 。同时，氢在 $\alpha\text{-Zr}$ 中固溶度很低，锆中氢含量大约在 $100\sim$

150ppm 时，就会有针状或片状氢化物析出相，在材料中产生很大的内应力，由于氢化物本身的脆性，往往就形成裂纹源，我国国家标准中对锆中含氢量的最高允许值定为 0.005%，与美国 ASTM 标准相同。因此，降低铁+铬和氢等杂质元素含量是防止锆腐蚀和氢脆的重要措施。

锆在高温下很容易与氧、氮、碳等元素反应，如微细分散的锆粉是可燃的，可用在闪光灯泡中和作为真空管中的吸气剂(O_2 和 N_2 捕收剂)，这是锆的优点，但也有其不好的一面，尤其是在锆锭熔炼中显得尤为突出。目前，传统的锆铸锭熔炼方法是真空自耗电弧熔炼技术，一般采用二次或三次熔炼。真空自耗电弧熔炼方法是成熟的熔炼技术，可以熔炼出化学成分合格的锆，但由于真空熔炼固有的熔池过热度低，液态熔池维持时间短、熔炼真空度不高等特点，存在无法有效去除高低密度夹杂，提纯效果有限等问题。而锆在高温下极易与氧、氮、碳等元素反应，分别生成 ZrO_2 、 ZrN 和 ZrC ，其熔点分别高达 $2700^\circ C$ 、 $2980^\circ C$ 和 $3530^\circ C$ ，而且 ZrO_2 由于化学性质稳定，热胀系数较小，是自然界中耐火性能最好的材料之一，常被用来制造耐火砖及耐火坩埚等。海绵锆和锆锭生产过程中若控制不好，极易产生 ZrO_2 、 ZrN 或 ZrC 缺陷，而真空自耗电弧熔炼过程无法彻底消除则会产生夹杂冶金缺陷，含有夹杂冶金缺陷的铸锭在后序加工中容易开裂产生微裂纹，这种小裂纹不能通过无损探伤等技术彻底发现，使用过程中会在微裂纹处造成部件疲劳失效、断裂、泄漏等事故，造成极大的经济损失。

因此，需要采取一种可靠的熔炼技术来进行杂质的提纯和冶金缺陷的消除，生产出铁、铬、氢和氧等杂质元素含量低的、无夹杂的纯净的锆铸锭。

发明内容

要解决的技术问题

为了避免现有技术的不足之处，本发明提出一种工业纯锆铸锭的制备方法，能有

效提纯铁、铬、氢和氧等杂质元素的，并能有效地去除锆中 ZrO_2 、 ZrN 、 ZrC 和 W 、 Mo 、 Ta 、 Nb 、 WC 等高低密度夹杂冶金缺陷纯净工业纯锆铸锭生产方法。

技术方案

本发明方法的特征在于步骤如下：

步骤 1：将海绵锆混合后压制成电极块：

步骤 2：使用等离子弧等焊接方式将电极块焊接成电极；

步骤 3：真空自耗电弧熔炼熔炼一次锭，电流控制在 $5\sim 40KA$ ，电压控制在 $28\sim 42V$ ，熔炼真空度低于 $5Pa$ ，漏气率低于 $0.2Pa \cdot m^3/sec$ ；

步骤 4：电子束熔炼二次锭，加压电流控制在 $0.5\sim 10A$ ，熔炼速度控制在 $10\sim 80kg/h$ ，熔炼真空度低于 $5 \times 10^{-2}Pa$ ，漏气率低于 $0.1Pa \cdot m^3/sec$ 。

在本发明方法中，可以在步骤 3 中也采用电子束熔炼，电流控制在 $0.5\sim 10A$ ，熔炼速度控制在 $10\sim 80kg/h$ ，熔炼真空度低于 $5 \times 10^{-2}Pa$ ，漏气率低于 $0.1Pa \cdot m^3/sec$ 。

有益效果

本发明的一种工业纯锆铸锭的制备方法，与现有技术相比具有以下优点：本发明生产的锆铸锭，化学成分均匀、稳定， Fe 、 Cr 、 H 、 O 等杂质元素含量低，优于真空自耗电弧熔炼的铸锭，无 ZrO_2 和 WC 等高低密度夹杂；本发明适用于生产冶金质量要求高的铸锭。

具体实施方式

现结合实施例对本发明作进一步描述：

实施例 1：

步骤 1：将工业纯海绵锆（氧：0.10%；铁：0.15%；铬：0.15%）混合后压制成电极块：

步骤 2: 使用等离子弧等焊接方式将电极块焊接成电极;

步骤 3: 真空自耗电弧熔炼熔炼一次成 $\Phi 80\text{mm}$ 铸锭, 电流控制在 $10\sim 20\text{KA}$, 电压控制在 $31\sim 36\text{V}$, 熔炼真空度为 3.5Pa , 漏气率为 $0.15\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}$;

步骤 4: 电子束熔炼二次形成 $\Phi 125\text{mm}$ 铸锭, 加压电流控制在 $0.5\sim 10\text{A}$, 熔炼速度控制在 $15\sim 30\text{kg/h}$, 熔炼真空度为 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$, 漏气率为 $0.05\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}$ 。

熔炼所得铸锭表面光洁, 无皮下气孔、冷隔等, 在铸锭头、底部两部位取样进行化学成分分析, 分析结果显示化学成分均匀, 完全符合标准要求, 其主要元素含量分别是: 氧 0.04% 、 0.038% , 铁 0.06% 、 0.065% , 铬: 0.04% 、 0.045% , 氢: 0.001% 、 0.0008% , 同时 C、N 等杂质元素也控制得较低。将铸锭锻造成 $\Phi 30\text{mm}$ 棒材, 表面车光, 经 0.8mm 平底孔超声探伤和纵向、横向多位置切片高低倍检验, 均未发现高低密度夹杂冶金缺陷。

实施例 2:

步骤 1: 将工业纯海绵锆(氧: 0.08% ; 铁: 0.12% ; 铬: 0.2%)混合后压制成电极块:

步骤 2: 使用等离子弧等焊接方式将电极块焊接成电极;

步骤 3: 真空自耗电弧熔炼熔炼一次成 $\Phi 100\text{mm}$ 铸锭, 电流控制在 3KA , 电压控制在 $28\sim 42\text{V}$, 熔炼真空度为 2.5Pa , 漏气率为 $0.11\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}$;

步骤 4: 电子束熔炼二次形成 $\Phi 130\text{mm}$ 铸锭, 加压电流控制在 $0.5\sim 10\text{A}$, 熔炼速度控制在 $16\sim 31\text{kg/h}$, 熔炼真空度为 $5\times 10^{-2}\text{Pa}$, 漏气率为 $0.03\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}$ 。

熔炼所得铸锭表面光洁, 无皮下气孔、冷隔等, 在铸锭头、底部两部位取样进行化学成分分析, 分析结果显示化学成分均匀, 完全符合标准要求, 其主要元素含量分别是: 氧 0.04% 、 0.038% , 铁 0.05% 、 0.060% , 铬: 0.04% 、 0.05% , 氢: 0.0007% 、 0.0008% ,

同时 C、N 等杂质元素也控制得较低。将铸锭锻造成 $\Phi 30\text{mm}$ 棒材，表面车光，经 0.8mm 平底孔超声探伤和纵向、横向多位置切片高低倍检验，均未发现高低密度夹杂冶金缺陷。

实施例 3:

步骤 1: 将工业纯海绵锆(氧: 0.1%; 铁: 0.16%; 铬: 0.18%)混合后压制成电极块:

步骤 2: 使用等离子弧等焊接方式将电极块焊接成电极;

步骤 3: 在电子束熔炼一次成 $\Phi 100\text{mm}$ 铸锭，电流控制在 0.5~10A，熔炼速度控制在 10~14kg/h，熔炼真空度为 $2.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，漏气率为 $0.09\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$;

步骤 4: 电子束熔炼二次形成 $\Phi 130\text{mm}$ 铸锭，加压电流控制在 0.5~10A，熔炼速度控制在 16~31kg/h，熔炼真空度为 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，漏气率为 $0.03\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 。

熔炼所得铸锭表面光洁，无皮下气孔、冷隔等，在铸锭头、底部两部位取样进行化学成分分析，分析结果显示化学成分均匀，完全符合标准要求，其主要元素含量分别是：氧 0.035%、0.04%，铁 0.065%、0.072%，铬：0.04%、0.045%，氢：0.0004%、0.0005%，同时 C、N 等杂质元素也控制得较低。将铸锭锻造成 $\Phi 30\text{mm}$ 棒材，表面车光，经 0.8mm 平底孔超声探伤和纵向、横向多位置切片高低倍检验，均未发现高低密度夹杂冶金缺陷。