

工业级锆及锆合金性能研究现状

Research Status on Properties of Industrial Zirconium and Zirconium Alloys

供稿|胡娟¹, 李刚^{2,3,4}, 张天广^{2,3,4}, 王家斌^{2,3,4} / HU Juan¹, LI Gang^{2,3,4}, ZHANG Tian-guang^{2,3,4}, WANG Jia-bin^{2,3,4}

内容导读

工业级锆及锆合金因在高温高压的环境中具有良好的力学性能和抗腐蚀性能,在化工、石油、航空领域中具有广阔的应用前景。本文阐述了工业级锆及锆合金的合金化原理,分析了R60702和R60705在不同温度下的力学性能,指出传统石油、化工及医疗行业中使用的不锈钢和镍基合金结构件或零部件已不能完全满足苛刻条件下的工况需求,概述了工业级锆及锆合金在硫酸、醋酸、盐酸等恶劣腐蚀环境及空间技术领域的应用和研究现状。新型工业锆已经表现出优异的综合性能和巨大的应用潜力,因而核结构材料生产加工研究者应进一步加强新型工业锆的技术研究并强化其应用,这对加快我国工业化和空间领域的发展具有重要意义。

锆及锆合金因具有热中子截面吸收率低,密度和热膨胀系数小,且在高温高压的苛刻的环境下还具有良好力学性能和抗腐蚀性能的显著优势,被广泛应用于核工业和化工行业。依据锆中铪的含量,锆及锆合金分为核级锆和工业级锆产品,其中铪含量小于100 $\mu\text{g/g}$ 为核级锆,而锆和铪总含量在95.2%~99.5%之间为工业级锆^[1-3]。目前国外生产工业级锆合金的公司主要有美国华昌、加拿大Cameco及瑞典Sandvik等公司。工业锆及锆合金在极端的条件下,如氢氟酸、浓硫酸、无水有机卤化物的环境下不易形成氧化膜,锆表面会出现腐蚀的现象;工业锆在氧化条件下还会存在点坑和应力腐蚀的现

象;有资料表明氟溶液和硫酸溶液对缝隙腐蚀敏感,易造成锆产品局部区域出现失效^[4-6]。伴随着对工业锆及锆合金的生产和理论研究的不断深入,国核宝钛锆业股份公司实现了工业锆及锆合金的生产、科研及理化性能检测,生产出的锆系列产品已广泛应用于化工、医疗及海水腐蚀(紧固件)等行业。本文概述了工业锆的合金化原理、力学性能、研究现状及应用领域。

锆合金化原理

锆合金化的目的在于抑制其他杂质元素的有害作用,提高耐蚀性能。对于锆合金化目前尚无明确

作者单位: 1. 国家电力投资集团, 北京 100032; 2. 国核宝钛锆业股份公司, 宝鸡 721013; 3. 陕西省核级锆材重点实验室, 宝鸡 721013; 4. 国家能源核级锆材研发中心, 宝鸡 721013

的理论。较为成熟的观点为Wagner-Hauffe假说,认为氧化膜中阴离子会沿着空位进行扩散,穿过氧化膜达到金属表面,而电子从金属表面向外运动,使氧化膜在金属和氧化膜处生长。氧化膜沿着两者平衡速度或者氧化膜中空位的置换速度是腐蚀速度的控制因素。因此,任何外来的间隙阳离子都会减少阴离子空位数目,降低氧离子的扩散,但是低于四价锆的置换阳离子和高于二价氧的阴离子都会使阴离子空位数增加,加速腐蚀。

锆位于元素周期表第IVB族,根据Hauff原子价规律,如果加入同族或者VB、VIB、VIII族元素作为合金元素,当他们进入氧化膜时,将增加氧化膜内的电子浓度、减少膜中阴离子空位,从而能够抑制氧离子的扩散,降低腐蚀速度。锆离子中含有少量的铁、铬、镍的有利作用可能与此有关。锆中含有氮元素具有严重的有害作用,原因可能是 N^3 能够置换氧化物晶格中的氧离子,产生附加的空位,从而加速锆的腐蚀,但是假如增加锡的含量后,因 N^3 及氧离子空位力图停留在 Sn^{3+} 附近,三者结合后可动性差,故使空位迁移率降低,所以锡能够减弱氮的有害作用,降低锆的腐蚀速度。

依据上述规律,理论上以锆的同族元素进行合金化对改善锆的耐腐蚀性能最有利。元素周期表中

Ti、Hf(IVB族)和Si、Pb、Ge、Sn、C(IVA族)中Ti对锆的耐蚀性有害;Hf易恶化锆的抗腐蚀作用;Pb熔点很低;Si和Ge的晶胞均为钻石立方结构,原子半径同锆相差太悬殊,不易溶于密排立方结构的 α -锆中,而且几乎不溶于 β -锆中,所以只有Sn是第IVA族元素中惟一能作为锆的合金化元素。在元素周期表中V、Nb、Ta(VB族)和N、P、As、Sb、Bi(VA族)中N和V对锆的耐蚀性能有害;As、Sb、Bi熔点低;Ta价格昂贵且减弱产品的力学性能,因而只有Nb可作为锆的合金化元素。另外,第VIB族中的Cr、Mo和第VIII族中的Fe、Ni可作为锆的合金化元素,实验表明,当Cr、Fe和Ni同时加入锆中能改善锆合金的耐蚀性能,但是过多的Ni会诱发锆合金吸氢的倾向行为。

目前较为成熟的锆及锆合金分别有:Zr-4(主成分为Zr-Sn-Fe-Cr系)、E110(Zr-Nb系)和Zirlo(Zr-Sn-Nb系),这几种合金属于核级锆,已经成功应用于核反应堆中的结构材料和包壳材料。按照合金中的氧含量的差别,国外将工业锆合金分为R60700、R60702、R60703、R60704、R60705和R60706系列合金。R60700是低氧纯锆、R60702和R60703是纯锆、R60704是锆锡合金、R60705和R60706是锆铌合金。各系列合金主要化学成分如表1所示^[3-5]。

表1 工业锆及锆合金化学成分

牌号	元素质量分数(不大于)/%						
	Zr+Hf	Hf	Fe+Cr	C	N	H	O
Zr-1	≥99.2	4.5	0.2	0.050	0.025	0.005	0.10
R60700	≥99.2	4.5	0.2	0.050	0.025	0.005	0.10
Zr-3	≥99.2	4.5	0.2	0.050	0.025	0.005	0.16
R60702	≥99.2	4.5	—	0.050	0.025	0.005	0.16
R60703	≥98.0	4.5	—	—	0.025	0.005	—
R60704	≥97.5	4.5	0.2~0.4	0.050	0.025	0.005	0.18
R60705	≥95.5	4.5	0.2(max)	0.050	0.025	0.005	0.18
R60706	≥95.5	4.5	0.2(max)	0.050	0.025	0.005	0.16
R60001	注2	0.010	—	0.027	0.0065	0.0025	注1
R60802	注2	0.010	—	0.027	0.0065	0.0025	注1
R60804	注2	0.010	0.28~0.37	0.027	0.0065	0.0025	注1
R60901	注2	0.010	—	0.027	0.0080	0.0025	0.09~0.15
R60904	注2	0.005	—	0.015	0.0065	0.0025	0.01~0.14

注1: ASTM B350—1996 规定氧含量在订货单上规定, ASTM B811—1990规定R60802、R60804的氧含量为0.03%~0.16%,最新修改的标准(2002年版)对化学成分要求没有变化。

注2: 基体为锆。

工业锆力学性能

传统的工业锆及锆合金主要是R60702和R60705。在不同温度下的力学性能分别如图1和图2所示。从图1可见,在室温至350℃的区间下,R60702锆合金的抗拉强度和屈服强度呈现降低的趋势,而延伸率则先升高后降低随后又呈升高的趋势,因而200℃是R60702力学性能的转折点。从图2可知,在室温至500℃的区间下,R60705锆合金的抗拉强度和屈服强度同样呈现降低的趋势,而延伸率则呈先升高后降低趋势;同时200℃为R60705力学性能的转折点。但是在低于200℃时,R60705锆合金的强度明显优于R60702的强度,而延伸率则相反,所以在实际应用中应按需选择、区别对待。

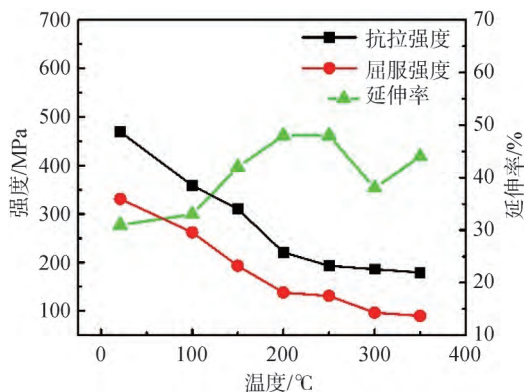


图1 R60702在不同温度下的力学性能

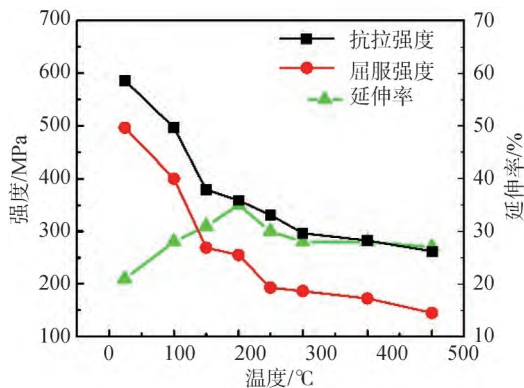


图2 R60705在不同温度下的力学性能

工业锆的应用

传统石油、化工及医疗行业中使用的不锈钢和镍基合金结构件或零部件已不能完全满足苛刻条件

下的工况需求,基于锆良好抗腐蚀性及力学性能特点,锆及锆合金在化工、医药及其他领域中发挥着越来越重要的作用。

传统大型储硫酸容器是指容量在100 m³以上,由罐壁、罐顶、罐底及附件组成的大型容器,介质为质量分数20%的稀硫酸,工作温度为120~140℃,设计温度180℃。由于质量分数为20%的稀硫酸具有很强的腐蚀性,对大型储酸罐的设计和材料选择提出了更高的要求。虽然金属钽、钽铌具有良好的抗腐蚀性,但是价格高昂(一台钽材或者钽铌材料的储存罐是一台锆材储存罐的3~4倍)且设备制造工艺不成熟,所以工业锆及锆合金常作为大型储硫酸容器的首选材料。

醋酸生产过程中,反应器是其核心设备,工作温度为185℃,压力为28 MPa,腐蚀介质包括醋酸、碘甲烷、CO等,工作环境十分恶劣。采用工业级锆材的设备包括锆反应器、换热器、管道、冷凝器、换热器、泵、阀、搅拌器、塔盘等;锆材产品主要包括锆管、宽厚板、锆棒、大口径管道、管件、锻件等材料完全满足醋酸化工过程的需求。

目前应用于盐酸相关流程的锆材设备包括泵、阀、管道、冷凝器及蒸发器等。锆在盐酸环境中具有较宽的耐腐蚀温度范围,如在质量分数为10%的盐酸中使用的最高温度可达250℃,在质量分数为37%的盐酸环境中使用的最高温度可达130℃。锆在盐酸中具有较长使用寿命,实践表明锆材换热器和泵的使用时间已经超过20年,并且锆在盐酸的环境下不会改变燃料颜色。

锆制反应器和热交换器在尿素合成工业中的应用已有30多年的历史。使用工业级锆材设备可以使反应在较高的温度和压力下进行,从而使反应进行得更快。目前,在双氧水生产中基本采用锆材作为设备的结构材料。用工业级锆材制造水解管和浓缩管后,减少了循环介质中铅的污染^[7-9]。

空间技术是当今世界高新技术水平的集中体现,是衡量一个国家综合国力的重要标志。随着我国月球探测、深空探测、空间暴露、空间应用等方面的任务越来越频繁,高可靠性、长寿命、轻量化的航天器设计与制造是未来空间技术研究者重点关注的课题和方向。传统的合金钢和钛合金已经远不

能满足空间活动构件在空间低温、交变温度、辐照、严重摩擦磨损和冷焊等苛刻环境下的长期运转,文献[10]采用优化成分的手段,提出了可作为空间活动构件使用的锆系合金材料的最佳体系与组成。

结束语

锆合金已经广泛应用于国民经济、国防建设、核工业等众多领域,特别是在化工生产中具有广泛的应用前景。伴随着我国化工和空间领域的发展,迫切需要研制出高性能的新型工业锆产品。虽然我国新型工业锆产品还处于研制的初级阶段,但是新型工业锆已经表现出优异的综合性能和巨大的应用潜力。因此,核结构材料生产加工研究者应进一步加强新型工业锆的技术研究并强化其应用,这对加快我国工业化和空间领域的发展具有重要意义。

参考文献

- [1] 扎依莫夫斯基. 核动力用锆合金. 北京: 原子能出版社, 1988

- [2] 核材料会议文集编辑小组编. 核材料会议文集(1982). 北京: 原子能出版社, 1982
- [3] 李献军, 夏峰, 文志刚. 等. 工业纯锆性能和应用//第五届全国腐蚀大会论文集. 北京, 2009: 9
- [4] 李献军, 王镐, 文志刚. 等. 工业级锆在化学工业的应用现状及前景分析//中国有色金属工业协会钛锆铌分会2012年锆行业大会论文集. 北京, 2012: 57
- [5] 张孝全. 锆在化学工业中的主要应用. 稀有金属材料与工程, 1983(2): 84
- [6] 海敏娜, 王文, 黄帆. 等. 工业级锆及锆合金焊接研究进展. 焊接工艺, 2018(7): 87
- [7] 付维军, 雷忠荣, 贺旭明. 等. 大型锆硫酸储罐的设计及制造难点分析. 石油化工设备, 2014(8): 40
- [8] 张翼, 郭学会, 曹彦. 等. 锆材焊接新工艺在醋酸项目中的应用. 河南化工, 2012, 29: 56
- [9] 陈慧聪. 锆在盐酸和有机溶剂中的应用. 石油和化工设备, 2018, 21: 67
- [10] 张新宇, 马明臻, 梁顺兴. 等. 新型锆合金设计与强韧化研究进展. 燕山大学学报, 2014, 38(6): 471

作者简介: 胡娟(1971—), 女, 高级工程师, 工作于国家电力投资集团, 主要研究方向: 核燃料与材料, E-mail: hujian@spic.com.cn。

(上接第12页)

1330东硐口场地治理; 1号格拦坝治理工作。从2018年8月至2018年11月1日, 历时87个工作日, 共栽种松树27338棵, 播撒草籽5500 kg, 挂网38050 m², 喷土种草36700 m², 堆放生态袋44754袋, 安装被动防护网1000 m², 用土11953 m³, 完成治理累计投资1449.6万元。

结束语

铅硐山矿山塌陷区通过本次治理, 已全面完成2018年任务, 提前完成2019年治理任务, 同时完成了2020年乱石窑部分治理任务。采用新技术治理成效显著, 特别是无人机飞播和挂网喷土种草新技术的应用, 彻底解决了长期以来塌陷区生态治理的

难题, 以极低的成本取得了预期的治理效果, 有利于塌陷区的长期稳定, 保证了绿色矿山建设的顺利实施。

参考文献

- [1] 董少平. 智慧监测云系统在铅硐山铅锌矿山顶裂隙监测中的应用. 金属世界, 2020(1): 4

作者简介: 董少平(1970—), 男, 陕西省宝鸡市凤翔县人, 采矿工程师。1991年6月毕业于长沙有色金属专科学校矿山系采矿工程专业, 现工作于陕西铅硐山矿业有限公司, 主要研究方向: 采矿技术。通信地址: 721707 陕西省宝鸡市凤县留凤关镇陕西铅硐山矿业有限公司, E-mail: 1458655161@qq.com。