

Metoda topienia i odlewania stopu cyrkonu 702

A method of melting and casting zirconium 702 alloy

Wojciech Leśniewski¹ , Piotr Wieliczko¹ , Marek Wawrylak^{1*} 

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska

¹Łukasiewicz Research Network – Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

*Corresponding author: marek.wawrylak@iod.krakow.pl

Received: 22.11.2018. Accepted in revised form: 31.05.2019.

© 2019 ŁUKASIEWICZ – Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2019.02

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę topienia stopu cyrkonu w indukcyjnym piecu próżniowym z wykorzystaniem izolowanego ciepnie tygla grafitowego. Konstrukcja próżniowego indukcyjnego pieca odśrodkowego Supercast Titan umożliwia szybkie topienie stopów metali w tyglach ceramicznych. Roboczy tygiel ceramiczny oddziela od cewki indukcyjnej tygiel ze szkła kwarcowego. Temperatura nagrzewania stopu w roboczym tyglu ceramicznym jest ograniczona dopuszczalną temperaturą pracy uszczelnień tygla kwarcowego i komory pieca. Konstrukcja pieca umożliwia również topienie tytanu w jednorazowych alundowych tyglach. Temperatura topienia cyrkonu, wynosząca 1859°C, nie pozwala na jego przetapianie w tyglu alundowym. Problem rozwiązano dzięki zastosowaniu tygla grafitowego izolowanego termicznie od tygla ceramicznego. Wsad stopu cyrkonu 702 po stopieniu w tyglu grafitowym przelano do wirującej poziomej formy grafitowej, wykorzystując siłę odśrodkową. Określono strukturę metalograficzną zarówno dla materiału wsadowego, jak i odlewu. Materiał odlewu poddano procesowi wysokotemperaturowego doprasowania izostatycznego (HIP). Określono gęstość materiału wsadowego, odlewu oraz materiału odlewu poddanego procesowi HIP. Porównano twardość odlanego materiału z twardością materiału wsadowego.

Słowa kluczowe: stopy cyrkonu, odlewanie odśrodkowe, wysokotemperaturowe prasowanie izostatyczne

Abstract

This article presents a method of melting zirconium alloy in an induction vacuum furnace using a thermally insulated graphite crucible. The design of the Supercast Titan induction centrifugal furnace allows for the quick melting of metal alloys in ceramic crucibles. The ceramic crucible used for melting is separated from the induction coil by a quartz glass casing. The maximal temperature of heating the alloy in the melting ceramic crucible is limited by the permissible operating temperature of quartz casing seals and the furnace chamber. The design of the furnace also allows for melting of titanium in disposable alumina-based crucibles. The melting point of the zirconium, 1859°C, which does not allow for melting in the alumina-based crucible. The problem was solved by using a graphite crucible thermally insulated from a ceramic crucible. The batch of the zirconium alloy 702 after melting in the graphite crucible was poured, using centrifugal force into a rotating horizontal graphite mold. The metallographic structures were determined for both the batch material and the casting. The cast material was subjected to hot isostatic pressing (HIP). The densities of the batch material, casting and cast material subjected to the HIP process were determined. The hardness of the cast material was compared to the hardness of the batch material.

Keywords: zirconium alloys, centrifugal casting, hot isostatic pressing

1. Wprowadzenie

Głównymi surowcami do produkcji metalicznego cyrkonu są baddeleyit (ZrO_2) oraz krzemian cyrkonu ($ZrSiO_4$) [1]. Cyrkon zawarty w materiałach wyjścio-

1. Introduction

The main raw materials for the production of metallic zirconium are baddeleyite (ZrO_2) and zirconium silicate ($ZrSiO_4$) [1]. The zirconium contained in the starting ma-

wych przeprowadza się do chlorku cyrkonu(IV), a następnie redukuje do postaci metalicznej przy użyciu magnezu (metoda Krolla). Gąbka cyrkonowa uzyskana w ten sposób jest następnie oczyszczana w próżni w celu usunięcia pozostałości chlorku magnezu [2]. W warunkach przemysłowych cyrkon i jego stopy przetapia się w piecach łukowych z elektrodą wykonaną z gąbki cyrkonowej w mieszaninie helu i argonu. Piec łukowy o mocy 135 kW pozwala na topienie z szybkością około 1,8 kg/min. Dane literaturowe wskazują, że topienie cyrkonu w tyglu grafitowym powoduje wzrost zawartości węgla (0,125%–0,3%) [3,4]. Ze względu na dużą odporność cyrkonu na działanie agresywnego środowiska chemicznego produkcja odlewów z wykorzystaniem tygli grafitowych może okazać się opłacalna mimo wzrostu zawartości węgla.

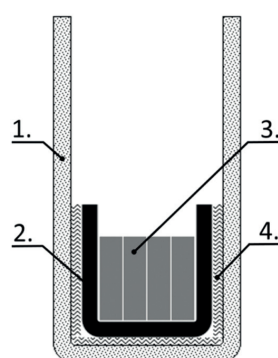
2. Przygotowanie wytopu

Próbie wykonania odlewu przeprowadzono wykorzystując stop cyrkonu gatunku 702 (Zr + Hf min. 99,2%, Hf max. 4,5%, Fe + Cr max. 0,2%, H max. 0,005%, N max. 0,025%, C max. 0,05%, O max. 0,16%) [5]. Wsad przygotowany w postaci fragmentów płyt o grubości 8 mm umożliwiającymi ciasne załadowanie tygla wykonanego z wysokiej jakości prasowanego grafitu (ø60 mm × 72 mm) zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1.

materials is converted into zirconium(IV) chloride form and then reduced to metallic form using magnesium (the Koll method). Zirconium sponge obtained in this reaction is subsequently purified in a vacuum in order to remove remaining magnesium chloride [2]. In industrial conditions, zirconium and its alloys are melted in arc furnaces with a zirconium sponge electrode in a mixture of helium and argon. The 135 kW arc furnace allows melting at a rate of approximately 1.8 kg/min. Data from the literature indicates that zirconium melting in a graphite crucible causes an increase in the carbon content (0.125%–0.3%), depending on the melting time [3,4]. The literature does not however provide any precise values of the influence of melting time on carbon content. Due to the high resistance of zirconium to the aggressive chemical environment, the production of castings using graphite crucibles may prove profitable despite an increase in the carbon content.

2. Preparation of the casting process

The casting process was performed using a 702 zirconium alloy (Zr + Hf min. 99.2%, Hf max. 4.5%, Fe + Cr max. 0.2%, H max. 0.005%, N max. 0.025%, C max. 0.05%, O max. 0.16%) [5]. The batch was prepared in the form of 8 mm thick plate zirconium fragments, enabling tight loading of the crucible made of high quality pressed graphite (ø60 mm × 72 mm) according to the diagram shown in Figure 1.



Rys. 1. Schematyczne ułożenie tygli oraz wsadu metalowego: 1 – tygiel ceramiczny, 2 – tygiel grafitowy, 3 – wsad metalowy, 4 – izolacja cieplna

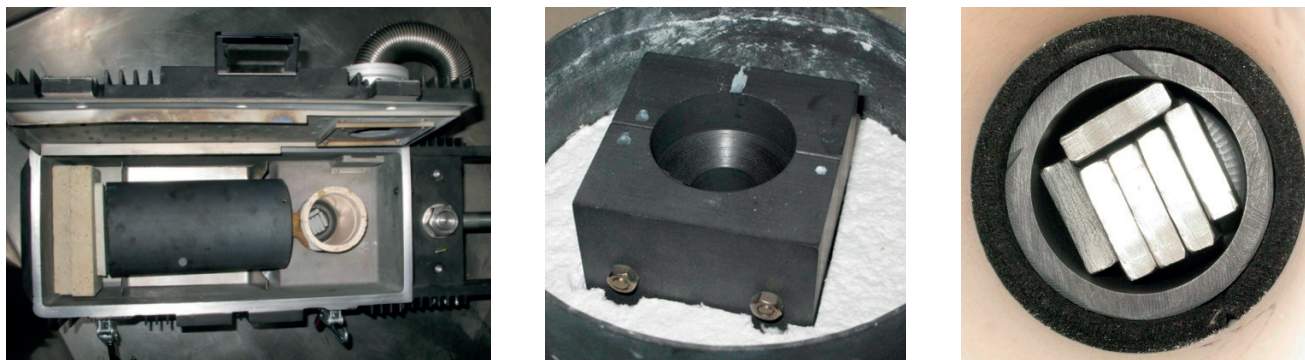
Fig. 1. Schematic arrangement of crucibles and metal batch: 1 – ceramic crucible, 2 – graphite crucible, 3 – metal batch, 4 – thermal insulation

3. Wykonanie odlewu

Proces przetapiania cyrkonu 702 przeprowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym Supercast Titan, przeznaczonym do odśrodkowego zalewania form w atmosferycznej atmosferze.

3. Casting

The process of melting zirconium 702 alloy was carried out in the induction Supercast Titan vacuum furnace intended for centrifugal casting in vacuum or under atmospheric conditions.



Rys. 2. Otwarta komora pieca Supercast Titan z formą grafitową w tulei stalowej oraz wsad cyrkonowy umieszczony w izolowanym tyglu grafitowym

Fig. 2. Open chamber of the Supercast Titan furnace with a graphite mold in a steel sleeve and zirconium batch placed in an insulated graphite crucible

ferze próżni lub argonu. Komorę pieca przygotowaną do wytopu przedstawiono na [rysunku 2](#).

Forma grafitowa umożliwiła otrzymanie odlewu w postaci walca o średnicy $\varnothing 20$ mm i wysokości 100 mm. Po umieszczeniu w komorze pieca tygla ze wsadem oraz nagrzaną do 500°C formy odlewniczej komorę zamknięto, a następnie przepłukano argonem (Alphagaz 1, 99,999%, Air-Liquide). Cyrkonowy wsad nagrzewał się od tygla grafitowego podgrzewanego przez cewkę generatora indukcyjnego. Pomiar temperatury metalu był prowadzony przy wykorzystaniu pirometru dwubarwowego PDR-1800 konstrukcji Instytutu Odlewnictwa. Po osiągnięciu temperatury około 1950°C uruchomiono ruch obrotowy ramienia pieca. Całkowity czas od włączenia grzania indukcyjnego do uruchomienia ramienia pieca wynosił 3 minuty. Po osiągnięciu około 170 rpm rozpoczął się proces wypełniania formy grafitowej ciekłym stopem cyrkonu. O ile piec pozwala na osiągnięcie wyższych prędkości obrotowych ramienia, 170 rpm jest wartością wystarczającą na poprawne wypełnienie formy ponieważ przyspieszenie na odległości 50 cm od osi obrotu (w miejscu umieszczenia formy) osiąga wartość około 158 m/s^2 , tj. 16 g. Z uwagi na dużą różnicę temperatury pomiędzy formą a ciekłym metalem, proces krzepnięcia trwał kilka sekund. Fotografii otrzymanego odlewu przedstawiono na [rysunku 3](#).

gon. The furnace chamber prepared for melting is shown in [Figure 2](#).

The graphite mold made it possible to obtain a cast in the form of a cylinder with a diameter of $\varnothing 20$ mm and a height of 100 mm. After placing the crucible with the batch and pre-heated mold up to 500°C in the furnace chamber, the chamber was closed and then rinsed with argon (Alphagaz 1, 99.999%, Air-Liquide). The zirconium batch was heated up from the graphite crucible, which in turn was heated by the induction generator coil. The temperature measurement of the metal was carried out using a PDR-1800 two-color pyrometer designed and built at the Foundry Research Institute. After melting the batch and reaching about 1950°C , the rotational movement of the furnace arm was started. The total time from starting induction heating to starting the furnace's arm was 3 min. After reaching about 170 RPM, the process of filling the graphite mold with a liquid zirconium alloy began. While the furnace allows higher rotational speeds of the arm, 170 RPM is high enough to fill the mold properly since the acceleration at 50 cm from the axis of rotation (where the mold was placed) reaches about 158 m/s^2 , i.e. 16 g. Due to the large difference in temperature between the mold and the liquid metal, the solidification process took several seconds. The photograph of the received cast is shown in [Figure 3](#).



Rys. 3. Odlew wykonany ze stopu cyrkonu 702

Fig. 3. The cast made from 702 zirconium alloy

4. Struktury metalograficzne

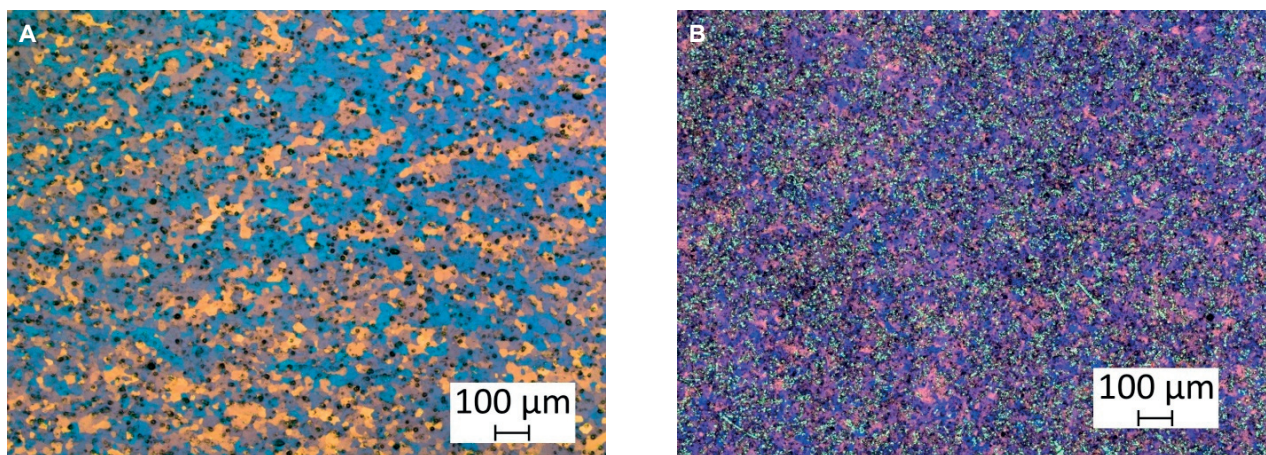
Dla materiału wsadowego oraz dla próbki materiału odciętego z wlewka wykonano zdjęcia struktur metalograficznych przy użyciu mikroskopu optycznego Axio Observer Z1m. Jako odczynnik trawiący posłużyła mieszanina 75 ml HCl, 3 ml HF i 25 ml HNO₃. Struktury metalograficzne przedstawiono na [rysunkach 4–6](#).

Mikrostruktura materiału odlanego jest wyraźnie zmieniona i charakteryzuje się drobniejszym ziarnem. Próbkę materiału wsadowego oraz wlewka poddano badaniu twardości metodą Brinella. Badanie wykonano na twardościomierzu uniwersalnym Zwick/Roell ZHU3000 przy sile nacisku równej 612,9 N (62,5 kgf). Jako wgłębnik zastosowano kulkę węglkową o średnicy $\varnothing 2,5$ mm. Otrzymane wyniki pomiarów twardości wynoszą odpo-

4. Metallographic structures

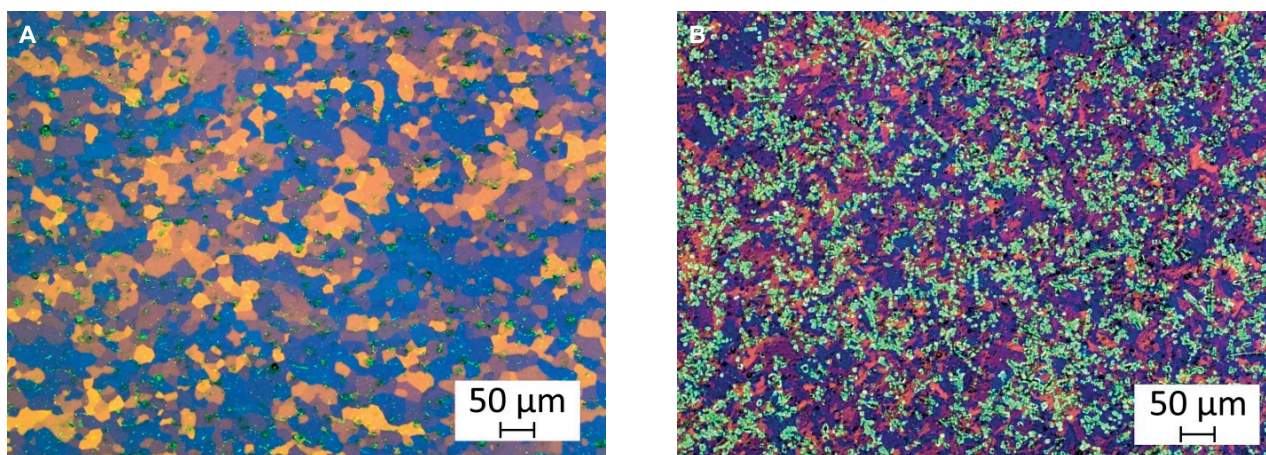
For the batch material and for the sample of the material cut from the casting, photographs of metallographic structures were taken using the Axio Observer Z1m optical microscope. As an etchant a mixture of 75 ml HCl, 3 ml HF and 25 ml HNO₃ was used. Metallographic structures are shown in [Figures 4–6](#).

The microstructure of the cast material is clearly changed and is characterized by smaller grain size. A sample of the batch material and the casting were subjected to a Brinell hardness test. The test was carried out on a Zwick/Roell ZHU3000 universal tester with a force of 612.9 N (62.5 kgf). As the indenter, a carbide ball with a diameter of $\varnothing 2.5$ mm was used. The hardness results obtained are respectively: 169 HB for



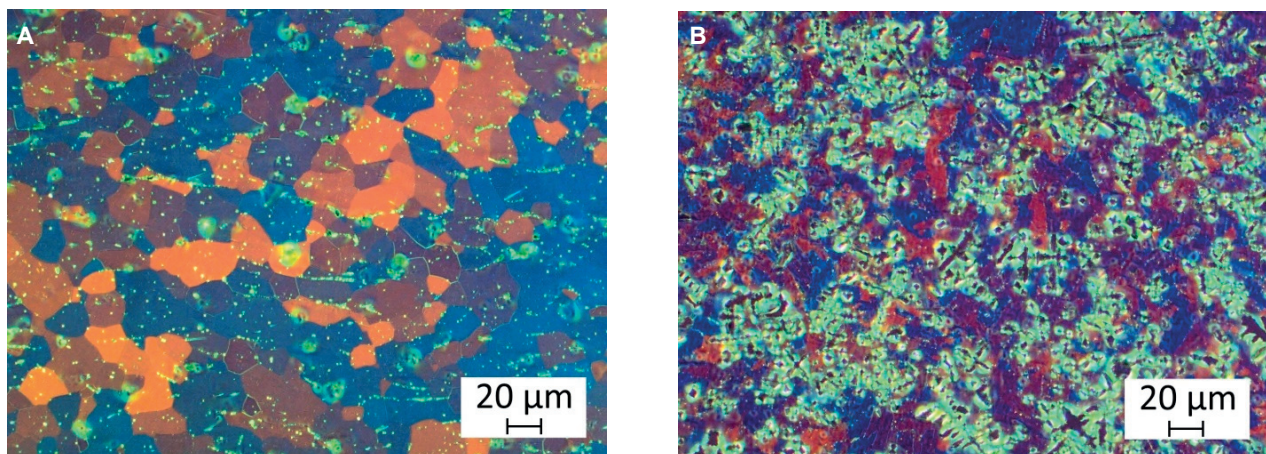
Rys. 4. Fotografie struktur metalograficznych dla materiału wsadowego (A) oraz odlewanego (B) uzyskane przy powiększeniu mikroskopu 100×

Fig. 4. Photographs of metallographic structures for the batch material (A) and cast material (B) obtained at a magnification of 100×



Rys. 5. Fotografie struktur metalograficznych dla materiału wsadowego (A) oraz odlewanego (B) uzyskane przy powiększeniu mikroskopu 200×

Fig. 5. Photographs of metallographic structures for the batch material (A) and cast material (B) obtained at a magnification of 200×



Rys. 6. Fotografie struktur metalograficznych dla materiału wsadowego (A) oraz odlewanego (B) uzyskane przy powiększeniu mikroskopu 500×

Fig. 6. Photographs of metallographic structures for the batch material (A) and cast material (B) obtained at a magnification of 500×

wiednio: 169 HB dla materiału wsadowego oraz 196 HB dla materiału odlewanego. Zmiana mikrostruktury materiału odlewanego, szczególnie widoczna na większych powiększeniach oraz znaczący wzrost twardości, świadczą przypuszczalnie o powstaniu fazy ZrC.

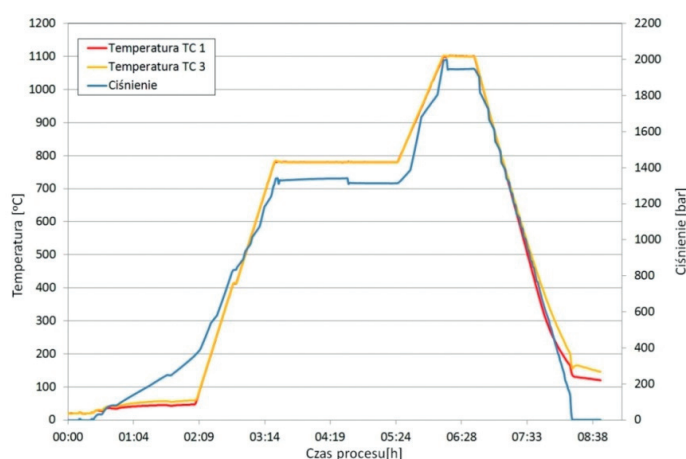
the batch material and 196 HB for the as cast material. The change in the microstructure of the cast material, especially visible for larger magnifications, and the significant increase in hardness presumably indicates the formation of the ZrC phase.

5. Proces HIP oraz pomiar gęstości

Otrzymany odlew poddano obróbce wysokotemperaturowego izostatycznego prasowania (HIP) w urządzeniu typu AIP10-30H firmy *American Isostatic Presses, Inc.* Proces izostatycznego prasowania prowadzono według programu przedstawionego na rysunku 7.

5. The HIP process and density measurement

The casting obtained was subjected to high-temperature isostatic pressing (HIP) using the AIP10-30H device from American Isostatic Presses, Inc. The isostatic pressing process was carried out according to the program shown in Figure 7.



Rys. 7. Zarejestrowane parametry procesu HIP

Fig. 7. Recorded parameters of the HIP process

Wykorzystując metodę hydrostatycznego ważenia, określono gęstość materiału wsadowego, materiału odlanego oraz materiału po procesie HIP.

Using the hydrostatic weighing method, the density of the batch material, cast material and material after the HIP process was determined.

Przy użyciu metody mikrofluorescencji rentgenowskiej przeprowadzono analizę składu chemicznego dla materiału wsadowego. Określono, że zawartość hafnu wynosi około 2,1% mas. (zgodnie z normą zawartość Hf wynosi do 4,5%). Zawartość innych pierwiastków, głównie Ti, V oraz Cr określono na mniej niż 0,45%. Jako wsad wykorzystano materiał walcowany, można więc założyć że jest on praktycznie pozbawiony porowatości. Na podstawie powyższego założenia można określić, że porowatość surowego odlewu nie przekracza 0,35%, a porowatość odlewu po procesie HIP nie przekracza 0,12%.

6. Podsumowanie

W rezultacie prowadzonych prac uzyskano założony cel. Wykazano możliwość wykonania odlewów o masie około 200 g ze stopu cyrkonu z wykorzystaniem bardzo dobrze izolowanego cieplnie tygla grafitowego umieszczonego w tyglu ceramicznym. Zaobserwowano znaczną różnicę w mikrostrukturze pomiędzy materiałem wsadowym a odlewem. Materiał odlewany charakteryzuje się mniejszym rozmiarem ziarnem oraz wyższą twardością. Różnica struktury obu materiałów jest spowodowana bardzo szybkim stygnięciem odlewu w formie grafitowej oraz bez wątpienia zwiększoną zawartością węgla.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach pracy statutowej pt.: „Określenie właściwości fizykochemicznych stopu cyrkonu 702 po przetopieniu w indukcyjnym piecu próżniowym” (zlec. nr 5622/00).

Literatura/References

1. Hedrick J.B. 2002. „Zirconium and Hafnium”. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/730401.pdf> [dostęp: 14.10.2018].
2. Rutkowski W., S. Stolarz, M. Raźniewska, B. Winsch, H. Rutkowska. 1962. *Nowe metale techniczne*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
3. Skrzypek S., K. Przybyłowicz (red.). 2012. *Inżynieria metali i ich stopów*. Kraków: Wydawnictwa AGH.
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium> [dostęp: 14.10.2018].
5. <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-zr-702> [dostęp: 14.10.2018].

An analysis of the chemical composition of the batch material was carried out using the X-ray microfluorescence method. It was determined that the hafnium content is approx. 2.1% by mass (according to the standard Hf content is up to 4.5%). The content of other elements, mainly Ti, V and Cr, was determined to be less than 0.45%. Rolled zirconium was used as a batch material so it can be assumed that it is virtually free of porosity. On the basis of the above assumption it can be determined that the porosity of the raw casting does not exceed 0.35%, and the porosity of casting after the HIP process does not exceed 0.12%.

6. Summary

As a result of the work carried out, the assumed goal was achieved. The possibility of making castings weighing about 200 g from the zirconium alloy using a set of a very well thermally insulated graphite crucible placed in a ceramic crucible was demonstrated. A significant difference in the microstructure between the batch material and the casting was observed. The cast material is characterized by smaller grain size and higher hardness. The difference in the structure of both materials is caused by a very fast cooling of the casting in the graphite mold and undoubtedly an increased content of carbon.

Acknowledgements

The research was carried out as part of the statutory work entitled: “Determination of physicochemical properties of zirconium alloy 702 after melting in an induction vacuum furnace” (contract No. 5622/00).