

# Zr-Fe-Cr-Mo组织及性能合金研究

郭兴坤 韦天国 周毅

中国核动力研究设计院核反应堆系统设计技术重点实验室

**摘要:** 锆合金作为水冷核反应堆的燃料包壳主要材料, 其性能在一定程度上决定着反应堆的安全性与经济性, 因此锆合金处于不断的研究发展之中。本研究采用真空非自耗电弧熔炼方法制备了四种新型的Zr-Fe-Cr-Mo合金铸锭, 经 $\beta$ 淬火、热轧、中间退火、冷轧、再结晶退火后得到了不同成分的锆合金试样。对这些试样的力学性能、相变行为、腐蚀行为进行了研究, 探讨了Mo含量对锆合金组织及性能的影响。

**关键词:** Zr-Fe-Cr-Mo合金; 相变; 微观组织; 力学性能; 耐腐蚀性能

## 前言

燃料元件是核反应堆产生核裂变并释放热量的部位, 主要由燃料芯体、包壳和端塞等构成。包壳是放射性裂变产物的第一道屏障, 其结构完整性和气密性至关重要。在压水堆中普遍采用锆合金作为包壳材料, 其性能在一定程度上决定着反应堆的安全性与经济性。

目前, 锆合金的主要合金元素有Sn、Nb、Fe、Cr等, Mo虽被广泛用作高温合金的强化元素, 但尚未被成功用作锆合金的添加元素。基于Mo能够提高合金的高温性能, 本文探索开发高温锆合金的可能性, 以期提升燃料包壳性能。

## 一、合金制备

### (一) 合金铸锭熔炼

原料为核级海绵锆以及99.9%以上纯度的合金元素Fe、Cr、Mo。锆合金中Mo的质量分数按0、0.2%、0.4%、0.6%进行配比。

采用ZHW型真空非自耗熔炼炉, 经4次熔炼, 最大限度降低铸锭中杂质O、N含量。采用化学法对合金元素含量及杂质含量进行检测, Mo含量实测值与名义值之间的偏差在2%以内。

### (二) 淬火

合金凝固时, 温度梯度会引起成分变化, 导致宏观偏析, 需进行均匀化处理。受实验条件限制, 本研究仅用到 $\beta$ 淬火进行均匀化处理。

将锆合金铸锭密封在真空石英管中, 加热到1050℃并保温30min, 将铸锭浸入水中, 达到快速冷却目的, 时间不超过3秒。

### (三) 热轧及冷轧

对处理好的铸锭进行真空包覆热轧, 热轧温度为680℃, 保温30min, 经6道次热轧使样件厚度达到2.5mm, 在600℃下退火1小时。

采用多道次冷轧变形, 将试验样件从2.5mm轧制减薄到约1mm, 经四氯化碳溶液除油, 并进行600℃/2h的最终退火处理。

## 二、合金力学性能

### (一) 试验方法

拉伸试验在MTS810拉扭试验机上进行, 包括室温拉伸试验和高温拉伸试验, 应变速率均为0.0005/s, 加载速率为0.012mm/s。高温拉伸试验的试验温度为350℃, 控温误差不过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

### (二) 试验结果

从表2.1中数据可知, 室温下随着Mo含量的增加, 合金抗拉强度和屈服强度均呈下降趋势; 延伸率刚开始无明显变化, 当Mo含量达到0.6wt.%时, 明显下降。高温下屈服强度和抗拉强度与室温下不同, 随着Mo含量的增加, 抗拉强度和屈服强度均呈上升的趋势; 延伸率随着Mo含量的升高下降。可见Mo提高

了锆合金在350℃下的强度但使其塑性下降。

表2.1 室温及高温拉伸性能

成分	实验条件	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	延伸率/%
0 Mo	室温条件	590	430	26.0
0.2Mo		560	395	25.5
0.4Mo		560	395	26.0
0.6Mo		535	365	17.5
0Mo	高温350℃	295	205	28.0
0.2Mo		300	193	36.0
0.4Mo		320	200	26.5
0.6Mo		325	225	5.0

## 三、合金的耐腐蚀性能

高温过热水蒸汽中的腐蚀试验是锆合金堆外耐腐蚀性能实验的重要试验之一。

### (一) 试验方法

腐蚀条件为500℃、10.3MPa的高温水蒸气, 腐蚀时间为500h。

### (二) 试验结果

图3.1为四种成分的锆合金试样及普通锆合金(N18)在试验条件下的增重曲线。

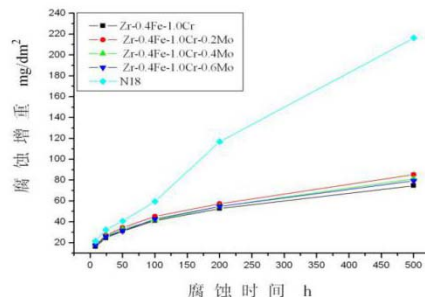


图3.1 过热水蒸汽中的腐蚀增重曲线

从图中可知, 含Mo锆合金在试验条件下腐蚀速率低于N18合金。100h后两类合金之间的腐蚀增重出现明显差别, 在500h内, 含Mo锆合金的腐蚀增重曲线符合幂函数规律, 而N18合金的腐蚀增重曲线在100h后就开始偏离。四种不同Mo含量的锆合金中腐蚀增重的差异不明显。

### (三) 讨论与分析

在锆合金腐蚀初期, 表面生成一层致密的氧化膜, 主要为立方、四方等结构的氧化锆<sup>[1-2]</sup>。随着氧化膜生长, 氧化锆逐渐向单斜相转变, 密度降低, 腐蚀加快。腐蚀过程中, 第二相粒子会嵌入氧化膜中并随着氧化膜的增厚被氧化, 从而对氧化膜产生影响, 引起腐蚀速率改变<sup>[2-4]</sup>。

氧化膜形成后内部会产生压应力, 第二相粒子的嵌入会使周围的氧化膜中压应力增加。由于氧化锆向单斜相转变过程是体积膨胀过程, 因而第二相粒子的嵌入引起的压应力增加将有利于维持氧化锆的稳定性, 增加其致密度。因此, 数量较多, 细小、均匀分布的第二相粒子有利于提高锆合金的耐腐蚀性能, 而粗大、不均匀分布的第二相粒子将产生相反作用。含Mo合金的第二相粒子主要分布在20~60nm范围内, 面积份额大于10%, 这可能是其在500℃过热水蒸气中具有良好耐腐蚀性能的

(下转第257页)

棒是否触碰预应力筋的塑料外套、定位钢筋及端部预埋部件等等。其次,应结合建筑工程的实际情况,建立一套完整且系统的现场施工监督机制,并不断加大监督力度和强度,以对施工技术的施工质量进行严格的把控。最后,还应利用现代化的信息技术,对现场施工进行动态化的监督管理,以做到及时发现施工现场中的问题并采取有效的策略,如利用信息化的手段做好张拉旁站记录,包括张拉设备安装是否符合规定、张拉顺序、最大张拉力实际值、预应力筋外露长度等。在记录中,须如实反映张拉过程中发生的问题,包括混凝土破碎、空洞、断丝断束及其位置、数量等情况。

#### (四) 提升施工人员专业水平

对施工人员的管理也是建筑工程施工管理的重要内容之一。对施工人员的管理,培训是其中一项重要内容。例如本案例工程在施工前可以组织对设计图纸的学习、对设计意图的领会以及班前技术交底等内容的培训,促使施工人员充分掌握张拉应力、锚具类型、拆模时间等方面的设计要求,并了解工程的复杂性和难易程度,为创造良好的施工质量奠定基础。同时,在培训的过程中,还应加强对规范化施工以及施工流程内容的教育,以预防施工人员尤其是施工技术人员在操作中发生误操作和违章操作的情况。另外为促使施工人员的培训能够

(上接第231页)

方等情况,各层级之间的关系需要明确,责任也需要划分,确保在施工过程中可以按照相关制度要求快速明确相关的管理责任,避免出现延期处理等影响进度或质量的问题。

#### (四) 加强施工现场的管理

在现场施工管理过程中,建筑企业可以将信息技术应用到管理工作之中,建立相应的施工管理系统、材料管理系统以及设备管理系统,依靠线上系统提升对现场施工的把控力度和管理效率,还可以通过相应的技术资料系统将施工相关的设计规范、图纸、方案等在系统中共享,提升信息资源的交换效率。例如,在材料、设备管理的过程中,通过EAM系统可以明确材料及设备的责任人、所处位置以及数量等,在材料及设备出入库的过程中可以在线上系统中留有记录,避免出现材料滥用或者设备丢失的情况,为施工现场的材料及设备管理提供了助力。通过施工管理系统,建筑企业也可以对施工人员、工作内容、施工时间等管理得更加便利,也可以实现对施工方案的线上审核、技术审批等相关工作,极大地提升了现场的管理质量。

#### (五) 培养施工人员的素质

建筑企业需要重视施工人员的技能水平,通过管理不断提升人员的整体技能水平,避免在施工期间出现较多的质量问

(上接第271页)

原因之一。

#### 四、总结

本文制备了不同质量百分比的新型Zr-0.4Fe-1.0Cr-xMo合金材料,研究了其在室温下和高温下的力学性能和耐腐蚀性能,并对影响机理进行了探讨,揭示了Mo作为钼合金强化元素的潜在可能性,研究结果对开发强度更高,耐腐蚀性能更好的新钼合金有一定启发作用。

#### 参考文献

- [1] 李中奎,刘建章,等.新钼合金氧化膜微观组织结构的研究[J].稀有金属材料与工程,2002,31(4):261-265.
- [2] Jong Hyuk Baek, Yong Hwan Jeong, In Sup Kim.

发挥较好的效果,还可制定与之配套的激励措施等。

#### 四、结语

综上所述,以无粘结预应力钢筋混凝土施工为例,施工企业在提升施工管理水平时,应不断加强对施工管理的认识和重视,尤其是技术施工管理。同时,还应在施工管理制度方面进行不断的完善,以通过相关制度的建立和健全,为施工管理水平的提升提供制度上的保障。另外,还应不断加大对建筑工程施工现场管理监督,以增强施工现场管理的水平和质量。除此之外,还应注重提升一线施工人员的专业水平。总之,为确保建筑工程施工的质量,需要相关行业、相关人员的共同努力,特别是建筑行业本身更应根据自身的实际情况,不断提升施工管理水平,将建筑工程施工质量保证措施落到实处。

#### 参考文献

- [1] 薛茹,王新渊,史科.基于建筑信息建模技术的装配式建筑施工问题及对策分析[J].工业建筑,2018,048(011):207-210.
- [2] 廉晓敏,王军,麻倬领.基于模糊理论机场建设工程进度风险管理研究[J].施工技术,2018,47(1):997-1000.
- [3] 张爱琳,梁爽.基于装配式建筑施工偏差预测的应用[J].土木工程与管理学报,2019,036(002):109-113,126.

题。首先,建筑企业需要提升施工人员的准入标准,避免引进大量能力素质与现场施工要求严重不符的人员入场。其次,建筑企业需要安排经验丰富的人员开展技能培训,针对现场的常见技术难题或容易出现错漏的点位进行培训,有效提升人员的综合能力。最后,建筑企业需要通过奖惩措施加强施工人员的责任意识 and 提升技能水平的积极性,形成良好的工作氛围,为建筑质量提升提供更多助力。

#### 三、结语

建筑企业需要加强对现场施工管理的重视程度,积极更新和完成管理机制,提升管理人员和施工人员的综合能力,引进先进的管理理念和技术设备不断提升对施工现场的管控力度。通过提升管理能力、人员技能水平和设备技术条件等促进工程建设质量的不断提升。

#### 参考文献

- [1] 韦义雄.优化建筑施工管理以提高建筑工程质量[J].杂文月刊:学术版,2016(07).
- [2] 徐庭.试分析如何优化建筑施工管理以提高建筑工程质量[J].四川水泥,2019(07).
- [3] 唐成.试分析如何优化建筑施工管理以提高建筑工程质量[J].建筑与管理,2020(01).

Effect of the accumulated annealing parameter on the coorasion characteristics of a Zr-0.5Nb-1.0Sn-0.5Fe-0.25Cr[J].Journal of Nuclear Materials,2000,280:235-245.

[3] 周邦新,苗志,李聪.Zr(Fe,Cr)2金属间化合物在500℃过热蒸汽中的腐蚀研究[J].核动力工程,1997,18(1):53-60.

[4] J. Godlewski, in: A. M. Garde, E. D. Bradley (EDS.), Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245, American Society for Testing and Materials, 1994, p. 663.