

核材—7017

# 高强度锆合金

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑

## 內 容 簡 介

本文介紹了对含鋁、錫和鉬的鈷合金性能的研究。試驗中所用的材料为反应堆級海綿鈷，共有 11 种鈷基合金。它們是經二次电弧熔化，并鑄成重 35 磅，直径为 6 吋的鑄錠。然后經挤压和軋制将鑄錠加工成  $\frac{1}{8}$  吋厚的鈷帶。

对以上制得的試样进行了腐蝕、导热性、拉伸和蠕变試驗。試驗結果表明，鈷合金的短时高溫强度不小于 304 型不銹鋼。在 1000° F 鈉中的腐蝕抗力比未合金化的鈷要好。蠕变抗力和导热性比 304 型不銹鋼为低，但仍可适用于反应堆中。

本文譯自美国原子能委员会报告 NAA-SR-3481, R. K. Wagner 等著, "High-Strength Zirconium Alloys", 1959 年版。由于非澤，賢芬校。

# 目 录

一、引言	( 1 )
二、鋅合金的制备、处理和加工	( 2 )
(一) 名义成分	( 2 )
(二) 原材料	( 3 )
(三) 熔化	( 5 )
(四) 挤压	( 5 )
(五) 挤压件的檢驗	( 6 )
(六) 热軋	( 7 )
(七) 清洗	( 9 )
(八) 真空退火	( 10 )
三、試驗結果及討論	( 11 )
(一) 与鈉的相容性試驗	( 11 )
(二) 室溫及高溫下的拉伸性能	( 14 )
(三) 蠕变試驗	( 17 )
(四) 导热性	( 21 )
(五) 焊接	( 21 )
(六) 显微組織	( 26 )
(七) 吸收截面	( 26 )
四、結論	( 29 )
五、今后的工作	( 30 )
参考文献	( 31 )

## 一、引 言

近几年来，人們普遍认为鎢与鎢合金可用作核反应堆燃料的包复材料。对反应堆設計人員來說，这些材料之所以适用于反应堆是因为它們具有如下一些特点：a) 热中子吸收截面低；b) 与鈾、鈾合金及鈾的难熔材料的相容性好；c) 与載热剂如鈉、压力水的相容性好。

多半这些材料的最大缺点是在超过 $900^{\circ}\text{F}$ 溫度时强度較低。在加压水冷却反应堆中这不是一个严重問題，因为它們的运行溫度約为 $600^{\circ}\text{F}$ 左右。然而，在国际原子能机构的試驗性鈉冷却反应堆內，正常的堆芯运行溫度超过 $900^{\circ}\text{F}$ ，并且对于这种堆型还希望进一步在工艺上加以改进，因而考虑采用更高溫度来提高反应堆效率。

目前，鈉冷試驗性反应堆 (SRE) 的金属燃料块装在一个直径为0.790吋壁厚为0.010吋的AISI 304型不銹鋼管內，并且用0.010吋厚的NaK环形带进行热接合。不銹鋼具有大的热中子吸收截面，如果用高溫鎢基合金代替，則可达到节省中子的效果。

本研究的目的是要找到一种具有适于作为鈉冷却石墨減速反应堆燃料包复材料性能的鎢合金。这种合金特別应当具有如下一些性能：

- a) 在高溫下强度高；
- b) 与鈉和燃料材料的相容性好；
- c) 热中子吸收截面低；
- d) 易于加工制造；
- e) 价格低廉。

我們从一些文献<sup>[1,2,3,4]</sup>的調研中知道，有几种热中子吸收截面低的合金元素可以用来提高鋳的室溫和高溫强度。鋁和錫被选为这个研究工作的合金添加剂，这是由于它們是有效的，并且在純态时成本較低。这些元素是包析体形成者并能显著增加  $\alpha \rightarrow \beta$  轉变溫度。鋁是一种共析体的形成者，不管其有相当高的热中子吸收截面，但它仍被人們考虑用作合金添加剂，以便改善包析合金的热加工性能，并在所需的溫度范围内得到一定蠕变抗力。

## 二、鋳合金的制备、处理和加工

### (一) 名义成分

由表 1 所列的合金成分指出，鋁是主要的合金元素。为了評價添加合金元素对于基本的 Zr-Al 二元合金成分性能的影响，在这里我們选择錫和鋁作为添加剂。

表 1 鋳基合金名义成分〔%(重量)〕

合金序号	Al	Sn	Mo	Zr
1	—	—	—	100
2	1.5	—	—	其余
3	1.5	1.5	—	其余
4	1.5	3.0	—	其余
5	1.5	—	1.5	其余
6	1.5	1.5	1.5	其余
7	3.0	—	—	其余
8	3.0	1.5	—	其余
9	3.0	3.0	—	其余
10	3.0	1.5	1.5	其余
11	2	—	—	其余

## (二) 原材料

本研究計劃中所用的鋇合金是用表 2 所列的原材料制备而得的。反应堆級海綿鋇的化学分析結果被列于表 3 中，其中包括化学及光譜測定两方面的結果。

表 2 原 材 料

金 属	形 状	純 度
Zr	海綿状	見表 3
Al	丸	99.9
Sn	丸	99.9
Mo	粉 末	99.+

表 3 海綿鋇混合物 59\* 的化学分析 (ppm)

化 学 分 析														
C	Cl	Fe	Mg	N <sub>2</sub>										
65	700	700	470	35										
光 譜 分 析														
Hf	Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Ti	V	Mo
40	46	<0.2	<5	100	<20	850	600	25	<10	10	50	30	<20	10

\*) 硬度：布氏硬度 (BHN) 144

将这些原材料压成截面为  $1 \frac{1}{2}$  吋見方长为 36 吋的电极，其成分符合表 1 所列的名义分析成分。形状如表 2 所描述的合金添加剂，在压成电极之前，就已經加进去。在图 1 上表示了一些有代表性的压实的电极的照片。

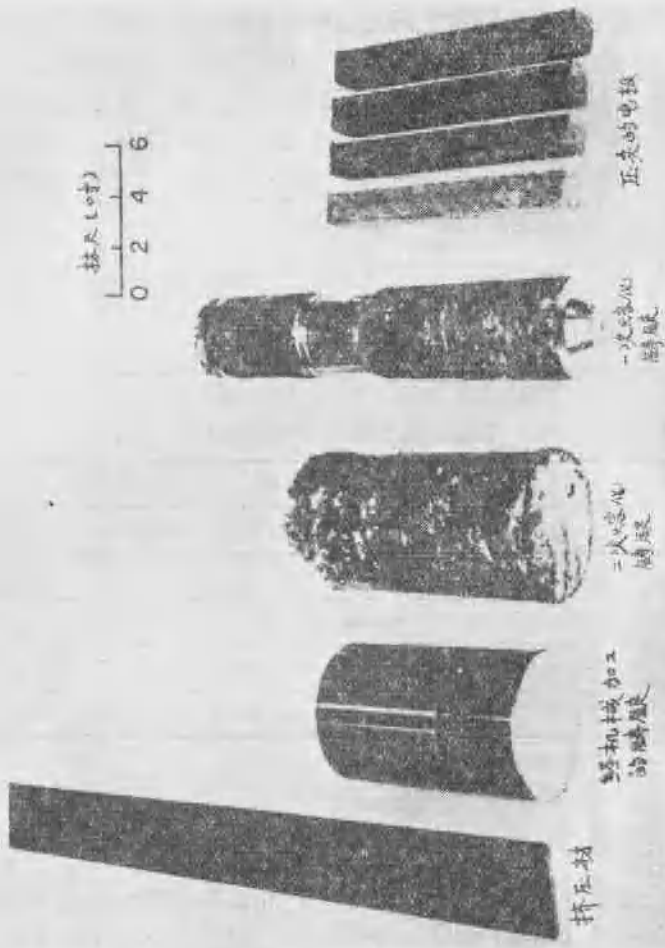


图 1 加工过程中钴合金的各种形状

### (三) 熔化

将压实的电极在压力约为25吋水银柱高的氩保护气氛下进行电弧熔化，而生产出直径为4吋的一次熔化鑄錠。在图1中显示出了其中的一个錠子。将这些錠子在相似的条件重熔，而生产出直径为6吋的二次熔化鑄錠，每个鑄錠约重40磅。为了除去表面缺陷，每个二次熔化鑄錠被机械加工至最终直径为 $5\frac{1}{2}$ 吋。

經机械加工以后，用超声波技术对鑄錠进行检查。所有的錠子均是无疵的，只是在錠子顶部1吋到 $1\frac{1}{4}$ 吋以内有少量的縮孔。表4列出了取自鋳对照鑄錠的碎片的完全化学分析结果。表5所示为合金錠的碳、氮和合金元素的化学分析结果。合金錠未做完全化学分析，这是因为从鋳对照鑄錠所得的结果也可适用于合金。因为在制备海绵鋳过程中和熔化操作中成分没有发生什么改变，因此这种近似是允许的。

表4 鋳对照鑄錠化学分析 (ppm)

Sn	Fe	Cr	Ni	Cu	W	N*	C	Al	B
<50	1560	40	19	<20	<20	29	<250	55	<0.3
Cd	Co	Hf	Pb	Mg	Mn	Mo	Si	Ti	V
<0.3	<10	<125	26	<10	29	<10	51	10	<10

\* 用Kjeldahl方法取得的数据

### (四) 挤压

經机加工处理的鑄錠，以其底部向前挤压成 $3\frac{1}{4} \times$



$\frac{3}{8}$ 吋截面的板料。为了进行挤压，錠子在空气中感应加热到 1850 至 1900°F 温度。采用短时周期加热的方法以减少表面氧化作用和氧的扩散。表 6 所列的数据表示錠粗和挤压压力，它们是由测定挤压机的挤压杆压力后经过计算得到的。

### (五) 挤压件的检验

挤压件均经过表面下层的缺陷检查。每个挤压件在  $\frac{3}{8}$  吋厚度的方向上均摄取 X 射线照片以检查表面下层。为了证实近挤压件尾端处有少量缺陷存在，对每个挤压件的头部和尾部取小段进行宏观检验。典型的宏观浸蚀断面如图 2 所示。在 10 呎长的挤压件尾部 1 呎左右处具有一个类似于图 1, 2 顶部处所示的缺陷。在热轧之前，每个挤压件的这一部份要截去的。

表 5 合金化锆錠的化学分析[% (重量)]

合金 序号	Al		Sn		Mo		C		N*	
	顶部	底部	顶部	底部	顶部	底部	顶部	底部	顶部	底部
2	1.58	1.63	—	—	—	—	<0.025	<0.025	0.0056	0.0032
3	1.45	1.44	1.53	1.51	—	—	<0.025	<0.025	0.0029	0.0028
4	1.44	1.40	2.91	3.03	—	—	<0.025	<0.025	0.0027	0.0025
5	1.51	1.46	—	—	1.37	1.38	<0.025	<0.025	0.0038	0.0035
6	1.40	1.38	1.59	1.55	1.33	1.37	<0.025	<0.025	0.0034	0.0057
7	3.05	3.07	—	—	—	—	<0.025	<0.025	0.0028	0.0031
8	3.00	2.99	1.46	1.59	—	—	<0.025	<0.025	0.0029	0.0032
9	3.19	3.00	2.85	3.00	—	—	<0.025	<0.025	0.0027	0.0028
10	3.12	3.05	1.56	1.65	1.39	1.31	<0.025	<0.025	0.0029	0.0055
11	2.15	2.20	—	—	—	—	<0.025	<0.025	0.0031	0.0029

\* 用 Kjeldahl 方法取得的数据

表 6 鋁合金的挤压压力

合金 [% (重量)]	板条压缩压力 (磅/吋 <sup>2</sup> )	挤压压力 (磅/吋 <sup>2</sup> )
Zr	49600	29200
Zr + 1.5Al	96000	48000
Zr + 1.5Al + 1.5Sn	105000	50000
Zr + 1.5Al + 3Sn	115000	62000
Zr + 1.5Al + 1.5Mo	108000	72000
Zr + 1.5Al + 1.5Sn + 1.5Mo	96000	65300
Zr + 3Al	79000	54000
Zr + 3Al + 1.5Sn	92600	61800
Zr + 3Al + 3Sn	92700	68500
Zr + 3Al + 1.5Sn + 1.5Mo	106000	72000
Zr + 2Al	58400	48600

挤压件表面有一些由于模子擦伤而产生的条痕，但无其它缺陷。

#### (六) 热轧

为了确定鋁合金最低轧制温度，从每个挤压件上割取小条状料作预先的研究。条料尺寸为  $6 \times 1 \times \frac{3}{8}$  吋，它们取自每个挤压件的尾端处。

在预先的研究中，轧制从较低的温度开始，这时如预期的那样，产生了严重的边裂。其它一些条料再在逐渐增加的温度下进行轧制，直到条料不出现边裂为止。用这个方法确定了非合金鋁可以在 1100°F 进行轧制，含 1.5% 和 2% Al 的合金则可在 1650°F 进行轧制，而含 3% Al 的合金可在 1800°F 进行轧制。在低于 1450 至 1500°F 下进行轧制，决不能使含 1.5% 和 2% Al 的合金不产生边裂现象。对含 3% Al

的合金來說，这一溫度范围为 1650 至 1700°F。对于  $\frac{3}{8}$  吋厚的挤压小段，15 分鐘的預热时间是适当的。在每道挤压后，有两分鐘的再加热的周期已經是滿足了。

鋳合金热軋一覽表見表 7，由表可知，軋制溫度随合金含量而变。特別是軋制溫度随含鋁量增加而提高。

为了将  $\frac{3}{8}$  吋厚的挤压件軋成  $\frac{1}{8}$  吋厚的条料，我們选取一根长为 12 吋的短条，这是因为在厚度减小三倍以后，其最終长度将最适合于以后的酸洗和真空退火工序。

在热軋操作时所形成的表面，对空气中加热和热加工的鋳来说是典型的。白色的氧化鋳可在浅褐色的又薄又硬的表面锈皮之下看到。浅褐色的表面顏色是在軋制时由潤滑剂所引起的。

表 7 鋳合金条料热軋表

合金〔%(重量)〕	溫度 (°F)	通过次数	平均最后厚度 (吋)	总长(吋)
Zr	1100	5	0.125	118
Zr+1.5Al	1650	5	0.122	171
Zr+1.5Al+1.5Sn	1650	6	0.123	183
Zr+1.5Al-3Sn	1650	5	0.124	213
Zr+1.5Al+1.5Mo	1650	4	0.124	181
Zr+1.5Al+1.5Sn+1.5Mo	1650	4	0.125	213
Zr+3Al	1800	4	0.120	188
Zr-3Al+1.5Sn	1800	4	0.121	212
Zr+3Al-3Sn	1800	4	0.122	141
Zr+3Al+1.5Sn+1.5Mo	1800	4	0.125	164
Zr+2Al	1650	4	0.123	83



图 2 取自挤压结合金棒的宏观浸蚀断面

### (七) 清洗

在预先的酸洗研究中，未能除去氧化物锈皮。发现仅是酸洗不能除去全部的锈皮，而且形成了带有局部严重蚀坑的十分不规则的表面。在这些研究中所用的酸洗溶液是由硝酸和氢氟酸组成，硝酸在10至45%范围内变动，氢氟酸含量范围为4至5%。浴温保持在90至100°F范围内。

在酸洗之前，先进行喷砂处理能获得满意的清洗效果。

当表面經噴砂除去銹皮之后，則在45%硝酸和5%氢氟酸浴中进行酸洗可产生洁淨的、均匀一致的表面。在90至100°F下經過約二分鐘的酸洗之后，約可除去0.002至0.003吋厚的金属。

### (八) 真空退火

对經過噴砂和酸洗的材料进行化学分析后指出，其含氢量在50至100ppm范围内，这如同表7所示。因为氢降低了鋳和鋳合金的室溫延性，故进行真空退火以除去过量的氢。真空退火第二个目的是得到一个均匀一致的显微組織，消除以前加工中的效应。这一处理对于氢含量的影响以及軋制和退火对于合金硬度的影响均如表8所示。

表 8 加工过程对硬度和含氢量的影响

合 金 [% (重量)]	硬 度			含氢量 (ppm)	
	挤 压	热 軋	退火以后	热軋、噴砂和酸洗以后	退火以后
Zr	82 R <sub>B</sub>	90 R <sub>B</sub>	85 R <sub>B</sub>	46.7	15.9
Zr+1.5Al	21 R <sub>C</sub>	28 R <sub>C</sub>	22 R <sub>C</sub>	59.0	11.7
Zr+1.5Al+1.5Sn	25	30	29	53.3	17.0
Zr+1.5Al+3Sn	26	28	28	69.4	11.9
Zr+1.5Al+1.5Mo	32	28	28	69.2	15.1
Zr+1.5Al+1.5Sn+1.5Mo	33	28	31	63.6	15.3
Zr+3Al	32	32	29	91.8	11.3
Zr+3Al+1.5Sn	32	31	30	73.7	10.4
Zr+3Al+3Sn	33	30	29	80.8	14.0
Zr+3Al+1.5Sn+1.5Mo	38	40	30	59.0	12.3
Zr+2Al	29	27	27	84.7	13.5

我們进行了一些初步的試驗以便确定在操作条件下的炉子特性。由这些試驗結果表明，当炉子在1450°F操作时，仍能保持約为0.04微米的压力。同时也发现在这个溫度下，

炉子具有超过 4 至 5 呎长的均热区，这可适用于 36 吋长的条料之用。

板条在三氯乙烯中进行彻底的去脂之后，垂直地悬挂在真空炉的炉膛内。条料在 1450°F 退火 24 小时。在 24 小时退火结束时，压力是低于 0.2 微米水银柱高。一个典型的退火周期时间表如表 9 所示。

表 9 真空退火周期的时间表

日期	时间	温度	压力(微米)	说明
1958年7月1日	下午 3:00	—	—	炉子装料
1958年7月1日	下午 4:30	500°F	—	压力高于真空计读数
1958年7月2日	上午 10:00	1450°F	30	装料达到温度，材料除气
1958年7月3日	下午 4:00	1450°F	0.18	炉子关掉
1958年7月3日	下午 10:30	1050°F	—	扩散泵关掉，机械泵继续开动
1958年7月7日	上午 8:00	150°F	—	炉子卸料

退火之后，条料表面象酸洗表面一样，并没有变色或其他氧化痕迹。同时亦注意到当在退火操作的时候，条料由于自重而变直。

### 三、試驗結果及討論

#### (一) 与鈉的相容性試驗

在评价一种复盖材料时，应考虑一个重要因素，这就是它在工作环境中的抗腐蚀能力。所以首先的考虑是从与鈉的相容性試驗开始。

从每个挤压棒加工得 20 个试样，其尺寸为  $1 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{4}$

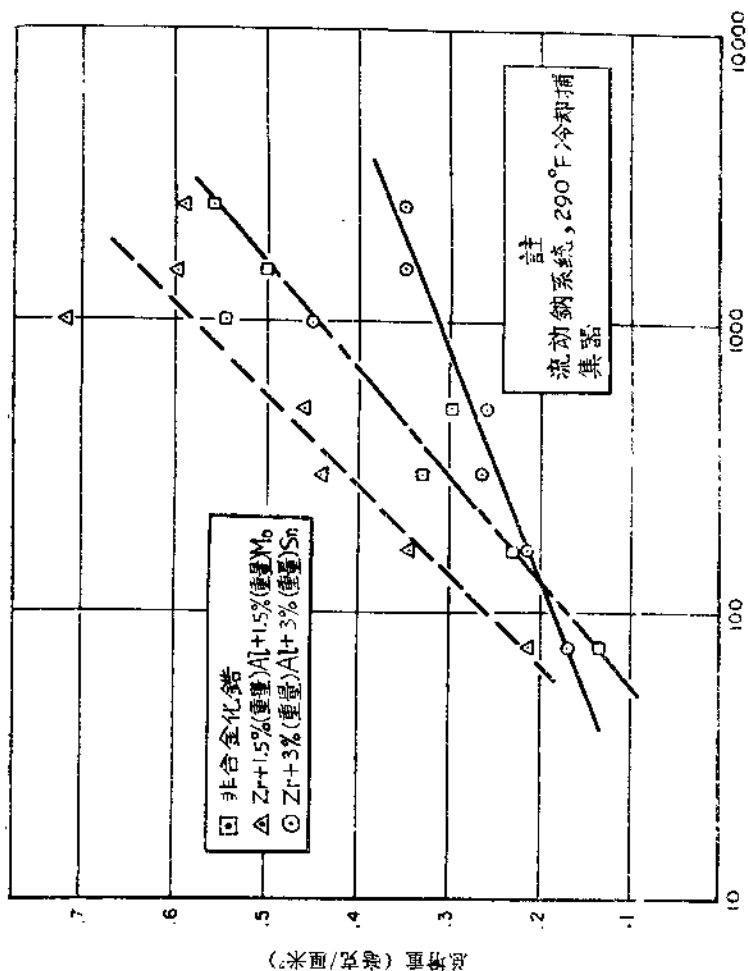
时。试样所有的表面都机械加工达指定的63微吋 RMS 光洁度。在试验之前，每个试样仔细地弄清洁然后称重，并精确到0.1毫克。尺寸测量近于0.001吋。

试样曝露于1000°F的钠系统中，该系统用一个290°F的冷阱使氧的含量保持在10 ppm水平。钠的流动是靠自然对流来保持的。腐蚀试样悬挂在钠中达预定的时间，然后洗涤，弄干和再称重量。试样在曝露之后，在其上有一薄薄的紧贴的蓝黑色膜。

重量变化数据列于表10中，这些数据代表成对试样在其每个条件下的平均值。为了进行比较起见，表中也包括了在相同的腐蚀条件下非合金锆的数据。图3是总增重与时间对数的图解表示，图中所示为非合金锆、Zr-1.5Al-1.5Mo和Zr-3Al-3Sn合金的数据。这两个合金代表整个合金系列的极端情况。

表 10 锆及锆合金在1000°F钠中的腐蚀

合 金 [% (重量)]	平均重量增加 (毫克/厘米 <sup>2</sup> )						
	75 小时	163 小时	303 小时	500 小时	1000 小时	1500 小时	2500 小时
Zr	0.14	0.23	0.33	0.30	0.55	0.50	0.56
Zr+15Al	0.16	0.26	0.37	—	—	—	—
Zr+1.5Al+1.5Sn	0.14	0.24	0.36	—	—	—	—
Zr+1.5Al+3Sn	0.15	0.21	0.27	0.27	0.49	0.38	0.41
Zr+1.5Al+1.5Mo	0.22	0.35	0.44	0.46	0.73	0.61	0.59
Zr+1.5Al+1.5Sn+1.5Mo	0.18	0.33	0.40	—	—	—	—
Zr+3Al	0.18	0.25	0.31	—	—	—	—
Zr+3Al+1.5Sn	0.17	0.25	0.29	0.30	0.45	0.39	0.39
Zr+3Al+3Sn	0.17	0.22	0.27	0.26	0.45	0.35	0.35
Zr+3Al+1.5Sn+1.5Mo	0.23	0.31	0.36	0.35	0.56	0.43	0.52
Zr+2Al	0.17	0.26	0.39	—	—	—	—





由上述数据說明，試样的增重为时间的函数。数据的不连续性可认为是由于在 300 小时以及又在 1000 小时以后中断試驗的緣故。除了这些中断处，一般的傾向看来是足以肯定的，那就是鋳合金的增重速率近似地等于非合金鋳的速率。此外，由不同的合金增重数据比較后指出，这些含錫的合金增重均較低。

## (二) 室溫及高温下的拉伸性能

用于一系列試驗的鋳及鋳合金試样均取自挤压、軋制和真空退火的条状料。为了除去表面沾污的任何可能的效应，将条料上取下的試样坯料的每一边表面均磨去 0.010 至 0.015 吋的深度。經表面磨削后，从坯料再磨出标准計量长度为 2 吋的拉伸試样。典型的試样如图 4 所示。在試驗之前，在每个試样的断面縮小处，均予以縱向手抛光以除去可能的应力集中。为了高温試驗，在每个試样柄端再焊以增强板片。在焊接板片时，用冷的物块来防止对試驗部分的热影响。

拉伸試驗在 60000 磅水压試驗机上进行，試驗机附有应变測定器和記錄器。在所有的拉伸試驗中所采用的应变速率近似等于 0.00075/分。在室溫試驗中，应用了一种蝶形引伸仪，而将一种可分离的可变磁阻伸长計用于高温試驗。这两种伸长計均設計得能适应 2 吋长的計量长度部份之用。

所有高温試驗在充氮的罐中进行。利用热电偶与拉伸試样中点接触的方法，使溫度控制到  $\pm 3^{\circ}\text{F}$ 。在这种試驗中，允許試样在試驗溫度下在加载前至少可放一小时左右。

除了鋳合金之外，在此系列試驗中尚研究了其他条状材料，包括 304 型不銹鋼和鋳-2 合金。不銹鋼板材是按材料规范 Mil-S-854，条件 A（退火）而获得的；鋳-2 合金是反应堆級的条料。