



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 119979968 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202510482576.4

(22) 申请日 2025.04.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 119979968 A

(43) 申请公布日 2025.05.13

(73) 专利权人 上海核工程研究设计院股份有限公司
地址 200233 上海市徐汇区虹漕路29号

(72) 发明人 曾奇锋 王晨 严锦泉 李聪
卢俊强 丁捷 周云清 丁阳
张鑫涛 王优

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 喻学兵

(51) Int.Cl.

C22C 16/00 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105441718 A, 2016.03.30

审查员 王冬妮

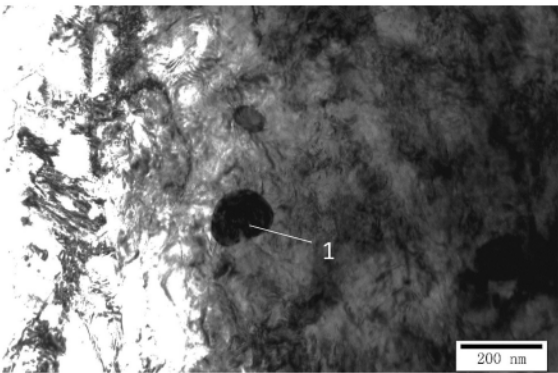
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

适用于反应堆的抗弯曲锆合金及其制造方法

(57) 摘要

一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金及其制造方法,属于锆合金领域。适用于反应堆的抗弯曲锆合金,按重量比计包括不少于97%的Zr, 0.61%-1.4%的Sn, 0.6%-1.4%的Nb, 0.05%-0.4%的Fe, 0.1%-0.2%的O, 0.001%-0.005%的N, 0.001%-0.06%的Ge;以及0.001%-0.3%的Cr与0.01%-0.3%的Mo和/或0.01%-0.09%的V与0.01%-0.09%的Cu中的一组;其中, $O/N \geq 20$;合金的组织中包括Zr(Nb, Fe, V, Cu)₂和/或Zr(Nb, Fe, Cr, Mo)₂析出相。该合金具有良好的耐腐蚀性能、抗蠕变性能和抗辐照生长性能,在高温高压辐照服役条件下具有良好的抗弯曲性能。



1. 一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金,其特征在于,按重量比计包括:不少于97%的Zr, 0.61%-1.4%的Sn, 0.6%-1.4%的Nb, 0.05%-0.4%的Fe, 0.1%-0.2%的O, 0.001%-0.005%的N, 0.001%-0.06%的Ge;

0.001%-0.3%的Cr与0.01%-0.3%的Mo和/或0.01%-0.09%的V与0.01%-0.09%的Cu中的一组;

上述元素的重量百分比之和为100%;

其中, $O/N \geq 20$,以使所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金中形成O离子空位-N离子-Sn离子组合,并使O离子空位被钉扎;

所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金的组织中包括 $Zr(Nb, Fe, V, Cu)_2$ 和/或 $Zr(Nb, Fe, Cr, Mo)_2$ 析出相。

2. 根据权利要求1所述的适用于反应堆的抗弯曲锆合金,其特征在于,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr, 0.7%-0.9%的Sn, 0.7%-0.9%的Nb, 0.25%-0.35%的Fe, 0.11%-0.16%的O, 0.001%-0.005%的N, 0.01%-0.09%的V, 0.01%-0.09%的Cu;

以及0.001%-0.06%的Ge。

3. 根据权利要求1所述的适用于反应堆的抗弯曲锆合金,其特征在于,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr, 0.61%-1.40%的Sn, 0.6%-1.4%的Nb, 0.1%-0.4%的Fe, 0.11%-0.20%的O, 0.001%-0.005%的N, 0.001%-0.30%的Cr, 0.01%-0.09%的Mo;以及

0.001%-0.06%Ge。

4. 根据权利要求3所述的适用于反应堆的抗弯曲锆合金,其特征在于,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr, 0.61%-1.00%的Sn, 1.0%-1.4%的Nb, 0.1%-0.4%的Fe, 0.11%-0.2%的O, 0.001%-0.005%的N, 0.01%-0.30%的Cr, 0.01%-0.09%的Mo和0.001%-0.06%的Ge。

5. 一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金的制造方法,其特征在于,用于制造如权利要求1至4中任一项所述的适用于反应堆的抗弯曲锆合金,并包括以下步骤:

步骤a):按照所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金的成分提供合金原料,其中Zr采用核级海绵锆,其余合金成分采用核级金属铸锭,非金属元素成分存在于所述核级金属铸锭内;利用真空自耗电弧炉对所述合金原料进行至少三次熔炼,得到锆合金铸锭;

步骤b):对所述锆合金铸锭在800°C-1100°C下进行锻造并保温1h-4h,冷却后进行抛丸处理和机加工,随后加热至 β 相区保温5min-10min进行不低于50K/s的淬火处理,得到淬火坯料;

步骤c):在600-650°C下对所述淬火坯料进行热挤压处理,随后进行3-4道次冷轧处理,每道次冷轧处理的变形量为40%-80%;

相邻道次的冷轧处理之间进行退火处理,退火温度为560°C-600°C,退火时间1h-4h;得到适用于反应堆的抗弯曲锆合金成品。

适用于反应堆的抗弯曲锆合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于锆合金领域,具体涉及一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 锆合金广泛应用于反应堆燃料组件包壳和结构材料。燃料组件导向管目前主要采用锆合金制造,在服役过程中,导向管传递上下管座之间的 轴向载荷同时需要为燃料组件提供一定的横向载荷承载能力,因此锆合金导向管需要在高温高压条件下具备良好的抗弯曲性能。影响锆合金高温高压条件下抗弯曲性能的因素主要包括力学性能、抗辐照生长性能和耐腐蚀性能。目前,民用核电厂所采用的Zr-4合金、Zr-Nb合金、E110合金等具备一定的高温性能,但存在高中子注量率下加速辐照生长、腐蚀恶化、抗蠕变性能差等不足,影响了反应堆整体的安全性与经济性。因此,提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金对于改善民用核电厂的经济性、提高反应堆结构的可靠性具有积极意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金,提高反应堆结构的可靠性。本发明还提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金的制造方法。

[0004] 根据本发明一个方面的实施例,提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金,按重量比计包括:不少于97%的Zr,0.61%-1.4%的Sn,0.6%-1.4%的Nb,0.05%-0.4%的Fe,0.1%-0.2%的O,0.001%-0.005%的N,0.001%-0.06%的Ge;0.001%-0.3%的Cr与0.01%-0.3%的Mo和/或0.01%-0.09%的V与0.01%-0.09%的Cu中的一组;其中, $O/N \geq 20$;所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金的组织中包括 $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$ 和/或 $Zr(Nb,Fe,Cr,Mo)_2$ 析出相。

[0005] 由于Sn在 α -Zr基体中的固溶度较大,添加的Sn均以固溶的形式存在,Sn(1.40 Å)的原子半径比Zr(1.45 Å)略小,置换基体中的Zr原子后会在Zr晶格中产生应变,溶质周围的晶格应变不仅可以作为位错运动的障碍,还能充当间隙原子和空位陷阱,一方面提高了强度,另一方面可以阻碍锆合金蠕变过程中的点缺陷和位错等的移动,从而提高合金的抗蠕变性能。添加Sn可以抵消海绵锆中N、C、Al等杂质对耐腐蚀性能的有害作用,但Sn含量进一步增加后,会恶化锆合金的耐腐蚀性能,因此不能加太多。综上,Sn可以提高锆合金的力学性能如屈服强度、拉伸强度和蠕变抗力,但添加量过多后会降低锆合金的耐腐蚀性能,为了满足对高能耗燃料元件导向管的性能要求,需要严格控制其含量。综合考虑各方面因素,以目前锆合金中的杂质含量水平和改善抗蠕变、耐腐蚀性能的需求,本发明中Sn的含量控制在0.61%-1.4%。

[0006] Nb有一部分会固溶在锆合金基体中,Nb(1.34 Å)的原子半径比Zr(1.45 Å)更小,Nb取代Zr后比Sn产生的晶格畸变更大,因而固溶强化作用更强,但Nb的固溶度有限,饱和固溶含量为0.5%,超过0.5%的Nb将以第二相的形式析出,通过形成含Nb第二相,一方面可以提高强度,另一方面含Nb第二相辐照后稳定,不易产生非晶化,增加辐照后氧化膜的组织稳定

性,Nb还能使辐照产生的点缺陷更有效复合,因而可以提高抗辐照生长性能。但Nb含量不宜过高,超过饱和固溶浓度0.5%时,需采用正确的热处理工艺,使第二相呈细小、均匀分布时,耐腐蚀性能才好,此外过多的Nb也会恶化锆合金的加工性能。综合考虑各方面因素,从改善锆合金导向管的抗蠕变、抗辐照生长性能需求,以及平衡耐腐蚀性能和加工性能,本发明中Nb的含量控制在0.6%-1.4%。

[0007] Fe在 α -Zr中的平衡固溶浓度很低,730°C时约为300 μ g/g,Fe大部分以第二相的形式析出。Fe含量升高,会在锆合金中形成更多第二相,因而有利于提高锆合金的力学性能。Fe含量对锆合金的吸氢性能具有显著影响,随着合金中Fe含量的升高到0.5%左右,锆合金的吸氢分数降低。提高Fe的含量到0.4%左右可以明显改善合金的耐腐蚀性能,但进一步提高Fe的含量对合金耐腐蚀性能的改善作用不大。Fe元素还可以抑制或限制c型位错环的生长,因而使合金具有更高的抗辐照生长性能。但Fe含量太高,不利于锆合金的加工性能。综合考虑各方面因素,从改善锆合金导向管的耐腐蚀、抗吸氢、强度和抗辐照生长性能需求,以及平衡加工性能,本发明中Fe的含量控制在0.05%-0.4%。

[0008] 进一步地,Cr、Ge、V、Cu、Mo元素的熔点>930°C,热中子吸收截面 ≤ 5 靶,在锆合金中易形成细小弥散的第二相,阻碍位错运动,从而提高锆合金的抗蠕变性能。

[0009] 通过控制O含量在0.1%-0.2%的较高水平,同时添加Sn和微量N元素,并控制O/N ≥ 20 ,能够在Zr合金中形成O离子空位-N离子-Sn离子组合,使O离子空位被钉扎,空位迁移率降低,进而抑制辐照后的空洞形核,提高Zr合金的抗蠕变性能和抗辐照生长性能。当O含量过低不利于Zr合金的抗蠕变性能,而N含量过高则不利于Zr合金的耐腐蚀性能。

[0010] Sn、Nb和O在锆合金基体中形成固溶,能够阻碍辐照后合金中的点缺陷和位错移动,改善Zr合金的抗辐照蠕变性能;同时当Zr合金中Sn、O含量较高时,Nb能够使辐照产生的点缺陷更有效地复合,从而提高Zr合金的抗辐照生长性能。

[0011] 通过在Zr合金中添加0.05%-0.4%的Fe,能够抑制c型位错环的生长,改善抗辐照生长性能。

[0012] $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$ 与 $Zr(Nb,Fe,Cr,Mo)_2$ 属于AB₂型Laves相,当Laves未析出,意味着锆合金所经历的热力学过程不合理,合金中可能存在不利于耐腐蚀性能的 β -Zr相。

[0013] Fe元素可以抑制或限制c型位错环的生长,而Cr元素在锆合金中的扩散速度较慢,会停留在原来的第二相附近,使合金中的c型位错环更稳定。此外,添加Cr元素可以提高锆合金的耐腐蚀性能,包括耐均匀腐蚀性能和焊接腐蚀性能。Mo元素一方面能够产生固溶强化效果,另一方面还能够以析出相形式起到增强作用,Mo能够增加析出相的数量并降低第二相颗粒的尺寸,从而改善锆合金的抗辐照蠕变、抗辐照生长性能和耐腐蚀性能。

[0014] 因为Fe元素可以抑制或限制c型位错环的生长,而Zr、Fe、V元素所形成的析出相具有良好的辐照稳定性,辐照到高燃耗时也不发生非晶化,因而使得该合金具有良好的抗辐照生长性能。Cu元素可以提高合金的强度并获得合适的腐蚀性能。考虑合金元素之间的耦合作用,通过协同添加Nb、Fe、V、Cu元素在合金中形成 $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$,这种第二相可以钉扎晶界的运动。上述元素成分能够提高合金的耐腐蚀性能,并且在含Nb锆合金中加Cu比其他合金元素对提高耐腐蚀性能更有效。

[0015] 进一步地,在部分实施例,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr,0.7%-0.9%的Sn,0.7%-0.9%的Nb,0.25%-0.35%的Fe,0.11%-0.16%的O,

0.001%-0.005%的N,0.001%-0.09%的V,0.001%-0.09%的Cu;以及0.001%-0.06%的Ge。

[0016] 实施例采用中等含量的Sn (0.7%-0.9%) 来提高耐腐蚀性能,中等含量的Nb (0.7%-0.9%) 和O (0.11%-0.16%) 来保证合金的抗蠕变性能,添加适量的Fe (0.25%-0.35%) 来保证合金的抗辐照生长性能和吸氢性能,同时添加微量N (0.001%-0.005%) 提高合金的抗辐照生长和抗辐照蠕变性能,为了弥补Sn、Nb含量降低对强度的不利影响,同时添加了微量的V (0.001%-0.09%) 和Cu (0.001%-0.09%)。此外,考虑合金元素之间的耦合作用,通过协同添加Nb、Fe、V、Cu元素在合金中形成 $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$,这种第二相可以钉扎晶界的运动,从而提高合金的耐腐蚀性能。

[0017] 微量的Ge能够形成第二相、减少阴离子空位从而提高合金的强度和耐腐蚀性能。

[0018] 进一步地,在部分实施例中,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr,0.61%-1.40%的Sn,0.6%-1.4%的Nb,0.1%-0.4%的Fe,0.11%-0.20%的O,0.001%-0.005%的N,0.001%-0.30%的Cr,0.001%-0.09%的Mo;以及0.001%-0.06%Ge。

[0019] 实施例采用中等含量的Sn (0.61%-1.0%) 来提高耐腐蚀性能,较高含量的Nb (1.00%-1.40%) 和O (0.11%-0.20%) 来提高抗蠕变性能和抗辐照生长性能,为了提高耐腐蚀和抗吸氢性能,同时保证良好的加工性能,添加了适量的Fe元素 (0.10%-0.4%),同时添加微量N (0.001%-0.005%) 提高合金的抗辐照生长和抗辐照蠕变性能,添加了少量Cr元素 (0.01%-0.3%),从而提高合金耐腐蚀性能,添加了微量Mo元素 (0.001%-0.09%),从而提高锆合金的抗辐照蠕变、抗辐照生长性能和耐腐蚀性能。此外,考虑合金元素之间的耦合作用,通过协同添加Nb、Fe、Cr、Mo元素在合金中形成 $Zr(Nb,Fe,Cr,Mo)_2$,这种第二相可以钉扎晶界的运动,抑制晶粒长大,从而提高合金的耐腐蚀性能和抗蠕变性能。

[0020] 进一步地,在部分实施例中,按重量比计,所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金含有不少于97%的Zr,0.61%-1.00%的Sn,1.0%-1.4%的Nb,0.1%-0.4%的Fe,0.11%-0.2%的O,0.001%-0.005%的N,0.01%-0.30%的Cr,0.001%-0.09%的Mo和0.001%-0.06%的Ge。

[0021] 通过额外添加微量的Ge能够形成第二相、减少阴离子空位从而提高合金的强度和耐腐蚀性能。

[0022] 根据本发明另一个方面的实施例,提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金的制造方法,用于制造前述任一实施例中所提供的适用于反应堆的抗弯曲锆合金。该方法包括以下步骤:

[0023] 步骤a):按照所述适用于反应堆的抗弯曲锆合金的成分提供合金原料,其中Zr采用核级海绵锆,其余合金成分采用核级金属铸锭,非金属元素成分存在于所述核级金属铸锭内;利用真空自耗电弧炉对所述合金原料进行至少三次熔炼,得到锆合金铸锭;

[0024] 步骤b):对所述锆合金铸锭在800℃-1100℃下进行锻造并保温1h-4h,冷却后进行抛丸处理和机加工,随后加热至 β 相区保温5min-10min进行不低于50K/s的淬火处理,得到淬火坯料;

[0025] 步骤c):在600-650℃下对所述淬火坯料进行热挤压处理,随后进行3-4道次冷轧处理,每道次冷轧处理的变形量为40%-80%;

[0026] 相邻道次的冷轧处理之间进行退火处理,退火温度为560℃-600℃,退火时间1h-4h;得到适用于反应堆的抗弯曲锆合金成品。

[0027] 由于Nb (1.34Å)、Fe (1.17Å)、V (1.22Å)、Cu (1.17Å)、Cr (1.18Å)、Mo (1.30Å)的原子

半径均小于Zr原子(1.45Å),因此这些合金元素添加后会在锆合金中形成Laves相,Zr(Nb,Fe,V,Cu)₂和Zr(Nb,Fe,Cr,Mo)₂均属于Laves相,即AB₂型金属间化合物(其中A为大原子,B为小原子),这种类型的第二相氧化比锆基体慢,第二相氧化后会产生体积膨胀,导致氧化膜中出现应力,破坏氧化膜的致密性。通过形成细小弥散的第二相,可以使第二相氧化后产生的应力分布更均匀,减少对氧化膜保护性的降低程度。锆合金中Laves相析出的典型温度范围为500℃~800℃,具体取决于合金类型与工艺,尤其是550℃~750℃时效后,Laves相的体积分数随温度升高而增加,本发明加工过程中的中间退火和最终退火温度均采用较高温度,退火温度范围为560℃~600℃,退火时间为1h-4h,可以使Laves相较充分析出。

附图说明

[0028] 图1为一实施例中锆合金透射显微镜照片;

[0029] 图2为图1中析出相的电子衍射图片;

[0030] 图3为图1中析出相的能谱成分曲线;

[0031] 图4为实施例与对比例的含Li水溶液腐蚀试验对比曲线。

[0032] 上述实施例的目的在于对本发明作出详细说明,以便本领域技术人员能够理解本发明的技术构思,而非旨在限制本发明。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施例结合附图对本发明作出进一步的详细说明。

[0034] 本文中提及“实施例”意味着,结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本文的至少一个实施例中。在说明书的各个位置出现的该短语并不一定指代同一实施例,也并非限定为互斥的独立或备选的实施例。本领域技术人员应当能够理解,在不发生结构冲突的前提下本文中的实施例可以与其他实施例相结合。本文的描述中,“多个”的含义是至少两个。

[0035] 锆合金由于热中子吸收截面低、感生放射性小,服役温度下耐腐蚀吸氢、抗辐照和强度高等综合性能良好,被广泛用作核反应堆燃料组件包壳材料和结构材料。其中,作为燃料组件关键结构材料之一的导向管就是采用锆合金材料制作。导向管是燃料组件骨架的重要组成部分,在整个燃料组件结构中,起着传递上下管座之间轴向载荷、对格架轴向定位、平衡燃料棒施加在格架上的力、为整个燃料组件提供一定横向载荷的承载能力的重要作用。导向管也为移动式或固定式相关组件提供插入通道,例如,控制棒组件、可燃毒物组件、阻力塞组件和中子源组件等,为其提供足够的冷却剂流量,并为控制棒提供插入通道和缓冲落棒作用。因此,锆合金在辐照条件下的尺寸与结构稳定性对于反应堆的安全性十分重要。其中,制造导向管的锆合金的抗弯曲性能尤为重要。

[0036] 导向管使用的材料类型主要包括Zr-4、M5、ZIRLO和E635合金。其中Zr-4合金由于高燃耗下耐腐蚀性能较差,通常满足燃料组件最大燃耗不超过48GWd/tU的使用需求。M5合金在通常PWR水化学工况下具有良好耐腐蚀性能,但对高锂浓度和溶解氧均较为敏感,且由于抗蠕变性能较差,也不适用于用作高燃耗下的导向管材料。ZIRLO和E635合金的各项性能较为均衡,但其在高燃耗下的耐腐蚀性能尚有进步的空间。影响锆合金高温辐照条件下抗弯曲性能的主要因素包括锆合金的抗蠕变性能(特别是抗辐照蠕变性能)、抗辐照生长性

能、力学性能和耐腐蚀性能。现有的锆合金尚不能充分满足反应堆导向管的设计要求。

[0037] 为了解决上述问题,本发明一个方面的实施例提供了一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金,具有更好的抗蠕变性能、抗辐照生长性能和耐腐蚀性能,能够有效提高锆合金导向管的可靠性。

[0038] 根据本发明一个方面的实施例,提供一种适用于反应堆的抗弯曲锆合金,该合金按重量比计包括:不少于97%的Zr,0.61%-1.4%的Sn,0.6%-1.4%的Nb,0.05%-0.4%的Fe,0.1%-0.2%的O,0.001%-0.005%的N,0.001%-0.06%的Ge;0.001%-0.3%的Cr与0.01%-0.3%的Mo和/或0.01%-0.09%的V与0.01%-0.09%的Cu中的一组;其中, $O/N \geq 20$ 。

[0039] 在优选实施例中,采用该合金制造锆合金导向管的过程如下:

[0040] 步骤a):按照锆合金的成分准备合金原料,其中Zr采用核级海绵锆,其余合金成分采用核级金属铸锭,非金属元素成分存在于核级金属铸锭内。利用真空自耗电弧炉对所述合金原料进行熔炼,熔炼时进行真空保护,熔炼过程至少进行三次以确保合金的均匀性,得到锆合金铸锭;

[0041] 步骤b):对所述锆合金铸锭在800°C-1100°C下进行多次锻造并保温1h-4h,冷却后进行抛丸处理和机加工钻孔,随后加热至 β 相区保温5min-10min进行不低于50K/s的淬火处理,优选采用水冷淬火,得到淬火坯料。淬火坯料中形成有尺寸较小的魏氏体板条和细化的第二相颗粒。细小的第二相颗粒有利于锆合金耐腐蚀性能的提高。

[0042] 步骤c):在600-650°C下对所述淬火坯料进行热挤压处理,挤压后进行内外表面处理,去除氧化皮、表面缺陷和油脂等污物。

[0043] 随后,进行3-4道次冷轧处理,每道次冷轧壁厚减薄量为40%-80%,最后一道次轧制面积缩减率为60%-80%。锆合金最后一道次轧制采用较小的变形量,以获得相对较大的晶粒尺寸,以提高抗蠕变性能。

[0044] 相邻道次的冷轧处理之间进行退火处理,退火温度为560°C-600°C,退火时间1h-4h,使锆合金管发生充分的再结晶。退火处理后去除氧化皮,并通过酸洗去除污物。退火处理采用较高的温度和较长的时间,以使锆合金组织充分再结晶并形成较大的晶粒,从而提高锆合金管的抗蠕变性能。

[0045] 最终得到适用于反应堆的具有良好抗弯曲性能的锆合金导向管成品。

[0046] 成品锆合金导向管的组织以 α -Zr为基体,在优选实施例中,根据合金成分的不同,其中还分布有 $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$ 和/或 $Zr(Nb,Fe,Cr,Mo)_2$ 析出相。

[0047] 为了验证析出相的存在,本发明的一个预试验样品中按重量比计,含有0.8%的Sn、0.8%的Nb、0.3%的Fe、0.05%的V、0.05%的Cu、0.135%的O、0.003%的N,余量为Zr和杂质,杂质中含有0.015%的Si。其组织的透射电子显微镜照片如图1所示,其中可见析出相1。对析出相1进行电子衍射分析,结果如图2所示,结合如图3所示的能谱分析,可以判别析出相1为 $Zr(Nb,Fe,V,Cu)_2$ 析出相。

[0048] 在不同实施例中,根据服役场景需要,锆合金的成分能够进行适应性调整。

[0049] 在部分实施例中,按重量比计,锆合金含有不少于97%的Zr,0.7%-0.9%的Sn,0.7%-0.9%的Nb,0.25%-0.35%的Fe,0.11%-0.16%的O,0.001%-0.005%的N,0.001%-0.09%的V,0.001%-0.09%的Cu;以及0.001%-0.06%的Ge。Ge能够细化第二相的尺寸并改善第二相的均匀分布,从而提高合金的耐腐蚀性能和强度。Ge能够形成第二相、减少阴离子空位从而提高

合金的强度和耐腐蚀性能。在一个具体实施例中,锆合金的元素成分按重量比计为:0.9%的Sn、0.9%的Nb、0.35%的Fe、0.09%的V、0.09%的Cu、0.06%的Ge、0.16%的O以及0.005%的N,余量为Zr。

[0050] 在部分实施例中,按重量比计,锆合金含有不少于97%的Zr,0.61%-1.40%的Sn,0.6%-1.4%的Nb,0.1%-0.4%的Fe,0.11%-0.20%的O,0.001%-0.005%的N,0.001%-0.30%的Cr,0.001%-0.09%的Mo;以及0.001%-0.06%Ge。

[0051] 在部分实施例中,按重量比计,锆合金含有不少于97%的Zr,0.61%-1.00%的Sn,1.0%-1.4%的Nb,0.1%-0.4%的Fe,0.11%-0.2%的O,0.001%-0.005%的N,0.01%-0.30%的Cr,0.001%-0.09%的Mo和0.001%-0.06%的Ge。在一个具体实施例中,锆合金的元素成分按重量比计为:0.61%的Sn、1.0%的Nb、0.1%的Fe、0.01%的Cr、0.001%的Mo、0.001%的Ge、0.11%的O以及0.001%的N,余量为Zr。

[0052] 按重量比计,一组优选实施例与对比例中Zr合金的成分如表1所示。

样品	合金组分 (wt%)									
	Sn	Nb	Fe	V/Cr	Cu/Mo	Si	Ge	O	N	Zr
[0053] 实施例	0.80	1.20	0.25	0.15Cr	0.05Mo	-	0.033	0.135	0.003	余量
Zr-4 合金	1.35	-	0.20	0.10	-	0.01	-	0.125	-	余量

表 1 实施例与对比例成分表

[0054] 分别对实施例与对比例开展稳态蠕变试验,Zr-4合金稳态蠕变速率为 8×10^{-6} /h,实施例稳态蠕变速率为 2×10^{-6} /h,在相同的试验条件下,实施例相比Zr-4合金抗蠕变性能提高74.7%。

[0055] 在360℃、18.6MPa的压力和70ppm浓度Li水溶液中腐蚀190天,实施例与对比例的腐蚀增重曲线如图4所示。可见,实施例相比Zr-4合金耐腐蚀性能提高63.1%。

[0056] 分别对实施例与对比例开展室温拉伸试验,Zr-4合金屈服强度约370MPa,抗拉强度约500MPa;实施例屈服强度约420MPa,抗拉强度约550MPa。可见,实施例相对Zr-4合金屈服强度提高14.7%,抗拉强度提高9.9%。

[0057] 同时,由于实施例中具有较高的Nb、Fe元素含量和较低的Cr、V元素含量,且O/N控制在20以上,实施例具有更好的抗辐照生长性能。

[0058] 由于锆合金在高温辐照条件下的抗弯曲性能主要受到抗蠕变性能、抗辐照生长性能、力学性能和耐腐蚀性能的影响,实施例所提供的Zr合金具有显著优于对比例Zr-4合金的抗弯曲性能。

[0059] 上述实施例的目的在于结合附图对本发明作出进一步的详细说明,以便本领域技术人员能够理解本发明的技术构思。在本发明公开的范围,对所涉及的技术特征进行优化或等效替换,以及在不发生结构与原理冲突的前提下对不同实施例中的实施方式进行结合,均落入本发明的保护范围。

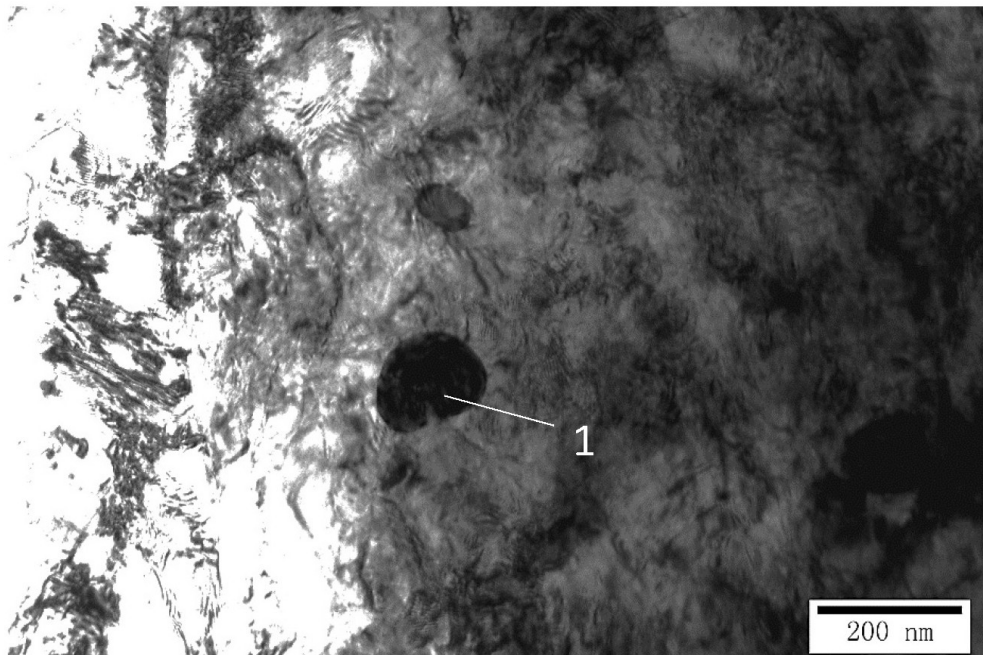


图 1

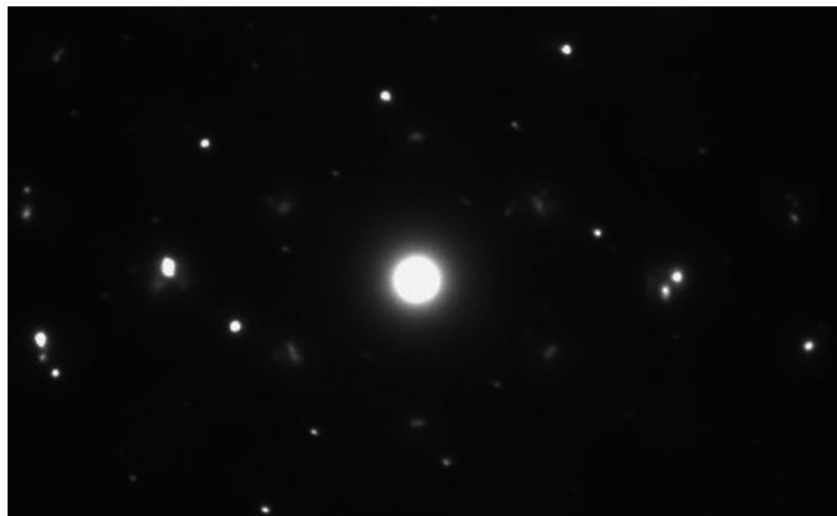


图 2

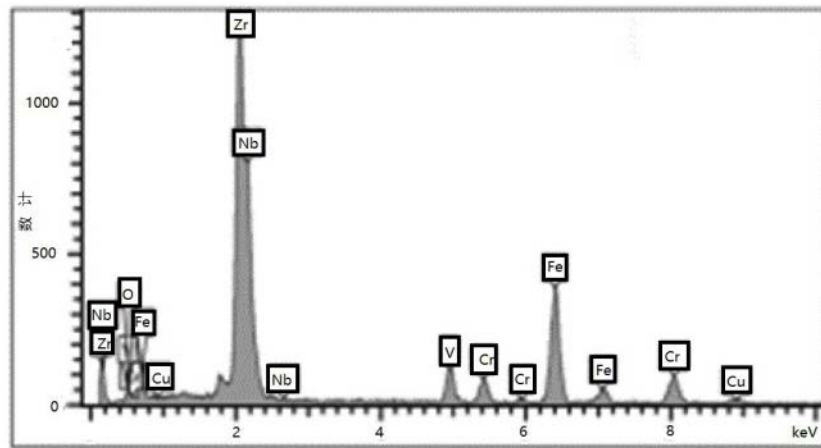


图 3

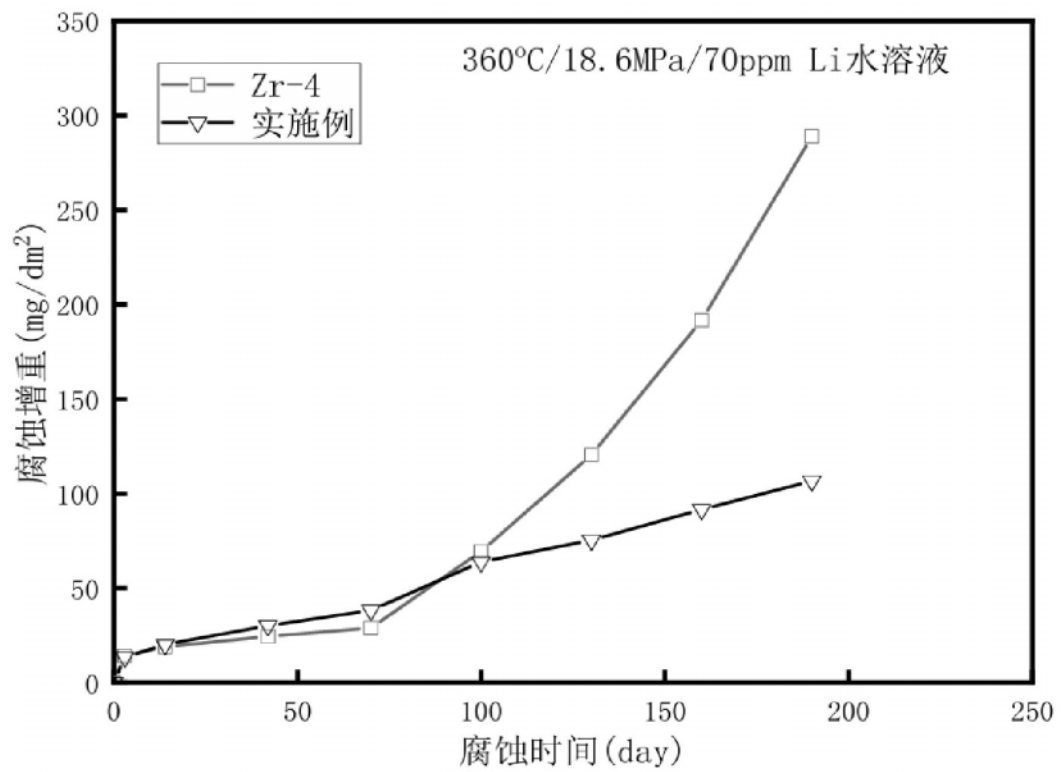


图 4