

中国核用锆铪材料 的 现状和未来发展

李中奎 刘建章

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要:综述了我国核用锆、铪材研究开发和生产的历史进程和技术进步。总体上我国已建立起整套的锆、铪材研究开发和生产体系,掌握了主要的生产技术,但在材料应用和国产化方面还与核材料先进国家存在差距。指出,解决海绵锆的国内自给,解决吨级铸锭的成分控制技术,建立先进的板、带材生产线,完善异型材生产技术是我国建立完备锆、铪材生产体系的保障;开发具有自主知识产权的高性能锆、铪新材料,解决工程应用研究的瓶颈,是开拓国际市场和实现国产化的关键,从而保证我国核电事业健康、安全和可持续发展。

关键词: 锆材; 铪材; 核电; 合金加工; 研究与开发

1 引言

锆、铪材料是重要的战略材料。在核能工业中,锆及其合金因为具有低的中子截面、良好的可加工性、适中的机械强度、较高的耐腐蚀性等性能,而被广泛用作水堆的结构材料,如包套材料、定位格架、端塞等,因而锆也被称为原子时代的第一号金属^[1]。仅就轻水堆而言,每 10^4kW 装机容量,即需锆合金包壳管 $0.3 \sim 0.35\text{ t}$;据 2003 年 8 月 27 日《21 世纪经济报》报道,到 2020 年我国核电站装机容量将达到 $32 \times 10^6\text{ kW}$ 以上;因此,在 20 年后,不考虑首炉装

料,中国每年锆包套材料的用量将达几百吨。

铪则因为其具有较高的中子截面,且在水、氦、钠等介质中具有良好的耐蚀性能,适中的力学性能和满意的焊接和加工性能等,所以尽管其价格昂贵,但作为压水堆的控制棒还是比较经济的。目前,技术也是比较成熟的^[2]。

锆、铪材 80% 以上用做核动力堆的堆芯结构材料,是发展核电、核动力潜艇不可替代的核心材料,同时也是化工、石油、制药、冶金等行业重要的耐蚀材料以及其它金属材料重要的合金添加剂。另外,还是其它军工领域和重要高新技术产业部门不可缺少的材料^[3]。

本文就我国核工业和动力部门用锆、铪材的现状和未来发展做简单的回顾和分析。

2 中国锆、铪材的研究与开发现状

2.1 锆、铪冶金技术的研究与开发

我国从1956年开始进行锆、铪冶金技术的研究,1966年底遵义钛厂建成年产100 t海绵锆和10 t海绵铪的锆铪车间。1967年2月生产出第一炉海绵锆。至1970年中国已经形成年产海绵锆250 t,铪15 t的生产能力,初步具备了海绵锆原料工业化生产的基础,并成为当时少数几个具备工业化生产海绵锆的国家之一。

1966年至1971年中国锆、铪产量如表1所示。目前所生产的海绵锆牌号有3种:H Zr-01,H Zr-02和H Zr-1;海绵铪牌号1种,为HHf-01。

表1 1966年~1971年期间我国锆、铪的产量

	1966年	1967年	1968年	1969年	1970年	1971年
锆/t	8	9.71	25	31	72	112
铪/t	0.1	0.25	0.01	0.517	1.19	4.9

2.2 锆合金研究与生产的起步——锆-2合金研究

1959年建立了中国第1个锆合金研究小组,开始进行锆合金研究,随后将锆-2合金做为重点展开了深入研究。通过攻关,1964年生产出了中国第一支锆-2合金管材,其管材尺寸公差、力学性能等均达到压水堆使用要求。

1965年1月,宝鸡有色金属加工厂正式建设,同时一起建设的还有宝鸡稀有金属加工研究所(后更名为西北有色金属研究院)。该所建有中国第1个核材料研究室。该厂于1967年建成投产,成功地熔炼出 $\Phi 150$ mm和 $\Phi 220$ mm锆-2合金铸锭。1968年该厂的管材分厂建成,并于1968年5月轧制出第一批工业用锆-2合金管材。至此锆合金材的工业化生产正式开始进行。宝鸡也逐步发展成为中国稀有金

属材料科研与生产基地。至1972年共生产各种锆合金材料超过40 t。与此同时,解决了锆合金化学、物理、腐蚀和无损检验等技术和手段,有力地支持了工业化生产;完成了锆-2合金管材的堆内外考验;建立了锆-2合金数据库。研究表明合金的各项性能指标均达到美国的ASTM标准。

从1956年锆的冶金研究开始,至1971年中国核动力堆中成功使用,在15年时间内建立起了完整的锆工业体系。全部锆管材经过近30年的运行考验,还未发现1支破损,证明了中国的锆管材生产技术和安全的。

2.3 锆及锆合金的工业化全面研究与规模生产

2.3.1 压水堆核电站用锆-4合金的研究

1974年Zr-4合金研究起步,1978年起开展了最广泛的联合研究与工艺开发,所进行的研究项目和解决的技术主要有:大型锆-4合金铸锭熔炼工艺和成分均匀化研究;锆-4合金的残料回收工艺研究;锆-4合金的 β 淬火工艺;包壳管材加工工艺研究(Q值与管材织构和氢化物取向的关系研究,累积退火工艺参数 ΣA 值与第二相分布及腐蚀性能之间的关系研究);管材表面处理工艺研究(管材内表面喷砂工艺与设备研究,管材内表面流动酸洗工艺及设备研究,管材外表面抛光工艺与设备研究);格架用条带材加工工艺研究;变径导向管成型工艺与设备研究;大型退火炉及退火工艺研究;性能检测方法研究(氢化物取向因子测定方法与标准,闭端爆破设备与工艺研究,管材表面氟离子测定,管材的低周疲劳行为,管材的环向拉伸性能,管材的蠕变压塌性能,管材的碘应力腐蚀,管材的疝状腐蚀,条带材的应力松弛);堆内辐照研究(辐照生长,辐照后碘应力腐蚀开裂,辐照后氧化膜厚度测定)。

锆-4合金全面性能测试分析与数据库的建立,锆-4合金的广泛研究与工艺设备的开发,使中国生产的锆-4合金达到世界先进水平。宝鸡有色金属加工厂按照新工艺为秦山核电站生产了14 t锆材,并且对上海有色金属研究所在1979年生产的1万多支锆管进行了内表面喷砂处理后,提供给秦山核电

站使用。秦山核电站自 1991 年 12 月 15 日并网发电以来,其包壳管材没有发生 1 支破损。

2.3.2 低温供热堆用锆合金材料研究

清华大学研制了低温供热反应堆,其燃料元件盒采用薄壁异型锆-4 合金管材,其形状如图 1 所示。

西北有色金属研究院和清华大学共同研制的锆-4 合金大方盒满足了工程要求。

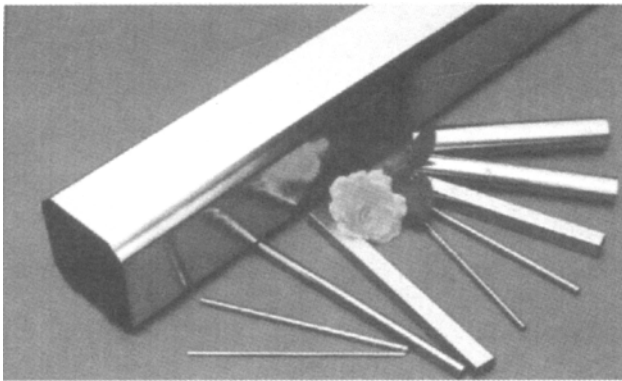


图 1 锆-4 合金方管

2.3.3 重水堆用锆合金材料研究

1975 年开展了重水堆用锆-2.5 铌压力管、锆-2.5 铌-0.5 铜隔环、锆-4 合金包壳管及锆基合金钎焊合金的研究工作。至 1978 年成功地研制出了锆-2.5 铌 $\Phi 91 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 5170 \text{ mm}$ 的定尺压力管,锆-2.5 铌-0.5 铜隔环弹簧及锆-4 合金 $\Phi 13.1 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 的包壳管材,经过全面性能检测和堆外热工、水力试验,完全满足了重水堆对锆合金材料的各项性能指标要求。尤其是锆-铌中间合金的特殊制备方法,解决了高熔点铌在锆中的不均匀分布问题,合金的各项性能达到当时的世界最好水平。

由于国家对工程项目进行了调整,重水堆核电站没有进行建设。

2.3.4 锆材加工设备的完善

为适应核电的发展,宝鸡有色金属加工厂对锆材生产设备进行了改造与完善,使生产能力和装备水平达到当时世界上大型锆材生产厂的水平,熔炼、开坯以及管、板、棒材等各种生产设备达 100 多台(套)。

综上所述,我国已经具备从海绵锆熔炼至成品锆合金管、板、棒、丝材的全套生产与检测设备,以及丰富的生产经验,形成了完整的锆材研制、开发与工业化生产体系。

2.4 中国锆、铪工业的技术进步

2.4.1 新一代锆合金的研究

随着反应堆技术的发展,对燃料包壳材料用锆合金提出了新的要求。西北有色金属研究院与中国核动力研究设计院、宝鸡有色金属加工厂根据核电的发展,跟踪国外锆合金的研究动向,始终与世界同步进行着新一代锆合金研究工作,在改进型 Zr-4 合金和新锆合金的研究方面取得了一系列科研成果,为中国的国防工业及核电发展做出了贡献。

(1) Zr-4 合金的改进

改进 Zr-4 合金成分见表 2。改进 Zr-4 合金堆内辐照考验表明,它可以应用于 50GW d/tU 的燃料水平的组件,较传统 Zr-4 合金有了一定程度的提高。从“八五”开始,西北有色金属研究院等单位跟踪国际研究发展动态,对改进 Zr-4 合金进行了全面深入的研究,并获得了工程应用,达到国外同类材料先进水平。

表 2 锆-锡合金成分

合金元素 /w%	Zr-2	常规 Zr-4	改进型 Zr-4
Sn	1.20~1.70	1.20~1.70	1.20~1.50
Fe	0.07~0.20	0.18~0.24	0.18~0.24
Cr	0.05~0.15	0.07~0.13	0.07~0.13
Ni	0.03~0.08	-	-
Fe+Ni+Cr	0.18~0.38	-	-
Fe+Cr		0.28~0.37	0.28~0.37*
O	<0.16	<0.16	0.09~0.16
C	<0.027	<0.027	0.008~0.020
Si	<0.012	<0.012	0.005~0.012

* (Fe+Cr)含量尽量取上限值

(2) 新型 Zr 合金的研究^[4~8]

目前,世界上比较成熟的高燃耗下抗水侧腐蚀优异的锆合金有:

Zirc(1Sn-1Nb-0.1Fe) (美国);

E635(1Sn-1Nb-0.4Fe)(俄罗斯) ;
 NDA(0.9Sn-0.2Nb-0.17Fe-0.10Cr)(日本) ;
 M4(0.5Sn-0.6Fe-0.4V)(法国) ;
 M5(1.0Nb-0.120)(法国) 。

早在 20 世纪 70 年代, 西北有色金属研究院就开展了新型锆合金的研究(Zr-Mo 系和 Zr-Fe 系), 特别是从“八五”开始, 结合我国核动力堆对锆合金新材料的需求, 西北有色金属研究院进一步研制高燃耗组件用新一代锆合金。“八五”期间进行了实验室探索研究, 确定了合金系;“九五”期间进行了中试规模的研究, 确定了合金成分范围和加工工艺, 所研制的 2 种新锆合金 NZ2 和 NZ8(中国核动力研究院设计院在应用试验研究时, 分别编号为 N18 和

N36) 堆外性能试验结果表明, NZ2 和 NZ8 合金在 360 °C, 18.6 MPa 水中、含锂水中、400 °C, 500 °C, 10.3 MPa 蒸汽中均有优异的耐腐蚀性能、吸氢性能, 合金的焊接性能和综合力学也明显优于 Zr-4 合金; 现工业规模加工的 NZ2 合金板材已提交应用试验研究单位即将进行堆内辐照考验。

所研制新锆合金成分和性能分别见表 3、表 4。

表 3 西北有色金属研究院研究的新锆合金的成分

合 金	名义成分	研制时间
Zr-Mo	Zr-1.5Mo-0.5Cr-0.3Fe-0.2Nb	20 世纪 70 年代
Zr-Fe	Zr-1.5Fe-0.3Nb-0.2Cr-0.1Mo	20 世纪 70 年代
NZ2	Zr-1.0Sn-0.3Fe-0.2Nb-0.1Cr	“八五”和“九五”期间
NZ8	Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.3Fe	“八五”和“九五”期间

表 4 新合金与其他合金性能对比

合金	力学性能			耐腐蚀性能*		抗吸氢性能
	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\delta_5/\%$	360°C 水	360°C 含锂水	
传统 Zr-4	510	339	30~32	100	—	
改进 Zr-4	531	399	30~36	81	100	
ZirLo				64	19	比 Zr-4 明显提高
M5	479	316	35	×	×	为 Zr-4 的 4 倍~5 倍
NZ2	590	430	34~35	63	20	为 Zr-4 的 2 倍以上
NZ8	570	405	34~37	65	18	为 Zr-4 的 5 倍以上

*为国外资料报道数据和本试验结果的归一化数值

2.4.2 锆合金标准及其质量控制

中国锆及其合金材料的研究、开发和生产已有 45 年的历史, 国际锆工业上成熟的锆合金: Zr-2, Zr-4, Zr-2.5Nb, Zr-1Nb 合金等都具有一定的研究和生产基础, 并且在生产和产品检验方面已积累了丰富的经验, 品种规格均可满足国内需求。

宝鸡有色金属加工厂、西北有色金属研究院与国家标准所一起根据中国的生产条件和水平, 参考国外有关标准, 制订了中国自己的锆材国家标准和企业标准, 目前已形成完备的质量控制和保证体系。

2.4.3 先进的管材生产线建设

中国的锆管材生产线, 尤其是成品包壳管材生产线设备已经使用 30 多年, 为了适应中国核电的发

展, 尤其是引进核电站用锆材的国产化, 中国政府在上海高泰稀贵金属股份有限公司进行了核电用包壳管材工业化试验项目, 并投巨资在宝鸡新建了锆管生产厂, 即西北锆管有限责任公司, 从而使中国锆管生产跻身世界先进水平。新建厂的主要技术指标和主要设备见表 5 和表 6。

表 5 新建锆管厂的主要技术指标

项 目 名 称	
建设规模 / $t \cdot a^{-1}$	120
锆管产量 / $t \cdot a^{-1}$	100
包壳管材产量 / $t \cdot a^{-1}$	80
变径导向管材 / $t \cdot a^{-1}$	5
其他结构用管材 / $t \cdot a^{-1}$	15
产品成品率 /%	90

表6 新建锆管厂的设备配置

序号	主要工序	配置的主要装备
1	熔炼	真空电弧炉(德国) 电子束冷床炉(德国)
2	锻造	水压机 快锻机(德国)
3	淬火	感应加热炉
4	挤压	2 500 t, 3 150 t 挤压机(德国)
5	轧管	KPW 75 轧管机(德国) KPW 50 轧管机(德国) KPW 25 轧管机(德国) KPW 18 轧管机(德国)
6	检测	ROTA-25 和 ROTA-90 多通道超声 检测系统(德国) 多通道涡流探伤系统
7	精整	精整自动线(德国)
8	清洗	自动清洗机系列
9	退火	大型连续退火炉
10	工模具加工	GG52, FOTUNA 磨床(德国)
11	管理	国家 863 CMS 示范工程

3 中国锆、钎工业展望及需解决的问题

在中国,大力发展核电是解决能源问题的重要途径,本世纪,国内核电将会得到大发展。根据我国核电发展计划,到2020年末,核电装机容量将达到 32×10^6 kW。

锆材的发展与核电市场息息相关,中国正在大力发展核电,市场前景看好,对锆的需求量非常大。目前,核电国产化和降低造价是关键。核安全和反应堆技术的发展对锆材提出更高要求,高性能锆合金的研究与开发是前沿课题;解决关键工艺技术、提高加工水平是中心环节;建设具有世界先进水平的锆管厂是锆材发展的重要举措。

我国锆、钎矿产资源约居世界第9位,重建海绵锆、钎生产线是发展核能的物质基础,因为锆、钎材

是国际上敏感的战略物资,属受控材料。锆材的生产是一种高技术产业,中国是世界上少数几个掌握核用锆材生产技术的国家之一,形成了一整套产业体系,具有一定基础。总体上看,中国锆材的研究水平与国外接近,而生产水平经过近年来的改造与建设已经有了长足的进步,其技术及装备水平已经达到世界先进水平。需解决的问题除了重建海绵锆、钎生产线外,还包括:吨级铸锭成分调控技术;管材低温加工技术;锆合金变径导向管制造技术的标准化研究;锆材表面处理技术(包括表面改性技术);高性能新型锆合金应用研究及商业应用;产品质量的稳定化、均一化保障体系研究;板、带、条材生产技术及生产线的建设等。

总之,我国有矿产资源的保障,有庞大的核电市场,完备的研发和生产体系,较先进的技术水平,只要国家给予政策上的引导,我国一定能够成为锆、钎材生产强国,并成为世界上一流的锆、钎材研发和生产中心。

参考文献

- [1] 扎依莫夫斯基 AC 等著,姚敏智译.核动力用锆合金[M].北京:原子能工业出版社,1988:1
- [2] 熊炳昆,等.锆钎及其化合物应用[M].北京:冶金工业出版社,2002:210
- [3] 有色金属材料咨询研究组.中国有色金属材料发展现状及迈入21世纪对策[C].1998:103~110
- [4] Sabol G P *et al*. Paper to International Topical Meeting on LW R Fuel Performance [C]. West Palm Beach, USA: American Nuclear Society,1994:
- [5] Mardon J P *et al*. Proceedings of International Topical Meeting on LW R Fuel Performance [C]. West Palm Beach, USA: American Nuclear Society,1994:643
- [6] Li Zhongkui *et al*. Acta Metallurgica Sinica [J].1999,12(5):974~978
- [7] 李中奎,等.稀有金属材料与工程[J].1999,28(2):101~104
- [8] 李中奎,等.稀有金属材料与工程[J].1999,28(6):380~382