

核反应堆用钼铼合金结构材料研究进展

曾 毅, 孙院军, 安 耿, 丁向东, 丘 玺, 王 娜, 孙 军

Research progress of Mo-Re alloy structural materials used for nuclear reactors

ZENG Yi, SUN Yuanjun, AN Geng, DING Xiangdong, QIU Xi, WANG Na, and SUN Jun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021120013>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

核反应堆用碳化硼芯块常压烧结工艺研究

Study on pressless sintering of B₄C pellets used in nuclear reactors

粉末冶金技术. 2017, 35(1): 53-56,67

钛及钛合金人体植入材料研究进展

Research progress on titanium and titanium alloys used as implant materials for human body

粉末冶金技术. 2019, 37(3): 225-232

粉末冶金技术制备钼基复合材料研究进展

Research progress of molybdenum-based composites prepared by powder metallurgy technology

粉末冶金技术. 2021, 39(5): 462-470

机械合金化结合放电等离子烧结技术制备热电材料的研究进展

Research progress on processing of thermoelectric materials by mechanical alloying combined with spark plasma sintering

粉末冶金技术. 2021, 39(1): 4-14

增材制造技术制备生物植入材料的研究进展

Research progress on preparation of biological implant materials by additive manufacturing

粉末冶金技术. 2019, 37(4): 312-318

少钴/无钴WC材料制备研究进展

Research progress on preparation of cobalt-less/cobalt-free WC-based materials

粉末冶金技术. 2021, 39(3): 280-286



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

核反应堆用钼铼合金结构材料研究进展

曾 毅^{1,2)}, 孙院军^{1)✉}, 安 耿²⁾, 丁向东¹⁾, 丘 玺³⁾, 王 娜²⁾, 孙 军¹⁾

1) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049 2) 金堆城铝业股份有限公司, 西安 710077

3) 中国核动力研究设计院, 成都 610213

✉通信作者, E-mail: sunyuanjun@xjtu.edu.cn

摘 要 难熔金属钼具有熔点高、高温力学性能优异、导热性良好等特点, 加之其良好的抗辐照肿胀能力及与液态金属的相容性, 使其成为第四代高温核裂变反应堆、聚变堆等先进核反应堆重要的候选材料, 用以满足高温、强腐蚀、大剂量辐照等苛刻环境下结构件的制备需求。但金属钼具有本征室温脆性、加工难和焊接性能差等缺点, 严重限制了其应用推广。在金属钼中加入铼元素, 形成“铼效应”, 不仅可以显著改善钼的室温塑性和加工性能, 降低塑-脆转变温度, 而且还能提升材料焊接性能和抗蠕变性能, 已经成为先进核反应堆结构材料的研究热点。本文从钼铼合金的成分设计、材料制备、焊接性能及核环境应用评价研究四个方面总结了国内外近年来的研究进展, 分析了钼铼合金在先进反应堆工程应用中存在的问题, 以期高性能钼铼合金结构材料的开发提供参考。

关键词 钼铼合金; 核反应堆; 结构材料; 研究进展

分类号 TG146.4

Research progress of Mo-Re alloy structural materials used for nuclear reactors

ZENG Yi^{1,2)}, SUN Yuanjun^{1)✉}, AN Geng²⁾, DING Xiangdong¹⁾, QIU Xi³⁾, WANG Na²⁾, SUN Jun¹⁾

1) State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2) Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China

3) Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China

✉Corresponding author, E-mail: sunyuanjun@xjtu.edu.cn

ABSTRACT Molybdenum (Mo) as the refractory metals shows the series of advantageous properties, such as high melting point, excellent high temperature mechanical properties, and good thermal conductivity. In addition, the good antiradiation swelling ability and high compatibility with liquid metals make Mo as the important candidate materials for the advanced nuclear reactors to endure the high temperature, strong corrosion, and high-dose irradiation, such as the fourth generation high-temperature nuclear fission reactor and the fusion reactor. Nevertheless, the application of Mo is limited by the brittle nature at low temperature, the difficult machining, and the poor welding performance. Adding rhenium (Re) into molybdenum to form "rhenium effect" can not only significantly improve the

收稿日期: 2022-02-09

基金项目: 陕西省 2020 年创新能力支撑项目 (2020KJXX-032); 陕西省科技重大专项项目 (2020ZDZX04-02-01); 中核集团领创科研项目基金资助项目

DOI: [10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021120013](https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021120013); <http://pmt.ustb.edu.cn>

room temperature plasticity and the processability of molybdenum and reduce the plastic brittle transition temperature, but also improve the welding performance and creep resistance. Therefore, it has become a research hotspot of structural materials for the advanced nuclear reactors. The research progress of molybdenum-rhenium alloys (Mo-Re) was summarized in this paper from four aspects as composition design, material preparation, welding performance, and nuclear environmental application assessment, and the problems of Mo-Re alloys used for the advanced reactor engineering were analyzed to provide the reference for the development of high-performance molybdenum-rhenium alloy structural materials.

KEY WORDS Mo-Re alloys; nuclear reactor; structural materials; research progress

核能作为一种高效、清洁能源,近年来被广泛应用于民用发电、空间推进器动力源、航母及潜艇等大型舰艇的动力源等,在世界经济的发展中发挥着越来越重要的作用^[1]。经过 50 余年的发展,提高核燃料利用效率、减少核废料产生、实现堆芯小型化、提高核安全性能已经成为目前国际核能发展急需解决的问题^[2]。在此背景下,超高温反应堆、气冷式快反应堆、钠冷式快反应堆、聚变堆等先进反应堆设计概念应运而生。与传统核反应堆相比,此类反应堆堆芯材料要求承受更高的反应温度、更高的辐照剂量与更强腐蚀环境。钼的熔点高达 2720 °C,在 1000 °C 以上仍然表现出良好的高温极限抗拉强度,且与碱金属具有良好的相容性,因而成为各类先进反应堆重要的候选材料^[3]。

钼在作为核级材料使用时,由于其典型的体心立方结构,存在室温脆性与低温辐照脆性、难加工、焊接性能差等缺点,严重限制了钼在核领域的应用拓展。通过合金化来实现钼的强韧化,改善加工性能是钼材料研究一个重要的发展方向。国内外研究者先后开发出了 TZM、ODS-Mo、Mo-W、TZC 等多类牌号的合金体系。但这些合金体系大多注重强度的改善,难以从根本上改善钼的室温脆性与焊接性能差等问题。

金属铼是目前被认为改善钼室温脆性和加工性能最为有效的合金添加元素。在 Mo 中添加 Re 后,将形成“铼效应”,显著改善钼的室温脆性,并提升材料强度、抗蠕变性能与焊接性能。研究者们通过系统的研究^[4-6],认为其主要原因有:(1)铼可以和钼形成 MoReO_4 型化合物,它与 MoO_2 型化合物不同,不浸润晶界,从而降低氧对钼晶界的脆化作用;(2)铼可以提高合金中 C 和 O 的溶解度,从而使碳化物、氧化物难以析出,净化晶界;(3)钼铼合金在低温变形时可以发生孪生变形,从而提升材料塑性;(4)铼使钼的电子结构发生变化,降低原子键的方向,降低堆垛层错能,提高

剪切模量。正因如此,Mo-Re 合金成为先进反应堆结构材料的研究热点,被考虑用作反应堆中的包壳材料、回路材料、偏离器等结构材料^[6]。本文从 Mo-Re 合金的成分设计、材料制备、焊接性能及核环境应用评价研究四方总结了近年来国内外研究进展,分析了钼铼合金在各类反应堆工程应用中尚需面临的难题,以期核反应堆用高性能钼铼合金结构材料的研制提供参考。

1 合金成分

钼晶体结构为体心立方,铼是密排六方结构,从 Mo-Re 合金相图(图 1)可知,铼在钼中固溶形成体心立方结构的 α 相,室温下最大固溶度为 39% (质量分数)。随着 Re 含量的进一步增加,将在合金体系中出现 σ 相与 χ 相的金属间化合物,此类化合物属于脆性相,容易恶化材料性能^[7]。但实际的合金制备过程通常处于非绝对平衡条件,Re 质量分数通常控制在 50% 以下,以获取较为优异的综合力学性能。

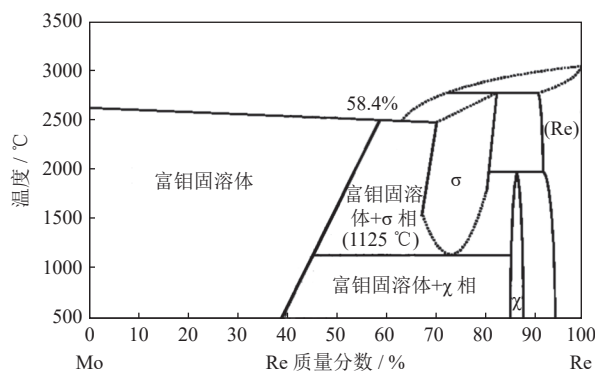


图 1 Mo-Re 二元相图^[7]

Fig.1 Binary Phase diagram of Mo-Re^[7]

一般而言,随着 Re 含量的提升,Re 在 Mo 中的固溶强化效果提升,Re 效应增加,Mo-Re 合金的强度与塑性都将随之增加。直至 Re 质量分数达到 50% 左右时, σ 相与 χ 相析出导致材料塑性降

低^[8]。因此,最早开发的两种 Mo-Re 合金牌号为 Mo-41Re 与 Mo-47.5Re (Mo-50Re)。20 世纪 60 年,美国铼金属公司率先对这两种合金进行了量产,用于热电偶套管、真空耐热元件的制备^[9]。随着高温气冷堆、钠冷快堆等先进核电反应堆的设计概念推出,此两种合金材质开始被俄罗斯、美国等国家考虑用作堆芯包壳管材料,并对其热物性能、断裂性能、碱金属腐蚀及中子辐照特性进行了系统研究^[10]。近年来,美国 Prometheus 空间快堆、Idaho 星表气冷反应堆及日本 RAPID-L 快堆均已采用或拟采用 Mo-47.5Re 作为堆芯的包壳材料与冷却回路材料^[11-13]。鉴于 Re 含量对 Mo 性能的影响,目前已经规模应用的 Mo-Re 合金牌号主要集中于 Re 质量分数为 30.0%~47.5% 的 Mo-Re 合金。

由于 Re 金属资源十分稀少,价格昂贵。降低 Mo-Re 合金中的 Re 含量对产业化应用具有重要价值。但随着 Re 含量的降低,“Re 效应”逐渐减弱,其强化尤其是塑性提高将变得不够明显,因此如何在较低 Re 含量下,达到高 Re 含量时的强韧化效果,成为核反应堆用 Mo-Re 合金成分设计的一个难点。刘仁智等^[14]通过添加稀土氧化镧研究了 Re 质量分数低于 5% 的 Mo-Re 合金强韧化效果,发现稀土氧化物的添加起到了细化晶粒的作用,Mo-Re 合金的强度得以提升。Mueller 等^[15]在 Mo-7Re 与 Mo-14Re 中添加稀土氧化物,研究发现,稀土氧化物的添加可以细化合金晶粒,降低 Mo-Re 合金的塑脆转变温度,且在提高合金强度的同时,并未降低材料的塑性。Tyumentsev 等^[16]在 Mo-47.5Re 合金中添加 Zr 元素并优化添加方式,结果显示,在提高合金再结晶温度的同时,改变了 Mo-Re 合金高温下的变形机制,使得合金高温强度得以进一步提高。

2 材料制备

Mo 与 Re 同属于难熔金属,通常需要通过粉末冶金或电子束熔炼的方法来制备。一般而言,真空熔炼法制备的 Mo-Re 合金中气体等杂质元素含量较低,坯体密度高,但制备的材料晶粒粗大,不利于后续加工,且制备流程长,所需的能耗高。粉末冶金制备材料工序相对简单,制备的材料晶粒细小均匀,但存在元素混合不均导致脆性相析出,坯料密度低等问题。随着新粉末均匀化制备技术和新型烧结技术的推广,粉末冶金法在制备 Mo-Re 合金的各类缺点逐步得以克服。

将 Mo 粉与 Re 粉末球磨混合后,通过等静压制成坯体材料,然后于保护性气氛下烧结,是粉末冶金法制备 Mo-Re 合金的主要工艺流程。粉末混合的均匀性对控制 Mo-Re 合金中脆性相析出、提升材料性能起到至关重要的作用。在改善合金成分均匀性方面,粉末细化、复合化是解决 Mo-Re 合金组织均匀性的有效手段。刘沙等^[17]对比研究了干混与湿混工艺制备的 Mo-3Re 合金,研究发现,采用湿法混合或干湿混合有利于铼的均匀分布。与纯钼材料及混法制备的 Mo-3Re 合金相比,采用干湿混合法制备的 Mo-3Re 合金具有较高的抗拉强度和再结晶开始温度。Osadnik 等^[18]将铼酸铵与钼粉混合,然后采用 900 °C 共还原的方式,制备了 Re 包覆 Mo 的复合粉末,并通过热处理进一步均化粉末组成,用于高均匀性玻璃涂层的制备。美国铼金属公司的 Mitchell 等^[19]公布了一种 Mo-Re 高均匀性复合粉末,在粉末态实现了 Mo、Re 元素的原子级别混合。采用该粉末制备 Mo-41Re 合金时,只需在 1650 °C 保温 24 h 即可使烧结坯达到 90% 以上的相对密度,与普通混合粉末相比,复合粉末所需的烧结温度是普通粉末的三分之二,烧结时间是普通粉末的一半,且制备的烧结块体材料晶粒更为细小、均匀,很好地避免了烧结过程中间相的析出。Cheetham^[20]于 1980 年首先在 Nature 上公布了一种难熔金属预合金粉末的制备方法,即液-液混合+共还原法制备 Mo-Re 预合金粉末。刘沙等^[21]对比研究了不同粉末制备方式对 Mo-3Re 合金烧结特性的影响,结果表明,对于含量较低的 Mo-Re 合金,采用固-液混合还原制备的 Mo-Re 合金晶粒相对细小且密度较高。综合而言,采用液-液或固-液混合对克服 Mo、Re 成分不均,提升 Mo-Re 合金性能,降低 Re 含量有着非常积极的作用。但在产业化过程中,此类方法尚存在成本、氨氮排放、工艺稳定性等难题,尤其在保障粉末高烧活性同时,降低粉末中 O、C 含量方面对提升 Mo-Re 合金塑性至关重要。

随着热等静压和压力烧结技术在 Mo-Re 合金中的应用以及超细粉末制备技术与粉末预合金化技术的发展,粉末冶金 Mo-Re 合金烧结材料孔隙度高、成分均匀性差、中间相控制困难等问题逐步得以解决。Gairin 和 Mannheim^[22]研究了 Mo-25Re 与 Mo-50Re 的低温烧结行为,认为粉末细化是获取高均匀性、高密度 Mo-Re 合金的关键因素。Osadnik 等^[23]通过压力烧结,在较低温度下制备了

高密度坯体材料,研究了添加质量分数30%~85% Re的Mo-Re合金压力烧结过程中的相转变特性,认为升温温度梯度与降温速率均会对合金相组成产生影响。Mannheim和Garin^[24]研究表明,在烧结Mo-20Re合金时,烧结后的降温速率过快会造成 σ 相的析出,而 χ 相则不受降温速率影响。综合而言,采用合适的烧结工艺和工序,在保障烧结密度的同时,避免脆性相析出,对提升合金性能尤为重要。

形变强化是提升Mo-Re合金的另一个重要手段。在核反应堆中,Mo-Re合金通常以焊接的薄壁管或板状的型材出现,经过形变加工的Mo-41Re合金的抗拉强度可由600 MPa提升至1200 MPa,强度的提升与织构有密切关系。金属Re并不存在塑-脆转变温度,在室温下,金属Re即使变形量超过90%也不会发生断裂^[25];金属Mo的室温脆性大,加工过程变形抗力大,室温下的变形加工几乎难以进行;Mo-Re合金性能居于两者之间。Mannheim和Garin^[26]研究表明,采用熔炼法制备Mo-Re合金,当Re质量分数大于35%时,Mo-Re合金在室温下变形90%以上都不会产生开裂现象;采用粉末冶金法制备Mo-Re合金,在不开裂情况下,合金可容忍的变形量较低,需要经过多中间态的退火方可完成。对于不同成分的Mo-Re合金而言,随着Re含量的增加,其形变加工能力提升,但应力硬化速度增加,形变抗力增加。这些均与材料中的相组成相关,当材料中出现脆性相时,将对形变加工能力产生显著影响。Felix和Li^[27]公布了一种两段加热挤压的方法,其中首次加热1100℃,二段补热至1300℃,在挤压速度为150~200 mm/s的工艺条件下,将外径194 mm、壁厚50 mm的管坯一次挤压成外径121.6 mm、壁厚26.7 mm的管材。吕忠和邢英华^[28]将厚度为16 mm的Mo-5Re合金条在1300℃开坯锻造,然后在1400~1100℃之间多道次热轧,最终在100~200℃冷轧,制备出的板材最小厚度可达0.2 mm,合金室温抗拉强度大于1500 MPa。张军良等^[29]以直径32 mm的Mo-41Re棒材(电子束熔炼)为原料,在1200℃以上热轧至6 mm,然后在1100℃以下温冷交叉轧制至0.05 mm薄材,研究发现材料再结晶温度为1200℃,采用交叉轧制的方式可以降低Mo-41Re合金的各项异性,提升深冲性能。刘沙等^[17]采用粉末冶金烧结态Mo-3Re方条(16 mm×16 mm)为原料,通过1100~1400℃高温旋锻至

直径为3 mm棒材,然后在500~900℃多道次拉拔与1000~1250℃多次退火,最终拉成直径为0.1 mm丝材,最大抗拉强度为1300 MPa,再结晶温度为1200℃,比相同工艺下制备的纯钼高200℃左右。

目前Mo-Re合金已经被广泛加工成丝材、棒材、薄片等,制备工艺也比较成熟。但作为国内外反应堆核结构材料的主要呈现形式,Mo-Re合金薄壁长管材的加工尚缺乏系统研究。管材轧制过程中存在的缩径、减壁等变形行为与传统轧制、拉拔工艺存在明显差别,在缩径、减壁过程中如何控制Mo-Re合金形变织构,降低各项异性,提升管材的周向性能,对低Re含量Mo-Re合金显得尤为重要。

3 焊接性能

Mo合金焊接难度大,但Re的添加极大改善了Mo的焊接能力,随着Re含量的增加,Mo-Re合金焊缝的塑性将随之增加。目前Mo-Re合金的主要焊接方法有摩擦焊、电子束焊接、激光焊接等,研究比较广泛的为电子束焊接。Morit^[30-31]通过对Mo-Re合金电子束焊接的系统研究发现,Re质量分数在25%以上时,粉末冶金制备Mo-Re合金具有良好的焊接性能;采用适当的热处理与渗碳处理,可以改善Mo-Re合金焊口塑性。激光焊接是一种高效、无接触式的焊接,焊缝影响区域小,有助于合金材料组织的细化。吴磊等^[32]采用激光焊接对0.13 mm厚的Mo-50Re薄片材进行了焊接,形成了冶金结合界面。Zhang等^[33]采用激光焊接,对ODS-Mo薄壁包壳管进行了焊接,通过特殊端口设计及Ti箔过渡层添加,焊接口的强度达到母体材料强度的90%,同时利用熔池原位氮化、添加金属铈元素和氧化物弥散强化等方法实现了对钼合金焊接缝晶粒的细化,显著提升钼合金焊接缝的力学性能。Felix和Wells^[34]利用摩擦电阻焊焊接Mo-41Re薄片,其抗弯强度达到了母材强度的85%,拉伸强度达到了母材强度的90%。

4 核环境应用评价

4.1 抗辐照性能评价

材料在高温叠加中子辐照条件下的性能表现是评价核材料稳定性的一个重要指标。辐照诱发的脆化、肿胀、热物性能的变化是Mo-Re合金作为核结构材料同样需要考虑的问题。中子辐照将引起材

料点缺陷浓度增加, 导致辐照孔隙、位错环等缺陷产生。Mo-Re 合金的抗辐照肿胀能力与纯钼一样出色, 在 300 °C、 5×10^{21} n/cm² 快中子反应堆辐照条件下, 其辐照肿胀不超过 0.3%^[35], 部分报道的钼与钼铼合金在 450 °C、 3.5×10^{26} n/cm² 快中子反应堆辐照条件下的辐照肿胀分别为 0.57% 与 0.34%^[36]。中子辐照诱发 Mo-Re 合金电阻升高、辐照硬化现象通常比纯钼要更为明显, 有研究表明^[35], 纯钼在 300 °C、 5×10^{21} n/cm² 快中子辐照条件下, 其电阻将增加 10%~15%, 而 Mo-Re 合金将增加 30%~50%, 且随着 Re 含量的增加, 这种现象更为明显, 产生该现象的原因与辐照诱发的相变及嬗变密切相关, 这类中间相的析出导致材料产生严重的辐照硬化行为。

Nemoto 等^[37]研究了 Re 质量分数为 0~41% 的 Mo-Re 合金在不同温度下的辐照组织特性, 如图 2 所示。结果表明, 所有 Mo-Re 合金中均产生了 σ 相与 χ 相, 且中间相析出数量级均随着 Re 含

量的增加而增多。 χ 相的析出主要来源于辐照早期产生的位错环及空位形核, 因而 χ 相对 Mo-Re 合金的原始位错状态并不敏感; 但是辐照诱发的 σ 相倾向于在亚晶界及晶界处形核, 材料的退火状态对它的影响比较大, 材料经过再结晶后的形核位点较少, 因此, 被辐照后析出的 σ 相粗大, 总体积最大达到 26%。中间相的析出同样受辐照温度的影响。Busby 等^[38]研究表明, 当辐照温度 < 0.3 熔点时, 辐照产生的缺陷可移动性较低, 将倾向于相互结合, 或者在已有缺陷处聚集 (位错环); 当辐照温度 > 0.5 熔点时, 由辐照产生的缺陷浓度很高, 但造成偏析的缺陷浓度梯度反而比较小。这是由于一些由辐照产生的空位偏析在高温下与物质偏析产生较强的互扩散, 从而使得辐照导致的物质偏析反而不高。在中间温度区域, 由辐照产生的点缺陷会扩散到缺陷阱, 缺陷与特定合金元素之间的优先关联将使合金元素的净流量与缺陷流量配对, 从而导致晶界或其他缺陷汇处元素的耗尽或富集。

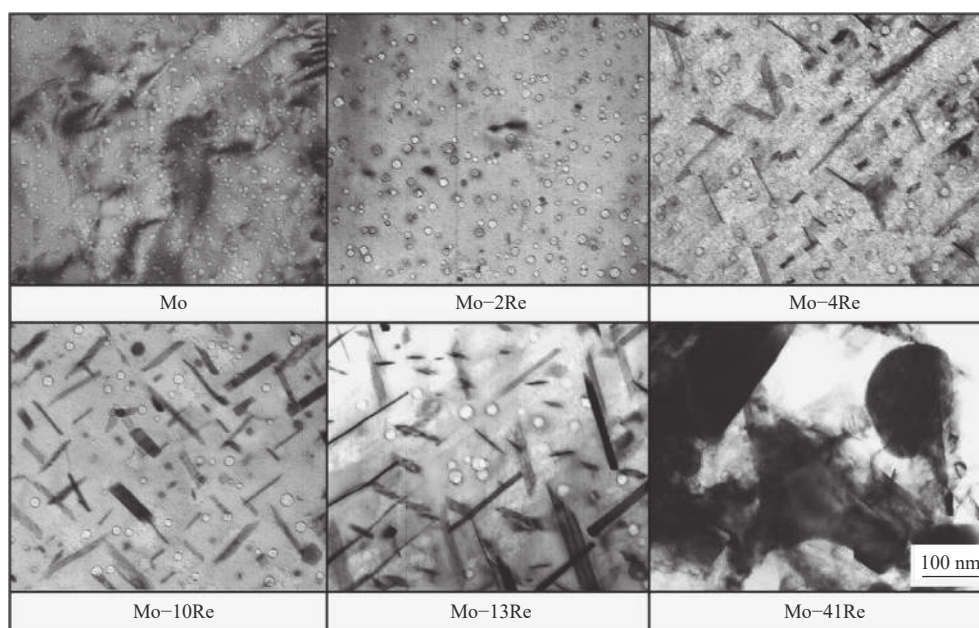


图 2 不同成分再结晶态 Mo-Re 合金在经过 1072 K、18 dpa 辐照后的显微组织^[37]

Fig.2 Micrographs of the recrystallized Mo-Re irradiated at 1072 K up to 18 dpa^[37]

Mo-Re 合金的辐照析出可由嬗变引发, 无论是 ¹⁸⁵Re 还是 ¹⁸⁷Re 都具有很高的热中子吸收截面, 导致 Re 嬗变成 Os, Os 在钼中的固溶度上限很低, 即使在很低的辐照剂量下, 也容易形成 Mo₃Os 进而导致材料脆化。嬗变不仅会发生在 Mo-Re 固溶体基体中, 还会在中间相中发生。Nemoto 等^[37]对比了 Os 在 σ 相与钼基体中的含量, 认为嬗变主

要发生在 σ 相析出之后, 且嬗变产物在快中子中比在混合中子中要少。在 Mo-47.5Re 合金中, 辐照形成 Mo₃Os 化合物所需的热中子辐射剂量为 1 dpa, 而快中子需 8 dpa。中子辐照 Mo-Re 合金中出现的辐照孔洞、辐照点缺陷、Re 元素嬗变、中间相析出现象将极大恶化 Mo-Re 合金在辐照后的塑性。随着 Re 含量的提升, 辐照脆化作用也变得更为显

著,但随着辐照温度的提升,元素扩散加剧,辐照诱发的脆化效应反而得以减轻。大量研究表明^[7],800℃以上时,Mo-Re合金在大剂量辐照后仍然可以保持一定的塑性,但在700℃以下的辐照条件下,其脆化是比较明显的,如图3所示,这也给材料的使用环境带来一定的局限性。为了拓展Mo-Re合金的应用温度范围,Hasegawa等^[39]对不同状态的Mo-5Re合金在不同温度下的辐照行为进行研究,结果发现,去应力退火态Mo-5Re合金表现出比再结晶态更好的耐辐照脆化能力,此类辐照损伤特性与ODS-Mo及纯钼表现出的类似^[40]。Nemoto等^[37]研究认为将Re质量分数降低到2%~5%之间,材料在600℃的辐照条件下仍然可以忍受20 dpa的辐照剂量。但目前这类效果的提升是比较有限的,如何从结构、成分设计方面出发,探索提升合金辐照条件下相稳定性或许是行之有效的方法。

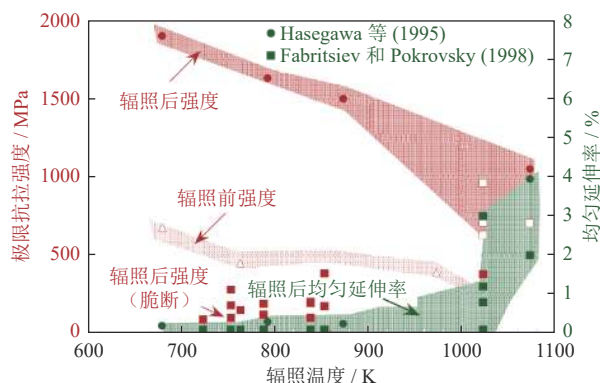


图3 不同温度中子辐照后Mo-Re合金拉伸性能^[7]

Fig.3 Temperature-dependent tensile properties of the Mo-Re alloys after the neutron irradiation^[7]

4.2 碱金属相容性评价

为提高核安全性和热应用效率,部分先进反应堆(如空间堆、钠冷快堆等)通常需要用高温液态碱金属作为冷却剂,材料与液态Na、Li等碱金属的相容性是评价其在相应反应堆应用的重要指标。目前,科研人员已对钼及钼合金在液态碱金属中的耐腐蚀性做了大量研究^[41-42],结果表明,在Na、Li、K中,钼合金均表现出良好的抗腐蚀性能。在这些液态金属中,Li的腐蚀性是最强的。Katsuta和Furukawa^[43]在873 K条件下将纯钼及钼钛钨合金置于液态Li中腐蚀1018 h,结果表明,钼及钼钛钨合金的腐蚀速率分别为2 mm/y和5 mm/y。Distefano^[44]将纯钼置于1270 K的液态Li中腐蚀400 h,结果表明,纯钼的总量损失为0.011 g/mm²,而在同样温度的液态金属Na中,纯钼样品质量增

加了0.002 g/cm²,这个腐蚀速率是Nb、Ta、W、SUS316及Hastelloy等难熔金属及耐热合金的十分之一。Saito等^[45]在1473 K条件下,对不同成分Mo-Re合金在液态Li金属中的耐腐蚀行为进行了研究。结果表明,随着腐蚀时间增加,Mo在液态Li中呈现增重趋势。随着Re含量的增加,其增重趋势更为明显,在腐蚀500 h后,Mo-15Re合金表面增重为0.5 g/m²。研究表明,在Mo-Re合金中添加Zr、Ti有利于表面腐蚀产物(Re₂Zr、ZrN)的生成,这类腐蚀产物连续且无裂纹,可近一步提升材料耐液态Li腐蚀能力。虽然可以预测Mo-Re合金在1000℃左右的液态碱金属中表现出良好的相容特性,但目前国内外尚缺乏足够的支撑,尤其是对液态碱金属微氧腐蚀与液态腐蚀综合作用机理尚不清楚,也缺乏流动金属条件下的腐蚀行为测试,这些对于进一步精确模拟核反应堆环境,准确评价Mo-Re合金在核反应堆的使用性能至关重要。

4.3 抗氧化性能评价

无论是纯钼还是纯铼,其在300℃以上的抗氧化性能均比较差。纯金属铼在空气中加热至160℃以上便开始氧化成Re₂O₇,在360℃以上时,Re₂O₇会挥发,加剧氧化^[46]。Mo在空气中加热至300℃以上时开始氧化,在600℃以上时,生成的MoO₃在空气中剧烈挥发。Mo-Re合金的抗氧化性能同样较弱,在300℃空气气氛下保温2 h后,合金表面便开始生成MoO₃与Mo₈O₂₃混合氧化产物,在600℃保温2 h后表面迅速氧化,生成厚且疏松的氧化层,其成分同样以MoO₃与Mo₈O₂₃为主^[47]。Mo-Re合金在没有抗氧化涂层的保护下是很难在600℃以上的空气环境中服役的。

在空间反应堆、小型快堆等先进反应堆中,堆芯结构材料通常是在真空或惰性气体保护的低压条件下服役,Distefano和Chitwood^[48]研究了Mo-41Re在低氧分压条件下的高温氧化行为,结果表明,在10⁻³~10⁻⁴ Pa的动态真空条件下保温500 h后,Mo-41Re合金出现了轻微的质量增加,质量增重随着保温温度的提升增加非常轻微,这与表面生成稳定存在的MoO₂薄膜密切相关。当真空度降低到10⁻²时,材料在800℃产生了显著的质量减重,这与产生挥发性的MoO₃有关。但无论是增重还是减重,对材料氧化后的拉伸强度几乎没有产生影响,这也进一步证实了在低氧环境下,Mo-Re合金并未发生内部氧化,氧对材料的腐蚀主要集中在浅层表面。研究数据表明,未涂层的Mo-Re合

金在真空度为 10^{-4} Pa条件下,可以最高服役至900℃,仍然不发生氧化失重;在Ar气氛条件下,控制氧含量在 $5\times 10^{-6}\sim 10\times 10^{-6}$,材料最高服役温度可达800℃。

无论是在低氧还是在高氧环境中,Mo-Re合金外层氧化产物主要以钼为主,很难发现有Re的氧化物。Wilkes等^[49]在600~1000℃下,计算了所有Mo-O和Re-O反应的吉布斯自由能,结果表明,所有Re-O反应的吉布斯自由能均大于Mo-O反应的吉布斯自由能,因而在合金氧化时,O将吸附于合金表面优先与钼反应,而随着氧化层的增厚,与氧化层接触的钼基固溶体将出现Re元素的富集,导致内层出现新的 χ 相与 σ 相的析出。虽然在微氧化环境下,氧化层及内层析出非常薄,难以对材料力学性能造成影响,但是否会对核应用中的某些特殊性能(如发射率)或薄弱环节造成影响,需要进行谨慎评估。

5 存在问题及展望

Mo-Re合金因其它材料无法比拟的优势已经在空间堆、快中子试验堆中得以试探性应用,但在大规模商用上尚存在一些理论与工程上的难题。

(1)在Mo-Re合金的成分设计上,随着Re含量的增加,Mo-Re合金的力学性能、加工性能、焊接性能、核反应堆安全设计边界都会随之得以改善。但Re金属非常昂贵且稀少,过高含量的Re将大幅提升材料制造成本。随着Re含量的增加,其在辐照条件下所产生的脆性析出相与嬗变更为严重,如何通过有效的成分设计平衡好Re添加量与经济性及服役性能之间的关系是急需解决的问题。

(2)Mo-Re合金的制备以传统粉末冶金方法为主。如何借助新方法、新技术(如纳米粉末预合金化、剧烈塑性变形技术、先进烧结工艺等)实现Mo-Re合金特殊的内部组织结构设计,在保障材料性能同时,降低合金中的Re添加量,会成为解决Mo-Re合金规模化应用的重要途径。

(3)在核反应堆包壳、回路等材料中,管材是最主要的型材类型。但在钼合金的管材轧制理论、管材织构评价及控制等方面,国内外开展的基础性研究甚少,对于管材类的形变强化手段与方法相对缺乏。如何借鉴钢材与钼材薄壁细管的加工设备、加工经验,开展Mo-Re合金管材形变强化与制备工艺研究,探索Mo-Re合金的在冷热变形过程中的形变与相变机理,寻找管材类Mo-Re合金周向

塑性提升方法,对指导核级Mo-Re合金型材的工程化应用具有重要意义。

(4)Mo-Re合金在反应堆环境下的应用评价研究目前尚不够系统。加速搭建多场耦合高仿真实验平台,更为客观地评价Mo-Re合金在真实反应堆环境中的服役行为,对指导Mo-Re合金的材料制备与性能优化,充分发挥Mo-Re合金性能优势,支撑新一代先进反应堆的设计开发具有重要价值。

参考文献

- [1] Wolfgang H. *Materials for Nuclear Plants*. 2nd Ed. Transl by Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2017
(沃尔夫冈. 核电厂材料. 2版. 上海核工程研究设计院译. 上海: 上海科学技术出版社, 2017)
- [2] Yang J, Yang Z C, Xu L J, et al. Review of 2017 nuclear energy technology hotspots. *Sci Technol Rev*, 2018, 36(1): 31
(杨军, 杨章灿, 徐乐瑾, 等. 2017年核能科技热点回眸. 科技导报, 2018, 36(1): 31)
- [3] Busby J T, Leonard K J. Space fission reactor structural materials: Choices past, present, and future. *JOM*, 2007, 59(4): 20
- [4] Jaffee R I, Sims C T, Harwood J J. The effect of rhenium on the fabricability and ductility of molybdenum and tungsten // *3rd Plansee Seminar*. Vienna, 1959: 664
- [5] Wadsworth J, Nith T G, Stephens J J. Dilute Mo-Re alloys—A critical evaluation of their comparative mechanical properties. *Scr Metall*, 1986, 20(5): 637
- [6] Tyumentsev A N, Levitskii A D, Freze N I, et al. Temperature characteristics of the mechanical properties and of the dislocation structure of molybdenum-rhenium alloys. *Sov Phys J*, 1975, 18(12): 1668
- [7] Busby J T, Ohriner E K, Snead L L, et al. Molybdenum-rhenium alloys for spacecraft reactor applications // *Proceedings of the Space Nuclear Conference 2005*. California, 2005: 1184
- [8] Dong D, Huang H T, Xiong N, et al. Application of molybdenum and molybdenum alloy in nuclear reactor. *China Molybdenum Ind*, 2018, 42(4): 6
(董帝, 黄洪涛, 熊宁, 等. 钼及钼合金在核反应堆中的应用. 中国钼业, 2018, 42(4): 6)
- [9] Chen C, Wang M P, Tan W, et al. Study on preparation of molybdenum-rhenium alloys by powder metallurgy methods. *Mater Rev*, 2008, 22(5): 74
(陈畅, 汪明朴, 谭望, 等. 粉末冶金方法制备钼铼合金的研究. 材料导报, 2008, 22(5): 74)
- [10] Zinkle S J, Ott L J, Ingersoll D T, et al. Overview of materials technologies for space nuclear power and propulsion // *Proceedings of Space Technology and Applications International Forum*. Albuquerque, 2002: 1063
- [11] Ashcroft J. Documentation of naval reactors papers and presentations for the space technology and international forum (STAIF) 2006 [J/OL]. *UNT Digital Library Online* (2006-04-10) [2022-07-01]. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc892374/>
- [12] Jahshan S N, Borkowski J A. A modular gas-cooled cermet reactor system for planetary base power. *Symp Space Nucl Power Propul*, 1993(1): 641
- [13] Kambe M, Tsunoda H, Mishima K, et al. Rapid-L operator-free fast reactor concept without any control rods. *Nucl Technol*, 2003, 143(1): 11

- [14] Liu R Z, An G, Yang Q L, et al. Microstructures and mechanical properties of Mo-Re-La alloy. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(6): 30
(刘仁智, 安耿, 杨秦莉, 等. 钼-铼-镧合金微观组织及力学性能研究. *粉末冶金技术*, 2018, 36(6): 30)
- [15] Mueller A J, Bianco R, Buckman R W. Evaluation of oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum and molybdenum-rhenium alloys. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1999, 18(4-5): 205
- [16] Tyumentsev A N, Manako V V, Korotaev A D. Influence of the temperature and structural state on the systematic features of plastic deformation in Mo-Re-based alloys. *Russ Phys J*, 1994, 37(12): 1193
- [17] Liu S, Cao Y, Shu J B. Study of mechanical behavior of low rhenium molybdenum alloys. *Rare Met Cemented Carb*, 1999(3): 33
(刘沙, 曹昱, 舒金波. 低铼钼合金力学性能的研究. *稀有金属与硬质合金*, 1999(3): 33)
- [18] Osadnik M, Wrona A, Lis M, et al. Plasma-sprayed Mo-Re coatings for glass industry applications. *Surf Coat Technol*, 2017, 318: 349
- [19] Mitchell D, Todd L, Jim D, et al. *Powder Materials: Current Research and Industrial Practices III*. Chicago: John Wiley & Sons Press, 2014
- [20] Cheetham A K. Low-temperature preparation of refractory alloys. *Nature*, 1980, 288: 469
- [21] Liu S, Zhang C Z, Zhao L Z, et al. Study on mixing method of molybdenum-rhenium powder. *Rare Met Mater Eng*, 1985(5): 33
(刘沙, 张传忠, 赵连仲, 等. 钼-铼粉末混合方法的研究. *稀有金属材料与工程*, 1985(5): 33)
- [22] Garin J L, Mannheim R L. Manufacturing of Mo-25Re and Mo-50Re alloys by means of powder sintering at medium temperatures. *Adv Manuf Processes*, 1998, 13(5): 731
- [23] Osadnik M, Staszewski M, Czepelak M. Phase transformations in Mo-Re alloys produced by pressure sintering. *Solid State Phenom*, 2010, 163: 191
- [24] Mannheim R L, Garin J L. Structural identification of phases in Mo-Re alloys within the range from 5 to 95% Re. *J Mater Process Technol*, 2003, 143-144: 533
- [25] Carlen J C, Bryskin B D. Cold-forming mechanisms and work-hardening rate for rhenium. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1992, 11(6): 343
- [26] Mannheim R L, Garin J L. Strain hardening of rhenium and two typical molybdenum-rhenium alloys manufactured by powder sintering. *Z Metallkd*, 2000, 91: 848
- [27] Feli V M, Li J H. Extrusion method of Mo-Re alloy pipe. *Tungsten Molybdenum Mater*, 1997(2): 6
(Feli V M, 李俊怀. 钼-铼合金管的挤压方法. *钨钼材料*, 1997(2): 6)
- [28] Lü Z, Xing Y H. Study on the Mo-Re alloy sheet. *China Molybdenum Ind*, 1992(1): 18
(吕忠, 邢英华. 钼铼合金板材研究. *中国钼业*, 1992(1): 18)
- [29] Zhang J L, Li Z K, Fu J, et al. The effect of cross rolling and annealing on the deep drawability of Mo-Re alloys foil. *China Molybdenum Ind*, 2009(3): 37
(张军良, 李中奎, 付洁, 等. 交叉轧制及退火对钼铼合金箔材深冲性能的影响. *中国钼业*, 2009(3): 37)
- [30] Morito F. Effect of heat treatment on mechanical behavior of electron beam welded sintered molybdenum. *J Nucl Mater*, 1989, 165(2): 142
- [31] Morito F. Characteristics of EB-weldable molybdenum and Mo-Re alloys. *JOM*, 1993, 45(6): 54
- [32] Wu L, Xia C Z, Liu P. Research status of molybdenum rhenium alloy welding technology. *Weld Join*, 2017(2): 4
(吴磊, 夏春智, 刘鹏. 钼铼合金焊接技术研究现状. *焊接*, 2017(2): 4)
- [33] Zhang L L, Zhang L J, Long J, et al. Effects of titanium on grain boundary strength in molybdenum laser weld bead and formation and strengthening mechanisms of brazing layer. *Mater Des*, 2019(1): 22
- [34] Felix V M, Wells D A. *Friction Welding Molybdenum-Rhenium Alloy*: US Patent, US5261592A. 1993-11-16
- [35] Fabritsiev S A, Gosudarenkova V A, Potapova V A, et al. Effects of neutron irradiation on physical and mechanical properties of Mo-Re alloys. *J Nucl Mater*, 1992(2): 426
- [36] Evans J H. Radiation-induced shrinkage of voids in molybdenum and TZM. *Nature*, 1979, 278: 728
- [37] Nemoto Y, Hasegawa A, Satou M, et al. Microstructural development and radiation hardening of neutron irradiated Mo-Re alloys. *J Nucl Mater*, 2004, 324(1): 63
- [38] Busby J T, Leonard K J, Zinkle S J. Radiation-damage in molybdenum-rhenium alloys for space reactor applications. *J Nucl Mater*, 2007, 366(3): 388
- [39] Hasegawa A, Ueda K, Satou M, et al. Neutron irradiation embrittlement of molybdenum rhenium alloys and their improvement by heat treatment. *J Nucl Mater*, 1998, 258(4): 902
- [40] Cockeram B V, Smith R W, Hashimoto N, et al. The swelling, microstructure, and hardening of wrought LCAC, TZM, and ODS molybdenum following neutron irradiation. *J Nucl Mater*, 2011, 418(1-3): 121
- [41] King J C, El-Genk M S. Review of refractory materials for alkali metal thermal-to-electric conversion cells. *J Propul Power*, 2012, 17(3): 547
- [42] Devan J H, Litman A P, Distefano J R, et al. Lithium and potassium corrosion studies with refractory metals. *Alk Met*, 1967(3): 12
- [43] Katsuta H, Furukawa K. Air contamination effects on the compatibility of liquid lithium with molybdenum; TZM, niobium, stainless steels, nickel and hastelloy N in stainless-steel vessels at 600 °C. *J Nucl Mater*, 1977, 71(1): 95
- [44] Distefano J R. Review of alkali metal and refractory alloy compatibility for Rankine cycle applications. *J Mater Eng*, 1989, 11(3): 215
- [45] Saito J I, Morinaga M, Kano S, et al. Corrosion behavior of Mo-Re based alloys in liquid Li. *J Nucl Mater*, 1999, 264(1-2): 206
- [46] Carlen J C, Bryskin B D. Rhenium—A unique rare metal. *Adv Manuf Processes*, 2007, 9(6): 1087
- [47] Zhu Z J, Yang W, Shi J J, et al. A preliminary study of oxidation behavior of Mo-50Re alloy at different temperature using positron annihilation lifetime spectroscopy. *Defect Diffus Forum*, 2016(373): 134
- [48] Distefano J R, Chitwood L D. Oxidation of Mo-Re at reduced oxygen pressures // *Proceedings of Space Technology and Applications International Forum*. Albuquerque, 2001: 1076
- [49] Wilkes K E, Williams R K, Moore J P, et al. Thermophysical properties of Mo-47.5wt.% Re alloy // *The 26th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and The 14th International Thermal Expansion Symposium (ITES)*. Massachusetts, 2001: 179