

# 基于小冲杆试验技术评估充氢锆合金材料的拉伸性能

魏雅璇<sup>1,2</sup>, 吕沙沙<sup>3</sup>, 李正操<sup>2</sup>, 王鼎渠<sup>1</sup>

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

(2. 清华大学 材料学院 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

(3. 北京师范大学 核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

**摘要:** 对 Zr-4 以及其它 2 种新型锆合金材料在室温、315 °C 条件下进行常规拉伸试验, 结合计算结果分析了成分差异造成的沉淀相改变, 提出了析出强化机制对于锆合金性能提升的重要意义。首次利用小冲杆试验对锆合金原样的力学性能进行测试, 该工作确定了常规拉伸试验与小冲杆试验结果之间的经验公式中与锆合金材料本身相关的系数数值, 验证了小冲杆试验用于锆合金拉伸性能评估的可行性。利用气相渗氢法在 400 °C 对 Zr-4 以及其它 2 种新型锆合金进行充氢处理, 并利用小冲杆试验对锆合金充氢试样的力学性能进行测试。结果表明, 充氢锆合金在载荷-位移曲线的塑性失稳阶段出现“平台区”特殊现象。对该现象进行探究, 用金相分析表征了氢化物的形貌特征并对其含量进行了定量估算, 推测氢化物与基体断裂韧性上的差异、氢化物相特殊的长链构型以及强取向性与这一现象有着重要关联。

**关键词:** 锆合金; 小冲杆试验; 氢化物; 力学性能

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)06-1601-07

锆合金具有优良的机械性能、优异的耐腐蚀性、以及热中子吸收截面低等特点, 因此, 其在核工业中得到广泛应用, 常被用作燃料元件的包壳材料和堆芯结构材料。核电技术的发展对反应堆提出更高要求: 高功率、低燃料循环成本、高安全可靠性等。现有的商用成熟 Zr-4 合金包壳材料的性能已不能满足更高燃耗条件下的使用要求。此外, 在核电工业全面国产化的大背景下, 我国自主研发设计的新锆合金寻求突破国外专利封锁十分必要<sup>[1]</sup>, 通过添加 Nb, 调整 Sn、Fe、Cr 含量开发出了新型锆合金, 但与现有锆合金相比, 其性能变化仍需进一步研究。除 Sn 以外的其他合金化元素如 Nb、Fe、Cr 等以第二相析出物的形式在  $\alpha$ -Zr 中存在, 已有大量研究表明第二相会影响吸氢行为, 张寅<sup>[2]</sup>等人通过电解渗氢方法对新型 Zr-Sn-Nb 系合金进行吸氢机制研究, 试验结果显示大量面心立方结构的  $(Zr,Nb)_2Fe$  第二相是吸氢倾向增加的主要原因。

在服役过程中, 锆合金包壳材料会因为和冷却水的腐蚀反应以及固溶度的限制而析出脆性氢化物相<sup>[3]</sup>, 并可用金相技术进行观测。在低倍率下可观察到排列成中尺度结构的较小氢化物粒子的集合, 通常是面心立方- $\delta$

相<sup>[4]</sup>, 其析出过程受多种因素的影响, 包括合金元素、晶界等。中尺度氢化物团簇引起周围基体晶格畸变并形成应变场<sup>[5]</sup>, 从而造成合金机械性能降低。氢化物的脆化程度主要取决于它在基体中的含量和形貌<sup>[6]</sup>。

为了了解氢化物的形成对锆合金力学性能的影响, 研究者们已对其进行了广泛的实验研究。Huang 等<sup>[7]</sup>对锆合金进行了不同温度氢化条件下的缺口拉伸试验, 通过改变氢浓度研究韧脆转变。结果表明, 在室温下韧脆转变现象出现对应的氢含量为 30~140  $\mu\text{g/g}$ 。Gill 等<sup>[8]</sup>在室温下对低氢含量 (100~600  $\mu\text{g/g}$ ) 的锆合金进行了拉伸测试。结果表明, 伸长率的降低取决于存在的氢化物的体积分数。Daunys 等<sup>[9]</sup>研究了氢浓度和温度对 Zr-2.5Nb 合金力学性能的影响, 结果表明, 氢浓度对样品力学性能的影响, 如降低了延展性等, 且在 20~170 °C 范围内的作用效应明显, 该效应随着温度的升高而逐渐减弱。Puls<sup>[10]</sup>研究了基体强度对氢化物断裂和合金延性的影响, 并将其作为氢化物含量、尺寸等的函数, 发现氢化物长度在小于 50~100  $\mu\text{m}$  的范围内, 其临界塑性应变控制着氢化物断裂的起始, 且断裂氢化物所需塑性应变随着氢化物平均长度的增加而减少。此外, 氢化物的取

收稿日期: 2023-06-03

作者简介: 魏雅璇, 女, 1998 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084, E-mail: weiyx19@mails.tsinghua.edu.cn

向对锆合金拉伸性能也具有重要影响。Hong<sup>[11]</sup>发现包壳管中径向氢化物比周向氢化物降低强度和延性的效应更显著。

目前测试机械性能变化的技术方法还十分有限，除了常规单轴拉伸外，通常只能采用爆破试验、环压缩、环拉伸以及扫描电镜下原位拉伸等<sup>[12-15]</sup>来分析氢化物的影响。小冲杆试验 (small punch test, SPT) 是一种微损取样测试技术，原理是利用小冲杆冲压微小圆盘状样品，记录从开始施加载荷到失效全过程的载荷-位移信息，通过数据分析得到材料的强度，SPT 已被广泛应用于在役设备的力学性能评估<sup>[16]</sup>。国内外已有相关学者开始探索并将其应用于氢脆损伤的研究<sup>[17-18]</sup>。García 等<sup>[19]</sup>使用小冲杆试验技术分析氢脆对 3 种不同等级的 CrMoV 钢的拉伸性能的影响，并将 SPT 的结果与在氢环境中进行的标准拉伸测试结果进行比较，证明 SPT 用于估计 CrMoV 钢因氢脆而引起的拉伸力学性能劣化的可行性。

为了满足气相渗氢、高压釜渗氢等实验的尺寸要求，锆合金制备的含氢化物相试样通常不符合拉伸标样的规格，因此，可以采用小冲杆试验对充氢锆合金材料性能变化进行定量、系统化的分析。由于合金元素的差异，新型锆合金与商用 Zr-4 在微观结构与机械性能上也存在差异。因此，本研究选用 Zr-4 及 2 种新型锆合金，通过常规力学性能测试和小冲杆试验 2 种方法，分析了 3 种锆合金在强度方面的区别，并确定了经验关联式中与材料相关系数的具体数值；利用气相渗氢手段制备不同氢化物含量的样品，研究合金元素的添加对锆合金析出相的类型、吸氢性能及强度的影响。

## 1 实验

实验所用 Zr-4 合金以及 2 种新型 Zr-Sn-Nb-Fe 系锆合金 NZ-1、NZ-2 其原始供货态为再结晶退火热处理成品板材，3 种合金加工工艺相同，其成分差异如图 1 所示。

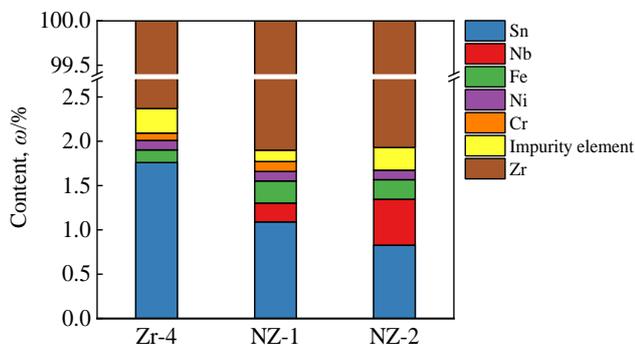


图 1 3 种锆合金板材的成分

Fig.1 Composition of three zirconium alloy sheets

本实验采用线切割的方法制备拉伸样品，并按照标准号为 ASTM E8/E8M-2009 的金属材料的抗拉标准将板材原样加工为拉伸标样，以用于后续室温、315 °C 下的测试。通常成品包壳管的高温拉伸性能检测在 315 °C 条件下进行，故选取 315 °C 作为高温拉伸试验参数。为了符合小冲杆试验测试的要求，对原样薄片试样进行研磨至厚度约 0.15 mm，并用乙醇清洗表面。随后使用孔径为  $\Phi 3$  mm 的冲孔机将其冲压成  $\Phi 3$  mm 的小圆盘。测量样品厚度后装入测试装置，按照标准号为 GB/T 29459.2-2012 的试验方法在室温下以 0.2 mm/min 的冲压速度进行测试。使用 Thermal-Calc 软件计算上述 3 种材料在室温下的析出相及相应的体积分数、屈服强度等。

在气相渗氢处理前，将板材原样加工成 10 mm × 10 mm 的薄片（厚度在 0.4~0.6 mm 范围内），使用 120#~2000# 的 SiC 砂纸进行打磨，之后用水、硝酸、氢氟酸比例为 45:45:10（体积比）的酸液对试样进行腐蚀抛光，最后用丙酮、乙醇、去离子水依次对样品进行超声清洗后干燥处理。气相渗氢试验在石英管中进行，通入氢氩混合气体，其中氢气的占比为 2%（体积分数），在炉内加热到 400 °C，分别保温 80、120 min 后随炉冷却至室温，得到不同氢化物含量的样品。对渗氢处理的薄片试样重复上述减薄冲孔操作进行 SPT 试验。采用光学显微镜对渗氢试样截面的氢化物进行形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金化元素、析出相对锆合金拉伸性能的影响

按照 ASTM E8/E8M-2009 将 3 种锆合金板带材原样加工为拉伸标样后，分别在室温和 315 °C 下进行拉伸试验。图 2 为锆合金的应力-应变曲线。使用热力学计算软件 Thermal-Calc，只考虑合金元素的固溶强化、晶界强化效应，计算室温条件下 3 种锆合金的屈服强度：Zr-4 的理论计算屈服强度值为 321.4 MPa，而 NZ-1、NZ-2 的理论计算屈服强度值分别为 364.0、369.4 MPa。对试验得到的拉伸性能结果与计算结果进行比较，如图 3 所示。由图 2 可知，锆合金在拉伸过程中呈现屈服现象，且新型锆合金 NZ-1、NZ-2 的屈服现象更为明显，显示出更高的抗拉强度和更低的伸长率。

由拉伸试验结果（图 3）表明：在室温和 315 °C 下，Zr-4 的屈服、抗拉强度均明显低于 NZ-1、NZ-2，而伸长率则大于 2 种新型锆合金；同时发现 NZ-1、NZ-2 的强度、伸长率在 2 种测试温度下无显著区别。在 315 °C 下，3 种锆合金的强度均比 25 °C 下低，且 NZ-1 的强度下降最少，表现优异，其次为 NZ-2、Zr-4 降幅最大；同时 NZ-1 屈服强度高于 NZ-2。从软件计算结果可知，如果只考虑合金元素固溶于锆基体中以及晶粒尺寸对位错

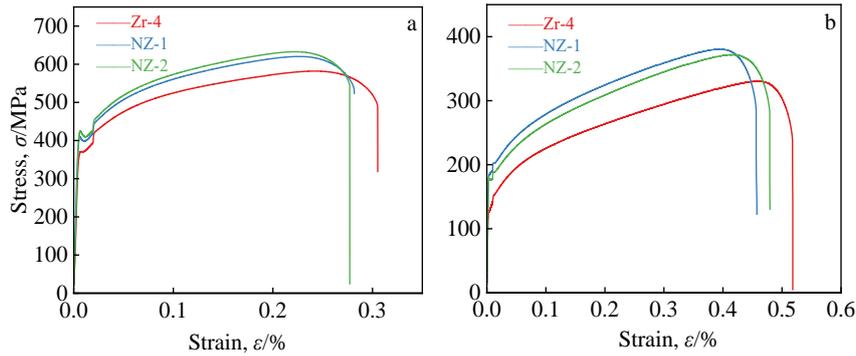


图 2 锆合金的应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curves of three zirconium alloys at the temperature of 25 °C (a) and 315 °C (b)

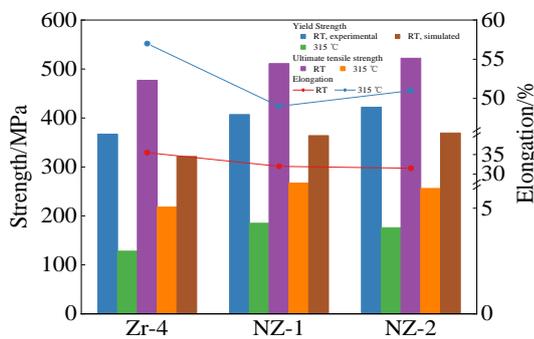


图 3 锆合金在不同温度下的拉伸性能

Fig.3 Tensile properties of three zirconium alloys at different temperatures

运动阻碍作用的程度，2 种新锆合金相较 Zr-4 在强度上均得到大幅提升，这主要归因于 Sn 对晶粒细化的效果最弱。合金元素 Cr、Nb 的添加细化了晶粒。晶粒越细小，晶界越多，阻碍位错运动的作用也越大，导致材料拥有更高的强度。这与文献[20]中讨论的 Nb、Cr 的加强机制相符。软件计算结果与实际原样间不容忽视的差距说明，沉淀相的析出强化是锆合金力学性能提升的重要途径。使用热力学计算软件 Thermal-Calc 计算室温条件下 3 种锆合金的析出相组成，其结果见表 1。由此可知，合金化元素的含量调控使得 3 种锆合金中的析出相具体类型出现明显差异：添加适量的 Nb，增加 Fe、Cr 可使 Laves 相的体积分数有所增加，Fe 更倾向于以  $Zr_3Fe$  的形式存在，Laves 相发生由  $Zr(Cr,Fe)_2$  到  $(Zr,Nb)Cr_2$  的变化，同时开始存在  $\beta$ -Nb 相；Cr 的去除使得 Laves 相全部以  $Zr_2(Ni,Fe)$  的形式存在；过量的 Nb 以  $\beta$ -Nb 的形式析出。

NZ-1、NZ-2 中各种类型的析出相的总体积分数相近，但 NZ-2 在 25 °C 下的强度高于 NZ-1，这与它的高 Nb 含量有关。

表 1 锆合金室温下析出相类型及其体积分数

Table 1 Type and volume fraction (vol%) of precipitated phase in zirconium alloys at room temperature

Precipitated phase	Zr-4	NZ-1	NZ-2
$Zr(Cr,Fe)_2$	0.154	-	-
$(Zr,Nb)Cr_2$	-	0.186	-
$Zr_2(Ni,Fe,Cr)$	0.563	0.558	-
$Zr_2(Ni,Fe)$	-	-	0.55
$\beta$ -Nb	-	0.126	0.394
$Zr_3Fe$	0.572	1.235	1.069

## 2.2 常规单轴拉伸与小冲杆试验间经验公式系数确定

图 4 为锆合金原样进行小冲杆试验的结果。由图 4 可知，锆合金原样的载荷-位移曲线与其他常用材料（如压力容器钢<sup>[21]</sup>、加氢反应器材料等）的试验结果在曲线走势上是相同的，变形均经历弹性弯曲变形阶段、塑性弯曲变形阶段、薄膜伸张变形阶段以及塑性不稳定阶段，但锆合金的塑性不稳定阶段表现更为尖锐。其中 NZ-1 合金的最大加载载荷及其对应的最大位移在数值上均明

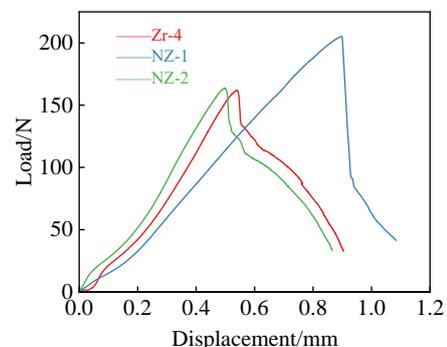


图 4 锆合金原样的 SPT 结果

Fig.4 SPT results of as-received specimens

显高于 Zr-4 和 NZ-2, 这是因为 NZ-1 合金在样品制备时厚度较小。

小冲杆试验得到的试样变形后的载荷-位移曲线与常规拉伸试验的应力-应变曲线有着相同的物理意义, 将其特征指标进行关联在理论上是可行的, 经验公式的建立可用于小样品对应的拉伸性能的评估<sup>[22]</sup>。经过多年研究, 提出了以下强度关联公式<sup>[23-24]</sup>:

$$\sigma_y = \frac{\alpha F_y}{t^2} \quad (1)$$

$$\sigma_u = \frac{\beta F_m}{t \mu_m} \quad (2)$$

式中,  $\sigma_y$  为屈服强度,  $F_y$  为屈服载荷,  $t$  为试样厚度,  $\sigma_u$  为抗拉强度,  $F_m$  为极限载荷,  $\mu_m$  为极限位移,  $\alpha$  和  $\beta$  为与材料有关的系数。

采用 Mao 等<sup>[25]</sup>提出的确定试样屈服载荷的方法即线性拟合塑性弯曲后段与弹性弯曲阶段直线部分求交点对应的曲线载荷对锆合金样品的试验结果进行分析, 能够得到屈服载荷的具体数值, 结合材料厚度测量结果、曲线提供的最大加载载荷等信息可对渗氢样品力学性能的改变进行研究。综合 2.1 中室温下常规单轴拉伸试验的结果以及原样小冲杆测试的相关信息, 通过计算可得经验关联公式 (1)、(2) 中与材料有关的系数  $\alpha$ 、 $\beta$ , 具体数值如表 2 所示。

### 2.3 氢化物对锆合金力学性能的影响

对锆合金渗氢后样品进行 XRD 物相分析如图 5 所示, 其中圆形标记位置为面心立方结构的(111)峰, 结合 PDF 卡片可知气相渗氢条件下氢化物存在且类型为  $ZrH_{1.66}$  ( $\delta$ -氢化物); 其他方形标记为基体 Zr hcp 结构的衍射峰。

图 6 为锆合金渗氢后样品进行小冲杆试验的结果。从图 6 与图 4 的对比可知, 氢化锆合金试样与原样在曲线形状上存在明显差异。渗氢时长为 80 min 时, Zr-4 与 NZ-1 在塑性失稳区域后半部分, 其加载载荷随着位移的增加而稍有增加; 其中 NZ-1 合金的特殊现象区域

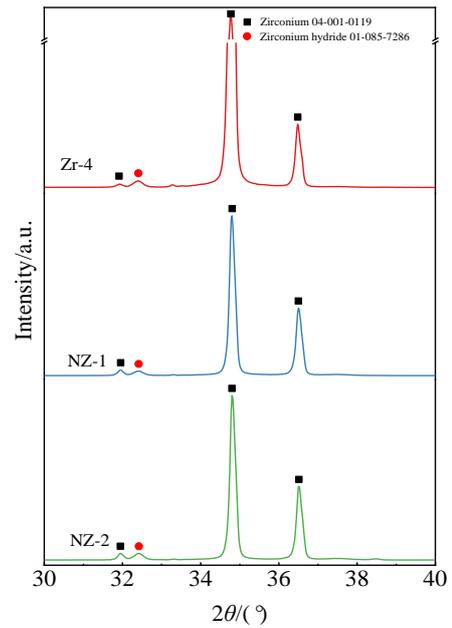


图 5 渗氢后锆合金样品的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of Zr alloys after hydrogen permeation

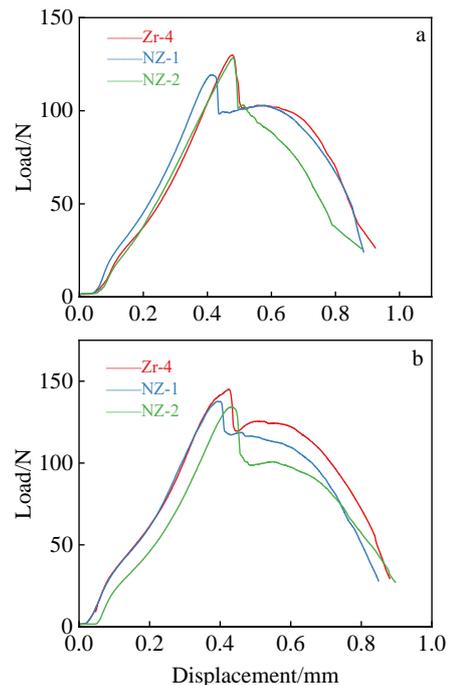


图 6 渗氢锆合金保温不同时间的 SPT 结果  
Fig.6 SPT results of hydrogen-charged Zr alloys held for 80 min (a) and 120 min (b)

表 2 SPT 结果给出的信息以及推导出的系数数值

Table 2 Parameter provided by SPT results and the specific value of the derived coefficient

Parameter	Zr-4	NZ-1	NZ-2
$t/mm$	0.150	0.125	0.158
$F_y/N$	16.9214	10.3186	16.1843
$F_m/N$	161.9533	205.2534	163.7155
$\mu_m/mm$	0.5395	0.8966	0.4975
$\alpha$	0.4880	0.6163	0.6509
$\beta$	0.2383	0.2790	0.2506

长度明显大于 Zr-4, 其最大加载载荷及其对应的最大位移均低于其他 2 种氢化锆合金; 渗氢时间增至 120 min 时, 3 种氢化锆合金在塑性失稳区域后半段均存在载荷继续增加的情况。Zr-4 载荷增加量最大, 而 NZ-1 合金该区域最短。由此可推测, 在锆合金基体中析出的氢化物

的差异导致氢化锆合金 SPT 试验结果的特殊现象。

为了探究 SPT 结果出现特殊现象的原因，对同批渗氢处理未进行减薄操作的样品进行处理，图 7 为 3 种锆合金气相渗氢实验结束后试样截面的金相照片。

在室温条件下氢在锆基体中的固溶度很低，因此氢会以氢化物第二相的形式析出。在锆合金表征分析的相关环节会涉及对氢含量的分析，方法包括热脱附红外吸收光谱法和金相图谱法。试样气相渗氢后在内部均观察到呈团或簇状分布特点的氢化物析出，且氢化物含量随着渗氢时长而增加，氢化物形貌向线型链状转变。对图像进行二值化处理后统计氢化物（黑色像素点）的占比可得截面内氢化物的面积分数，文献[26]中的换算公式，通过计算可得氢化物的体积分数，统计结果以及计算获

得的氢含量如表 3 所示。由表 3 可知，Zr-4 合金的吸氢性能最优异，因此，相同实验条件下析出的氢化物含量最低。渗氢时长达到 80 min 时，NZ-1 中氢化物含量比 Zr-4 高出 1 倍多，这归因于锆合金中添加的合金元素 Fe、Cr 可作为氢原子的捕获位点，能够直接降低氢在氧化物中的扩散率；就尺寸而言，Zr-4 中析出的氢化物最为短小，NZ-1 中氢化物长度大于 NZ-2。渗氢时长对 NZ-1 合金中氢化物含量的增加影响最小，而 Zr-4 的增幅最大。渗氢时长增至 120 min 时，Zr-4、NZ-2 中氢化物构型呈现为沿板材轧向在长度方向上彼此连接的形貌。相较于其他 2 种样品，氢化物在 NZ-2 中的取向更为一致，近乎平行于样品表面。而 NZ-1 中氢化物的构型与在 80 min 时相比无明显变化。锆合金中添加的合金元素，如 Fe、Cr 等也可

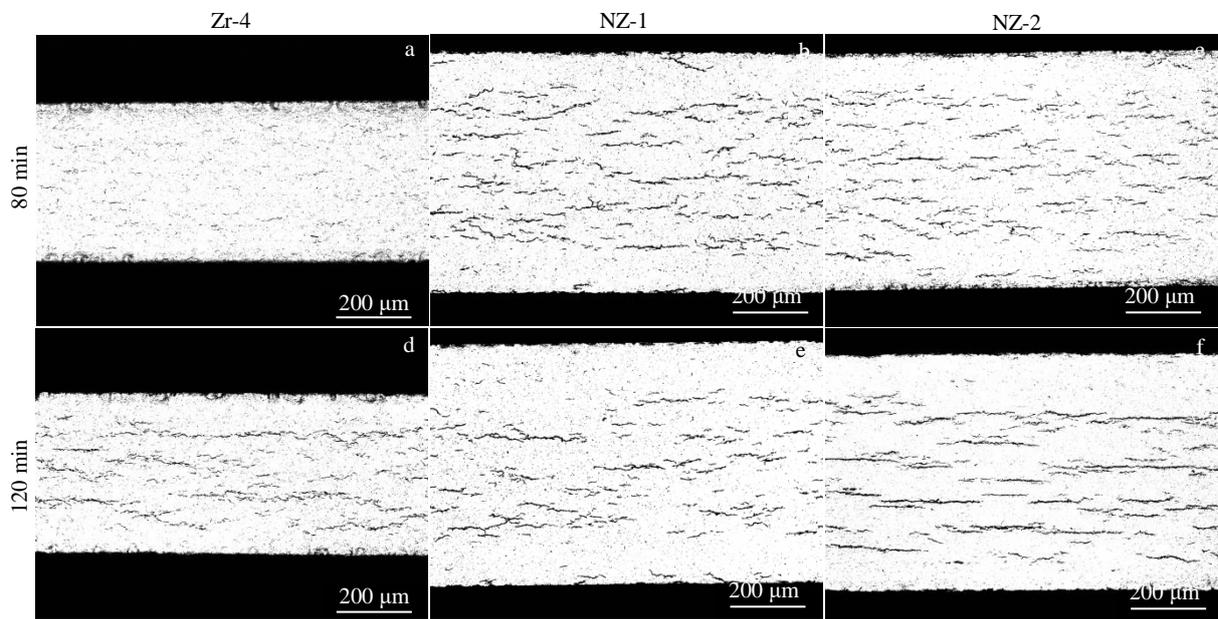


图 7 锆合金板材试样气相渗氢处理后的氢化物 OM 形貌

Fig.7 OM morphologies of hydride of zirconium alloy sheet samples after gaseous hydrogen permeation

表 3 渗氢锆合金试样内的氢含量

Table 3 Hydrogen contents in hydrogen-charged specimens held for different durations

Hydrogen content	Zr-4	NZ-1	NZ-2
$f_{\text{hydrides}}/\text{vol}\%$ (hydrogenation for 80 min)	0.66	1.70	1.31
$f_{\text{hydrides}}/\text{vol}\%$ (hydrogenation for 120 min)	1.32	1.81	1.85
$W_{\text{H}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (hydrogenation for 80 min)	100	258	199
$W_{\text{H}}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (hydrogenation for 120 min)	200	275	282

Note:  $f_{\text{hydrides}}$ —volume fraction of hydrides,  $W_{\text{H}}$ —parts per million by mass of hydrogen

形成第二相沉淀物，这些沉淀物可作为氢迁移的首选路径或成为储氢场所<sup>[27]</sup>。Couet 等<sup>[28]</sup>发现吸氢分数随时间和合金成分发生显著变化，提出 Nb 在氧化物/水界面处发生氧化形成  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ，并作为局部供体在氧化物层吸收质子前将其还原为氢，因而 Nb 元素可减少氢的吸收分数。这与本研究中氢化物体积分数的结果并不相符，表明在所研究的材料体系中，Fe 对吸氢性能的影响占主导地位，并会增加材料对氢的吸收。结合表 1 中析出相类型及体积分数可知，在含 Nb 的情况下，Fe 会以  $\text{Zr}_2(\text{Ni},\text{Fe})$  型第二相粒子的形式存在，Ni 会增加氢吸收<sup>[29]</sup>，即第二相由  $\text{ZrCr}_2$  型转变为更亲氢的类型。此外，合金元素 Fe 的增加由于其在  $\alpha\text{-Zr}$  中的低固溶度会导致  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  相含量的显著增加，它对缺陷的几何形状、数量等方面的影响

效应会改变氢在锆合金中的行为, 增加氢通过缺陷进入基体的途径<sup>[30]</sup>。

材料的基本特征在气相渗氢处理后发生变化, 因此, 表 2 中系数  $\alpha$  和  $\beta$  的数值不能用于推算氢化锆合金试样的强度。从 SPT 中得到的载荷信息表明: 与锆合金原样相比, 氢化物析出使 Zr-4 和 NZ-1 的屈服载荷增加, 且屈服载荷随着氢化物含量的增加而增加; 氢化物的存在使 NZ-2 的屈服载荷减小, 渗氢时间的延长对该指标无明显影响。氢化物沉淀使 3 种锆合金的最大加载载荷均减小, 但会随着渗氢时间的延长出现一定程度的恢复, 极限位移随着氢化物含量的提高而不断减小。渗氢 80 min 的 NZ-1 与渗氢 120 min 的 Zr-4、NZ-2 中氢化物构型均呈现为长链状并平行于试样表面分布, 这与 SPT 载荷-位移曲线中塑性失稳后半阶段中的特殊现象相符。根据图 4、图 6 在曲线形状上的不同可直观地了解到“平台区域”是由于渗氢的实验行为带来的结果。根据文献可知在低氢含量下呈团或簇状分布的氢化物之间的连通性较差, 因此由氢化物开裂引起的裂纹不能在厚度方向上有效扩展; 具有长的类似纤维状的氢化物微观组织的试样中氢化物和锆基体均以滑移协调变形<sup>[31]</sup>, 而这种构型会使裂纹尖端应力松弛从而减缓裂纹扩展速率。

由此可推测, 长链状分布的氢化物使锆合金具有更高的断裂韧性。当这些氢化物彼此连接且具有强取向时, 材料强度会大幅下降; 若较长的氢化物在基体中独立分布, 材料基体的强度则会增加。

### 3 结 论

1) 2 种新锆合金 NZ-1、NZ-2 的强度较商用成熟的 Zr-4 来说更高, 这是由于 Sn 对晶粒细化的效果最弱。

2) 样品的实际强度与理论计算值间不容忽视的差异证明析出强化是锆合金力学性能提升的重要途径, 调控合金成分能改变析出相的类型以及含量, 具体表现为: 增加的 Fe 更倾向于以  $Zr_3Fe$  的形式存在; 添加 Nb、增加 Cr 含量, Laves 相由  $Zr(Cr,Fe)_2$  转变为  $(Zr,Nb)Cr_2$ , 同时开始生成  $\beta-Nb$  相; 去除 Cr 使得 Laves 相全部以  $Zr_2(Ni,Fe)$  的形式存在; 过量的 Nb 以  $\beta-Nb$  的形式析出。

3) 将常规单轴拉伸试验结果与 SPT 相关联, 确定了经验公式中与锆合金材料本身相关的系数  $\alpha$ 、 $\beta$  的具体数值。

4) 吸氢后样品在室温下的载荷-位移曲线的塑性不稳定阶段出现特殊现象即载荷继续增加, 与普通材料的实验结果差异显著。通过金相手段对气相渗氢处理试样进行形貌表征以及氢化物含量计算以研究造成特殊现象的原因, 推测氢化物与基体断裂韧性上的差异、以及氢

化物相特殊的长链构型及其强取向性与这一现象有着重要关联, 同时发现在所研究的材料体系中, Fe 对吸氢性能的影响占主导地位, 它会增加材料对氢的吸收。

### 参考文献 References

- [1] Ghosal S K, Palit G C, De P K. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*[J], 2001, 22(2): 519
- [2] Zhang Yin(张 寅), Zhang Cheng(张 诚), Yuan Gaihuan(袁改焕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2507
- [3] Bao Z, Li X, Zhang F et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 426
- [4] Motta A T, Capolungo L, Chen L Q et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 518: 440
- [5] Simpson L A, Cann C D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 87(2-3): 303
- [6] Kim J S, Kim T H, Kook D H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 456: 235
- [7] Huang J H, Huang S P, He C S. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 28(12): 1537
- [8] Gill B J, Bailey J E, Cotterill P. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1975, 40(1): 129
- [9] Daunys M, Dundulis R, Grybenas A et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2008, 238(10): 2536
- [10] Puls M P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1988, 19: 1507
- [11] Hong S I, Lee K W. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340: 203
- [12] Yamauchi A, Ogata K. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2020, 57(3): 301
- [13] Daum R S, Majumdar S, Liu Y et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2006, 43(9): 1054
- [14] Nagase F, Sugiyama T, Fuketa T. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2009, 46(6): 545
- [15] Zhang Yuqing(张玉晴), Zhang Dongdong(张东东), Kuang Jie(匡 杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 719
- [16] Torres J, Gordon A P. *Journal of Materials Science*[J], 2021, 56: 10707
- [17] Lee H M, Park J S, Chung I H et al. *ASME 2013 Pressure Vessels and Piping Conference*[C]. New York: ASME, 2013: V06BT06A014
- [18] Chen Xuehui(陈学辉). *Research on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Hydrogenation Reactor Material by Small Punch Test*(小冲杆试验技术评价加氢反应器材料的氢脆敏感

- 性研究)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016
- [19] Garc í T E, Rodr íguez C, Belzunce F J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 664: 165
- [20] Yang H L, Shen J J, Matsukawa Y *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2015, 52(9): 1162
- [21] Arunkumar S, Prakash R V. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2016, 69(6): 1245
- [22] Guan Kaishu(关凯书), Wang Zhiwen(王志文), Xu Tong(徐彤) *et al. Pressure Vessel Technology*(压力容器)[J], 2010, 27(8): 40
- [23] Vorlicek V, Exworthy L F, Flewitt P E J. *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30: 2936
- [24] Garc í T E, Rodr íguez C, Belzunce F J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 708
- [25] Mao X, Takahashi H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 150: 42
- [26] Chen B Q, Tian D R, Li D *et al. Material Sciences*[J], 2021, 11: 911
- [27] Stoll U, Slavinskaya N. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2023, 60(5): 573
- [28] Couet A, Motta A, Comstock R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 451: 1
- [29] Murty K L, Charit I. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2006, 48(4): 325
- [30] Cox B, Wong Y M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 270(1-2): 134
- [31] Li Jianghua(李江华). *A Study on the Hydride Precipitation Mechanism and Fatigue Cracking in a Zr-Sn-Nb Alloy Cladding Tube*(Zr-Sn-Nb 合金包壳管中氢化物析出机制及疲劳开裂行为研究)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020

## Evaluation of Tensile Properties of Hydrogen-Charged Zirconium Alloy Materials Based on Small Punch Test Technique

Wei Yaxuan<sup>1,2</sup>, Lv Shasha<sup>3</sup>, Li Zhengcao<sup>2</sup>, Wang Dingqu<sup>1</sup>

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Key Lab of Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Key Laboratory of Beam Technology, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Zr-4 and other two new zirconium alloy materials were subjected to conventional tensile tests at room temperature and 315 °C. The precipitation phase changes caused by composition differences were analyzed based on the calculation results. And the importance of precipitation strengthening mechanism was proposed for the performance improvement of zirconium alloys. The mechanical properties of zirconium alloy were tested for the first time by small punch test (SPT). The coefficient values related to the zirconium alloy material itself were determined in the empirical formula between the conventional tensile test and the small punch test results. The feasibility of the small punch test for the evaluation of the tensile properties of zirconium alloys was verified. Zr-4 and other two new zirconium alloys were hydrogen-charged at 400 °C by gaseous hydrogen permeation, and their mechanical properties were tested by SPT. The results show that the hydrogen-charged Zr alloys have a special phenomenon of “platform region” in the plastic instability stage of the load-displacement curve. The morphological characteristics of hydrides were characterized by metallographic analysis and their contents were quantitatively estimated. It is speculated that the difference in the fracture toughness between hydrides and matrix, the special long chain configuration of the hydride phase and its strong orientation have an important correlation with this phenomenon.

**Key words:** zirconium alloy; small punch test; hydride; mechanical properties

---

Corresponding author: Li Zhengcao, Ph. D., Professor, Key Lab of Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, E-mail: zcli@tsinghua.edu.cn