

氢对 N36 锆合金包壳管环向拉伸性能的影响

徐春容¹, 赵文金¹, 谢梦², 陈乐¹, 王朋飞¹

(1. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213)

(2. 西部新锆核材料科技有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 核反应堆运行期间燃料元件锆合金包壳发生腐蚀吸氢至延性降低, 包壳延性降低的程度与吸收的氢含量有必然的联系。采用气相渗氢方法, 获得了氢含量在 100~1000 $\mu\text{g/g}$ 范围的试样, 开展了不同氢含量对 N36 锆合金管环向拉伸性能的影响研究。结果表明, 当氢含量高于约 150 $\mu\text{g/g}$ 时, 延伸率随着氢含量的增加而降低, 当氢含量达到 1000 $\mu\text{g/g}$ 左右, 延伸率降低到 9% 左右, 仍保留有一定的延性; 1000 $\mu\text{g/g}$ 范围内的氢含量对 N36 锆合金包壳管拉伸强度和屈服强度的影响都很小。吸氢后 N36 锆合金包壳管环向拉伸的断裂模式与氢含量有直接的关系, 随着氢含量的增加, 断口形式表现为从 45° 剪切断裂到杯锥状断裂再到正向断裂的特征。

关键词: N36 锆合金包壳管; 氢含量; 氢化物; 环向拉伸性能

中图分类号: TL341; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3922-06

核反应堆中燃料元件锆合金包壳是阻止核裂变产物释放的第一道屏障, 要求在使用过程中不能发生破损, 其性能决定了燃料元件的安全性、可靠性及使用寿命。为了降低核电成本, 提高核燃料利用率, 反应堆朝着高燃耗、长周期方向发展, 这对锆合金包壳材料性能提出了更高的要求, 包括腐蚀性能、吸氢性能、力学性能及辐照尺寸稳定性等^[1]。为此世界上主要的核应用大国都相继开发了高性能锆合金包壳材料, 如法国的 M5 合金、美国的 ZIRLO 合金、俄罗斯的 E635 合金、德国的 ELS 合金、日本的 NDA 和 MDA 合金、韩国的 HANA 合金等, 其中 M5、ZIRLO 以及 E635 都已实现商业应用并获得了较好的使用经验^[1-3]。N36 锆合金为我国自主研发的先进包壳材料, 堆外应用性能及堆内辐照都显示其具有优良的综合性能, 具有良好的应用前景。

在反应堆运行条件下, 锆合金包壳与高温冷却水发生氧化还原反应而导致腐蚀吸氢, 当氢含量超过其溶解度时会以氢化物的形式析出。氢化物是一种脆性相, 导致材料延性降低; 所以燃料棒锆合金包壳吸氢致脆存在破损的潜在风险, 已成为限制锆合金包壳寿命的因素之一。尤其是反应堆在高燃耗长周期运行条件下, 锆合金包壳的吸氢量必然增加。研究发现, 随着氢含量的增加, 锆合金包壳的延性不断降低, 甚至发生脆性转变; 且吸氢致脆的程度受到合金成分、热处理状态的影响, 不同合金成分、热处理条件的锆合

金发生脆性转变的氢含量也不相同^[4-9]。本研究采用气相渗氢方法获得不同氢含量的试样, 研究不同氢含量形成氢化物对 N36 锆合金包壳管环向拉伸性能的影响, 对评价 N36 锆合金包壳管的堆内服役性能和确保反应堆安全运行都具有重要意义。

1 实验

材料为名义尺寸 $\Phi 9.5 \text{ mm} \times 0.57 \text{ mm}$ 的 N36 锆合金包壳管, 再结晶状态。其名义成分(质量分数, %)为: Zr-1.0Sn-1Nb-0.3Fe。

采用气相渗氢方法获得含氢试样。渗氢温度 400 °C, 渗氢时通入氢气和氩气混合气体 (2.5% H_2 +97.5% Ar, 体积比), 通过改变气体流量和保温时间获得不同氢含量的试样。应用化学分析方法测量试样的含氢量, 表 1 为采用不同试验条件渗氢时获得的氢含量。1#~5# 渗氢条件对应的氢含量分别为: 98、154、315、513 和 956 $\mu\text{g/g}$ 。应用金相试样制备技术和光学显微镜 (OM) 分析氢化物。

表 1 气相渗氢条件及对应的氢含量

Table 1 Hydriding parameters and hydrogen content					
No.	1#	2#	3#	4#	5#
Gas flow/ L h^{-1}	50	50	50	50	200
Holding time/h	1	2	4	6	6
Hydrogen content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	98	154	315	513	956

收稿日期: 2016-12-10

作者简介: 徐春容, 女, 1981 年生, 博士, 副研究员, 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213, 电话: 028-85903862, E-mail: tomato204@163.com

环向拉伸试样设计为5 mm 长的等宽圆环,将获得不同氢含量试样在 WDML-5型拉伸试验机上进行室温环向拉伸试验。采用应变控制模式,加载速率为0.5 mm/min。拉伸时由设计的半圆芯块和夹具将试样装夹在试验机上,并通过夹具的上下分离使试样受到环向力。拉伸结果的数据处理参考文献[10]进行。应用扫描电子显微镜(SEM)观察环向拉伸断口特征。

2 结果与分析

2.1 氢化物形貌

图 1a~1e 分别对应表 1 中编号 1#~5# 5 种不同氢含量试样横截面上的氢化物形貌,由图可见 N36 锆合金包壳管渗氢后氢化物主要沿周向分布。氢化物在锆合金中沿一定的惯习面析出,其中最常见惯习面为 $(10\bar{1}7)$ [11,12],此面与基面 (0002) 的夹角约为 14.7° ,因此可近似认为沿 (0002) 基面析出。由于六方晶系的锆合金在加工时会产生强烈的织构,对于锆合金管材 (0002) 基极主要取向为径向,因此观察到的氢化物基本沿管材周向方向析出。正是由于锆合金中的氢化物沿一定惯习面析出的特征,在图 1 中可见随着氢含量的增加,氢化物仍然在先析出氢化物的位置上析出呈重叠分布,使氢化物条变得粗大。但是可以明显地发现,当氢含量超过约 $300 \mu\text{g/g}$ 后开始出现径向氢化物,并且随着氢化物的增多,径向氢化物数量和尺寸都在增加(图 1c~1e)。说明此时除了常见 $10\bar{1}7$ 惯习面外,还应有其它的惯习面。氢化锆体积比锆基体大,如 δ -氢化物 $(\text{ZrH}_{1.6})$ 体积比锆基体大

17% [13],因此当氢化物析出时会引起晶格变形而形成内应力。图 1 中氢化物析出位置增多可能是由于氢含量的增加导致氢化物形成时产生的较大应力,迫使一些氢化物在其它有利位置形核析出长大。

2.2 环向拉伸性能

图2为不同氢含量试样的环向拉伸获得的工程应力-应变曲线,其中氢含量近似零的试样为原始管材。由图可见,在发生塑性变形前,渗氢试样与未渗氢试样的应力-应变曲线相似,在环向拉伸初始阶段均未观察到严格的弹性变形。这是由于受力初期半圆芯块分离处存在的强烈弯矩使圆弧段沿加载方向变形而发生展平,即弯曲效应现象,但弯曲效应并不影响环向拉伸强度 [14]。随着展平阶段的完成,可观察到一段呈直线的应力-应变曲线。说明当芯块分离处的圆环变为直形段后,此时的受力状态近似于标准的单轴拉伸,这一段曲线应是在应力小于屈服强度时产生的弹性变形阶段。因此排除拉伸初期的弯曲效应,N36锆合金包壳管环向拉伸的变形过程仍然可分为弹性变形、塑性变形和不均匀变形3个阶段。另外,从图中可看出未渗氢试样以及不同氢含量试样开始发生塑性变形和到达最大拉伸强度对应的应变值基本相同,且都未表现出明显的屈服现象,表明氢含量对 N36锆合金包壳管周向变形过程中弹性变形和均匀塑性变形阶段影响较小。而氢含量对应力-应变曲线的影响主要表现在不均匀塑性变形阶段,随着氢含量的增加,不均匀变形对应的应变值明显减小。

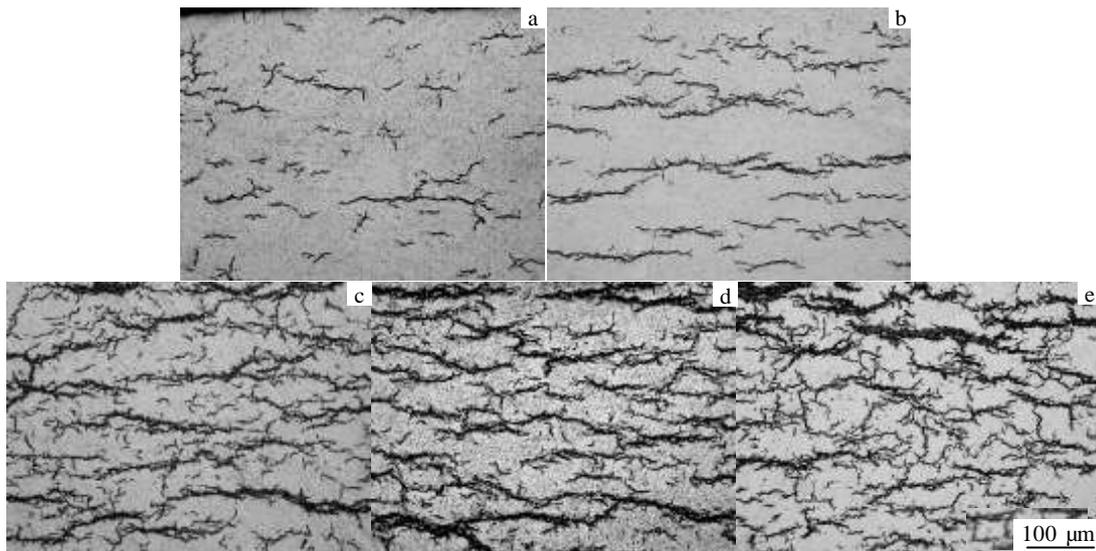


图 1 不同氢含量试样的氢化物形貌

Fig.1 Optical micrographs of the hydride microstructures with different hydrogen contents: (a) $98 \mu\text{g/g}$, (b) $154 \mu\text{g/g}$, (c) $315 \mu\text{g/g}$, (d) $513 \mu\text{g/g}$, and (e) $956 \mu\text{g/g}$

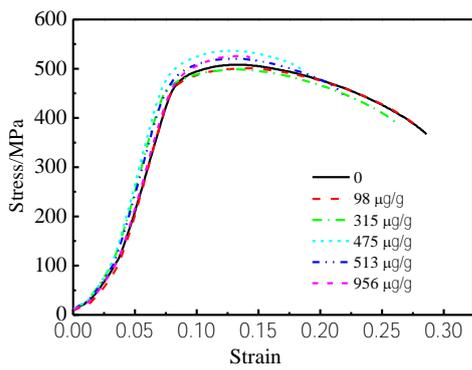


图 2 不同氢含量试样环向拉伸工程应力-应变曲线

Fig.2 Engineering stress-strain curves of N36 cladding specimens with different hydrogen contents

表 2 为不同氢含量试样经环向拉伸试验获得的拉伸强度、屈服强度和延伸率结果，图 3 为不同氢含量试样抗拉伸强度、屈服强度和延伸率的关系曲线。由图表可以发现，当氢含量低于 150 $\mu\text{g/g}$ 左右时，吸氢对抗拉伸强度、屈服强度和延伸率的影响较小；当氢含量增加到 300 $\mu\text{g/g}$ 时，抗拉伸强度和屈服强度略有增加，但随着氢含量的继续增加直到 1000 $\mu\text{g/g}$ ，抗拉伸强度和屈服强度基本不变。与此同时随着氢含量的增加，延伸率却大大降低，从未渗氢试样的 34% 降低到 9% 左右。

氢含量对锆合金包壳管力学性能的影响研究表明：当氢含量到达一个临界值时，材料便发生脆断，即发生韧脆转变，甚至使材料的塑性降为零。0.5 mm 厚的 Zr-2 板，应力退火状态的临界氢含量为 1050 $\mu\text{g/g}$ ，再结晶板为 700 $\mu\text{g/g}$ ， β 处理板为 100 $\mu\text{g/g}$ ^[4]；低锡 Zr-4 包壳管的临界氢含量为 600 $\mu\text{g/g}$ ^[5]，Zr-4 包壳管的临界氢含量为 1700 $\mu\text{g/g}$ ^[6]。可见不同合金成分、热处理状态等使得不同锆合金材料间发生韧脆转变的临界氢含量不同。对于 N36 锆合金包壳管，1000 $\mu\text{g/g}$ 氢含量时对应的延性为 9% 左右，说明现有工艺下获得的 N36 锆合金包壳管吸氢发生韧脆转变对应的临界氢含量高于 1000 $\mu\text{g/g}$ 。

表 2 不同氢含量试样环向拉伸结果

Table 2 Ring tensile test results of N36 cladding specimens with different hydrogen contents

Hydrogen content/ $\mu\text{g g}^{-1}$	0	98	154	315	513	956
R_m/MPa	499	504	508	527	533	532
$R_{p0.2}/\text{MPa}$	472	477	475	505	503	501
Ductility/%	34	33	33	21	16	9.3

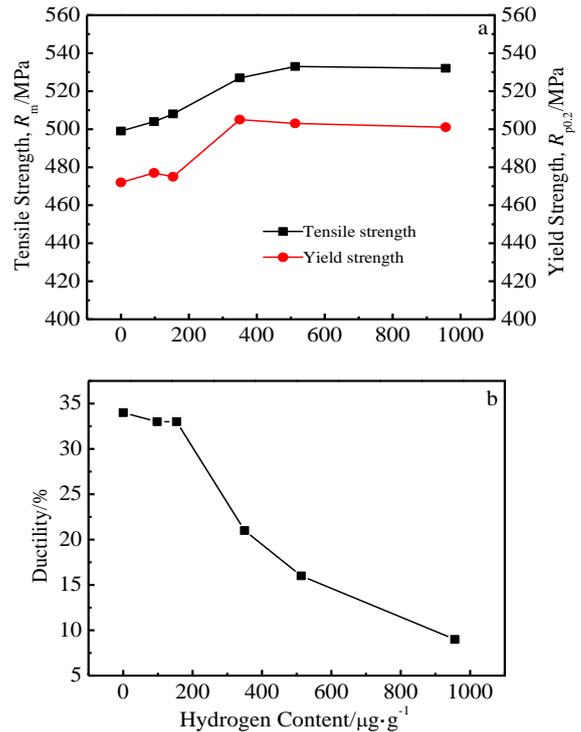


图 3 氢含量对屈服强度、抗拉伸强度及延伸率的影响

Fig.3 Effect of hydrogen content on the tensile strength, yield strength (a) and ductility (b)

从不同氢含量 N36 锆合金包壳管的环向拉伸结果看，当氢含量低于约 150 $\mu\text{g/g}$ 时，氢化物对 N36 锆合金管延性的影响很小；而当氢含量高于约 300 $\mu\text{g/g}$ 后，氢化物才导致 N36 锆合金管延性的明显降低，且随着氢含量的增加，延性逐渐降低。结合图 1 中不同氢含量的氢化物形貌可以发现，氢含量高于 300 $\mu\text{g/g}$ 后，N36 锆合金管中开始析出径向氢化物，并随着氢含量增加而增加。因此分析认为 N36 锆合金管吸收一定氢含量后导致其延性降低的原因是由高密度氢化物与径向氢化物共同作用的结果，Yan^[6]以及 Lee 等^[8]也曾提出过与此相同的观点。

2.3 断口特征

图 4 为不同氢含量试样环向拉伸断裂特征形貌。由图可见，拉断试样呈椭圆状，拉伸过程中试样在靠近半圆芯块分离处对称的两段圆弧发生颈缩，并最终在一边发生断裂。从断口特征看，断裂模式与氢含量的多少有直接的关系。随着氢含量的增加，断口形式从 45° 剪切断裂到杯锥状断裂再到正断。未渗氢试样以及氢含量低于 150 $\mu\text{g/g}$ 左右时，试样沿 45° 切断，断口位置发生明显颈缩；而氢含量约为 300 $\mu\text{g/g}$ 时，断口形式为杯锥状断裂，缩颈位置宽度增加；氢含量

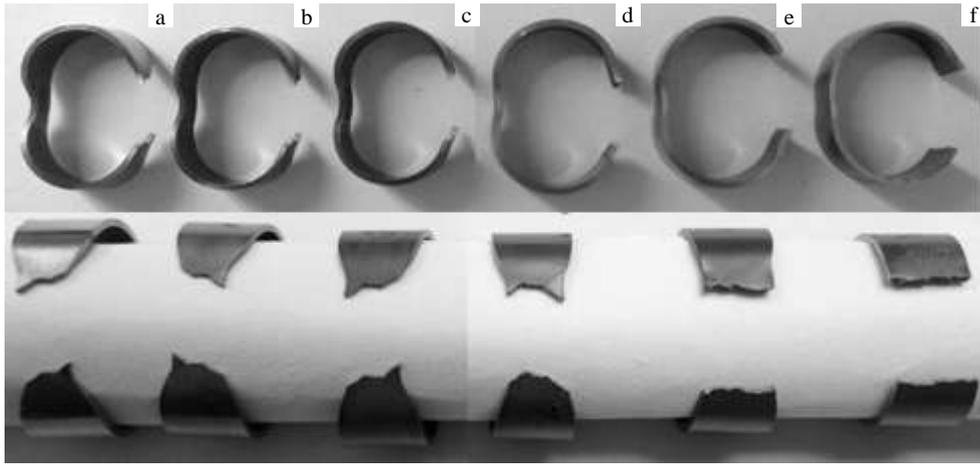


图 4 不同氢含量试样环向拉伸断裂特征

Fig.4 Fracture patterns of specimens with different hydrogen contents: (a) 0 $\mu\text{g/g}$, (b) 98 $\mu\text{g/g}$, (c) 154 $\mu\text{g/g}$, (d) 315 $\mu\text{g/g}$, (e) 513 $\mu\text{g/g}$, and (f) 956 $\mu\text{g/g}$

约为 500 $\mu\text{g/g}$ 时，断裂形式接近于正断，但仍可观察到一定的塑性变形，而氢含量接近 1000 $\mu\text{g/g}$ 时，断口表现为正断，几乎没有颈缩形成。可见，随着氢含量的增加，塑形变形程度越来越低，缩颈位置也越来越宽，表明断面收缩率不断降低。

图 5a, 5b 分别为氢含量 154 和 956 $\mu\text{g/g}$ 试样拉伸断口的 SEM 低倍照片，其中图 5a 的断口特征为 45° 切断，图 5b 的断口特征为正断。由图可见，45° 切断时从断口边缘到中心依次为剪切唇区、放射纤维区和纤维区 3 个区域，为典型的韧性断口特征；正断断口基本垂直于拉伸载荷方向，断口表面粗糙，颜色较 45° 切断的光亮。图 6a~6c 分别为氢含量 154 $\mu\text{g/g}$ 试样 45° 切断时剪切唇区、放射纤维区和纤维区 3 个区域的放大倍数的 SEM 照片。由图可见，剪切唇区的表面较光滑，呈现出拉长的韧窝形貌；放射纤维区和纤维区形貌均为等轴韧窝；且从断口边缘到中心，韧窝尺寸逐

渐变大变深。断口不同区域韧窝形貌和尺寸反映了不同区域的受力状态和变形大小。在剪切唇区，材料主要受剪切力，而纤维区和放射纤维区主要受到正应力；断口中心区域产生的塑性变形最大，而从中心到边缘逐渐减小，因此断口不同位置的韧窝形貌不同。

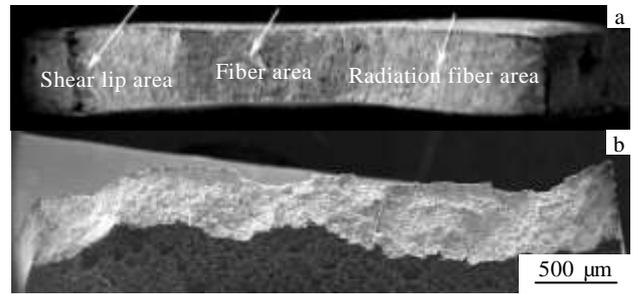


图 5 不同氢含量试样的断口宏观形貌

Fig.5 SEM images of different fracture patterns of specimens with different hydrogen contents: (a) 154 $\mu\text{g/g}$ and (b) 956 $\mu\text{g/g}$

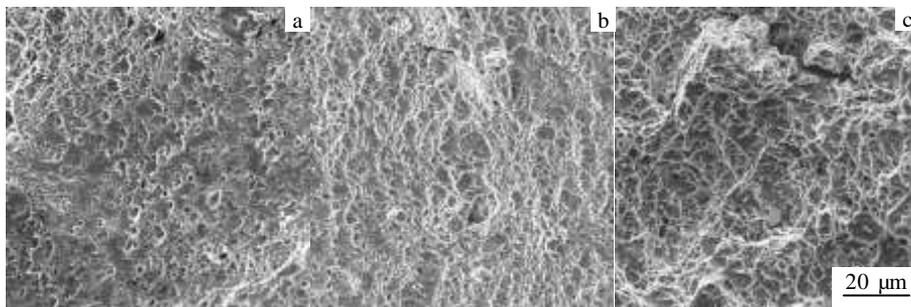


图 6 氢含量 154 $\mu\text{g/g}$ 试样 45° 切断时断口不同区域微观形貌

Fig.6 SEM images of different areas in 45° shear type fracture of specimen with hydrogen content of 154 $\mu\text{g/g}$: (a) shear lip area, (b) radiation fiber area, and (c) fiber area

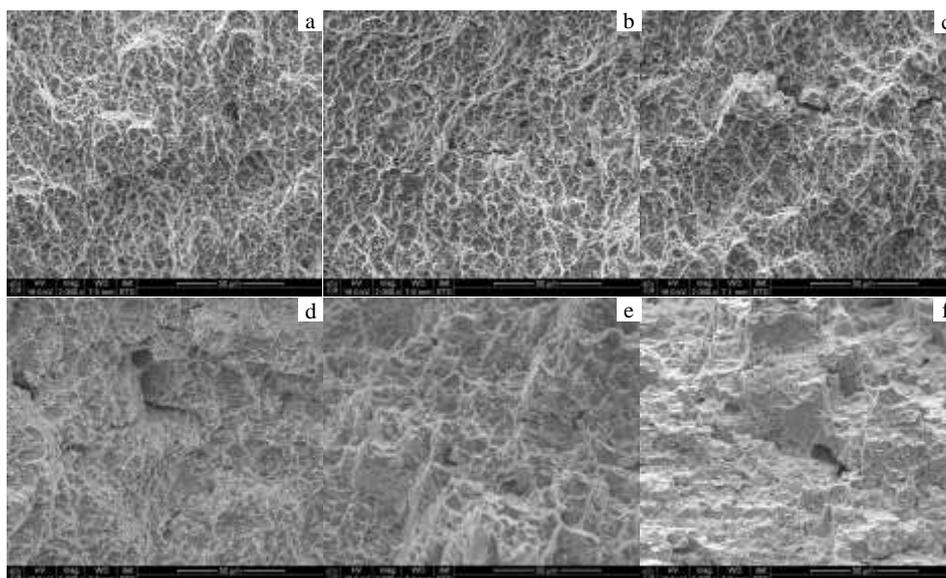


图 7 不同氢含量试样断口的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of specimens with different hydrogen contents: (a) 0 μg/g, (b) 98 μg/g, (c) 154 μg/g, (d) 315 μg/g, (e) 513 μg/g, and (f) 956 μg/g

图 7 为不同氢含量试样断口中心区域微观形貌的 SEM 照片。从图中可以看出，氢含量低于 150 μg/g 时，断口形貌为韧窝断裂，相比未渗氢试样，在渗氢试样上发现少量的由脆性氢化物引起的二次裂纹。当氢含量超过 300 μg/g 时，可以发现很多解理台阶、撕裂岭，并且随着氢含量的增加，解理台阶数量增多，二次裂纹的深度和宽度增加，解理面更加明显。值得一提的当氢含量为约 300 μg/g 时，虽然宏观断口形式呈杯锥状，但其微观形貌表现为准解理断口，具有脆性断裂特征。

3 结 论

1) 采用气相渗氢法可获得不同氢含量试样。N36 锆合金包壳管中氢化物主要沿管周向分布；当氢含量超过约 300 μg/g 开始出现径向氢化物，并且随着氢含量的增加，径向氢化物数量和尺寸都在增加。

2) 氢主要对 N36 锆合金包壳管的延性有较大影响。当氢含量高于约 150 μg/g 时，对延伸率才有较明显的影响，并随着氢含量的不断增加延伸率降低；当氢含量为 1000 μg/g 左右时，延伸率降低到 9% 左右。高氢含量下试样延性的降低是由高密度氢化物与径向氢化物共同作用的结果。

3) N36 锆合金包壳管环向拉伸的断裂模式与氢含量的多少有直接的关系，随着氢含量的增加，断口

形式从 45° 剪切断裂到杯锥状断裂再到正断，呈准解理或脆性断裂特征。

参考文献 References

[1] Zhao Wenjin(赵文金), Zhou Bangxin(周邦新), Miao Zhi(苗志) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2005, 39(S1): 2

[2] Zhao Wenjin(赵文金). *Rare Metal Letters*(稀有金属快报)[J], 2004, 23(5): 15

[3] Wang Xufeng(王旭峰), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(2): 71

[4] Arsene S, Bai J B, Bompard P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34(3): 553

[5] Kim J H, Lee M H, Choi B K et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2006, 236(18): 1867

[6] Yan Y, Blackwell A, Plummer L et al. *2013 International High-Level Radioactive Waste Management Conference*[C]. Albuquerque: ANS, 2013: 11

[7] Hsu H H, Chiang M F, Chen Y C. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 447(1-3): 56

[8] Lee K W, Hong S I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 346(1-2): 302

[9] Kim J H, Lee M H, Choi B K et al. *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2007, 431(1-2): 155
- [10] Xiao Qiaolian(肖巧莲), He Quanbo(何全波), Cao Zhongtai(曹仲泰) *et al. Research vol of Domestic Zr-4(国产锆-4合金性能研究论文集)*[C]. Chengdu: Nuclear Power Institute of China, 1994: 42
- [11] Chung H M, Strain R V, Billonee M C. *ASTM STP-1423*[C]. Philadelphia: ASTM, 2001: 561
- [12] Sawatzky A, Ells C E. *ASTM STP-1354*[C]. Philadelphia: ASTM, 1998: 32
- [13] Liu Jianzhang(刘建章), Zhao Wenjin(赵文金), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al. Nuclear Structure Materials(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 147
- [14] Yan Meng(闫萌), Peng Qian(彭倩), Wang Pengfei(王鹏飞) *et al. Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2012, 33(S2): 13

Effect of Hydrogen on Ring Tensile Properties of N36 Zirconium Alloy Cladding Tubes

Xu Chunrong¹, Zhao Wenjin¹, Xie Meng², Chen Le¹, Wang Pengfei¹

(1. Science Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

(2. Western Energy Material Technologies Co. Ltd, Xi'an 710016, China)

Abstract: Zirconium alloy fuel cladding picks up hydrogen during operation through a corrosion reaction with coolant water, which reduces the ductility of the cladding. However, there is a connection between the extent of hydride embrittlement and hydrogen concentration. The effect of hydrides formed by the gas hydrogen charging method with hydrogen content between 0~1000 $\mu\text{g/g}$ on the ring tensile properties of N36 zirconium alloy cladding tubes was investigated. Results show that the ductility declines with the increasing of hydrogen concentration when exceeding 150 $\mu\text{g/g}$ hydrogen content level. The ductility decreases to 9% when the hydrogen content is about 1000 $\mu\text{g/g}$. But the hydrogen concentration within 1000 $\mu\text{g/g}$ has little effect on the tensile strength and yield strength. The fracture pattern is found to depend strongly on the hydrogen concentration. With the increase of hydrogen, the fracture types change from 45° shear type fracture to cup and cone type fracture to chisel edge type fracture.

Key words: N36 zirconium alloy cladding tube; hydrogen concentration; hydride; ring tensile properties

Corresponding author: Xu Chunrong, Ph. D., Associate Research Fellow, Science Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, P. R. China, Tel: 0086-28-85903862, E-mail: tomato204@163.com