

氢对锆合金模拟 LOCA 试验后残余塑性的影响

刘 鑫, 涂蒙河, 李 燊, 王 辉, 胡 勇

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要: 锆合金包壳在堆内吸氢, 失水事故 (LOCA) 下锆合金包壳会脆化, 含氢包壳在事故进程或事故后续处理中更易破裂, 造成放射性产物泄漏。对不同氢含量 (0、195、310、395 $\mu\text{g/g}$) 锆合金模拟 LOCA 试验后残余塑性进行研究, 探索了氢对锆合金模拟 LOCA 试验后残余塑性的影响机制。结果表明, 随氢含量的增加, 在模拟 LOCA 试验后锆合金残余塑性下降。氢的加入对锆合金显微组织结构影响较小, 氢对锆合金微观组织结构的影响不是导致锆合金残余塑性降低原因。氢的存在导致锆合金模拟 LOCA 试验后残余塑性下降的原因之一是氢增加造成锆合金 prior- β 相中吸收氧含量提高, 从而降低锆合金残余塑性, 其次氢可能以饱和固溶或细小的氢化物脆性相方式存在于 prior- β 相中, 也造成锆合金残余塑性下降。

关键词: 锆合金; 氢; LOCA; 残余塑性; 氧含量

中图分类号: TG146.4⁺14; TL349

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1626-06

失水事故 (loss-of-coolant-accident, LOCA) 是由于一回路管道系统出现破口所引起的冷却剂丧失事故, 失水事故中反应堆的安全屏障受到破坏, 会造成较为严重和危险的后果, 被认为是一种典型的设计基准事故^[1]。一旦发生失水事故, 堆内冷却条件迅速恶化, 锆合金包壳暴露在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸气环境中, 相当于经历极高温度的热处理过程, 锆合金内部组织结构发生很大变化, 并在此期间发生高温蒸汽氧化, 大量氧进入锆合金内部, 随后冷却条件改善, 锆合金包壳温度下降至 800 $^{\circ}\text{C}$, 冷却系统向堆芯注水使其快速降温 (淬火), 锆合金发生马氏体转变, 以上一系列过程造成锆合金严重脆化, 极易发生破裂, 造成严重的核泄露事故, 因此保证锆合金包壳在 LOCA 事故后具有一定的残余塑性十分重要^[2-4]。

在反应堆正常运行中, 锆合金长期处于堆内高温高压环境中, 与水发生腐蚀反应 ($\text{Zr}+2\text{H}_2\text{O}=\text{ZrO}_2+2\text{H}_2$), 产生大量的氢, 同时堆内也存在其他原因产生的氢, 锆合金作为一种极易吸氢的金属, 会吸收堆内的氢。氢的吸收本造成了锆合金一定程度的脆化, 再经历 LOCA 过程, 更易发生断裂, 造成严重事故后果, 故进行氢对锆合金模拟 LOCA 试验后残余塑性的影响的研究具有重要意义^[5]。

本工作对相同氧化条件下, 不同氢含量锆合金在模拟 LOCA 试验后的残余塑性进行了研究, 对模拟 LOCA 试验后的锆合金的氢含量、微观组织结构及氧分布进行表征, 并对氢在模拟 LOCA 试验过程中对锆合金脆化的

影响机制进行了分析。

1 实 验

本试验选用 Zr-Sn-Nb 合金, 其化学成分如表 1 所示。为模拟堆内吸氢锆合金, 采用气相充氢法向锆合金内部充氢, 采用 45 mm 锆合金包壳管样品进行充氢, 充氢后锆合金截面金相组织如图 1 所示, 由图 1 可以看到锆合金径向均匀分布着氢化物, 说明氢在锆合金径向分布均匀, 同时在 45 mm 锆合金两端截取 3 mm 试样送至国家有色金属及电子材料测试中心, 采用惰气脉冲红外吸收法对锆合金氢含量进行测试, 选取与平均氢含量的差在 $\pm 30 \mu\text{g/g}$ 范围内的锆合金样品, 视为氢在锆合金轴向分布均匀。采用上述方法选取氢在金属内部分布均匀的锆合金进行试验。

将氢分布均匀的 Zr-Sn-Nb 合金包壳管切割成 30 mm 短样品, 乙醇清洗、干燥、称重备用, 测氢后, 选取其中氢含量分别为: 0、195、310、395 $\mu\text{g/g}$ 锆合金进行试验。

高温蒸汽氧化试验采用自主研发的高温蒸汽氧化试验装置进行。试验过程能最大程度模拟 LOCA 实际快速升温的工况^[6], 本研究氧化温度 (1200 ± 3) $^{\circ}\text{C}$, 升温速率在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下大于 20 $^{\circ}\text{C/s}$, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上大于 2 $^{\circ}\text{C/s}$ 。试验阶段蒸汽流量为 360 L/h。氧化后降温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 淬火, 从 1200 $^{\circ}\text{C}$ 降温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 的时间为 100 s。

收稿日期: 2023-06-03

基金项目: 中核集团领创科研项目 (LC202309000320)

作者简介: 刘 鑫, 男, 1997 年生, 硕士, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, E-mail: liuxin2039@163.com

表1 Zr-Sn-Nb 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Zr-Sn-Nb alloy (wt%)

Sn	Nb	Fe	O	Cr	Ni	Zr
1.1	1.1	0.1	0.12	-	-	Bal.

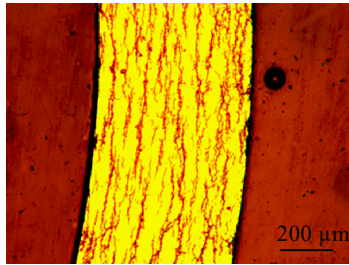


图1 锆合金截面组织内部氢化物

Fig.1 Internal hydrides in the cross-section structure of zirconium alloy (hydrogen content: 195 μg·g⁻¹)

在锆合金 LOCA 准则的研究当中,通常引入等效氧化程度 (equivalent-cladding reacted, ECR) 概念^[6], 现主要使用的 CP-ECR^[7]是采用 Cathart-Pawel 关系式计算获得的。对于本试验采用的双面氧化, CP-ECR 与氧化时间的关系为:

$$CP-ECR = \frac{52.776}{n} \exp\left(\frac{-10050}{T}\right) \sqrt{t} \quad (1)$$

式中, n 为包壳管壁厚 (cm), T 为氧化温度 (K), t 为氧化时间 (s)。由该关系式计算确定试验的氧化时间, 对于升温阶段变化的温度, 采用积分处理。本试验选取的氧化时间为 114 s, 对应 CP-ECR 为 9.97%。

锆合金的抗事故性能主要体现在锆合金在 LOCA 工况下保持原有几何形状的能力, 直接的体现就是锆合金保留的塑性, 称为残余塑性^[6], 用环压补偿应变 (offset strain) 大小表征。而为了获取锆合金的补偿应变, 较为公认的测试方法是通过环压试验。试验具体方法如下: 将淬火后的样品切成 3 个 8 mm 的短样品, 使用万能力学试验机进行环向压缩试验, 如图 2a 为环压试验原理示意图。试验温度: 135 °C 恒温, 试验压缩速率: 2 mm/min。

氢含量测定: 样品中氢含量测定采用国家有色金属及电子材料测试中心测试结果, 所采用方法为惰气脉冲红外吸收法。

微观组织分析: 环压缩试验后样品进行分析检测前需对样品制样, 采用环氧树脂镶嵌样品, 制备锆合金截面样品。依次通过 600#、800#、1200#、9 μ 金刚石悬浮液、3 μ 金刚石悬浮液、氧化铝悬浮液进行打磨抛光后, 采用浓硝酸: 氢氟酸: 水 (体积比为 9:2:9) 混合的蚀刻液进行蚀刻后, 通过光学显微镜 (奥林巴斯 CKX41) 对试验样品横截面进行金相组织分析。再次打磨抛光

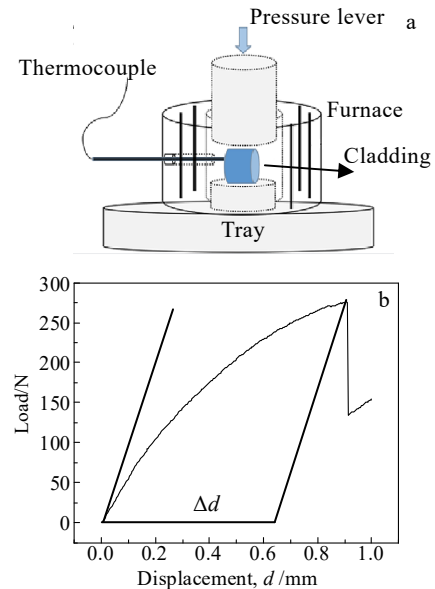


图2 环压试验及补偿应变计算示意图

Fig.2 Schematic diagrams of ring pressure test (a) and offset strain calculation (b)

后, 采用浓硝酸: 氢氟酸: 双氧水 (体积比为 8:1:1) 混合的蚀刻液对锆合金组织中氢化物进行蚀刻, 采用 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 尝试对试验后锆合金组织中氢化物形貌进行分析。通过电子背散射衍射 (EBSD, JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜) 对锆合金截面组织中晶粒组织形貌、晶粒尺寸进行分析。通过电子探针 (EPMA, JXA-8230) 对锆合金截面径向的氧分布进行测定分析。

2 结果与分析

2.1 不同氢含量锆合金试验后残余塑性

不同氢含量锆合金的残余塑性如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在模拟 LOCA 试验中其他试验条件相同的情况下, 随着氢含量的增加, 锆合金经过模拟 LOCA 试验后的残余塑性值呈下降趋势。

2.2 试验后锆合金的组织结构分析

图 4 为 3 种氢含量锆合金样品的截面 OM 组织。可见, 经过模拟 LOCA 试验后的锆合金呈现典型的三层组织结构, 即最外层氧化层、中间富氧 $\alpha(O)$ 相、内部的 prior- β 层^[6,8]。其中氧化层与 $\alpha(O)$ 相均为脆性相, 仅 prior- β 层具有一定塑性, 对模拟 LOCA 试验后锆合金残余塑性起决定性影响。

通过光学显微镜在相同倍率、相同蚀刻条件下观察锆合金的截面组织, 可以发现随着氢含量的增加, prior- β 层变宽而 $\alpha(O)$ 相窄, 这是由于氢是 β 相稳定元素, 氢的

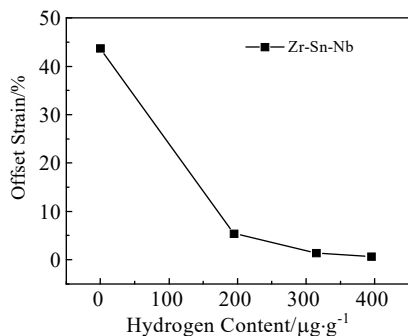


图 3 不同氢含量的锆合金残余塑性

Fig.3 Residual ductility of zirconium alloys with different hydrogen contents

增加减少了 β 相向 $\alpha(\text{O})$ 相的转变。另一方面, 随着氢含量的增加, $\alpha(\text{O})$ 层中裂纹逐渐增多, 说明锆合金随着氢含量的增加逐渐脆化。观察对淬火塑性起决定作用的 prior- β 层, 3 种不同氢含量锆合金淬火后 prior- β 层均可见原始 β -Zr 粗大晶粒轮廓, 内部则为细小的针状或板状淬火组织, 仅从图 4 金相照片很难看出 3 种样品淬火组织的区别。

为进一步研究 3 种不同氢含量锆合金 LOCA 淬火后 prior- β 组织的区别, 尤其是晶粒或亚晶粒尺寸对塑性的影响, 本研究对相同氧化程度, 不同氢含量的锆合金 LOCA 后 prior- β 层组织进行了 EBSD 表征, 测试步长根据晶粒大小设定为 $2\ \mu\text{m}$, 如图 5 所示。结合图 4 的光学金相组织分析, 可以看出图 5 的 EBSD 形貌既反映了淬火前原始 β -Zr 晶粒大小, 也反映了淬火后亚晶组织尺寸, 但淬火后细小针状或板状组织并未完全显示出来。但无论如何, 仍可以对 3 种不同氢含量样品作定性的对比研究, 经统计, 图 5 中氢含量为 $0\ \mu\text{g/g}$ 的锆合金样品平均晶粒尺寸约为 $97\ \mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布在 $10\sim 210\ \mu\text{m}$ 范围内, 氢含量为 $195\ \mu\text{g/g}$ 的锆合金样品平均晶粒尺寸约为 $90\ \mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布在 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 范围内, 氢含量为 $395\ \mu\text{g/g}$ 的锆合金样品平均晶粒尺寸约为 $82\ \mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布在 $10\sim 160\ \mu\text{m}$ 范围内。由此发现在其他试验条件相同情况下, 随着氢含量的提高, 锆合金 LOCA 淬火组织的尺寸有所下降, 氢含量的增加起到了小幅度细化晶粒的作用。究其原因, 仍然在于氢是锆合金 β - α 转变温度, 降低了锆合金 β - α 转变温度, 锆合金在更低温下发生淬火转变, 其淬火组织更细小。

虽然对于绝大多数材料来说, 具有更加细化的晶粒组的材料, 其塑性更强, 但在本研究中, 显然氢对锆合金 LOCA 淬火后微观组织的影响不是影响其残余塑性的主要因素。

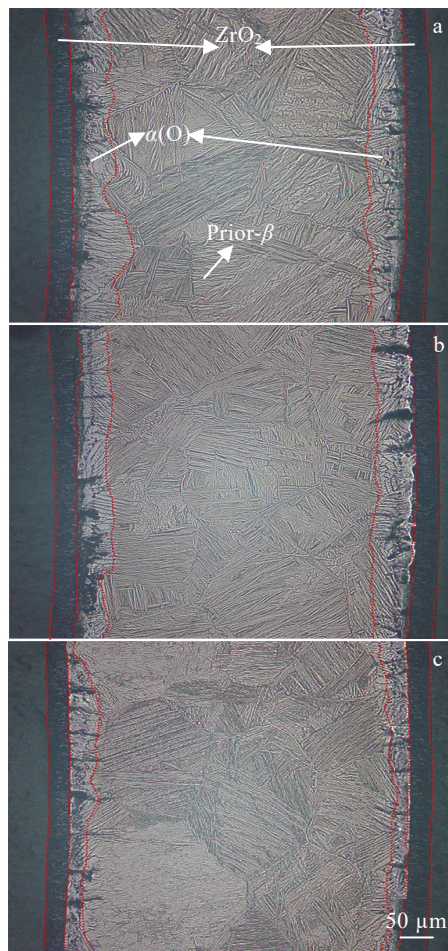


图 4 不同氢含量锆合金的截面金相组织

Fig.4 Cross section OM microstructures of zirconium alloys with different hydrogen contents: (a) $0\ \mu\text{g/g}$, (b) $195\ \mu\text{g/g}$, and (c) $395\ \mu\text{g/g}$

2.3 试验后锆合金中氢的分析

模拟 LOCA 试验后样品中的氢含量测量结果与试验前氢含量对比如表 2 所示, 试验前后锆合金中氢含量总体变化不大。

对 LOCA 淬火后锆合金采用显示氢化物的方法进行蚀刻, 试图找到氢化物, SEM 观察如图 6 所示, 然而在锆合金 LOCA 淬火后组织中并没有观察到如图 1 所示的氢化物, 与文献所述^[3,9]一致, 从 $800\ ^\circ\text{C}$ 到室温的快速冷却淬火过程抑制了锆合金中氢化物的析出。

有研究^[10]包括本课题组先前的研究^[11]通过 TEM 观察模拟 LOCA 事故试验中淬火后的锆合金组织, 发现黑色条状疑似氢化物组织, 推测 $800\ ^\circ\text{C}$ 淬火后的锆合金中氢是以极其细小弥散的氢化锆形式分布在了锆合金 prior- β 相组织中, 当然也不排除在淬火急速冷却过程中, 部分氢以饱和固溶的形式存在 prior- β 相中。

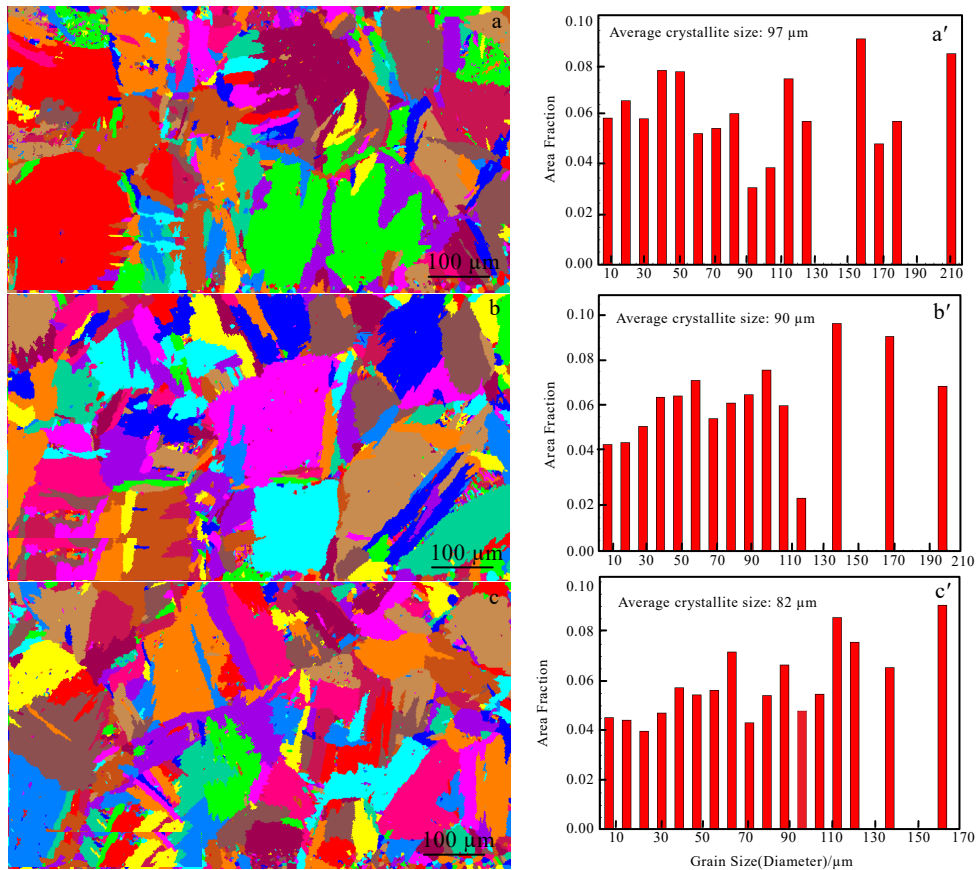


图 5 不同氢含量锆合金晶粒组织形貌及晶粒尺寸

Fig.5 Grain microstructures (a-c) and grain sizes (a'-c') of zirconium alloys with different hydrogen contents: (a, a') 0 $\mu\text{g/g}$, (b, b') 195 $\mu\text{g/g}$, and (c, c') 395 $\mu\text{g/g}$

表 2 试验前后锆合金样品的氢含量

Table 2 Hydrogen content of zirconium alloy before and after the experiment ($\mu\text{g/g}$)

Sample	Before the experiment	After the experiment
1	195	180
2	310	310
3	395	440

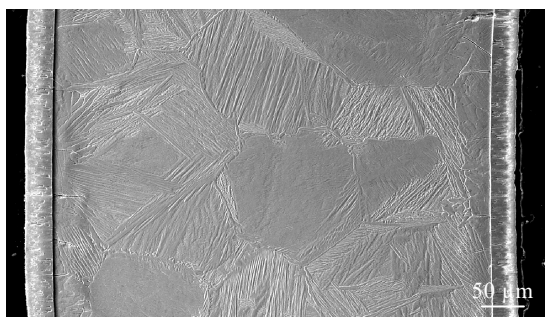


图 6 试验后锆合金 (310 $\mu\text{g/g}$) 氢化物截面 SEM 形貌

Fig.6 Cross section SEM morphology of hydride of zirconium alloy (310 $\mu\text{g/g}$) after test

虽然一般认为^[12-13], 较低的氢含量如 400 $\mu\text{g/g}$ 以下, 对锆合金的力学性能影响较小, 但这是指对金属 $\alpha\text{-Zr}$ 而言, 氢主要以大片氢化物形式存在。而对于本研究中的 $\text{prior-}\beta$ 相, 由于氢存在方式的不同, 具有完全不同的影响规律。在锆合金 $\text{prior-}\beta$ 相组织中, 无论是细小弥散的氢化物脆性相, 还是饱和固溶的氢, 都会降低模拟 LOCA 试验后锆合金的残余塑性^[14], 本研究前述数据也证实了该规律。

2.4 试验后锆合金截面组织中氧的分析

锆合金经模拟 LOCA 事故试验后, 由于经历高温蒸汽氧化过程, 大量的氧进入锆合金组织内部^[6]。且锆合金残余塑性取决于锆合金 3 层组织结构中的 $\text{prior-}\beta$ 层, 而 $\text{prior-}\beta$ 层的残余塑性与其氧含量密切相关^[15-16], 故本工作中对不同氢含量锆合金经过模拟 LOCA 试验后 $\alpha(\text{O})$ 层及 $\text{prior-}\beta$ 层的氧分布进行表征, 探索氢对锆合金经过模拟 LOCA 试验后截面组织中氧分布的影响。

本次试验采用 EPMA 测定不同氢含量锆合金经模拟 LOCA 试验后截面组织中 $\alpha(\text{O})$ 层及 $\text{prior-}\beta$ 层的氧分

布, 由于氧化膜、样品不平整以及 EPMA 对于测定氧元素等轻元素存在较大误差等原因, 所测得的氧含量分布结果仅作定性分析。为获得锆合金试验后截面组织中径向的氧分布, 本研究通过 EPMA 对锆合金截面组织氧元素的分布进行分析, 具体试验方法如图 7 所示, 从锆合金外壁向锆合金内壁进行 EPMA 点分析, 每隔 5 μm 选定 1 个点, 测定每个点的氧含量, 去除氧化膜部分, 至样品正中心位置, 共检测 52 个点。

从图 8 中散点图来看, 各点氧含量分布存在波动, 一部分点氧含量极高, 这可能是由于样品截面组织不均匀, 在 prior-β 层中有 α 相存在, 致使该点氧含量较高。尽管有个别点对锆合金截面组织氧分布造成影响, 但仍可以在图中看出锆合金截面组织中氧含量的分布趋势。锆合金截面组织中氧分布与文献中基本相符^[17], 在 α(O) 层中氧含量较高, 随着向 prior-β 层靠近, 其氧含量迅速下降, 至 prior-β 层时, 氧含量较低, 向 prior-β 中心靠近, 由图中拟合曲线可以看出, 锆合金内部氧含量小幅度下降, 至 prior-β 中心, 锆合金具有最低的氧含量。

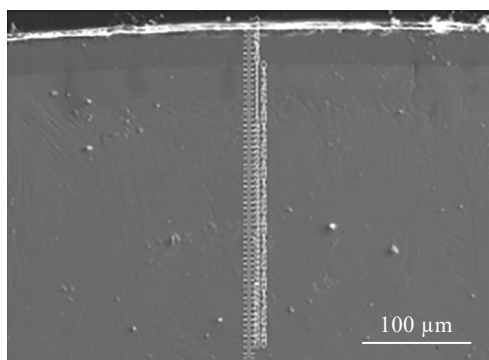


图 7 EPMA 点分析锆合金截面氧分布示意图

Fig.7 Schematic diagram of oxygen distribution in cross section of zirconium alloy by EPMA point analysis

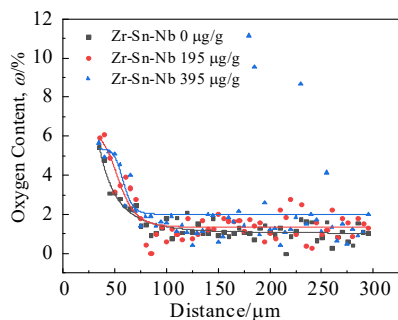


图 8 不同氢含量 Zr-Sn-Nb 合金氧元素的 EPMA 分析

Fig.8 EPMA analysis result of oxygen element of Zr-Sn-Nb alloys with different hydrogen contents

对比不同氢含量锆合金组织 prior-β 层中氧分布, 可以看出在锆合金 prior-β 层中, 氢含量为 395 μg/g 锆合金中氧含量的大于氢含量为 195 μg/g 锆合金中的氧含量, 氢含量为 195 μg/g 锆合金中氧含量大于氢含量为 0 μg/g 锆合金中的氧含量, 可以得出在氧化程度等其他试验条件相同的情况下, 随着锆合金中氢含量的增加, 造成锆合金 prior-β 层中氧含量随之增加, 引起锆合金中更严重的脆化, 其原因是氢的加入显著增加了锆合金在高温条件下氧的溶解度^[18], 有研究表明^[19]: 温度 1200 °C 下, 未充氢锆合金中氧的溶解度为 0.45%, 600 μg/g 氢含量锆合金中氧的溶解度为 0.78%。因此, 氢的加入使得锆合金在高温蒸汽氧化环境下吸收了更多的氧, 导致锆合金在模拟 LOCA 试验后残余塑性显著下降。

3 结 论

1) 在氧化温度、氧化程度 (ECR)、淬火温度及冷却速率均相同的条件下, 随着氢含量的提高, 模拟 LOCA 事故试验后锆合金残余塑性呈下降趋势。

2) 氢的增加对锆合金显微组织结构影响较小, 氢对于锆合金微观组织结构的影响不是导致锆合金的残余塑性降低的原因。氢的存在导致锆合金 LOCA 后残余塑性下降的原因之一是氢的增加造成淬火后 prior-β 相吸收的氧含量提高, 从而降低了锆合金 LOCA 后的残余塑性; 其次氢可能以饱和固溶或细小的氢化物脆性相的方式存在于 prior-β 相中, 也造成锆合金 LOCA 后残余塑性的下降。

参考文献 References

[1] Wang Rongshan(王荣山), Geng Jianqiao(耿建桥), Weng Likui(翁立奎) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2011, 25(S2): 501

[2] Ji Songtao(季松涛). *Study on Safety Performance of Domestic New Zirconium Alloy under LOCA(失水事故下国产新锆合金安全性能研究)*[R]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2018: 2

[3] Lu Junqiang(卢俊强), Lu Hui(陆 辉), Zeng Qifeng(曾奇锋). *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering(核材料科学与工程)*[J], 2021, 41(2): 334

[4] Liu Jianzhang(刘建章). *Structure Material for Nuclear(核结构材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 192

[5] Chung H M. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2005, 37(4): 327

[6] Billone M, Yan Y, Burtseva T *et al. NUREG/CR-6967 Cladding Embrittlement during Postulated Loss-of-Coolant accidents*[R]. IL (USA): Argonne National Lab, 2008: 26

- [7] Cuthcart J V, Pawel R E, McKee R A *et al.* *Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies*[R]. Tennessee: ORNL, 1977: 158
- [8] Bláhovác M N, Adámek J, Siegl J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 416(3): 298
- [9] Chung H M, Kassner T F. *Embrittlement Criteria for Zircaloy Fuel Cladding Applicable to Accident Situations in Light-Water Reactors. Summary Report*[R]. IL (USA): Argonne National Lab, 1980: 185
- [10] Zhao Z, Blat-Yrieix M, Morniroli J P *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2008, 5(3): 101161
- [11] Gao Yang(高阳). *Effect of Cooling Rate and Other Process Conditions on Residual Plasticity of Zirconium Alloy under LOCA Condition*(冷却速率等过程条件对锆合金 LOCA 工况下残余塑性的影响研究)[D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2018
- [12] Zhang Yin(张寅). *Effect of Hydrogen Content on Mechanical Behavior of Zirconium Alloy in Chinese*(氢含量对锆合金力学行为影响规律研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021
- [13] Cui Yiran(崔怡然), Yang Zhongbo(杨忠波). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2022, 36(S2): 266
- [14] Brachet J C, Vandenberghe-Maillot V, Portier L *et al.* *Journal of Astm International*[J], 2008, 5(5): 1
- [15] Nagase F, Fuketa T. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2004, 41: 723
- [16] Desquines J, Drouan D, Guilbert S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 469: 20
- [17] Narukawa T, Amaya M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2019, 56(7): 650
- [18] Kim J H, Choi B K, Baek J H *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2006, 236(22): 2386
- [19] Chung H. *Understanding Hydride and Hydrogen-Related Processes in High-Burnup Cladding in Spent-Fuel-Storage and Accident Situations*[C]. Orlando: American Nuclear Society, 2004: 19

Effect of Hydrogen on Residual Ductility of Zr-Sn-Nb Alloy After LOCA Test

Liu Xin, Tu Menghe, Li Shen, Wang Hui, Hu Yong
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Zirconium cladding absorbs hydrogen in the reactor, and the zirconium cladding will embrittle in the loss of coolant accident (LOCA). The hydrogen-containing cladding is more likely to rupture in the process of accident or the subsequent treatment of accident, resulting in the leakage of radioactive products. In this research, residual ductility of zirconium alloys with different hydrogen contents (0, 195, 315, 395 $\mu\text{g/g}$) after simulated LOCA was studied, and the effect mechanism of hydrogen on residual ductility of zirconium alloys during simulated LOCA was explored. The results show that the residual ductility of zirconium alloy decreases with the increase in hydrogen content. The addition of hydrogen has little effect on the microstructure of zirconium alloy, and the effect of hydrogen on the microstructure of zirconium alloy is not the reason for the reduction of residual ductility of zirconium alloy. One of the reasons why the presence of hydrogen leads to the decrease in the residual ductility of zirconium alloy after simulated LOCA is that the increase in hydrogen content increases the oxygen content absorbed by the prior- β phase after quenching, thus reducing the residual ductility of zirconium alloy. Secondly, hydrogen may exist in the prior- β phase in the form of saturated solid solution or fine hydride brittle phase, which also decreases the residual ductility of zirconium alloy.

Key words: zirconium alloy; hydrogen; LOCA; residual ductility; oxygen content

Corresponding author: Liu Xin, Master, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, P. R. China, E-mail: liuxin2039@163.com