

文章编号: 0258-0926(2015)01-0055-05; doi:10.13832/j.jnpe.2015.01.0055

氢化物应力再取向试验及测量的可靠性评价

陈 乐, 谢 梦, 裴启林, 戴 训, 徐春容

中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 成都, 610041

摘要: 试验选用 N36 锆合金, 通过研究周向应力和热循环次数, 对渗氢后的 N36 锆合金包壳中氢化物取向因子 (F_n) 的影响, 重点分析、计算该试验中的各种偏差和 F_n 测量研究中的不确定度。结果表明, 同一样品分层后的不确定度远大于同一条件不同样品之间的不确定度。样品材料热处理、切割、渗氢和再取向试验时引起的 A 类不确定度起绝对作用; 测量软件和人人为测量引起的 B 类不确定度相对较小。

关键词: 氢化物; 应力再取向; 取向因子; 不确定度

中图分类号: TG146.4⁺14 **文献标志码:** A

Reliability of Test and Measurement for Hydride Reorientation

Chen Le, Xie Meng, Pei Qilin, Dai Xun, Xu Chunrong

Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041, China

Abstract: The effect of circumferential stress and thermal cycles on the hydride orientation factor (F_n) of N36 zirconium alloy tubes after hydriding has been studied, and several deviations during the test and the uncertainty of measurement for F_n has been mainly analyzed and computed. The results show that, the uncertainty among different layers in the same sample is larger than that among different samples in the same condition. A type uncertainty which results from the heat treatment, cutting, hydriding and reorientation test plays the key role, and the measurement software and personal error is relative smaller.

Key words: Hydride, Stress reorientation, Orientation factor, Uncertainty

0 引 言

锆合金管作为燃料包壳, 在反应堆运行时会发生锆水反应, 产生氢气, 导致一部分氢被锆合金包壳吸收^[1]。由于氢在锆中的固溶度很低, 过饱和的氢将与锆结合, 以氢化物的形式析出, 对锆合金的力学性能有重要影响^[2]。

氢化物的取向强烈影响包壳管脆化程度^[3]。氢化物在无应力时沿周向析出, 随周向应力的增加, 氢化物以径向析出的比例逐渐加大。氢化物呈径向为主的分布时, 易使包壳沿轴向开裂。通过改变热处理工艺、改善管材的织构取向等方式, 可改善原始氢化物析出后的取向分布, 但锆合金管在服役条件下, 受较大周向应力, 因此倾向于

径向析出, 在服役工况下有应力再取向的问题^[1]。

氢化物的应力再取向是指退火过程中氢化物重新溶解、冷却过程中, 在有应力存在的条件下, 氢化物沿不同的取向重新析出^[3]。应力再取向与温度、应力大小及方向、晶粒尺寸和残余应力有关; 但氢化物的再取向存在阈值应力, 当应力低于阈值应力时, 不会发生再取向。

N36 是国内具有自主知识产权的新一代 Zr-Sn-Nb 合金, 比 Zr-4 具有更优良的耐蚀性能、吸氢性能、焊接性能、抗疲劳和蠕变性能等堆外性能^[4]。本试验通过研究周向应力和热循环次数对渗氢后的 N36 锆合金管中氢化物的取向因子 F_n 的影响, 重点分析应力再取向试验中的各种偏差

收稿日期: 2014-01-16; 修回日期: 2014-04-24

作者简介: 陈 乐 (1987—), 男, 助理研究员, 现从事材料力学性能的研究工作

和 (F_n) 测量研究中的不确定度, 为认识和评价 N36 锆合金管中氢化物分布和应力再取向规律提供可靠的依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

试验材料为 500 kg 级 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。

1.2 渗氢

试样采用高压釜渗氢。釜内加入 1 mol/L 的 LiOH 溶液, 将酸洗后的样品用挂钩穿上放入釜内, 渗氢条件设置为 360 °C, 18.6 MPa, 时间约 5 h。每一批次的渗氢样品, 均采用金相法和化学分析方法确定其氢含量。

1.3 应力再取向试验

将渗氢合格后的样品在慢拉伸试验机上进行氢化物应力再取向试验。图 1 为管材样品的拉伸示意图。在 2 个半圆柱夹具的作用下, 管材样品被拉紧并受到周向张力。本试验采用载荷控制模式。载荷由式 (1) 确定:

$$F = P \times (2 \times t \times L) \quad (1)$$

式中, F 为试验过称中控制的载荷, N; P 为周向应力, MPa; t 为管材壁厚, mm; L 为管材的长度, mm。

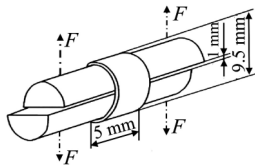


图 1 管材样品拉伸示意图

Fig.1 Schematic Diagram of Tensiling on Tube

应力再取向试验过程中, 温度循环采用与反应堆运行时相近温度区间 (200~400 °C)。试验时, 首先将样品缓慢加热到 400 °C, 升温速度为 5 °C/min, 待温度稳定后, 将载荷加载至目标值, 保温 0.5 h 后, 以 100 °C/h 的冷却速度冷却至 200 °C, 此为 1 个热循环周次。根据试验要求, 分别在 30、50、80、95、110 MPa 的应力和热循环次数分别为 1、2、4、8、16 的条件下进行 N36 管材试样的氢化物应力再取向试验。

1.4 氢化物取向因子的测定

通常采用 F_n 表征氢化物的取向程度:

$$F_n = \frac{N_n}{N_0} \quad (2)$$

式中, N_0 表示氢化物取向与参考方向在 0°~90° 的氢化物条数; N_n 表示氢化物取向与参考方向在 0°~ n 的氢化物条数; n 表示角度, 在本次试验中 n 取 40°。

为避免在制备金相样品过程中受压受热而影响试验结果, 所有试验前后的样品均采用硫磺镶嵌。采用 V(HF) V(HNO₃) V(H₂SO₄) V(H₂O)=1 10 10 10 的溶液蚀刻样品, 蚀刻时间 15~20 s; V 为括号中物质的体积。

采用金相显微镜观察样品中的氢化物形貌, 选取典型的视场采集图片, 并用图像分析系统进行取向因子的测量。

F_n 的测量依据 ASTM B811 执行: 将每一张氢化物图片沿管材壁厚均分为内、中、外 3 层, 分别进行 F_n 的测量。在图像处理过程中, 实际长度低于 15 μm 的氢化物不参与数目的统计^[5]。在氢化物的划分过程中, 遵循原则: 尽量保证氢化物实际析出长度; 出现拐点的氢化物, 从拐点处划开; 呈现小弧度的氢化物将其两端连接成为一条直线; 缠结严重的氢化物, 根据其形貌划分为 2 根或 3 根, 并保证一定的长度; 衬度太低而出现链状或点状分布的氢化物应将其连接起来^[6]。将处理好的图片进行氢化物数目统计, 并根据式 (2) 计算每个样品的内、中、外的 F_n , 并计算出相应样品的整体 F_n 。

2 应力再取向因子的可靠性分析

用不确定度分析和评价再取向试验及 F_n 测量的可靠性。不确定度可分为 A 类和 B 类。

2.1 不确定度来源分析

根据《测量不确定度评定与表示》(JJF1059-1999) 要求, 对测量过程中影响测量结果准确度的因素进行分析。影响因素为: 试验环境、测试仪器、人员操作、数据处理等。经分析, 本试验测量结果的不确定度来源主要有以下几方面:

- (1) 样品在热处理、切割、渗氢和应力再取向试验中多个环节中引入相应的不确定度。
- (2) 分割氢化物的长度上限产生的不确定度。
- (3) 分割氢化物的粗细产生的不确定度。
- (4) 分割氢化物的角度产生的不确定度。

(5) 氢化物分叉及角度连续变化产生的不确定度。

其中, 来源(1)中无法定量分析各环节对 F_n 的影响, 故通过对已知 F_n 的相关数据数列计算, 可反映上述多种因素对 F_n 的影响, 即可反映样品在热处理、切割、渗氢和应力再取向试验中引入的不确定度。来源(2)~(5)中主要是测量软件和人为测量 F_n 时引入的不确定度。

2.2 样品在各试验中引入的 A 类不确定度

图 2 是试样在周向应力 110 MPa 经 1 个热循环次数试验后在不同视场观察的金相照片。从图 2 中可以看出, 图 2a 的氢化物在整个截面都发生了再取向, 而图 2b 氢化物仅在管材的外侧发生了再取向, 说明管材在局部区域受力不均匀。

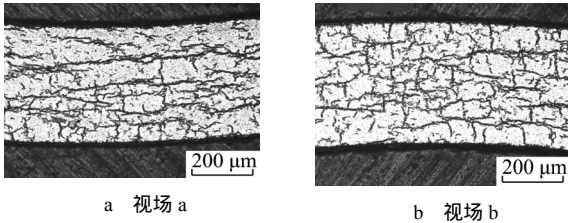


图 2 相同样品的不同视场

Fig. 2 Different Fields in Same Sample

管材在加载过程中受力可能存在不均匀的现象。加载过程中, 半圆柱与管材之间存在摩擦力的作用, 并且在管材整个内表面分布不均匀, 导致管材部分区域受到额外的拉力或压力。在试验过程中, 采用在管材内壁涂石墨以减小摩擦, 使其受力更均匀, 以减小误差。

由于半圆柱夹具与管材的热膨胀系数不一致, 因此在升温 and 降温过程中, 每个循环周次的位移峰值存在一定偏差; 部分样品左右两端有展平现象发生。上述环节的偏差均会影响 F_n 的测量结果且无法逐一定量分析, 故通过表 1 中 F_n 的相关数列计算, 反映不同因素对 F_n 的影响, 反映样品在热处理、切割、渗氢和应力再取向试验中引入的不确定度。

由表 1 可知, 95-1、110-1、110-4 的数据比较接近, F_n 均集中在 0.29~0.40。分层后各层的氢化物数量在 100~200 条, 较一致。但 F_n 具有较大的不均匀性, 主要表现在 2 个方面:

(1) 同一条件的 3 个样品整体 F_n 之间的取向差别较大, 特别是 110-1, 最大值和最小值相差

表 1 氢化物应力再取向试验数据

Table 1 Experimental Data of Hydride Reorientation

样品号	应力 -循环	外层			中层		
		N_{40}	N_0	F_n	N_{40}	N_0	F_n
95-1-1	95-1	85	219	0.388	52	171	0.304
95-1-2	95-1	83	190	0.437	67	181	0.370
95-1-3	95-1	47	141	0.333	31	115	0.270
110-1-1	110-1	60	134	0.448	46	128	0.359
110-1-2	110-1	41	132	0.311	31	111	0.279
110-1-3	110-1	48	128	0.375	23	101	0.227
110-4-1	110-4	48	117	0.410	35	83	0.422
110-4-2	110-4	57	158	0.361	53	171	0.310
110-4-3	110-4	50	165	0.303	60	178	0.337

样品号	应力 -循环	内层			整体
		N_{40}	N_0	F_n	F_n
95-1-1	95-1	35	121	0.289	0.337
95-1-2	95-1	42	132	0.318	0.382
95-1-3	95-1	29	104	0.279	0.297
110-1-1	110-1	41	110	0.373	0.395
110-1-2	110-1	26	93	0.280	0.292
110-1-3	110-1	31	107	0.290	0.304
110-4-1	110-4	40	119	0.336	0.386
110-4-2	110-4	42	142	0.296	0.323
110-4-3	110-4	57	129	0.441	0.354

注: 值“95-1”表示 95 MPa, 1 个循环周次, 其余类推

0.103, 相对误差超过 25%。

(2) 同一样品, 同一层之间的 3 个样品的 F_n 有较大差别。如 110-1-3 号样品, F_n 外层和中层的值分别为 0.375 和 0.227, 差别很大。

2.2.1 同一条件下不同样品的不确定度 根据 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》的要求, 对表 1 中数据用极差法处理:

$$U_A(F_n) = \frac{\text{Max}(F_n) - \text{Min}(F_n)}{C \times F_n} \quad (3)$$

式中, U_A 为 A 类不确定度; C 为极差系数, 当平行试样为 3 个时, $C=1.64$ 。

通过计算可得: 在 95-1、110-1、110-4 条件下, 氢化物取向因子 F_n 的不确定度分别为 15.29%、18.79% 和 10.85%。由于 3 种条件为独立不相干, 因此可将 3 种条件的不确定度的算术平均值作为氢化物同一条件、不同样品间的不确定度, 经过计算 $U_{A, \text{同一条件}}=14.98\%$ 。

2.2.2 同一样品不同层的不确定度 对每个样品而言, 由于测量时将其分为外、中、内 3 层, 分别计算其取向因子, 因此可得到每个试样外、中、内 3 层分层测量后的 F_n 数值。若认为氢化物应力再取向时外、中、内层不同, 但同一条件、同一层次的 F_n 应保持相对一致, 因此, 可通过表

2 中的数据 and 式 (3) 计算同一样品、同一层次的不确定度。计算得氢化物分层条件下的测量不确定度 $U_{A, \text{同一层次}}=19.34\%$ 。

表 2 同一样品不同层的不确定度 %
Table 2 Uncertainty of Different Layers in Same Sample %

加载条件与所在层	95-1 外	95-1 中	95-1 内	110-1 外	110-1 中
F_n 不确定度	16.47	19.36	8.06	22.10	27.95
加载条件与所在层	110-1 内	110-4 外	110-4 中	110-4 内	—
F_n 不确定度	18.06	18.22	19.18	24.70	—

2.3 B 类不确定度

2.3.1 分割氢化物长度上限造成的不确定度
由于 ASME B811 规定氢化物长度下限取 $15 \mu\text{m}$ ，未规定上限长度，而在实际分割氢化物时，其往往发生缠结，因此对于其长度上限的切取存在不确定性。在实测中，随机对 5 张照片的氢化物按照上限分别为 $50 \mu\text{m}$ (短)， $75 \mu\text{m}$ (中)， $100 \mu\text{m}$ (长) 进行分割和计算，结果见表 3。

表 3 不同方法分割氢化物长度所得 F_n
Table 3 F_n with Different Segmentation for Hydride Length

长度	照片 1	照片 2	照片 3	照片 4	照片 5
100 μm	29/91 =0.319	23/97 =0.237	56/125 =0.448	43/123 =0.350	39/104 =0.375
75 μm	31/107 =0.290	23/101 =0.228	60/134 =0.448	46/128 =0.359	41/110 =0.373
50 μm	46/157 =0.293	28/117 =0.239	65/145 =0.448	50/139 =0.360	44/118 =0.373

根据式 (3) 计算和表 3 中数据用极差法分析其不确定度。经过计算分割氢化物长度上限造成的 B 类不确定度 $U_{B1}=2.11\%$ 。

2.3.2 分割氢化物粗细造成的不确定度 一般分割时对较粗的氢化物有 2 种方法：

(1) 认为较粗的氢化物由 2 条或以上氢化物缠结，计算时按 2 条或以上统计 (根据实际情况拆分)。

(2) 认为氢化物过粗是由于蚀刻过重引起。

一般认为，前者较后者的统计个数增大，精确度更高。

对 2 种统计方法随机取图 3 张，进行计算，结果如表 4 所示。

经过计算氢化物粗细不同分割法造成的不确定度 $U_{B2}=1.35\%$ 。

2.3.3 分割氢化物角度造成的不确定度 由于软件及工作人员测量误差，可能造成分割氢化物时的实际角度有所偏移。考虑分割时的测量软件和人为误差，认为 99% 概率在区间 $40^\circ \pm 5^\circ$ 以内。随机选取 5 张氢化物照片，测量结果如表 5 所示。经计算氢化物角度分割造成的不确定度 $U_{B3}=1.06\%$ 。

表 4 不同方法分割氢化物粗细所得 F_n
Table 4 F_n with Different Segmentation for Hydride Thickness

方法	照片 1	照片 2	照片 3
方法 1	85/219=0.388	35/121=0.289	52/171=0.304
方法 2	88/228=0.386	39/130=0.300	57/187=0.305

表 5 不同方法分割氢化物角度的所得 F_n
Table 5 F_n with Different Segmentation for Hydride Angle

角度	照片 1	照片 2	照片 3	照片 4	照片 5
35°	31/107 =0.290	30/101 =0.297	47/128 =0.367	28/104 =0.269	31/115 =0.270
37°	31/107 =0.290	30/101 =0.297	48/128 =0.375	28/104 =0.269	31/115 =0.270
40°	31/107 =0.290	31/101 =0.307	48/128 =0.375	29/104 =0.279	31/115 =0.270
43°	31/107 =0.290	31/101 =0.307	48/128 =0.375	30/104 =0.288	31/115 =0.270
45°	31/107 =0.290	32/101 =0.317	48/128 =0.375	30/104 =0.288	32/115 =0.278

2.3.4 氢化物分叉及角度连续变化引起的不确定度 分叉的氢化物按照美标 B811^[5]，超过 $15 \mu\text{m}$ 的进行统计。

角度连续变化的氢化物有 2 种方法：

(1) 当大部分长度在取向角度内时，认为这根氢化物发生取向；大部分长度在取向角度外时，认为这根氢化物未发生取向。

(2) 以 40° 为界拆分成 2 条，取向和未取向的只要满足长度超过 $15 \mu\text{m}$ ，均进行统计。

测量结果如表 6 所示。

表 6 不同方法分割氢化物分叉及角度连续变化所得 F_n
Table 6 F_n with Different Segmentation for Hydride Branching and Continuous Change in Angle

方法	照片 1	照片 2	照片 3
方法 1	53/124=0.427	51/131=0.389	61/143=0.427
方法 2	55/129=0.426	54/137=0.394	64/149=0.430

经计算氢化物角度连续变化引起的不确定度 $U_{B4}=0.65\%$ 。

2.3.5 B 类不确定度的合成 根据对分割氢化物的长度上限、分割氢化物的粗细、分割氢化物的

角度、氢化物分叉及角度连续变化 4 种情况造成的不确定度计算结果,可得到由于测量软件和人 为误差引起的 B 类不确定度的合成结果。经过计算 B 类合成不确定度为 $U_B=2.80\%$ 。

上述分析表明,分割氢化物长度上限的不确定度最大,其次为分割氢化物的粗细造成的不确定度,再次为分割氢化物的角度造成的不确定度,最小为氢化物角度连续变化引起的不确定度。

2.4 合成不确定度

同一条件(应力-循环周次)下不同样品的合成不确定度 U_C :

$$U_{C,同一条件} = \sqrt{U_{A,同一条件}^2 + U_B^2} = 15.24\% \quad (11)$$

同一样品不同层的不确定度:

$$U_{C,同一层次} = \sqrt{U_{A,同一层次}^2 + U_B^2} = 19.45\% \quad (12)$$

2.5 扩展不确定度

扩展不确定度可表示为: $U=kU_C(y)$, 即由合成不确定度 $U_C(y)$ 乘以包含因子 k 得到,一般取 2 或 3。当 k 取 2 时,置信概率约为 95%; 当 $k=3$ 时,置信概率为 99%。大部分情况下推荐使用 $k=2$ 。本例中,取 $k=2$,可得到各条件下氢化物取向因子 F_n 的扩展不确定度为:

同一条件的不同样品:

$$U_{同一条件} = 2U_{C,同一条件} = 30.48\% \quad (13)$$

同一样品的不同层次:

$$U_{同一层次} = 2U_{C,同一层次} = 38.90\% \quad (14)$$

3 结 论

(1) 通过分析计算得到 N36 管材氢化物 F_n

在同一条件、不同样品和同一条件,同一层次下的不确定度、合成不确定度及扩展不确定度。

(2) 同一条件与同一层次相比,同一层次的不确定度更大,表明 F_n 在样品分层后,同一层次之间的波动远大于样品整体 F_n 间的波动。

(3) 通过计算可知,合成不确定度与 A 类不确定度几乎相同。分析认为,对结果影响最大的因素是样品材料热处理、切割、渗氢和再取向试验时引起的 A 类不确定度。测量软件和人 为测量引起的 B 类不确定度相对较小,其中最大分量是测量时长度分割的不同引起的不确定度。

参考文献:

- [1] 周邦新, 蒋有荣. Zr-4 管中的氢化物分布的应力再取向研究[J]. 核动力工程, 1992, 13(1): 66-69.
- [2] Singh R N, Lala M R. Influence of temperature on threshold stress for reorientation of hydrides and residual stress variation across thickness of Zr-2.5Nb alloy pressure tube[J]. Journal of Nuclear Material, 2006, 359(3):208-219.
- [3] Northwood D O, Gilbert RW. Hydrides in zirconium-2.5 wt. % niobium alloy pressure tubing[J]. Journal of Nuclear Materials, 1978, 78(1): 112-116.
- [4] 赵文金, 周邦新, 苗志, 等. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(S1): 1-8.
- [5] ASTM. Standard specification for wrought zirconium alloy seamless tubes for nuclear reactor fuel cladding[S]. B 811, 2002: 6-7.
- [6] 蒋有荣. 锆合金中氢化物应力再取向的研究[D]. 成都: 中国核动力研究设计院硕士学位论文, 1992.

(责任编辑: 张祚豪)