

文章编号: 0258-0926(2016)S1-0009-03; doi: 10.13832/j.jnpe.2016.S1.0009

# 燃料棒腐蚀和吸氢模型研究

郭兴坤, 田皓文, 周毅, 张敏杰, 李松岭, 刘松涛

中国核动力研究设计院核反应堆系统设计技术重点实验室, 成都, 610213

**摘要:** 锆合金包壳的腐蚀和吸氢性能是影响燃料棒堆内性能的重要因素。本文在锆合金包壳均匀腐蚀吸氢基本机理和现有模型的基础上, 结合某特定燃料棒包壳材料的具体情况和特点, 建立了包壳材料的均匀腐蚀和吸氢模型, 并根据现有辐照数据对所建立的模型进行了验证。

**关键词:** 燃料棒; 锆合金; 腐蚀; 吸氢

**中图分类号:** TL352 **文献标志码:** A

## Study on Corrosion and Hydriding Performance and Model of Specifically Fuel Rod Cladding

Guo Xingkun, Tian Haowen, Zhou Yi, Zhang Minjie, Li Songling, Liu Songtao

Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610213, China

**Abstract:** The corrosion and hydriding of zircaloy cladding are important factors for the characteristics of fuel rods. In this paper, the corrosion model and hydriding model of the fuel cladding used in a specifically reactor have been developed based on studying the existing models and considering the characteristics of the specifically fuel rod, and the new models have been validated using available irradiation data.

**Key words:** Fuel rod, Zircaloy, Corrosion model, Hydriding model

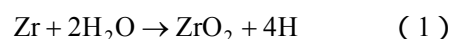
## 0 前言

燃料棒包壳是放射性裂变产物的第一道屏障, 其结构完整性和气密性至关重要。目前在压水堆中普遍采用锆合金作为包壳材料; 该材料在堆内运行期间会发生腐蚀和吸氢反应。腐蚀生成氧化膜导致包壳导热能力下降, 同时使包壳有效壁厚减薄而降低其承载能力; 吸氢生成氢脆导致包壳机械性能下降。为了避免过度腐蚀和吸氢导致的包壳热力学性能恶化, 保证燃料棒的堆内性能, 在燃料棒的设计准则中对包壳的腐蚀吸氢进行了规定。因此, 锆合金包壳的腐蚀和吸氢计算模型的研究, 对于燃料棒设计验证及分析评价具有十分重要的意义。

## 1 腐蚀与吸氢机理

### 1.1 腐蚀机理

锆及锆合金在大多数温度和介质条件下, 其表面形成均匀的氧化膜, 化学反应方程为:



氧化膜生长动力学一般分为转折前和转折后 2 个阶段。转折前腐蚀速率低, 近似于立方曲线, 氧化膜具有四方结构相, 均匀致密, 对进一步氧化有抑制作用。随着氧化继续进行, 氧化层中的压应力不能被金属基体的张应力抵消, 四方相转化为不稳定单斜结构, 在氧化层中产生细小而相互连通的孔隙, 使氧化性水能进入到腐蚀界面, 腐蚀速率加快, 进入转折后阶段。转折后腐蚀动力学仅受到氧通过紧靠金属基体的致密保护性氧化层扩散的控制, 转折后的腐蚀速率在工况不变的情况下是恒定的。

### 1.2 吸氢机理

锆合金中氢含量增加是多种机理共同作用的结果。其中, 在高温水腐蚀过程中吸氢是主要原因, 也是程序分析中建立模型的基础。锆合金的腐蚀吸氢一般分为 3 个阶段。

(1) 阶段 A: 无保护性氧化膜的金属与水接

触后, 腐蚀产生的氢几乎能被 100% 吸收。

(2) 阶段 B: 腐蚀速率逐渐降低, 保护性氧化膜逐渐形成, 吸氢率降低, 当氧化膜相当致密时, 吸氢率几乎降为零。

(3) 阶段 C: 氧化膜产生裂纹, 吸氢速率提高。

### 1.3 影响腐蚀行为因素

根据文献[1], 影响锆合金腐蚀的因素较多, 主要的有水化学、温度、辐照条件等。

(1) 水化学: 堆外研究表明, LiOH 对 Zr-Sn 合金的腐蚀有加速作用。在较低的 LiOH 浓度下, 腐蚀速率增加不明显但转折时间提前; 在较高的 LiOH 浓度下, 转折前的动力学阶段消失, 在腐蚀初期就产生很厚的疏松氧化膜, 氧化以线性方式进行。一般通过添加硼酸来抑制 LiOH 的腐蚀加速作用。在酸性和中性水质中, 锆合金的腐蚀速度与 pH 值之间没有明显的依赖关系。

(2) 温度: 温度是影响锆合金腐蚀行为的重要因素; 温度越高发生转折越早, 转折后腐蚀速率越高; 特别是在较高的温度下更为明显。这是锆合金包壳元件的表面温度被限制在 350 以下的一个重要原因。

(3) 中子注量率: 中子注量率增加会导致腐蚀转折时间提前和腐蚀速率增加。同时, 中子注量率对腐蚀的影响会随温度的升高而减小, 达到一定的温度后, 辐照影响几乎消失。

### 1.4 影响吸氢行为的因素

腐蚀导致的吸氢占总锆合金堆内吸氢量的绝大部分, 因此影响腐蚀的因素都会对吸氢产生影响。除此之外, 锆合金的化学成分组成对吸氢也有影响。例如: 在合金中添加铁、铬与锆形成的金属间化合物具有很强的阴极特性, 表面易于放氢, 减少氢进入氧化膜的可能性。因此 Zr-4 合金要比 Zr-2 合金的吸氢性能好。

## 2 模型建立

### 2.1 现有模型分析

目前, 利用现象学研究燃料棒包壳腐蚀和吸氢行为仍是相当复杂的, 国际上普遍采用基于测量数据, 用统计学方法拟合出合适的经验公式来建立计算分析模型。

锆锡合金 (Zr-2、Zr-4 等) 腐蚀模型的形式基本相同。

转折前:

$$\Delta S^3 = k_{\text{pre}} \cdot \exp(-Q_{\text{pre}}/T_c) \cdot A \cdot t \quad (2)$$

转折后:

$$\Delta S = k_{\text{post}} \cdot \exp(-Q_{\text{post}}/T_c) \cdot A \cdot t \quad (3)$$

式中,  $\Delta S$  为氧化膜厚度, m;  $t$  为腐蚀时间, s;  $T_c$  为包壳金属-氧化膜界面的温度, K;  $k_{\text{pre}}$  为转折前的氧化动力学常数,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $Q_{\text{pre}}$  为转折前的氧化反应的激活能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $k_{\text{post}}$  为转折后的氧化动力学常数,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $Q_{\text{post}}$  为转折后的氧化反应的激活能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为堆型因子, 主要包括辐照、水化学对腐蚀的影响。

通过对比, 目前国际上电厂燃料棒性能分析程序中普遍采用的锆合金腐蚀模型, 其差别主要是堆型因子  $A$  不同。  $A$  随温度的提高而降低, 主要体现了辐照对腐蚀的影响随温度升高而降低; 而低锡消应力锆合金的  $A$  则相反, 其主要侧重随温度升高 LiOH 对腐蚀的加速影响。

对于吸氢模型, 现有模型虽然针对的锆合金种类不同, 但均建立在腐蚀化学的基础上, 再通过实验数据加以修正。例如:

$$H_m = H_0 + \frac{26.52 \times 10^3 \times e_z \times x}{e_0 - 0.62 \cdot e_z + 26.52 \times 10^{-3} \cdot e_z \cdot x} \quad (4)$$

式中,  $H_m$  为包壳中的氢含量, mg/kg;  $H_0$  为包壳中的初始氢含量, mg/kg;  $e_z$  为氧化膜厚度, dm;  $e_0$  为腐蚀前 Zr-4 厚度, dm;  $x$  为金属的吸氢份数。该模型的建立基于 2 个假设: 堆内和堆外非辐照环境下的吸氢份数, 即吸氢因子是相同的; 在堆内转折前后的吸氢份数是相同的。

### 2.2 氧化腐蚀模型建立

本文的模型建立是针对一种在不含 LiOH 水质中低功率运行的燃料棒 (以下简称特定燃料棒), 该特定燃料棒运行工况将使辐照对腐蚀的影响要比碱性水的强烈, 同时不需要考虑 LiOH 对腐蚀的影响。

本文利用特定燃料棒中的部分辐照后检验数据进行参数拟合, 参数的具体值由式 (5) 的最小值来决定:

$$\xi^2 = \sum_{i=1}^{i=N} (M_i - P_i)^2 \quad (5)$$

式中,  $M_i$  为氧化膜厚度测量值,  $\mu\text{m}$ ;  $P_i$  为在给定参数 ( $k_{\text{pre}}$ 、 $Q_{\text{pre}}$ 、 $k_{\text{post}}$  和  $Q_{\text{post}}$ ) 下的氧化膜厚度计算值,  $\mu\text{m}$ ;  $N$  为数据点个数。

经计算可确定最佳估计模型如下。

转折前：

$$S_{\text{pre}} = \left[ 5.623 \times 10^{-9} (A_{\text{拟合}} t) \exp\left(-\frac{15660}{T}\right) + S_0^3 \right]^{1/3} \quad (6)$$

转折后：

$$S_{\text{post}} = 93.654 A_{\text{拟合}} t \exp\left(-\frac{14080}{T} + S_0\right) \quad (7)$$

转折时厚度：

$$S_{\text{tran}} = 7.749 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{790}{T}\right) \quad (8)$$

堆型因子：

$$A_{\text{拟合}} = 3.031 \times 10^3 \exp(-1.204 \times 10^{-2} T) \quad (9)$$

式中， $S_{\text{pre}}$  为转折前氧化膜厚度，m； $S_{\text{post}}$  为转折后氧化膜厚度，m； $S_{\text{tran}}$  为转折时氧化膜厚度，m； $T$  为包壳腐蚀截面温度，K； $A_{\text{拟合}}$  为根据实测数据拟合得到的腐蚀堆型因子。

### 2.3 吸氢模型建立

借鉴国际上的成熟经验，特定燃料棒的吸氢模型以腐蚀模型为基础建立。由于特定燃料棒氧化膜厚度较低，转折前的氧化膜所占比例较大，吸氢份额不能忽略，做如下假设。

(1) 腐蚀转折前，氧化膜 $<0.5 \mu\text{m}$  时吸氢率为 100%，氧化膜 $>0.5 \mu\text{m}$  至转折前吸氢率为 0，转折后因材料不同而不同。

(2) 腐蚀损失的壁厚与包壳总壁厚相比可以忽略不计。

根据辐照后检测数据拟合可以确定 Zr-2 和 Zr-4 合金在特定燃料棒运行水质中的吸氢因子为  $B_{\text{post\_Zr-2}}=0.35$ 、 $B_{\text{post\_Zr-4}}=0.125$ ，从而建立对于特定燃料棒包壳腐蚀吸氢模型。

转折前：

$e_z < 0.5 \mu\text{m}$ ：

$$H_{\text{pre}} = \frac{26.52 \times 10^3 e_z}{e_0 - 0.62 e_z + 26.52 \times 10^{-3} e_z} + H_0 \quad (10)$$

$e_z > 0.5 \mu\text{m}$ ：

$$H_{\text{pre}} = \frac{26.52 \times 10^3 \times 0.5 \times 10^{-3}}{e_0 - 0.62 \cdot e_z + 26.52 \times 10^{-3} \cdot 0.5 \times 10^{-3}} + H_0 \quad (11)$$

转折后：

$$H_{\text{post}} = \frac{26.52 \times 10^3 (e_z - e_{\text{tran}}) B_{\text{post}}}{e_0 - 0.62 e_z + 26.52 \times 10^{-3} (e_z - e_{\text{tran}}) B_{\text{post}}} + H_{\text{tran}} \quad (12)$$

式中， $H_{\text{pre}}$  为腐蚀转折前的氢含量，mg/kg； $B_{\text{post}}$  为转折后的吸氢因子，根据包壳材料确定。

### 3 模型验证

选取特定燃料棒中最热子通道燃料棒和最深燃耗棒，通过程序计算结果和实际检验结果的对比来验证所建模型的正确性。计算验证方式是在现有燃料棒热力学分析程序的基础上植入本文建立的腐蚀吸氢模型。

对于最热子通道燃料棒，计算得到寿期末氧化膜及吸氢量与实测值最大偏差分别为 4% 和 2%；对于最深燃耗棒，计算得到寿期末氧化膜及吸氢量与实测值偏差分别为 6% 和 5%。现有分析程序中模型的计算值最大偏差均超过 10%，对比结果表面，本文所建立的模型更适合模拟特定燃料棒的运行工况。

### 4 结束语

本文以特定燃料棒的性能研究和评价为应用背景，针对特定燃料棒运行工况和材料性能建立了包壳氧化腐蚀与吸氢模型。结合相关的辐照后检验结果进行了验证，验证结果表明本文所建立的模型与现有程序中的模型相比，更适合特定燃料棒的运行工况和材料特性。但同时考虑到现有用于验证的辐照后检测数据较少，该模型是否可以工程应用，还需进一步的分析和验证。

参考文献：

- [1] 刘建章, 赵文金, 薛祥义. 核结构材料[M]. 第 1 版. 北京, 化学工业出版社, 2007.

(责任编辑：刘胜吾)