

文章编号: 0258-0926(2017)S1-0094-05; doi: 10.13832/j.jnpe.2017.S1.0094

# Zr-2.5Nb 压力管材料氢致延迟开裂行为研究

卞 伟, 郭丽娜, 钱 进, 褚凤敏, 王华才

中国原子能科学研究院, 北京, 102413

**摘要:** 研究了含氢 60  $\mu\text{g/g}$  的 Zr-2.5Nb 压力管材料的氢致延迟开裂 (DHC) 行为, 采用“力值波动监测法”来监测试样 DHC 裂纹扩展情况, 计算了不同试验条件下试样的应力强度因子门槛值 (KIH) 和氢致延迟开裂速率 (DHCR), 同时研究了温度和轧制方向对 DHC 行为的影响规律。结果表明: 实验温度为 250  $^{\circ}\text{C}$  时, Zr-2.5Nb 合金 DHCR 范围为  $5.15 \times 10^{-8} \sim 15.14 \times 10^{-8}$  m/s, KIH 值范围为 16.55~18.49  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ; 实验温度为 200  $^{\circ}\text{C}$  时, DHCR 范围为  $2.11 \times 10^{-8} \sim 2.36 \times 10^{-8}$  m/s, KIH 值范围为 26.22~30.89  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。随着温度的降低, DHCR 减小, KIH 值升高。预制裂纹方向垂直于轧制方向时, DHC 开裂现象不明显。

**关键词:** Zr-2.5Nb; DHC; 力值波动监测; KIH

**中图分类号:** TL292 **文献标志码:** A

## Investigation on Behavior of Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Pressure Tube Material

Bian Wei, Guo Lina, Qian Jin, Chu Fengmin, Wang Huacai

China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413, China

**Abstract:** In this paper, the behavior of delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material containing 60  $\mu\text{g/g}$  hydrogen has been investigated. During the experiments, the DHC crack growth was monitored by the force fluctuation. The crack propagation rate (DHCR) and the threshold stress intensity factor (KIH) were calculated later. Moreover, the influence of temperature and rolling direction was investigated. The results have shown that when the test temperature is 250  $^{\circ}\text{C}$ , the rang of DHCR and KIH is  $5.15 \times 10^{-8} \sim 15.14 \times 10^{-8}$  m/s and 16.55 ~18.49  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ , respectively. When the test temperature is 200  $^{\circ}\text{C}$ , the rang of DHCR and KIH is  $2.11 \times 10^{-8} \sim 2.36 \times 10^{-8}$  m/s and 26.22~30.89  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ , respectively. As the temperature decreases, the DHCR reduces while the value of KIH increases. When the preset crack direction is vertical to the rolling direction, the DHC phenomenon has not been observed.

**Key words:** Zr-2.5Nb, DHC, Force fluctuation, KIH

## 0 引言

锆合金具有热中子吸收截面小、耐腐蚀、机械性能良好以及与  $\text{UO}_2$  相容性好等优点, 被广泛用作水冷反应堆的燃料元件包壳和结构材料<sup>[1-2]</sup>。但同时锆本身也是一种强烈的吸氢材料, 锆合金压力管在堆内运行期间, 表面会与水发生腐蚀产生吸氢作用。吸入锆合金中的氢在应力梯度等因

素影响下, 不断向合金中的微裂纹尖端迁移聚集, 当氢浓度超过其固溶度后就会析出氢化锆。氢化锆是脆性相, 当其生长到临界尺寸后, 会在应力作用下发生开裂, 导致裂纹产生局部扩展。这样的过程反复进行, 从而使裂纹在宏观上产生足够的开裂长度而导致材料最终断裂。由于这一断裂过程并不是立即发生的, 而是要有一个孕育期来

完成氢向裂纹尖端的迁移聚集和析出，故将这种断裂方式称为氢致延迟开裂（DHC）<sup>[3-4]</sup>，它是压力管失效的主要原因之一。

自发现锆合金的 DHC 现象以来，国内外研究人员对 Zr-2.5Nb 压力管材料 DHC 行为进行了系列研究<sup>[5-12]</sup>，但主要采用直流电位降法（DCPD）来监测试样的 DHC 裂纹扩展情况。本文以渗氢后的国产 Zr-2.5Nb 压力管材料为研究对象，采用适用于热室内操作的“力值波动监测法”来监测其裂纹扩展情况，并利用此方法计算其紧凑拉伸（CT）试样发生 DHC 的速率（DHCR）和应力强度因子门槛值（ $K_{IH}$ ）。同时，本文还研究了温度和轧制方向对 DHC 行为的影响规律，为国内 Zr-2.5Nb 合金 DHC 研究提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及试样制备

本文所用材料为西北有色金属研究院研制的 Zr-2.5Nb 合金板材，热处理工艺与压力管一致。具体为：870±15 固溶处理；500±15 时效 24 h；400±15 消除应力处理 24 h。

本文采用自制电解渗氢装置对试样进行电解渗氢处理。以 0.2 mol/L 的稀硫酸作电解质，将 Zr-2.5Nb 板作为阴极，加载 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流 8 h 得到初步渗氢样品，期间温度始终保持在 65±5 内。渗氢后，对试样在 305 下进行均质化热处理，保温 96 h 后随炉冷却至室温。然后利用 RH 600 红外吸收氢测定仪对试样进行氢含量定量分析，渗氢试样的氢含量在 60 μg/g 左右。最后，参照 GB/T 4161—2007，将试样制备成厚度为 4.2 mm 的紧凑拉伸（CT）试样，并预制大约 1.7 mm 长的疲劳裂纹。

### 1.2 DHC 实验

实验在 GWT-2503 型高温蠕变持久强度试验机上进行，使用与之相配套的计算机软件进行控制。同时使用 AI 智能温度控制系统来控制试验的温度，其精度可达±3。DHC 基本的试验过程为：

在室温（30）下将试样预加载 50 N；以 3~6 /min 的速率将试样从室温加热到峰值温度（ $T_{peak}$ ），保温 90 min；将试样以 2 /min 的速率随炉降温到实验温度（ $T_{test}$ ），然后保温 30 min；采用应力逐级加载的方法对样品进行加

载。具体方法是：首先在计算机上预设 1 个初始值，然后按每步  $K$  值增加  $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ，设定 3~18 个其他加载力值。实验开始后，首先对试样加载初始力值并保载 24 h，如果试样在此阶段没有完全断裂，则继续加载下一个预设力值并保载 24 h。如此逐级加载，直到试样断裂或加载完所有预设力值，停止试验并卸去载荷。

计算机在试验过程中会自动采集温度、力值和时间参数并绘制力值-时间曲线，从而可以通过曲线的波动情况来监测裂纹扩展的情况。本文将这种方法称为“力值波动监测法”，实验中还设置：每当实际力值偏离预设力值的幅度达到 1 N 时，计算机就会强制采集 1 个力值-时间数据，这样保证所有超过 1 N 的力值波动都会被记录下来。实验所用试样参数如表 1 所示。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 DHC 裂纹扩展速率 DHCR 及应力强度因子门槛值 $K_{IH}$

$K_{IH}$  为试样发生 DHC 断裂的最低应力强度因子，DHCR 是评定锆合金 DHC 敏感性最重要的参量之一，二者都是评判 Zr-2.5Nb 压力管材料 DHC 性能的重要指标。下面将利用 P250-1 试样（ $T_{peak}=320$ ， $T_{test}=250$ ）的数据来说明本实验所采用的“力值波动监测法”具体测量计算这 2 个重要指标的过程。

首先，利用计算机采集的数据绘制 P250-1 试样的“实验力值-加载时间”曲线，如图 1a 所示。通过分析可以看到，当预设力值为 904 N 的加载过程中，试样的力值波动程度相对较大，甚至出现了明显的力值下降过程。

再将此预设力值（904 N）与前 2 个预设力值（791 N 与 847 N）的具体力值-时间参数绘制“相对力值-加载时间”曲线，如图 1b 所示。可以看出，当 P250-1 试样的预设力值为 791 N 和 847 N 时，试样的真实力值波动幅度在 1 N 以内，未能达到计算机预设的强制采集要求。故而这样的数据波动可以认为是持久拉伸机自身调整时的波动。而当预设力值增加到 904 N 并孕育一段时间后，其力值波动超过 1 N，达到 2 N，且在紧随其后相当长的一段时间内，力值波动始终在 2 N 以上。

由于在 DHC 裂纹扩展的瞬间有 1 个力的释

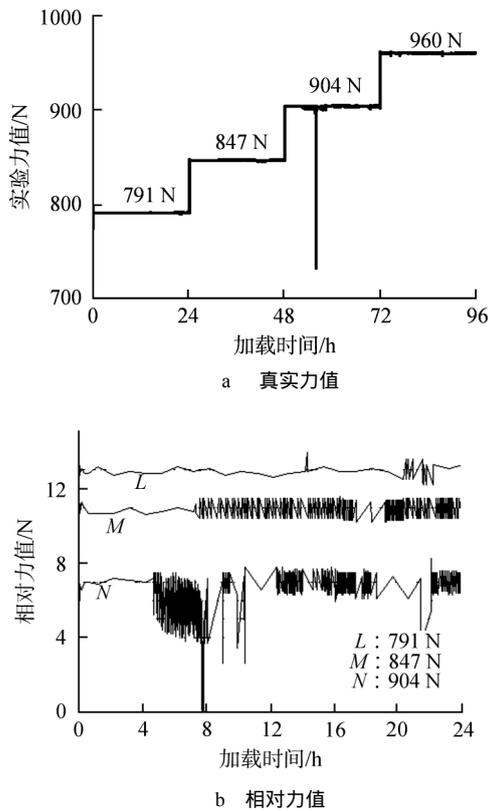


图1 P250-1 力值与时间的关系曲线

Fig. 1 Relationships between Force and Time of P250-1

放,这一瞬间会改变原有的恒定载荷状态,体现在曲线上便出现了1个力值向下的波动。又由于持久强度试验机的自身性能稳定,最大调节幅度为1 N,当力值波动超过1 N、达到2 N且能维持较长一段时间时,表明此波动并非是持久强度试验机自身调整或外界环境影响导致的波动,而是由于试样DHC裂纹持续生长而引起的。故而判定力值波动第一次达到2 N的那个时间点为试样发生DHC开裂的起始时间,而当力值波动不再超过1 N时为DHC开裂的结束时间,两者时间之差即为DHC裂纹扩展时间 $t$ 。

将DHC实验后的P250-1试样直接在持久拉伸试验机上拉断,然后用扫描电镜对其断口进行照相,再通过九点法测出试样DHC裂纹扩展长度 $a_D$ 和预制疲劳裂纹长度 $a_p$ 。将 $a_D$ 和 $t$ 代入式(1),即可求出P250-1试样的DHCR:

$$\text{DHCR} = \frac{a_D}{t} \quad (1)$$

式中, $a_D$ 为DHC裂纹长度,m; $t$ 为裂纹扩展时间,s。

同时,由图1b分析可知试样开始发生DHC的载荷为904 N。将这一值代入式(2)、式(3),则可计算得出KIH。计算结果参见表1。

$$K = \frac{P_Q}{Bw^2} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (2)$$

$$f\left(\frac{a}{w}\right) = \left[ 0.886 + 4.64 \frac{a}{w} - 13.32 \left(\frac{a}{w}\right)^2 + 14.72 \left(\frac{a}{w}\right)^3 - 5.6 \left(\frac{a}{w}\right)^4 \right] \times \left(2 + \frac{a}{w}\right) \times \left(1 - \frac{a}{w}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

式中, $K$ 为应力强度值, $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ;  $P_Q$ 为加载载荷,kN; $B$ 为试样厚度,cm; $w$ 为试样宽度,cm; $a$ 为裂纹长度, $a = a_D + a_p$ ,cm。

P250-1试样的宏观断口形貌如图2a所示,从下到上依次为V型断口区(VN),预制疲劳裂纹区(IF),DHC裂纹扩展区(DHC)和最终拉断区(FF)4个部分。图2b为DHC裂纹扩展区放大100倍的断口SEM图像,可以看出其为脆性断口,表明Zr-2.5Nb合金DHC开裂过程为脆性开裂过程。图2c为DHC裂纹扩展区放大到1000倍的断口图像。从图中可以观察到断口上有一道道的相互平行的条纹出现。这说明裂纹在DHC

表1 试样的实验参数及计算结果

Table 1 Experimental Parameters and Calculations

试样编号	P250-1	P250-2	P250-3	P200-1	P200-2	P150-1	T250-1	T250-2
$T_{\text{peak}}/$	320	320	320	270	270	220	320	320
$T_{\text{test}}/$	250	250	250	200	200	150	250	250
起始载荷/N	791	937	937	1054	1290	937	1032	1275
最终载荷/N	1355	1113	1113	1762	1526	1998	1517	1577
与轧制方向关系	平行	平行	平行	平行	平行	平行	垂直	垂直
$K_{IH}$ 值/ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	16.55	16.91	18.49	26.22	30.89	—	—	—
DHCR/ $10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	5.15	15.14	6.68	2.36	2.11	—	—	—

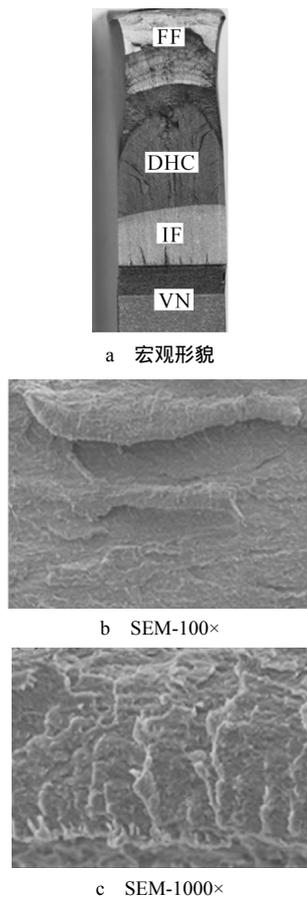


图2 P250-1 试样断口形貌  
Fig. 2 Fracture Surface of P250-1

开裂过程中并不是连续生长,而是呈现“步进式”生长状态。

## 2.2 温度对 DHC 行为的影响

由于温度会影响溶解氢的扩散速率,从而会对试样的 DHC 行为产生重要影响。本实验分别研究了  $T_{\text{test}}$  为 250、200 和 150 3 种温度下试样的 DHC 行为,得到了温度对试样 DHC 行为的影响规律。实验参数及结果参见表 1。

选取试样 P250-1、P200-1 和 P150-1 进行比较,绘制这 3 个试样的“实验力值-加载时间”和“相对力值-加载时间”曲线。从曲线上可以得出,  $T_{\text{test}}$  从 250 下降到 200 时,试样发生 DHC 的  $K_{\text{IH}}$  值从  $16.55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  增大到了  $30.89 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , DHCR 从  $5.15 \times 10^{-8} \text{ m/s}$  下降到  $2.11 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ 。试验温度再降到 150 时,实验力值一直加载到 1998 N, P150-1 试样的整个曲线上也没有出现力值超过 2 N 的波动。实验结束后取下试样并拉断,没有发现 DHC 断裂区存在,即认为该试样并没有

发生 DHC 开裂。综上所述,说明随着实验温度的降低,试样发生 DHC 断裂的力值升高,  $K_{\text{IH}}$  值增大, DHCR 减小。

## 2.3 轧制方向对 DHC 行为的影响

P250-1 试样与 T250-1 试样采用相同的实验条件 ( $T_{\text{peak}}=320$ ,  $T_{\text{test}}=250$ ), P250-1 试样从载荷 791 N 开始加载, T250-1 试样从更高的载荷 1032 N 开始加载,均是保温 24 h 后增加  $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。对于 P250-1 试样来说,当载荷达到 904 N 时,就出现了达到 2 N 的力值波动,表明在这个力值下, P250-1 试样已经发生了 DHC 开裂。而对于 T250-1 试样,一直加载到 1517 N,试样也没有出现达到 2 N 的力值波动,更没有出现一个力值急剧下降的过程。实验后将其拉断,断口上也没有出现明显的 DHC 裂纹扩展区,这说明在整个实验过程中, T250-1 试样都没有发生 DHC 开裂。

通过对比可以看出,预制裂纹方向平行于轧制方向时,试样 DHC 现象明显;预制裂纹方向垂直于轧制方向时,试样的 DHC 现象不明显。

## 3 结 论

(1) 当实验温度为 250 时,含氢  $60 \mu\text{g/g}$  左右的 Zr-2.5Nb 合金的 DHCR 范围为  $5.15 \times 10^{-8} \sim 15.14 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ ,  $K_{\text{IH}}$  值范围为  $16.55 \sim 18.49 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ;当实验温度为 200 时, DHCR 范围为  $2.11 \times 10^{-8} \sim 2.36 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ ,  $K_{\text{IH}}$  值范围为  $26.22 \sim 30.89 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。

(2) 温度对试样的 DHCR 和  $K_{\text{IH}}$  值有十分明显的影响。随着温度的降低,试样  $K_{\text{IH}}$  值升高, DHCR 减小。

(3) 预制裂纹方向平行于轧制方向时,试样 DHC 开裂现象明显;预制裂纹方向垂直于轧制方向时,试样的 DHC 现象不明显。

### 参考文献:

- [1] 刘文庆,李强,周邦新. 锆锡合金腐蚀转折机理的讨论[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(2): 81-84.
- [2] 杨忠波,赵文金. 锆合金耐腐蚀性能及氧化特性概述[J]. 材料导报, 2010, 24(9): 120-125.
- [3] IAEA. Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004.
- [4] Singh R N, Niraj Kumar, Kishore R, et al. Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material[J].

- Journal of Nuclear Materials, 2002, 304:189-203.
- [5] Grybenas A, Makarevicius V, Dundulis G. Effect of test temperature and load ratio on hydride cracking rate of Zr-2.5Nb alloy [J]. *Mechanika*, 2007, 63(1): 21-26.
- [6] Young Suk Kim, Sang Jai Kim, Kyung Soo Im. Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb tube with the cooling rate and the notch tip shape[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 335: 387-396.
- [7] Sung Soo Kim, Young Suk Kim. KIH in radial textured Zr-2.5%Nb pressure tube[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 279: 286-292
- [8] Singh R N, Stahle P, Chakravartty J K, et al. Threshold stress intensity factor for delayed hydride cracking in Zr-2.5%Nb pressure tube alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 523: 112-117.
- [9] Singha R N, Viswanathan U K, Sunil Kumar, et al. Influence of hydrogen content on impact toughness of Zr-2.5Nb pressure tube alloy[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2011, 241: 242-243.
- [10] 苟渊, 李言荣, 陈宏彤, 等. CANDU及RBMK压力管锆合金的氢致延迟断裂研究[J]. *核动力工程*, 2004, 25(5): 439-443.
- [11] Kim Y S, Ahn S B, Kim K S. A model for delayed hydride cracking of zirconium alloys[R]. Beijing: 18th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology. 2005.
- [12] Girolodi J P, Vizcaino P, Flores A V, et al. Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2.5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474 : 140-146.

(责任编辑: 孙 凯)