

图谱法确定高氢含量锆合金管材中的氢含量

陈波全^{1*}, 田大荣¹, 李丹¹, 罗强¹, 秦毅¹, 马政卿²

¹中国核动力研究设计院核燃料与材料研究所, 四川 成都

²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, 四川 成都

Email: *gracious@yeah.net

收稿日期: 2021年6月25日; 录用日期: 2021年7月30日; 发布日期: 2021年8月9日

摘要

利用高压釜渗氢Zr-4管材对图谱法确定试样的高氢含量(大于200 ppm)进行了研究。结果表明:氢化物为 δ 相。纵截面不适合统计氢化物面积分数。金相观测倍数可能会影响横截面内测定的氢化物面积分数。用横截面内氢化物面积分数作为体积分数计算确定的氢含量比实际值高。本实验最终建立了氢化物面积分数与体积分数的换算方法并获得了换算公式。

关键词

锆合金, 管材, 氢化物, 氢含量

Diagram Method to Determine Hydrogen Contents of Zirconium Tubes with High Hydrogen Contents

Boquan Chen^{1*}, Darong Tian¹, Dan Li¹, Qiang Luo¹, Yi Qin¹, Zhengqing Ma²

¹Nuclear Fuel and Material Research Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan

²Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan

Email: *gracious@yeah.net

Received: Jun. 25th, 2021; accepted: Jul. 30th, 2021; published: Aug. 9th, 2021

Abstract

Zr-4 tubes hydrogenated with autoclaves were used to investigate the diagram method to deter-

*通讯作者。

文章引用: 陈波全, 田大荣, 李丹, 罗强, 秦毅, 马政卿. 图谱法确定高氢含量锆合金管材中的氢含量[J]. 材料科学, 2021, 11(8): 911-917. DOI: 10.12677/ms.2021.118105

mine the high hydrogen contents of samples (>200 ppm). The results show that the hydride is δ -phase. The longitudinal sections are not suitable for statistical calculating the area fractions. Optical magnifications can affect the measurement of the area fractions of hydrides in the cross sections. When the area fractions of hydrides in the cross sections are regarded as the volume fractions, the calculated hydrogen contents are higher than actual values. Finally, in this research, a conversion method is established between the area fraction and the volume fraction of hydrides and further a conversion equation is obtained.

Keywords

Zirconium Alloy, Tube, Hydride, Hydrogen Content

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在室温下氢在锆基体中的固溶度很低[1], 因此在很多情况下氢会以氢化物这种第二相的形式析出。氢含量越高, 基体中氢化物越多。在锆合金设计和生产的相关环节会涉及对氢含量的分析。分析氢含量的方法包括化学分析法和图谱法。

化学分析法测定氢含量为单点校准。其原理是根据试样的大致氢浓度选配不同质量和氢浓度的标准物质, 使得检测过程中标准物质的氢含量和试样中的氢含量最大程度接近。目前市售氢标准物质, 最高氢浓度为 200 ppm (1 ppm = 1 $\mu\text{g/g}$), 单颗标准物质为 0.1 g。一般来讲, 采用化学分析法测定锆合金试样中的氢含量时, 200 ppm 以下的氢浓度能够被准确地检测。对于高于 200 ppm 氢含量锆合金试样, 可以通过减少分析的试样质量, 使试样中氢的绝对含量与标准物质中的氢含量接近。由于分析过程中试样的质量减少, 试样检测结果与真实值可能存在偏差。这便需要多次检测分析取算术平均值作为氢含量测定结果, 由此造成分析测试成本和时间的增加。

图谱法包括利用氢化物金相对比确定氢含量和基于氢化物金相开展氢含量理论计算。从理论上讲, 这种方法比化学分析法成本更低也更为简便。但是, 图谱法分析氢含量目前还是一种不太成熟的方法, 例如: 沿用的氢化物图谱注释少, 一些图谱没有注明是否是板材的氢化物金相、观察面是哪个面; 图谱对应的氢含量数量不够多, 部分氢含量下缺乏参考性; 确定的高氢含量是否受制于当时测试条件的限制而具有较大的误差不得而知; 锆合金中的氢化物分布与织构密切相关[1] [2], 开展氢含量理论计算时涉及的氢化物体积分数如何确定还有待进一步研究确认。

本实验利用渗氢 Zr-4 管材, 对管材的氢化物种类和金相特征进行了分析, 最终针对高氢含量(氢含量大于 200 ppm)试样建立了图谱法测定氢含量的方法。涉及的渗氢方法为国内锆材生产检测单位常用的高压釜渗氢。相关研究对于锆合金氢含量分析和相关检测具有启发意义和实际指导价值。

2. 材料和实验方法

使用西北锆管有限责任公司提供的再结晶退火状态的成品 Zr-4 管材加工成长 40~50 mm 的试样。试样酸洗和清洗后置于静态高压釜中, 用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 配制 Li 浓度为 0.4~0.6 mol/L 的溶液, 参照标准 ASTM G2/G2M 在 360°C/18.6 MPa 条件下开展渗氢实验。渗氢后用化学分析法测定锆管的氢含量。涉及的化学分析法经过系统研究, 测定结果具有很高的准确度。

渗氢试样冷镶制样观测氢化物。金相观察试剂为 80% HNO₃ + 10% H₂O₂ + 10% HF (体积比)。选择代表性的视场拍摄金相。基于获得的氢化物金相开展氢含量理论计算所涉及的公式为

$$Wt_H = Wt_\delta \cdot F \cdot \frac{\rho_\delta}{\rho_{Zr}(1-F) + \rho_\delta \cdot F} \quad (1)$$

式中, Wt_H 为氢的重量百万分比, 单位为 ppm; Wt_δ 为氢化物中氢的重量百万分比(δ 相为 17,570 ppm); F 为测得的氢化物的体积分数; ρ_δ 为氢化物的密度(室温下 δ 相为 5.65 g/cm³); ρ_{Zr} 为 α -Zr 的密度, 室温下为 6.54 g/cm³。

公式(1)反映出开展氢含量理论计算需要确定氢化物的种类。针对典型氢含量的试样, 实验中使用配备 EBSD 探头的场发射电镜分析氢化物种类和相对含量。

3. 试验结果和分析

3.1. 氢化物种类

现有研究表明氢化锆有四种晶型, 分别为 δ 相、 γ 相、 ϵ 相和 ζ 相, 常见的是前三种[2] [3] [4]。用 EBSD 使用不同的分辨率(扫描步长 0.10~0.55 μ m)对典型氢含量试样进行分析, 只在锆基体中观察到了 δ 相氢化物而未观察到其它种类的氢化物, 典型观测结果见图 1。使用 XRD 技术能更宏观反映第二相的构成, 但多年的实验经验反映出锆合金中氢化物的 XRD 信号弱, 也不能定量或半定量判定不同氢化物的含量; 由于能谱不能采集到 H 的信息, 使用 SEM 不能辨别氢化物种类; TEM 下虽然能够通过衍射斑标定氢化物种类, 但关注的区域过小, 很难定量或定性判定不同氢化物的相对多少。使用 EBSD 技术既能定性判定氢化物的种类, 又能通过选择观测区域大小定量判定各种氢化物的相对含量。通过对 EBSD 观测结果的分析, 可以认为高压釜渗氢后管材中的氢化物为 δ 相, 这与通常的认知一致。

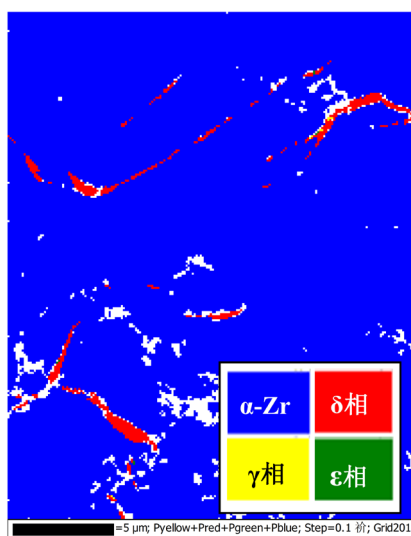


Figure 1. Representative EBSD map (with a step size of 0.10 μ m)
图 1. 典型 EBSD 图(扫描步长 0.10 μ m)

3.2. 典型观测面金相评价

图 2 给出了典型氢含量试样纵截面和横截面典型观测倍数下的氢化物金相。随着氢含量增加, 横截面内氢化物逐渐增多并连接在一起, 但纵截面内仍有大量独立细小的氢化物存在。这与氢化物惯析面和

管材的基面结构有关[2]。从氢化物的衬度来看，在金相分析过程中难以区分细小的氢化物和制样过程中残留的腐蚀产物。因此，纵截面不适合用于统计氢化物面积分数。

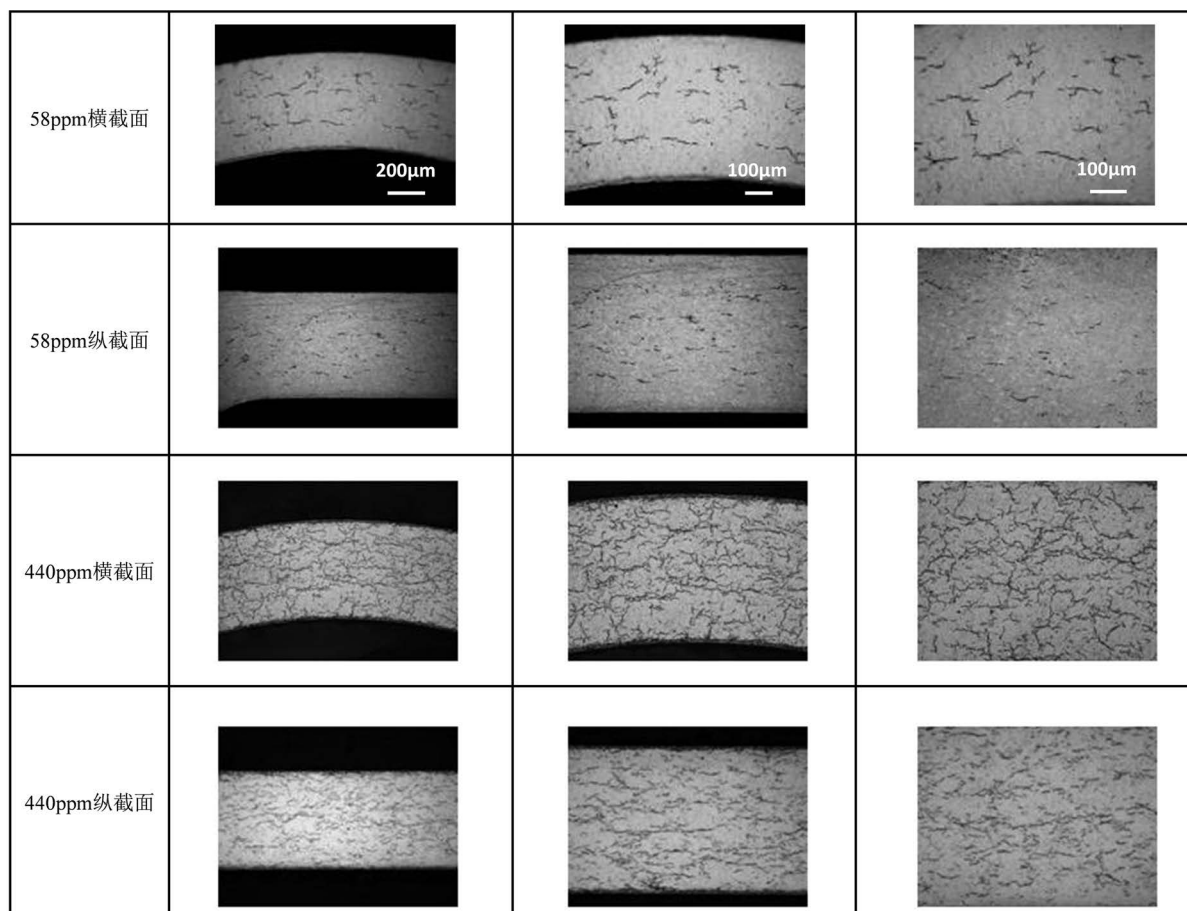


Figure 2. Optical microstructures for hydrides of samples with typical hydrogen contents in the cross and longitudinal sections
图 2. 典型氢含量试样横截面和纵截面氢化物金相

3.3. 金相观测倍数对测定结果的影响

用图形分析软件测量横截面金相中氢化物的面积分数时涉及到拍摄倍数的选取。为评价观测倍数对测定结果的影响，选取典型氢含量的试样在不同倍数下统计并计算横截面内氢化物的面积分数。本实验中，所有照片像素为 1360×1024 。图 3 给出了相关结果。从图中可以看出，金相观测倍数不同，测定的氢化物面积分数可能会有较大的差异。大致可以看出，更高倍数下面积分数更低；高氢含量下，观测倍数差异导致的测定结果差异更大。从现有的测定结果来看，在几个放大倍数下，放大倍数为 200 倍时(此时金相照片的宽度接近壁厚)不同照片的测定结果差异较小，因此后续用此倍数下的金相照片进行氢含量的理论计算。

3.4. 理论氢含量计算

从图 3 来看，在三个放大倍数下 200 倍下统计的氢化物面积分数平均值最小，但是将 200 倍下面积分数等同于体积分数基于公式(1)计算获得的氢含量比化学分析法获得的数值高一个数量级，相关结果如表 1 所示。进一步与沿用的标准图谱相比，计算确定的氢含量明显不可信。

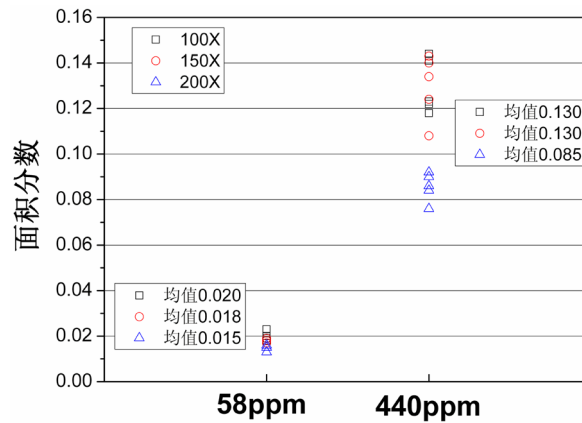


Figure 3. Area fractions of hydrides of samples with typical hydrogen contents measured with different magnification
图 3. 典型氢含量下不同倍数下测得的氢化物面积分数

从表 1 中的具体数值来看, 化学分析法与计算这两种方法确定的氢含量之间不是简单的线性关系。因为氢化物存在择优分布, 所以典型的观测面(横截面和纵截面)内其形态分布存在很大不同。正如图 2 反映出, 横截面内的面积分数高于纵截面, 简单地用横截面内面积分数作为体积分数会导致计算值比实际值高。

Table 1. Hydrogen contents of typical samples measured with two different methods
表 1. 用两种方法确定的典型试样氢含量

化学分析法测得的氢含量	金相倍数和序号	氢化物面积分数	计算获得的氢含量
58 ppm	200X-1	0.015	233 ppm
	200X-2	0.015	228 ppm
	200X-3	0.016	241 ppm
	200X-4	0.013	205 ppm
	200X-5	0.015	232 ppm
440 ppm	200X-1	0.086	1313 ppm
	200X-2	0.090	1378 ppm
	200X-3	0.084	1284 ppm
	200X-4	0.092	1412 ppm
	200X-5	0.076	1158 ppm

3.5. 图谱法优化

选取典型氢含量的试样在 200 倍下统计横截面内氢化物面积分数, 将统计获得的面积分数平均值与化学分析法对应的理论氢化物体积分数作图, 见图 4。由图可知当横截面内氢化物面积分数高于 0.04 后, 理论氢化物体积分数与面积分数呈指数关系。横截面内氢化物面积分数为 0.04 时, 化学分析法对应的氢含量在 200 ppm 附近。

将横截面氢化物面积分数平均值大于 0.04 的试样的相关统计数值与氢化物理论体积分数作图拟合得到指数关系式为:

$$F_v = 0.00057 \times \exp(F_A/0.03357) + 0.01007 \quad (2)$$

式中, F_v 为氢化物理论体积分数, F_A 为横截面内氢化物面积分数。

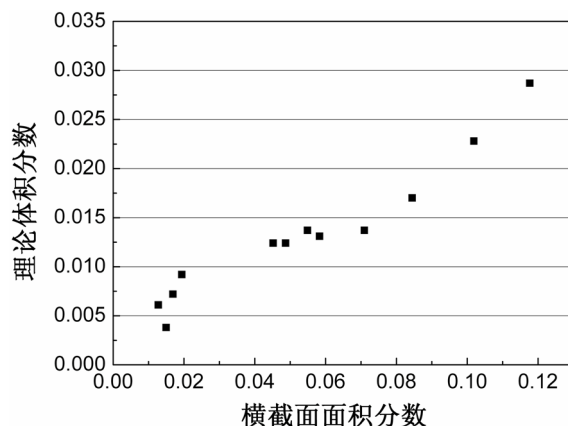


Figure 4. Scatter plot of the average area fractions of hydrides versus the volume fractions of hydrides determined with the chemical analysis for samples with typical hydrogen contents

图 4. 典型氢含量下氢化物面积分数平均值与化学分析法对应的氢化物体积分数的散点图

拟合结果见图 5 所示，拟合曲线具有很高的置信度。通过测定横截面内氢化物面积分数，通过公式(2)和公式(1)便能使用图谱法计算得到高氢含量锆管的氢含量。

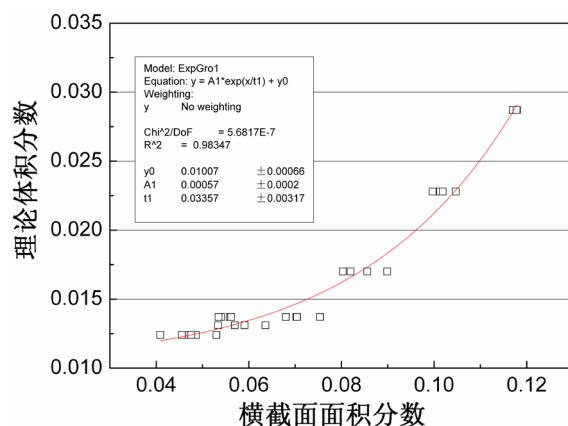


Figure 5. Fitted curve of the average area fractions of hydrides in the cross sections versus the volume fractions of hydrides determined with the chemical analysis for samples with typical hydrogen contents

图 5. 高氢含量下横截面氢化物面积分数与化学法对应的氢化物体积分数的拟合曲线

锆材的生产制造工艺是相对稳定的。成分和工艺的微调并不影响图谱法的使用。在数年甚至数十年的生产过程中，至始至终存在对氢含量分析的需求。例如，在包壳管的技术条件中，氢化物取向因子是一项检测要求[5]。渗氢后的锆合金管材试样拍摄氢化物金相后，通常按照标准 ASTM 611，将管壁分为内中外三层分别测定氢化物取向因子再取平均值。渗氢量会影响氢化物取向因子的测定。渗氢量过低，氢化物过少，不利于进行统计；渗氢量过高，氢化物过度长大，内外层氢化物取向因子的固有差异已被掩盖，不能准确反映氢化物取向分布[6]。因此，需要选取合适氢含量的试样测定氢化物取向因子。通过测定横截面内氢化物面积分数，利用本实验优化的图谱法，便能简便快速地确定氢含量。

必须提到的是，使用图谱法确定氢含量还需注意如下三点问题。首先，建立公式(2)的基础是通过化学分析法测定试样的氢含量。这要求对不同氢含量的试样多次检测分析。从长远来讲，这些检测分析是值得的。在典型倍数下拍摄不同氢含量试样的氢化物金相，结合化学分析法确定的氢含量，不仅可以得到公式(2)，而且这些氢化物金相本身也可以作为标准图谱，用来进行金相对比确定新的渗氢试样的大致

氢含量。其次，目前不同生产检测单位使用化学分析法测定的高氢含量试样的氢含量可能会有较大的差异。这与仪器和实验操作等因素有关。因此，只能就特定的单位评价化学分析法的准确度，包括检测方法的稳定性和可重现性等。最后，统计氢化物面积分数时须注意金相观察倍数和照片大小的影响。正如在章节 3.3 中提到，金相观测倍数不同可能会影响测定的氢化物面积分数。锆基体在金相照片中的占比越大，统计的基体区域面积越小，越不具备代表性；占比越小，统计的基体区域面积越大，分析测量过程中细小的氢化物容易被忽略，导致统计结果偏小。这两方面均会对统计结果造成影响。因此，在使用图谱法建立如公式(2)的换算公式时，须统一金相照片尺寸并研究确定最佳统计倍数。

4. 结论

利用高压釜渗氢 Zr-4 管材对图谱法确定试样的高氢含量(大于 200 ppm)进行了研究，得到的主要结论为：

- 1) 高压釜渗氢后管材中的氢化物为 δ 相。
- 2) 渗氢管材纵截面不适合统计氢化物面积分数。
- 3) 金相观测倍数可能会影响横截面内测定的氢化物面积分数。

4) 用横截面内氢化物面积分数作为体积分数计算确定的氢含量比实际值高。放大倍数为 200 倍时(此时金相照片的宽度接近壁厚)，照片像素为 1360×1024 ，可用横截面内氢化物面积分数 F_A 换算获得氢化物体积分数 F_V 进行高氢含量的理论计算。换算公式为 $F_V = 0.00057 \times \exp(F_A/0.03357) + 0.01007$ 。

参考文献

- [1] 周邦新, 张琴娣, 杨敏华. 锆-4 合金渗氢方法的研究[J]. 核动力工程, 1988(9): 43-48.
- [2] 曾文, 栾柏峰, 刘娜. 锆合金中的氢化物相及氢化物取向[J]. 材料工程, 2018(46): 11-18.
- [3] Kumar, N.K. and Szpunar, J. (2011) EBSD Studies on Microstructure and Crystallographic Orientation of δ -Hydrides in Zircaloy-4, Zr-1% Nb and Zr-2.5% Nb. *Materials Science and Engineering A*, **528**, 6366-6374. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.022>
- [4] Barrow, A., Korinek, A. and Daymond, M. (2013) Evaluating Zirconium Hydride Interfacial Strains by Nano-Beam Electron Diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, **432**, 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.003>
- [5] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 171.
- [6] 马林生, 王快社, 彭胜. 渗氢量对 Zr-4 合金管材氢化物取向因子测定的影响[J]. 钛工业进展, 2014(31): 42-44.