

Recent Progress on In-Pile Behavior of Zirconium Alloy Cladding Materials

Rongjian Pan¹, Aitao Tang², Lu Wu¹, Wen He¹, Haidong Wang¹, Bang Wen¹, Xiaoyong Wu¹

¹The First Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan

²College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing

Email: haoyunjiuzhe2008@126.com

Received: Aug. 28th, 2019; accepted: Sep. 12th, 2019; published: Sep. 19th, 2019

Abstract

The most widely used and proven pressurized water reactor cladding materials are Zircaloy-2 and Zircaloy-4 until now. With the development of nuclear power reactor technology in the direction of improving fuel consumption and reducing fuel cycle cost, improving reactor thermal efficiency and improving safety and reliability, higher requirements are placed on the performance of zirconium alloys, which are key component fuel element cladding materials, including the properties of corrosion resistance, hydrogen absorption, mechanics and irradiation dimensional stability. In summary, the cladding material is an important component of the nuclear reactor. The performance of the final cladding material during the operation of the nuclear reactor determines the service life and safety reliability of the reactor. Therefore, it is necessary to study in depth the evolution of the behavior of the PWR reactor to provide new ideas for the design and processing optimization of new zirconium alloys with better comprehensive performance. In this paper, the research progress of the performance degradation of zirconium alloy cladding materials (Zircaloy-2 and Zircaloy-4) in PWR at home and abroad is reviewed. This is based on cladding materials eroded by coolant (hydrogen separation and oxidation) and irradiation creep in nuclear reactor at high temperature and pressure. The reason and mechanism of property degradation of cladding materials are analyzed and summarized. Finally, the future research direction is also forecasted.

Keywords

Zircaloy, Hydrogenation Separation, Oxidation, Creep, Property Degradation

锆合金包壳材料堆内行为的研究进展

潘荣剑¹, 汤爱涛², 吴璐¹, 何文¹, 王海东¹, 温榜¹, 伍晓勇¹

¹中国核动力研究设计院第一研究所, 四川 成都

²重庆大学材料科学与工程学院, 重庆

Email: haoyunjiuzhe2008@126.com

摘要

目前使用最广泛和成熟的压水堆包壳材料是Zircaloy-2和Zircaloy-4。然而随着核动力反应堆技术朝着提高燃料燃耗和降低燃料循环成本、提高反应堆热效率和提高安全可靠性的方向发展，对关键核心部件燃料元件包壳材料锆合金的性能提出了更高的要求，包壳耐腐蚀性能、吸氢性能、力学性能及辐照尺寸稳定性等。总而言之，包壳材料是核反应堆重要的组成部分，最终包壳材料在核反应堆运行过程中性能的变化情况决定了反应堆的使用寿命及安全性。因此，需要深入研究压水堆堆内行为的演变规律能为更优异综合性能的新锆合金设计、加工工艺优化等提供新的思路。本文综述了近年来国内外对目前压水堆锆合金包壳材料(Zircaloy-2和Zircaloy-4)的研究概况，即基于高温高压下包壳材料在核反应堆中受到冷却剂冲刷(析氢腐蚀和吸氧腐蚀)和辐照蠕变，分析和总结了对包壳材料性能退降的原因。此外，展望了未来研究的方向。

关键词

Zircaloy, 析氢, 氧化, 辐照蠕变, 性能退降

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着国内外对能源的需求和要求不断提升，温室效应和气候变化的日益加重，因而，寻找可靠性、可持续性、经济性和绿色环保的清洁新能源越来越受到国内外的重视。核能作为清洁新能源之一，尤其是核电站核燃料方面的研究，日益受到国内外政府的重视。自1970年建立了第一批商业化核电站后并被证实是可靠且有经济竞争力，因而，核电站的发展日益受到世界各国的关注。随着核电站技术的不断进步和发展，因此建立产生更大电能的核电站来满足日益增长的工业生产需求。核电站的核心部分是核反应堆，它是通过一系列核聚变或核裂变来产生各种中子、 γ 射线等高能射线来产生高能量。因此，对核反应堆所用的材料性能提出了更高的要求，尤其是对要产生更大电能所用的材料。其中，燃料元件受到辐照破坏的研究也是主要研究方面之一。

锆合金具有优异的综合性能，它的热中子吸收截面只有 $0.18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ 。如 Zircaloy-2、Zircaloy-4 和 Zr-1Nb 等锆合金的热中子吸收截面也只有 $(0.20 \sim 0.24) \times 10^{-28} \text{ m}^2$ 。在 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的高温高压水和蒸汽中有良好的耐蚀性能，在堆内有相当好的抗中子辐照性能。此外，锆合金具有热膨胀系数小、热导率高，对核燃料有良好的相容性且容易冷加工等优点。因此锆合金被广泛用作核反应堆包壳材料[1]-[8]。目前使用最广泛和成熟的压水堆包壳材料是 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4。在核反应堆芯部，锆合金受到快中子通量的轰击 ($E > 1 \text{ MeV}$)，这将导致锆合金的辐照损伤。合金的辐照损伤主要是由于快中子和合金原子的弹性相互作用，这使得在没有改变目标原子的情况下，合金原子离开其晶格位置并产生点缺陷。从而，降低锆合金的综合性能。在核反应堆运作过程中，包壳材料是处于非常恶劣的环境下，它要受到高温、高压、辐照和腐蚀的综合作用，必须对 Zircaloy 在这种环境下受到的破坏做相应的研究，以保证核反应堆正常运行和人身安全及其使用寿命的预测。国内外从理论计算和实验研究两种方式对核反应堆所用的包壳材

料在反应堆运行时,包壳材料性能退降方面做了大量而深入的研究[9]-[15]。本文对近年来,锆合金包壳材料在性能退降方面的研究做了系统的分析,归纳和总结,并对这方面未来研究的方向提出了一些建议。

2. 核燃料包壳化学成分

由于锆合金具有非常低的吸收中子能力,这样大大节省了燃耗,并且在高温时具有良好的热导率、抗氧化性能和抗腐蚀性能。因此,目前使用最广泛的压水堆包壳材料是锆合金(Zircaloy-2 和 Zircaloy-4),它们的化学成分如表 1 所示。其中,Zircaloy-2 应用于沸水核反应堆,Zircaloy-4 应用于压力水核反应堆。

Table 1. Chemical composition of Zircaloys

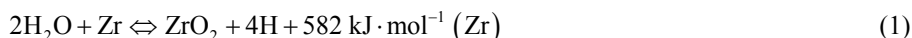
表 1. Zircaloys 的化学成分

Alloy	Weight % of Alloying Elements				
	Sn	Fe	Cr	Ni	Zr and Impurities
Zircaloy-2	1.5	0.12	0.1	0.05	Balance
Zircaloy-4	1.5	0.22	0.1	-	Balance

锆合金腐蚀是核反应堆使用中的燃料包壳退化的主要影响因素之一。在核反应堆中冷却水与锆合金包壳的表面反应,使得锆合金包壳氧化和释放氢。接着,锆合金吸收氢形成氢化物(氢化),招致锆合金包壳管脆化。Zircaloy 的氢化、氧化和蠕变是影响 Zircaloy 力学性能的主要因素。以下综合了近年来国内外学者对这方面的主要研究为 Zircaloy 的氢化、氧化行为和 Zircaloy 的辐照蠕变行为。

3. Zircaloy 的析氢行为

随着温度的升高,热燃料包壳与水蒸汽发生强烈的吸热氧化还原反应:



由于 Zircaloy 与 H 有很大的亲和力,容易形成氢化物,尤其是在高温时 H 更容易扩散到 Zircaloy 中,因此对 Zircaloy 的力学性能有影响。图 1 给出了 Zr-H 相图。以下给出了近年来世界各国学者对这方面做的研究的分析和小结。氢在锆中的固溶度与温度的关系,如图 2 所示[16]。

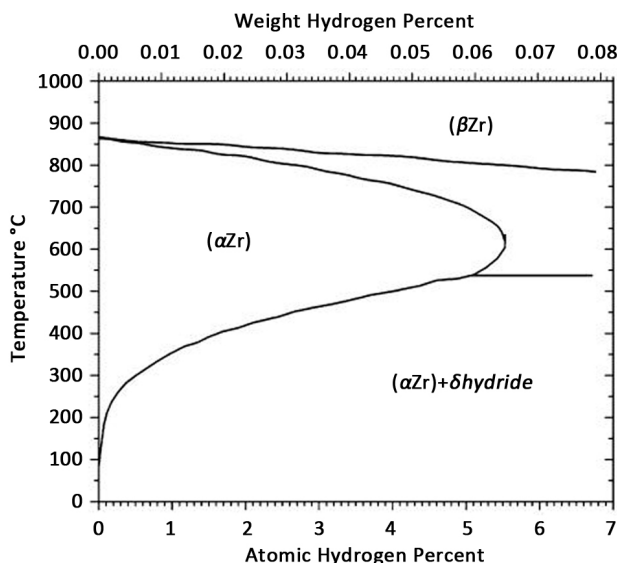


Figure 1. Phase diagram for Zr-H

图 1. Zr-H 相图

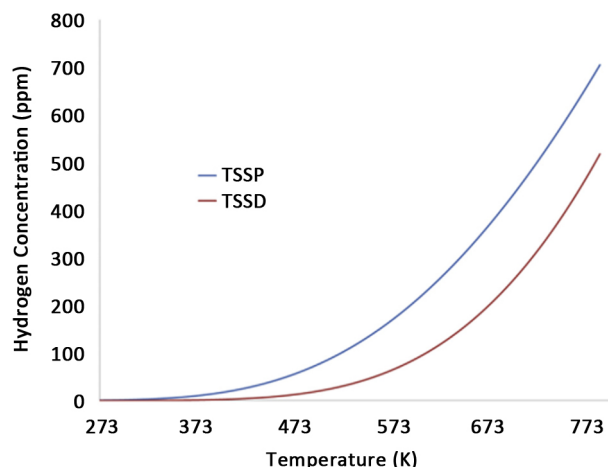


Figure 2. Terminal solid solubility (TSS) of H in Zr [16]

图 2. 氢在锆中的极限固溶度[16]

3.1. 析氢行为的理论计算

据目前公开报道的文献中, Zircaloy 与 H 形成氢化物主要有 Zr_2H 、 ZrH 、 ZrH_2 和 $ZrH_{1.5}$ 。这些氢化物可能导致锆合金的脆化并严重影响其使用寿命。这些氢化物的差异是含氢量的变化, 不同的氢化物有不同的晶体结构, 如图 3 所示。因此, 国内外学者通过第一性原理计算研究这些氢化物的电子结构、力学性质和相稳定性。

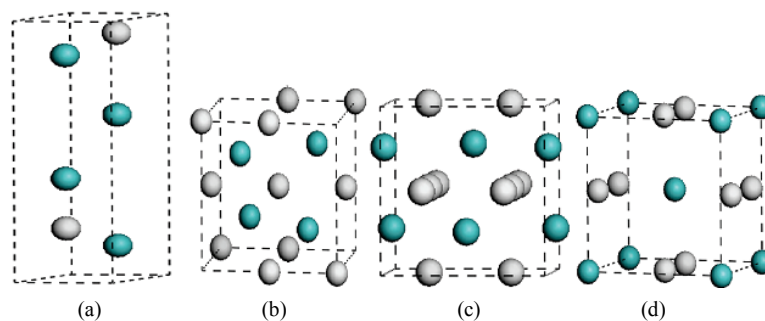


Figure 3. Unit cells for (a) Zr_2H , (b) $ZrH_{1.5}$, and (d) ZrH_2 . Gray and dark cyan spheres stands for H and Zr atoms, respectively

图 3. 标准试验系统结果曲线 (a) Zr_2H , (b) $ZrH_{1.5}$, (c) ZrH 和(d) ZrH_2 的晶胞, 灰色球代表 H 原子, 暗青色球代表 Zr 原子

W.H. Zhu 等人[17]基于密度泛函理论(DFT)结合超软势和平面波函数展开利用 Materials Studio 中 CASTEP 模块对 ζ - Zr_2H 、 γ - ZrH 、 δ - ZrH_2 和 ϵ - $ZrH_{1.5}$ 四种氢化物开展了电子结构、力学性质和相稳定性的研究。计算结果表明, 通过电子结构的分析可知这四种氢化物保持金属键; Zr_2H 和 ZrH 的力学性质是延展性的, 而 ZrH_2 和 $ZrH_{1.5}$ 是脆性的。计算得到这四种氢化物的形成焓是负的, 意味着这四种化合物在常压下是热力学稳定的。而 F. Wang 等人[18]则基于平面缀加波(PAW)和广义梯度近似(GGA)利用 VASP 对 $ZrH_x(x = 1, 1.25, 1.5, 1.75 \text{ 和 } 2)$ 进行了力学和结构稳定性做了第一原理计算研究。揭示了立方萤石型的 (fcc, δ 相)和面心四面体(fct: ϵ 相, $c/a < 1$; γ 相, $c/a > 1$)的 $ZrH_x(x = 1, 1.25, 1.5, 1.75 \text{ 和 } 2)$ 相结构是能量上更有利的; 力学稳定性主要决定了各种不同 ZrH_x 相存在; 电子结构揭示了 δ 相的力学不稳定性。此外, S.C. Lumley 等人[19]基于第一性原理晶格动力学利用 CASTEP 研究了 Zr 固溶体中 Zr 氢化物沉淀

的热力学(基于温度的振动焓和结合形位熵的振动熵)。计算发现 H 满足 Zr 晶格中一个双峰分布且 H 优先维持一个含稀少 H 的非团簇结构高能垒的氢化物; 计算得到的 H 溶解度大于实验得到的溶解度, 认识可能是增加局部 H 含量来驱动氢化物沉淀; 显熵驱动反应趋向沉淀且对 ζ 氢化物是非常重要的; 形位熵驱动系统指向溶解, 对 hcp 和 bcc 氢化物的差异的决定非常重要; 振动熵和温度确定系统指向溶解; γ 相是最稳定的。

进一步地, M. Christensen 等人[20]对 Zr、Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 中可能存在的氢化物, 通过第一性原理计算研究了 γ -ZrH、 δ -ZrH_{1.5} 和 ϵ -ZrH₂ 三种氢化物的结构稳定性并计算了这些氢化物的微观演变。得知, δ -ZrH_{1.5} 和 ϵ -ZrH₂ 这两种锆的氢化物是均匀分布于锆合金中。而 J. Bair 等人[21]通过多项相场模拟方法, 研究了 α 锆基体中亚稳态 ζ 和 γ 氢化物对稳态的 δ 氢化物形核和长大的影响。结果表明, δ 氢化物初始形状的演变是基于这两种中间相; 氢化物的演变超出形核和初始演变时, 氢化物的形貌变得非常类似。R.K. Sharma 等人[22]通过有限元方法, 研究了不同温度条件下 α 锆基体中 δ 氢化物沉淀的最优形状和取向。他们发现, 平坦的氢化物是 δ 氢化物沉淀的最优形状, 其主轴与母相基体的基面相一致的方向是其最优取向。P.A. Burr 等人[23]基于密度泛函理论, 并利用从头算的方法研究了 H 原子分别位于在 α 、 β -Zr 和 Zr-M 中间金属的晶格位置研究。结果表明, Zircaloy-2 对 H 有更大的溶解焓, 而 Zircaloy-4 不能提供足够大的位置给间隙原子 H; 第二相粒子 Zr(Cr, Fe)₂ 包裹 H 并便于 H 迁移进入 Zircaloy 氧化层。

3.2. 析氢行为的实验研究

M.S. Blackmur 等人[24]通过同步加速器 X 射线衍射研究了 Zircaloy-4 中氢化物的沉淀动力学。他们发现, 在反应堆运行条件下的下锆的氢化物间距对其沉淀过程的速率限制没有显著影响。而 H.C. Chu 等人[25]研究了退火后 Zircaloy-4 包壳的径向氢化物对其力学性能的影响。通过氢化物重新定向实验, 力学性能测试, 和开槽弧形拉伸实验分析了氢化物定向, 热循环对氢化物的定向影响, 径向氢化物对 Zircaloy-4 包壳的力学性能影响。得知, 径向氢化物对 Zircaloy-4 包壳的轴向延展率影响可以忽略不计; 径向氢化物降低了 Zircaloy-4 包壳周向力学性能。M. Kerr 等人[26]通过研究少量氢化锆嵌入 Zircaloy-2 基体中产生的应变影响。基于晶格应变变化, 载荷转向氢化物相和氢化物断裂的实验和分析, 得知, 氢化物对 Zircaloy-2 的影响经过弹性变形, 后续屈服载荷从 Zircaloy-2 转向氢化物及应变饱和三个阶段。

A. Steuwer 等人[27]采用能量色散同步加速器 X 射线衍射方法研究了 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 被氢化的原位非轴向力学拉伸试验, 得知, H 原子是有序出现在一个由 δ 氢化物向 γ 氢化物应力转变过程中。进而, K.B. Colas 等人[28]通过同步加速器 X 射线衍射方法对 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 的氢化沉淀动力学和重新定向的研究, 表明一个重新定向的氢化物特征衍射标志, 得到所研究的 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 出现微观结构或织构的氢化物重新定向应力阈值为 75~80 MPa。而 W. Qin 等人[29]通过一个热力学模型并结合背散射电子研究 Zircaloy-4 来研究晶间 δ -氢化物的形核和定向。研究结果表明, 在 Zircaloy-4 径向晶界容易受到应力招致的氢化沉淀。Hsiao-Huang Hsu 等人[30]通过测量不同氢化物定向来评价 Zircaloy-4 的断裂韧性。结果表明, Zircaloy-4 中氢化物的定向是受断裂方向影响的, 在系统温度为 300°C 时, Zircaloy-4 断裂韧性对氢的浓度敏感而对氢化物的影响不敏感。

M. Grosse 等人[31]采用中子射线透射术研究了氢在 Zircaloy-4 的扩散和吸收。获知 α -Zr 相吸收 O 并沉积在氧化层, H 溶解于 β -Zr 相中, H 与 Zr 的原子比及 O 浓度是依赖于总的宏观中子横截面积, 而没有受到温度的显著影响。A.T. Motta 等人[32]则采用同步加速器 X 射线衍射方法和相场模拟计算方法来研究 Zircaloy-4 中氢化物的形成。结果表明, 氢化物沉淀显著影响 Zircaloy-4 的延展性和失效, 而没有显著影响其机械变形; 氢化物重新定向是在干燥存储阶段并影响了 Zircaloy-4 的延展性。进一步地, A. Couet 等人[33]针对两种商业化锆合金(Zircaloy-4 和 ZIRLO)与模型合金(Zr-0.4Fe-0.2Cr 和 Zr-2.5Nb), 采用先进

的 Micro-XANES 表征技术来研究合金对氢吸收的影响。得到了氢吸收的变化不仅是受到合金元素的不同而且是受到所给定的合金腐蚀过程的影响。上海大学彭剑超科研团队[34]通过透射电镜原位研究了应力、电子束和第二相对 Zircaloy-4 合金中氢化物析出长大的影响。他们发现，在拉应力作用下，裂纹易于沿着氢化物扩展，并在裂尖垂直于拉应力方向析出新的氢化物。在较强的会聚电子束辐照下，Zircaloy-4 合金中的氢化物会分解，并且新的氢化物被 δ 相的 $Zr(Fe, Cr)_2$ 第二相粒子围绕。

4. Zircaloy 的氧化行为

Zircaloy 氧化过程由以下 3 个步骤组成。Zircaloy 的氧化过程示意图如图 4 所示[33]。

1) 氧在水分子中的分离并被 Zircaloy 氧化层表面吸附。



2) 由于缺陷浓度梯度，氧阴离子扩散或者通过 Zircaloy 氧化物体或者沿着氧化物晶界。当氧阴离子到达氧化物与金属的界面时，它与 Zr 阳离子反应生成新的氧化物。



3) 新的氧化物形成后释放电子，接着迁移通过氧化层来还原 H 离子。

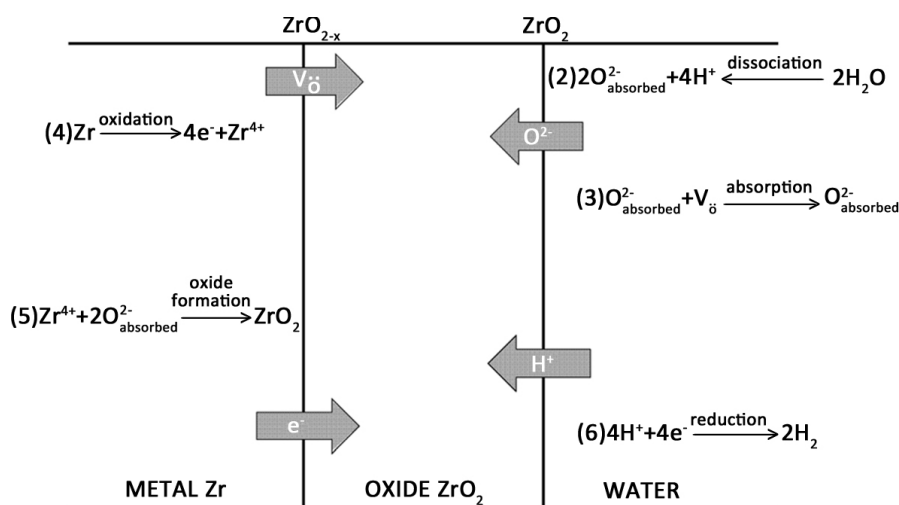


Figure 4. Oxidation process for Zircaloy

图 4. Zircaloy 氧化过程示意图

4.1. 氧化行为的理论计算

目前关于锆合金氧化行为的理论计算的公开报道较少。A.V. Ruban 等人[35]通过第一性原理计算，预测了 Zr-O 间隙合金的有序化类型。ZrO_{1/6} 是氧原子占据间隙位置的每个(0001)面。Z. Wang 等人[36]则通过分子动力学模拟了 ZrO₂ 的晶界和晶粒取向的演变。模拟结果揭示了随着变形量的增加，靠近晶粒的位错将发射出来，进而影响原子的相对运动导致相邻原子排列的变化，最终使得相邻两个晶粒合并。这个模拟结果与实验观察到的现象相一致。

4.2. 氧化行为的实验研究

N. Stojilovic 等人[37]采用 AES 和 TPD 方法分别研究了在温度为 150 K 和 300 K, 18O_2 对 Zircaloy-4 的作用。结果表明, 在这个两个温度下氧化没有明显的差异; 水脱吸是涉及临近表面的物质传输, 并且它依赖于原始的 18O_2 的吸附温度。而 A. Yilmazbayhan 等人[38]应用透射电子显微镜研究了 Zircaloy-4、ZIRLO 和 Zr-2.5Nb 三种锆合金在纯水和含锂水两种环境下的氧化行为。得知, 这三种锆合金的氧化物差异, 且这些差异是来源于不同的腐蚀动力学。W. Qin 等人[39]则通过建立热力学模型来研究锆合金形成的 ZrO_2 薄膜及其对腐蚀的阻抗。研究表明, 正方相的 ZrO_2 到单斜相的 ZrO_2 薄膜转变显著影响了氧化物腐蚀阻抗; ZrO_2 薄膜的中间合金沉淀能过减少断裂变形; 通过消除正方相的 ZrO_2 到单斜相的 ZrO_2 的产生来提高锆合金的腐蚀阻抗。X. Ma 等人[40]深入研究了在温度为 973 K 至 1123 K (中温)和温度高于 1373 K 至 1523 K (高温)时低含量锡的 Zircaloy-4 的氧化动力学并计算了氧的扩散系数, 得到了一个温度范围为 973 K 至 1523 K 氧的扩散系数为 $D_a = 4.604 \exp(-214.44 \text{ kJ/RT}) \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

进一步地, N. Ni 等人[41]通过透射电子显微镜, 研究了孔隙率控制锆合金的氧化行为。结果表明, 氧化物孔隙率的增加是随着氧化速率和孔隙形貌变化而显著增加的; 开始纳米级的小孔在氧化物与金属界面形成, 逐渐通过晶界扩散到氧化物与金属界面促进锆合金的进一步氧化。Pia Tejlund 等人[42]则通过透射电子显微镜和扫描电子显微镜研究了两种不同第二相尺寸和不同腐蚀阻抗的 Zircaloy-2 的氧化物大小对 Zircaloy-2 后期断裂的影响。获知, 第二相是断裂的形核点, 后期断裂加速了 Zircaloy-2 的氧化进程。

4.3. Zircaloy 的辐照蠕变行为

辐照蠕变最直接的机制是位错的滑移和攀移机制蠕变, 即通过辐照产生的点缺陷来辅助变形产生的位错绕过障碍。蠕变应变的影响因素和相互关系如图 5 所示[43]。

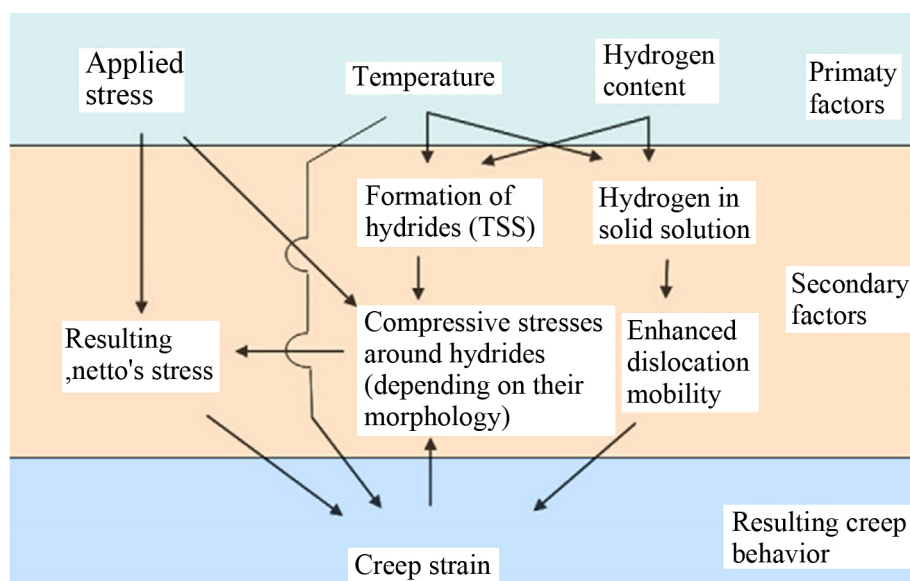


Figure 5. Influence factors and interaction for creep strain
图 5. 蠕变应变的影响因素和相互关系

4.3.1. 辐照蠕变行为的理论计算

Venkat Rao Mallipudi 等人[43]采用有限元方法计算模拟并结合非轴向蠕变实验研究了不同温度下氢对 Zircaloy-4 蠕变行为的影响。结果表明, 在高温时氢减少了蠕变应力比低温时更明显, 氢化物空间分

布变化越大, 蠕变应力越大。而 J.W. Dunlop 等人[44]采用修正的 Kocks, Mecking-Estrin (KME)建立的塑性变形模型并结合恒定应变速率的拉伸测试及应变速率跃迁测试来研究 Zircaloy-4 的蠕变行为。结果表明, 新建立的模型能更好预测 Zircaloy-4 的蠕变行为。Ville Tulkki 等人[45]则基于粘弹性理论建立了一个 Zircaloy 蠕变模型来研究 Zircaloy 蠕变行为。得知, 粘弹性行为对瞬间条件下燃料球团从 Zircaloy 包壳相互作用和脱落有影响。

4.3.2. 辐照蠕变行为的实验研究

J.H. Moon 等人[46]采用修正的螺型位错割阶蠕变模型研究了 Zircaloy-4 的蠕变机理并通过对 Zircaloy-4 蠕变实验测试。结果表明, 温度低于 510°C 出现高割阶的螺型位错, 在温度为 510°C~593°C 范围内, 螺型位错转变为更多的刃型位错。而 Troy A. Hayes 等人[47]采用扩散控制的空位长大机制来研究 Zircaloy-2 蠕变断裂机制。结果表明, Zircaloy-2 蠕变空位断裂失效机制是由断裂表面附近的外延空位形核和长大引起的。TROY A. HAYES 等人[48]则研究了通过普通的“五阶定律”机制并结合实验研究了温度范围为 300°C~850°C 下 Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 的蠕变行为。得知, 位错滑移很可能是控制着蠕变速率的变化, Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 的蠕变速率分别为 4.8 和 5。

B. M. Morrow 等人[49]通过 Zircaloy-4 蠕变测试并结合全息场透射电子显微镜验证修正的螺型位错割阶蠕变稳态应变速率模型来预测 Zircaloy-4 蠕变行为的合理性。A.R. Massih [50]则采用两个单相区域的相转变模型和超塑性模型两种模型并结合在温度范围为 900~1400 K 下高温稳态蠕变测试数据来研究 Zircaloy-4 蠕变行为。结果表明, 两个单相区域的相转变模型与测试数据不怎么相符, 而超塑性模型测试数据比较相符合。A. Sarkar 等人[51]深入研究了氢对 Zircaloy-4 蠕变行为的影响。结果表明, H 存在于固溶体中增加了退后过后的 Zircaloy-4 的蠕变速率, 而减少了冷加工应力释放的 Zircaloy-4 的蠕变速率。

进一步地, R.W. Kozar 等人[52]研究了在不同的温度和应力下, 测试了 Zircaloy-2 的核反应堆内的原位监视的蠕变行为, 并比较了几种不同的弹性变形蠕变机制。获知, 这些弹性变形蠕变机制分别适用于低、中和高应力区域内。变化的蠕变速率主要受位错亚结构变化影响而不是辐照辅助的点缺陷运动影响。B. Kombaiah 等人[53]则通过做了温度范围为 500°C~600°C, 高应力($>10^{-3}$ E)下, Zircaloy-4 非轴向蠕变测试, 来揭示蠕变速率控制机制。结果表明, 该条件下, 蠕变速率控制机制主要是由螺型位错的纵向滑移来控制。

5. 结束语

核燃料元件关系到核反应堆能否正常安全的运行, 因此受到国内外学者对核反应堆运行过程中, 核燃料元件受到的辐照破坏做了大量深入的研究。综上所述, 近几年国内外学者来针对目前压水堆锆合金 (Zircaloy-2 和 Zircaloy-4) 做的主要研究工作是高温高压下包壳材料性能的演变。

结合以上对核燃料元件受到辐照破坏的近年来研究, 得出以下一些结论:

- 1) 辐照蠕变在核反应堆运作过程中, 主要是中子辐照使 Zircaloy 包壳产生点缺陷, 并结合 Zircaloy 固有的位错共同作用下产生的弹性变形。辐照蠕变主要经过一次蠕变, 稳态蠕变及最后的失效三个阶段。
- 2) 在核反应堆运作过程中, 包含在 Zircaloy 包壳内的 UO_2 球团不断变热, 膨胀和破裂导致 Zircaloy 包壳受到多个轴向应力, 这将减薄 Zircaloy 包壳的壁厚。另外, Zircaloy 包壳受到水溶液腐蚀产生氢导致其氢化脆断。这些都严重减少了包壳材料的使用寿命。

对于核燃料元件方面的未来研究, 提出了一些建议:

- 1) Zircaloy-2 中的镍元素吸收氢, 容易导致 Zircaloy-2 氢化脆断。因此为了降低锆合金的吸氢速率, 来减少锆合金的力学性能退化速率, 必须寻找新的元素来代替, 目前据公开报道的文献中得知通过添加

Nb 元素, 具有更好的抗腐蚀能力和更低的吸氢速率。

2) 由于各种蠕变模型的建立本质上是基于经验的, 不能够真实地预测蠕变行为, 因此需要结合各种模型和一些弹性特征来更好地理解 and 反映蠕变行为。

3) 在核反应堆运行过程中, 受到辐照破坏后的核燃料元件变化是极其复杂的。从世界各国学者对辐照蠕变做的实验研究, 得知, 辐照蠕变是受到相互变化的变量影响的, 然而有些变量是不能控制的变量, 因此, 不能结合辐照蠕变模型及其机理来更好地理解包壳材料在辐照过程中的实际变化情况。据此, 为了更好地反映包壳材料在辐照过程中的实际变化情况, 可以通过实验获得更多的物理量, 并基于第一性原理来计算得到相应的变量。

致 谢

非常感谢本文参与的所有作者详细的讨论, 使得本论文能够顺利地完稿。

基金项目

本次工作得到了以下项目的资金支持: 国家自然科学基金资助项目(51601185); 国防基础科研计划资助(JCKY2017201C016); 国家重点研发计划资助项目(2016YFB07001); 中国先进核电标准体系研究(第二阶段, 2017ZX06004001)。

参考文献

- [1] 李佩志. 我国锆合金的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(4): 7-16.
- [2] 王旭峰, 李中奎, 周军, 等. 锆合金在核工业中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 71-74.
- [3] 赵文金, 周邦新, 苗志, 等. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学与技术 2005, 39(SI): 2-9.
- [4] 吴璐, 邱绍宇, 伍晓勇, 等. 中子辐照对锆合金显微组织的影响研究进展[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(4): 24-34.
- [5] 黄强. 锆合金耐腐蚀性能研究综述[J]. 核动力工程, 1996, 17(3): 262-267.
- [6] 李中奎, 刘建章, 周廉, 等. 新锆合金耐腐蚀性能研究[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(SI): 84-87.
- [7] 王辉, 胡石林, 杨启法, 等. 国产新型锆铌合金水侧腐蚀行为研究[J]. 原子能科学技术, 2007, 41(SI): 342-347.
- [8] 吴璐, 张伟, 徐春容, 等. 电解渗氢对 N18 和 Zr-4 合金板材中氢化物的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(SI): 23-26.
- [9] Yamanaka, S., Miyake, M. and Katsura, M. (1997) Study on the Hydrogen Solubility in Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **247**, 315-321. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00101-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00101-3)
- [10] Wäppling, D., Massih, A.R. and Stahel, P. (1997) A Model for Hydride-Induced Embrittlement in Zirconium-Based Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **249**, 231-238. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00183-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00183-9)
- [11] Ackland, G.J. (1998) Embrittlement and Bistable Crystal Structure of Zirconium Hydride. *Physical Review Letters*, **80**, 2233-2236. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2233>
- [12] Varias, A.G. and Massih, A.R. (2000) Simulation of Hydrogen Embrittlement in Zirconium Alloys under Stress and Temperature Gradients. *Journal of Nuclear Materials*, **279**, 273-285. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00286-X)
- [13] Zhang, Y.F., Bai, X.M., Yu, J.G., et al. (2016) Homogeneous Hydride Formation Path in α -Zr: Molecular Dynamics Simulations with the Charge-Optimized Many-Body Potential. *Acta Materialia*, **111**, 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.079>
- [14] Muta, H., Nishikane, R., Ando, Y., et al. (2018) Effect of Hydrogenation Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Hydride. *Journal of Nuclear Materials*, **500**, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.027>
- [15] Silva, C.M., Leonard, K.J., Abel, E.V., et al. (2018) Investigation of Mechanical and Microstructural Properties of Zircaloy-4 under Different Experimental Conditions. *Journal of Nuclear Materials*, **499**, 546-557. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.012>
- [16] Une, K., Ishimoto, S., Etoh, Y., et al. (2009) The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Irradiated Zircaloy-2 and Microscopic Modeling of Hydride Behavior. *Journal of Nuclear Materials*, **389**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.017>

- [17] Zhu, W.H., Wang, R.S., Shu, G.G., Wu, P. and Xiao, H.M. (2010) First-Principles of Study of Different Polymorphs of Crystalline Zirconium Hydride. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 22361-22368. <https://doi.org/10.1021/jp109185n>
- [18] Wang, F. and Gong, H.R. (2012) Mechanical and Structural Stability of Zirconium Dihydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 9688-9695. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.078>
- [19] Lumley, S.C., Grimes, R.W., Murphy, S.T., Burr, P.A., Chroneos, A., Chard-Tuckey, P.R. and Wenman, M.R. (2014) The Thermodynamics of Hydride Precipitation: The Importance of Entropy, Enthalpy and Disorder. *Acta Materialia*, **79**, 351-362. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.019>
- [20] Christensen, M., Wolf, W., Freeman, C., Wimmer, E., Adamson, R.B., Hallstadius, L., Cantonwine, P.E. and Mader, E.V. (2015) H in α -Zr and Zirconium Hydrides: Solubility, Effect on Dimensional Changes, and the Role of Defects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, Article ID: 025402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/2/025402>
- [21] Bair, J., Zaeem, M.A. and Schwen, D. (2017) Formation Path of δ -Hydrides in Zirconium by Multiphase Field Modeling. *Acta Materialia*, **123**, 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.056>
- [22] Sharma, R.K., Tewari, A., Singh, R.N., et al. (2018) Optimum Shape and Orientation of δ -Hydride Precipitate in α -Zirconium Matrix for Different Temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, **742**, 804-813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.085>
- [23] Burr, P.A., Murphy, S.T., Lumley, S.C., et al. (2013) Hydrogen Accommodation in Zr Second Phase Particles: Implications for H Pick-Up and Hydriding of Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Corrosion Science*, **69**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.036>
- [24] Blackmur, M.S., Robson, J.D., Preuss, M., et al. (2015) Zirconium Hydride Precipitation Kinetics in Zircaloy-4 Observed with Synchrotron X-Ray Diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, **464**, 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.025>
- [25] Chu, H.C., Wu, S.K., Chen, K.F., et al. (2007) Effect of Radial Hydrides on the Axial and Hoop Mechanical Properties of Zircaloy-4 Cladding. *Journal of Nuclear Materials*, **362**, 93-103. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.11.008>
- [26] Kerr, M., Daymond, M.R., Holt, R.A., et al. (2008) Strain Evolution of Zirconium Hydride Embedded in a Zircaloy-2 Matrix. *Journal of Nuclear Materials*, **380**, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.07.004>
- [27] Steuwer, A., Santisteban, J.R., Preuss, M., et al. (2009) Evidence of Stress-Induced Hydrogen Ordering in Zirconium Hydrides. *Acta Materialia*, **57**, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.061>
- [28] Colas, K.B., Motta, A.T., Almer, J.D., et al. (2010) *In Situ* Study of Hydride Precipitation Kinetics and Re-Orientation in Zircaloy Using Synchrotronradiation. *Acta Materialia*, **58**, 6575-6583. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.018>
- [29] Qin, W., Kiran Kumar, N.A.P., Szpunar, J.A., et al. (2011) Intergranular δ -Hydride Nucleation and Orientation in Zirconium Alloys. *Acta Materialia*, **59**, 7010-7021. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.054>
- [30] Hsu, H.-H. and Tsay, L.-W. (2011) Effect of Hydride Orientation on Fracture Toughness of Zircaloy-4 Cladding. *Journal of Nuclear Materials*, **408**, 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.068>
- [31] Grosse, M., van den Berg, M., Goulet, C., et al. (2011) *In-Situ* Neutron Radiography Investigations of Hydrogen Diffusion and Absorption in Zirconium Alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **651**, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.070>
- [32] Motia, A.T. and Chen, L.O. (2012) Hydride Formation in Zirconium Alloys. *Journal of Metals*, **64**, 1403-1408. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0479-x>
- [33] Couet, A., Motta, A.T. and Comstock, R.J. (2015) Effect of Alloying Elements on Hydrogen pickup in Zirconium. *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium*, Hyderabad, 3-7 February 2013, STP 1543, 479. <https://doi.org/10.1520/STP154320120215>
- [34] 彭剑超, 李强, 刘仁多, 等. Zr-4 合金中氢化物析出长大的透射电镜原位研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1377-1381.
- [35] Glazoff, M.V., Tokuhira, A., Rashkeev, S.N., et al. (2014) Oxidation and Hydrogen Uptake in Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4: Computational Thermodynamics and *Ab Initio* Calculations. *Journal of Nuclear Materials*, **444**, 65-75. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.038>
- [36] Wang, Z., Zhou, B.X., Pan, R.J., et al. (2019) Stress-Driven Grain Re-Orientation and Merging Behaviour Found in Oxidation of Zirconium Alloy Using *In-Situ* Method and MD Simulation. *Corrosion Science*, **147**, 350-356. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.034>
- [37] Stojilovic, N., Bender, E.T. and Ramsier, R.D. (2006) Oxidation of Zircaloy-4 by Oxygen and the Production of Water. *Journal of Nuclear Materials*, **348**, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.08.022>
- [38] Yilmazbayhan, A., Breval, E., Motta, A.T., et al. (2006) Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **349**, 265-281.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.10.012>

- [39] Qin, W., Nam, C., Li, H.L., *et al.* (2007) Tetragonal Phase Stability in ZrO₂ Film Formed on Zirconium Alloys and Its Effects on Corrosion Resistance. *Acta Materialia*, **55**, 1695-1701. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.030>
- [40] Ma, X., Toffolon-Masclet, C., Guilbert, T., *et al.* (2008) Oxidation Kinetics and Oxygen Diffusion in Low-Tin Zircaloy-4 up to 1523 K. *Journal of Nuclear Materials*, **27**, 359-369. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.03.012>
- [41] Ni, N., Lozano-Perez, S., Jenkins, M.L., *et al.* (2010) Porosity in Oxides on Zirconium Fuel Cladding Alloys, and Its Importance in Controlling Oxidation Rates. *Scripta Materialia*, **62**, 564-567. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.12.043>
- [42] Tejlund, P. and Andrén, H.-O. (2012) Origin and Effect of Lateral Cracks in Oxide Scales Formed on Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **430**, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.039>
- [43] Mallipudi, V.R., Valance, S. and Bertsch, J. (2012) Meso-Scale Analysis of the Creep Behavior of Hydrogenated Zircaloy-4. *Mechanics of Materials*, **51**, 15-28. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2012.03.003>
- [44] Dunlop, J.W., Bréchet, Y.J.M., Legras, L., *et al.* (2007) Dislocation Density-Based Modelling of Plastic Deformation of Zircaloy-4. *Materials Science and Engineering A*, **443**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.085>
- [45] Tulkki, V. and Ikonen, T. (2015) Viscoelastic Modelling of Zircaloy Cladding In-Pile Transient Creep. *Journal of Nuclear Materials*, **457**, 324-329. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.100>
- [46] Moon, J.H., Cantonwine, P.E., Anderson, K.R., *et al.* (2006) Characterization and Modeling of Creep Mechanisms in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, **353**, 177-189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.01.023>
- [47] Hayes, A., Rosen, R.S. and Kassner, M.E. (2006) Creep Fracture of Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **353**, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.093>
- [48] Hayes, T.A. and Kassner, M.E. (2006) Creep of Zirconium and Zirconium Alloys. *Metallurgical and Materials Transaction A*, **37**, 2389-2396. <https://doi.org/10.1007/BF02586213>
- [49] Morrow, B.M., Kozar, R.W., Anderson, K.R., *et al.* (2013) An Examination of the Use of the Modified Jogged-Screw Model for Predicting Creep Behavior in Zircaloy-4. *Acta Materialia*, **61**, 4452-4460. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.014>
- [50] Massih, A.R. (2013) High-Temperature Creep and Superplasticity in Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **1**, 21-34. <https://doi.org/10.1080/00223131.2013.750054>
- [51] Sarkar, A., Boopathy, K., Eapen, J., *et al.* (2014) Creep Behavior of Hydrogenated Zirconium Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **23**, 3649-3656. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1129-y>
- [52] Kozar, R.W., Jaworski, A.W., Webb, T.W., *et al.* (2014) In Situ Monitored In-Pile Creep Testing of Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **444**, 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.08.043>
- [53] Kombaiah, B. and Lingamurthy, K. (2015) Dislocation Cross-Slip Controlled Creep in Zircaloy-4 at High Stresses. *Materials Science & Engineering A*, **623**, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.040>