

500 °C 过热蒸汽中 Zr-4 基体晶粒形貌和取向 对应力状态的影响

胡丽娟, 李晓健, 周志浩, 陈曦冉, 张鸿林, 姚美意, 谢耀平
(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘要: 为了研究 Zr-4 合金在 500 °C 条件下晶粒取向与晶粒形貌对合金基体应力分布状态的影响, 采用有限元方法构建 3 种不同晶粒形貌的模型, 以 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比为变量, 施加氧化膜生成时作用于基体的应力, 对 Zr-4 合金基体晶粒变形进行模拟。计算结果表明: 晶粒形貌与不同取向晶粒占比对基体晶粒内部应力分布的影响有明显规律。随着 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比 (14.6%~85.4%) 的增加, Zr-4 合金基体中的应力集中现象更加明显, 应力集中将促使 Zr-4 合金在腐蚀中加速失效; 晶粒形貌越接近等轴晶, 模型中应力分布越均匀, 应力值趋于减小, 有利于提高合金的耐腐蚀性能。

关键词: 有限元; Zr-4; 晶粒取向; 晶粒形貌; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1828-09

锆合金因其具有优良的力学性能、热中子吸收截面小以及耐腐蚀性能, 常用作核燃料元件的包壳和堆芯结构材料。包壳管表面的氧化膜作为保护层, 可阻挡锆合金的进一步氧化, 从而延长包壳管的寿命。但在严酷的服役环境下, 锆合金也会产生腐蚀不均匀的现象, 这严重影响了包壳管的寿命和反应堆的安全性^[1,2]。因此, 众多学者针对锆合金的腐蚀行为进行了大量研究^[3,4]。

锆生成 ZrO₂ 的 P.B. 比为 1.56, 在氧化膜生成后, 氧化膜受到压应力的作用, 金属基体受到拉应力的作用。因此, 在生成氧化膜的应力作用下锆合金基体的微观结构也会发生变化, 从而产生更多缺陷, 使得氧化加速, 对其耐腐蚀性能产生不利影响^[5-8]。研究表明, 锆合金的耐腐蚀性能与多种因素有关。其中, 外界环境是影响锆合金耐腐蚀性能的主要因素之一, 研究发现^[9], 锆合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽环境下氧化膜中的内应力要大于 350 °C/16.8 MPa LiOH 水溶液条件下氧化膜中的内应力。除此之外, 锆合金基体中的晶粒取向也会对腐蚀行为产生影响^[10-12]。有研究发现^[10], Zr-4 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时的增重会随着样品 (0001) 织构因子 f_N 的增大而减小。有学者研究了纯锆单晶在 360 °C/18.6 MPa 去离子水中的腐蚀行为, 也发现了腐蚀各向异性的现象^[11]。而 Zr-4 合金大晶粒样品在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽环境以及 360 °C/18.6 MPa 的

0.01 mol/L-LiOH 水溶液中的腐蚀, 也发生了显著的腐蚀各向异性现象^[12]。很多学者采用实验方法研究了晶粒取向对锆合金耐腐蚀性能的影响, 但实验方法周期长, 且晶粒尺度下锆合金基体应力状态受晶粒取向与晶粒形貌影响的研究较少。随着计算机技术的发展, 计算材料学逐步成为材料研究中一种不可或缺的方法, 其中有限元方法是材料力学性能研究的关键计算方法, 已有众多学者采用有限元方法研究过锆合金力学性能相关的问题, 并与实验结果符合良好^[13-16]。

综上所述, 锆合金的氧化会对基体产生较大的应力, 且由于初始晶粒的取向不同也会产生腐蚀各向异性; 此外, 金属基体的晶粒形貌同样会影响锆合金的耐腐蚀性能。因此, 本工作采用有限元方法, 建立包含不同形貌、晶粒取向与特定取向晶粒占比的 Zr-4 合金基体模型, 从力学角度研究 Zr-4 合金腐蚀过程中基体晶粒取向与形貌对晶粒应力分布的影响。

1 模拟方法

1.1 本构模型

(1) 热弹塑性本构关系^[17,18]

各单元的总应变 $\{\epsilon\}^e$ 为弹性应变、由热膨胀引起的热应变、塑性应变、温度附加应变以及相变应变之和, 可以表示为如下形式:

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51871141)

作者简介: 胡丽娟, 女, 1979 年生, 博士, 助理研究员, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn

$$\{\varepsilon\}^c = \{\varepsilon_e\} + \{\varepsilon_T\} + \{\varepsilon_p\} + \{\varepsilon_o\} + \{\varepsilon_r\} \quad (1)$$

式中, 等号右边的应变依次为弹性应变、热应变、塑性应变、附加应变以及相变应变。

(2) 热弹塑性的应力应变关系^[17,18]

当应力超过屈服极限后, 将会产生塑性变形, 每一计算步的总应变增量 $d\{\varepsilon\}$ 可分解为弹性应变增量 $d\{\varepsilon_e\}$ 和塑性应变增量两部分, 即

$$d\{\varepsilon\} = d\{\varepsilon_e\} + d\{\varepsilon_p\} \quad (2)$$

式中 $d\{\varepsilon_e\}$ 应符合广义 Hooke 定律。

1.2 模型建立和边界条件

由于 Zr-4 经过轧制变形和热处理, 轧面以(0001), 侧面以(11 $\bar{2}$ 0)与(10 $\bar{1}$ 0)取向为主, 其中(1 $\bar{1}$ 20)与(10 $\bar{1}$ 0)取向是易腐蚀取向, 因此实验中能够观察到 Zr-4 合金的侧面腐蚀情况较为严重, 但侧面 2 种取向对 Zr-4 合金腐蚀各向异性的影响相差不大^[12], 因此, 为了简化计算条件, 基于(0001)和(11 $\bar{2}$ 0) 2 种晶粒取向对 Zr-4 合金腐蚀各向异性影响的实验研究结果^[12,19], 构建了 Zr-4 合金基体不同形貌以及(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒与(0001)取向晶粒占比不同的晶粒模型, 且假设模型中基体晶粒所加载荷为 Zr-4 合金氧化膜形成后产生的应力。

由于 Zr-4 合金经轧制及热处理后, 基体组织存在部分非等轴晶, 为研究晶粒形貌对腐蚀行为的影响, 建立了中心晶粒为不同形貌的 3 种简化晶粒模型。其中, 不同取向晶粒占比根据 Zr-4 合金织构因子^[20]确定, 如表 1 所示。为对比 3 种模型间应力状态的差异, 参照表 1 中实际 Zr-4 样品各方向的织构因子, 并使 3 种模型中(11 $\bar{2}$ 0)每次递增的幅度基本一致, 设定 3 种模型中各个晶粒占比以及取向情况如表 2~7 所示。

表 1 Zr-4 合金样品 ND、RD 和 TD 的织构因子

Table 1 Texture factors of ND, RD and TD in Zr-4 alloy^[20]

| Crystal plane | f_N | f_R | f_T |
|------------------|-------|-------|-------|
| (0001) | 0.80 | 0.07 | 0.13 |
| (11 $\bar{2}$ 0) | 0.12 | 0.47 | 0.41 |
| (10 $\bar{1}$ 0) | 0.09 | 0.45 | 0.46 |

表 2 Zr-4 合金五晶粒模型中各晶粒占比

Table 2 Proportion of each grain of Zr-4 in 5 grains model

| Grain number | Proportion/% |
|--------------|--------------|
| A | 15.2 |
| B | 11.2 |
| C | 17.3 |
| D | 32.9 |
| E | 23.4 |

表 3 五晶粒模型各晶粒在 4 种占比情况下是否为(11 $\bar{2}$ 0)取向

Table 3 Whether the grains of the five-grain model are oriented at (11 $\bar{2}$ 0) in the case of four proportions

| (11 $\bar{2}$ 0) proportion of orientation/% | A | B | C | D | E |
|--|---|---|---|---|---|
| 17.3 | × | × | √ | × | × |
| 38.6 | √ | × | × | × | √ |
| 59.3 | √ | √ | × | √ | × |
| 82.7 | √ | √ | × | √ | √ |

表 4 Zr-4 合金六晶粒模型中各晶粒占比

Table 4 Proportion of each grain of Zr-4 in 6 grains model

| Grain Number | Proportion/% |
|--------------|--------------|
| A | 20.4 |
| B | 17.5 |
| C | 14.6 |
| D | 23.2 |
| E | 6.3 |
| F | 18.0 |

表 5 六晶粒模型各晶粒在 5 种占比情况下是否为(11 $\bar{2}$ 0)取向

Table 5 Whether the grains of the six-grain model are oriented at (11 $\bar{2}$ 0) in the case of five proportions

| (11 $\bar{2}$ 0) proportion of orientation/% | A | B | C | D | E | F |
|--|---|---|---|---|---|---|
| 14.6 | × | × | √ | × | × | × |
| 38.4 | √ | × | × | × | × | √ |
| 53.0 | √ | × | √ | × | × | √ |
| 59.3 | √ | × | √ | × | √ | √ |
| 85.4 | √ | √ | × | √ | √ | √ |

表 6 Zr-4 合金七晶粒模型中各晶粒占比

Table 6 Proportion of each grain of Zr-4 in 7 grains model

| Grain Number | Proportion/% |
|--------------|--------------|
| A | 13.8 |
| B | 9.6 |
| C | 22.5 |
| D | 15.2 |
| E | 14.0 |
| F | 11.6 |
| G | 13.3 |

表 7 七晶粒模型各晶粒在 4 种占比情况下是否为(11 $\bar{2}$ 0)取向

Table 7 Whether the grains of the seven-grain model are oriented at (11 $\bar{2}$ 0) in the case of four proportions

| (11 $\bar{2}$ 0) proportion of orientation/% | A | B | C | D | E | F | G |
|--|---|---|---|---|---|---|---|
| 22.5 | × | × | √ | × | × | × | × |
| 49.0 | √ | √ | × | × | √ | √ | × |
| 71.5 | √ | √ | √ | × | √ | √ | × |
| 77.5 | √ | √ | × | √ | √ | √ | √ |

根据实验结果^[21]中基体晶粒取向分布规律, 采用 Voronoi 方法构建 3 种不同形貌的 Zr-4 合金晶粒模型, 模型尺寸为 100 μm×100 μm。图 1a 与图 1b 由 Voronoi 方法随机生成, 通过改变约束来控制晶粒形状; 图 1c 的完整晶粒则为等轴晶模型, 3 个模型的单元数分别为 4761 (图 1b)、4406 (图 1c)和 4479 (图 1d)。为了与实验结果进行对比, 采用文献[22]中 Zr-4 合金氧化后所产生的内应力对基体模型施加 500 °C/2.9 GPa 的外加载荷以模拟氧化膜生成后对基体的应力, 载荷均匀加载在模型上。

1.3 模型参数

进行 Zr-4 合金晶粒变形模拟所需物理参数如表 8 所示。

2 模拟结果

2.1 五晶粒模型模拟结果

图 2 是五晶粒模型的仿真结果。已知 2 种取向晶粒的力学性能参数尤其是弹性模量有较大差异: (0001)取向晶粒的弹性模量较大, 晶粒变形的应力临界值较高, 抵抗

外加载荷的能力愈强; (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒的弹性模量较小, 晶粒变形的应力临界值较低, 抵抗外加载荷的能力弱于(0001)取向晶粒。由参数分析可知, 在相同外加载荷作用下, (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒更易变形, 在载荷作用下, (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒变形程度大于(0001)取向晶粒, 易出现应力集中, 从而导致(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒内缺陷增加, 将会加速合金的失效过程。上述结论与图 2 仿真结果基本一致, 即(0001)取向晶粒内部的平均应力值较大, (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒内部的平均应力值较小。

进一步分析可知, 由于 2 种取向晶粒的力学参数存在较大差异, 在相同外加载荷作用下, 2 种取向晶粒交界处必然产生应力梯度。由图 2 应力梯度可知, 在忽略模型边界效应的前提下, 应力梯度分布易出现在晶粒的交界处。应力云图显示, 相同取向晶粒间的应力梯度不明显或基本不存在应力梯度, 这表明相同取向晶粒之间的应力分布比较均匀。而不同取向晶粒的交界处会产生明显的应力梯度, 其中 (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒的应力梯度分布更加明显。从金属腐蚀的角度来看, 应力梯度分布明显

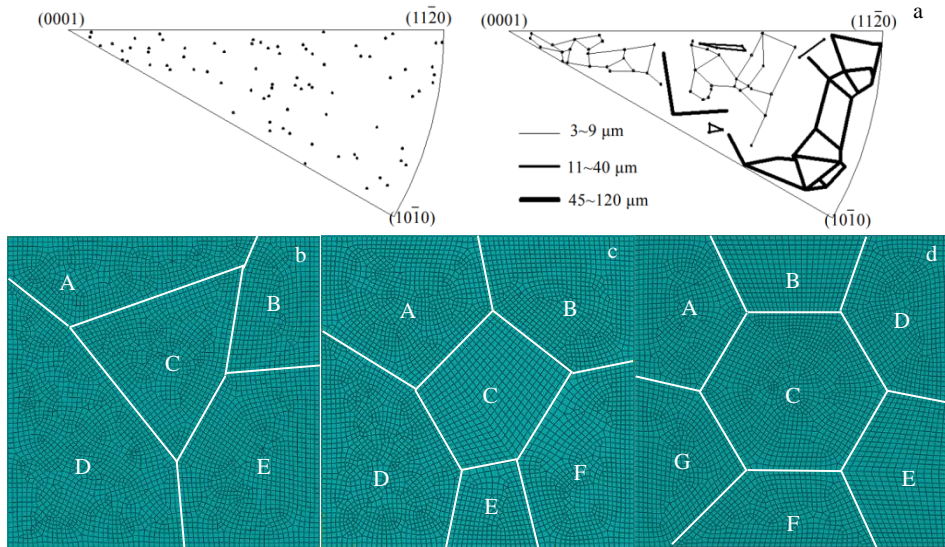


图 1 不同晶粒形貌的 Zr-4 合金模型

Fig.1 Zr-4 alloy grain model of different morphologies: (a) grain orientation distribution results^[21], (b) 5 grains, (c) 6 grains, and (d) 7 grains

表 8 Zr-4 合金的物理参数

Table 8 Physical parameters of Zr-4 alloy^[19]

| Parameters | Average | (11 $\bar{2}$ 0) orientation | (0001) orientation |
|---|---------|------------------------------|--------------------|
| Density/g cm ⁻³ | 6.5 | - | - |
| Expansion coefficient/ $\times 10^{-6}$ K ⁻¹ | 6.7 | 5.2 | 10.4 |
| Young's modulus/GPa | - | 99 | 125 |
| Thermal conductivity/W m ⁻¹ K ⁻¹ | 22 | - | - |
| Specific heat/J kg ⁻¹ K ⁻¹ | 276 | - | - |
| Poisson's ratio | 0.34 | - | - |

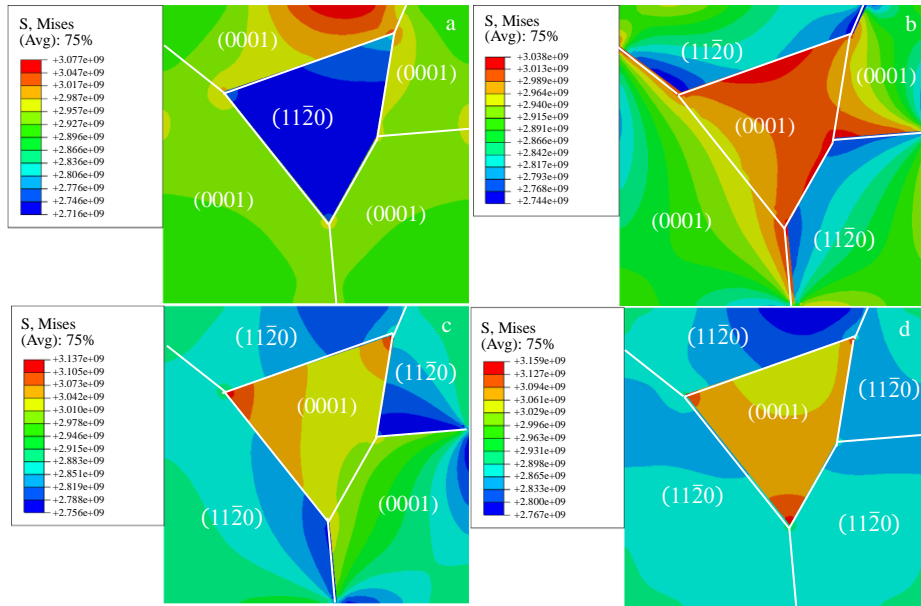


图2 五晶粒模型 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比不同情况下 Mises 应力分布

Fig.2 Mises stress contour under different (11 $\bar{2}$ 0) oriented grain proportions in five-grain model: (a) 17.3%, (b) 38.6%, (c) 59.3%, and (d) 82.7%

的地方更易产生缺陷, 这些缺陷会成为氧扩散的通道, 进而加速合金的腐蚀。因此, 取向晶粒不同导致的应力梯度分布对 Zr-4 合金耐腐蚀性能影响较大。

图 2 中 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比不同时, 模型中应力最大值(σ_{max} 、 σ_{min})如表 9 所示。图 3 为模型应力平均值(所有节点的应力值之和除以总节点数量, σ_{ave})与应力最大值随取向晶粒占比改变的变化趋势。由图 3 可知, 应力最大值随着 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比的增加而增大, 且 σ_{max} 的增加幅度为 2.6%, σ_{min} 的增加幅度为 1.8%。而 σ_{ave} 则与应力最大值呈现相反的变化趋势, 其是逐步减小的, 减小的幅度为 2.4%。这是因为 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒弹性模量较小, 随着取向晶粒占比增加, 在相同变形量条件下, 晶粒应力呈下降趋势; 但应力最大值增加则是由 2 种取向晶粒材料特性差异导致。

综上所述, 随着模型中 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比增加, 模型平均应力值降低, 但局部应力集中现象更加明显, 且在不同取向晶粒的交界处出现明显的应力梯度。基于腐

蚀理论, 根据取向晶粒本身力学参数的差异, 可判断五晶粒模型中, 应力集中与梯度分布易发生于 2 种取向晶粒的交界处或 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒的内部; 且 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒占比的增加会导致应力集中与应力梯度分布更加明显, 进而促使缺陷的出现, 加速氧扩散进程, 最终引起 Zr-4 合金腐蚀。

2.2 六晶粒模型模拟结果

图 4 是六晶粒模型的仿真结果。由图 4 可以看出, (0001)取向晶粒的应力平均值高于 (11 $\bar{2}$ 0) 取向晶粒, 这取决于晶粒的材料特性; 此外, 应力梯度分布现象也出现在六晶粒模型中, 该现象主要出现在不同取向晶粒的交界处, 在相同取向晶粒之间没有明显的应力梯度边界, 上述模拟结果与五晶粒模型的仿真结果类似。

2 种模型的不同之处在于应力梯度分布以及应力集中的规律不同。在五晶粒模型中, 应力梯度分布一般由某点的应力集中向周围辐射, 常见于晶粒边界或是三晶交界处。而在六晶粒模型中, 由于中心晶粒的大角晶界

表 9 五晶粒模型 Zr-4 合金 (11 $\bar{2}$ 0) 取向占比不同时晶粒中 Mises 应力最大值

Table 9 Maximum/minimum Mises stress of different (11 $\bar{2}$ 0) oriented grain proportions in five-grain model

| (11 $\bar{2}$ 0) proportion of orientation/% | σ_{min} /GPa | Increase amplitude/% | σ_{max} /GPa | Increase amplitude/% |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 17.3 | 2.72 | 0 | 3.08 | 0 |
| 38.6 | 2.74 | 0.7 | 3.04 | -1.3 |
| 53.0 | 2.76 | 1.5 | 3.14 | 1.9 |
| 82.7 | 2.77 | 1.8 | 3.16 | 2.6 |

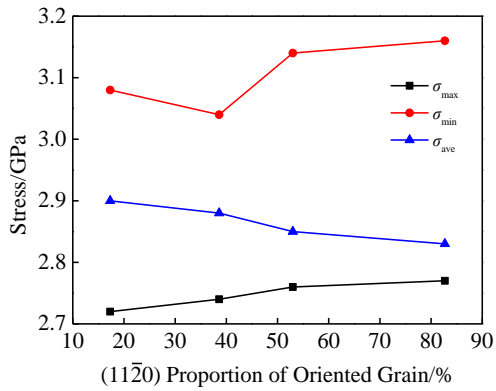


图 3 五晶粒模型中应力最大值/均值与(11-20)取向晶粒占比的关系
Fig.3 Maximum, minimum and average stress vs grain proportion of (11-20) orientation in five-grain-model

居多,由此产生的应力集中现象并不明显,而应力梯度分布现象也有所改善。这表明晶粒形貌越趋近于等轴

晶,应力集中与应力梯度分布现象越弱,缺陷产生的区域越少,从而增强合金的耐腐蚀性能。

图 4 中(11-20)取向晶粒占比不同时,模型中应力最大值(σ_{max} 、 σ_{min})如表 10 所示,图 5 为模型应力平均值(σ_{ave})与应力最大值随取向晶粒占比改变的变化趋势。由表 10 与图 5 可知,应力最大值随(11-20)取向晶粒占比的增加而增大,且 σ_{min} 的增加幅度为 4.4%, σ_{max} 的增加幅度为 3.3%。而 σ_{ave} 则与应力最大值呈现相反的变化趋势,其逐步减小,减小的幅度为 2.4%。这与五晶粒模型应力变化规律相似,即受材料特性差异影响。

综上所述,六晶粒模型仿真结果表明,2 种取向晶粒相比较,(11-20)取向晶粒的边界以及内部依然是应力梯度较为明显从而导致缺陷产生的区域,因此该区域易产生腐蚀源。但相比于五晶粒模型,六晶粒模型的应力集中以及应力梯度分布现象有所改善,这是由晶粒形貌更趋近于等轴晶所决定的。以上结果表明,若在 Zr-4 合金制备或使用中确保合金的晶粒形貌趋近于等轴晶,其

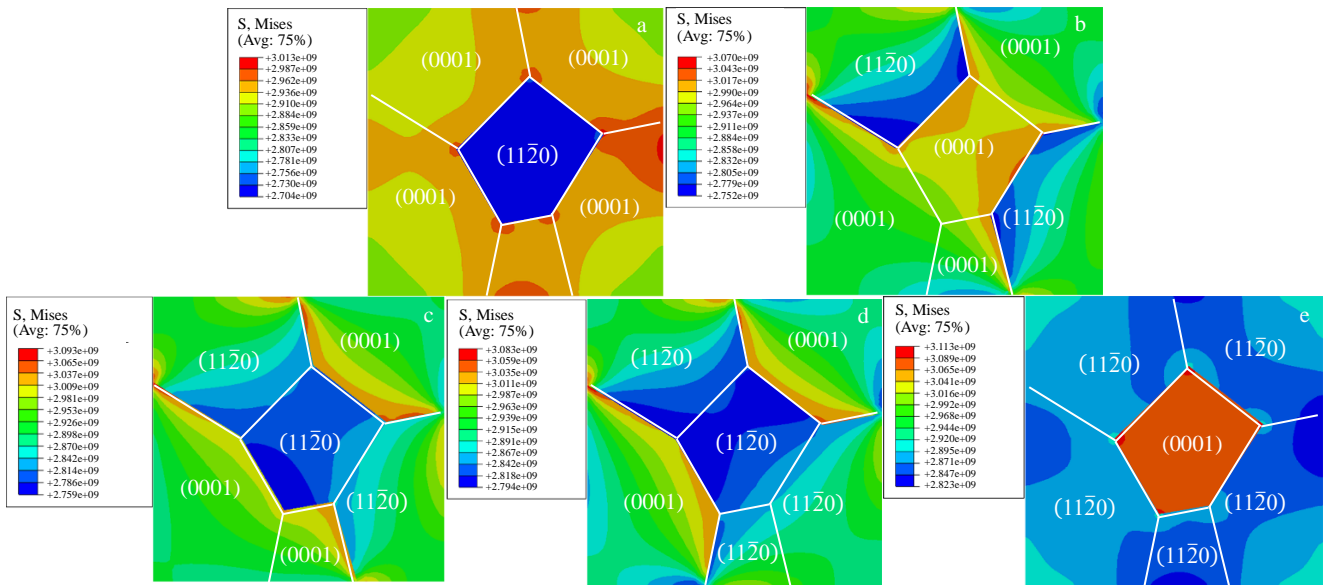


图 4 六晶粒模型(11-20)取向晶粒占比不同情况下 Mises 应力分布

Fig.4 Mises stress contour under different (11-20) oriented grain proportions in six-grain model: (a) 14.6%, (b) 38.4%, (c) 53%, (d) 59.3%, and (e) 85.4%

表 10 六晶粒模型 Zr-4 合金(11-20)取向占比不同时晶粒中 Mises 应力最大值

Table 10 Maximum/minimum Mises stress of different (11-20) oriented grain proportions in six-grain model

| (11-20) proportion of orientation/% | σ_{min} /GPa | Increase amplitude/% | σ_{max} /GPa | Increase amplitude/% |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 14.6 | 2.70 | 0 | 3.01 | 0 |
| 38.4 | 2.75 | 1.9 | 3.07 | 2.0 |
| 53.0 | 2.76 | 2.2 | 3.09 | 2.7 |
| 59.3 | 2.79 | 3.3 | 3.08 | 2.3 |
| 85.4 | 2.82 | 4.4 | 3.11 | 3.3 |

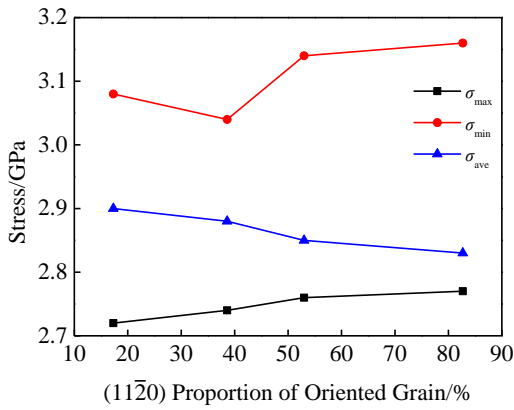


图5 六晶粒模型应力最大值/均值与(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的关系

Fig.5 Maximum, minimum and average stress vs grain proportion of (11 $\bar{2}$ 0) orientation in six-grain model

耐腐蚀性能将会更好，合金的使用寿命越长。

2.3 七晶粒模型模拟结果

七晶粒模型的仿真结果如图6所示。对比前2种模

型的仿真结果，可以发现应力集中现象以及应力梯度分布现象在规律上存在明显差异。

在七晶粒模型中，中心晶粒的应力分布更加均匀。与前2种模型相比，在(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比较低的情况下，中心晶粒应力分布更加均匀，这意味着晶粒应力集中弱化。造成这一差异的主要原因是中心晶粒形貌不同，因七晶粒模型的中心晶粒形貌十分接近于等轴晶，相比于前2种模型，其晶界角度更大，而大角晶界会弱化应力集中，减小应力梯度。

图6中晶粒占比不同时，模型中应力最大值(σ_{max} 、 σ_{min})如表11所示，图7为模型应力平均值(σ_{ave})与应力最大值随取向晶粒占比改变的变化趋势。由图7可知，应力最大值随着(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加而增大，且 σ_{max} 的增加幅度为2.0%， σ_{min} 的增加幅度为3.3%。而 σ_{ave} 则与应力最大值呈现相反的变化趋势，其是逐步减小的，减小的幅度为1.4%。与五晶粒和六晶粒模型相比，七晶粒模型的应力最大值与平均值变化幅度减小，这说明晶粒形貌对应力分布与大小影响明显。

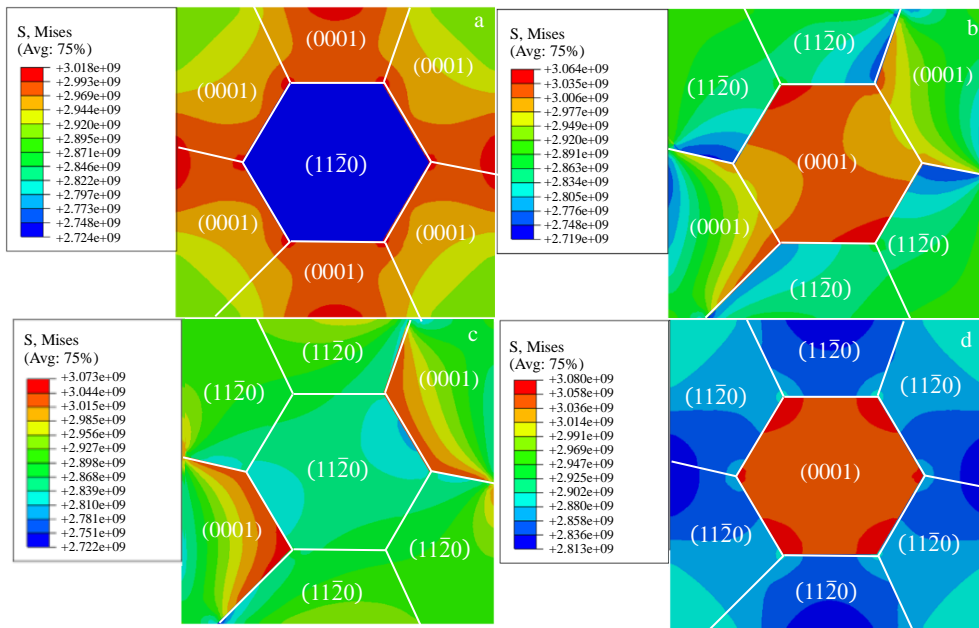


图6 七晶粒模型(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比不同情况下 Mises 应力分布

Fig.6 Mises stress contour under different (11 $\bar{2}$ 0) oriented grain proportions in seven-grain model: (a) 22.5%, (b) 49.0%, (c) 71.5%, and (d) 77.5%

表11 七晶粒模型 Zr-4 合金(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比不同时晶粒中 Mises 应力最大值

Table 11 Maximum/minimum Mises stress of different (11 $\bar{2}$ 0) oriented grain proportions in seven-grain model

| (11 $\bar{2}$ 0) proportion of orientation/% | σ_{min} /GPa | Increase amplitude/% | σ_{max} /GPa | Increase amplitude/% |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 22.5 | 2.72 | 0 | 3.02 | 0 |
| 49.0 | 2.72 | 0 | 3.06 | 1.3 |
| 71.5 | 2.72 | 0 | 3.07 | 1.7 |
| 77.5 | 2.81 | 3.3 | 3.08 | 2.0 |

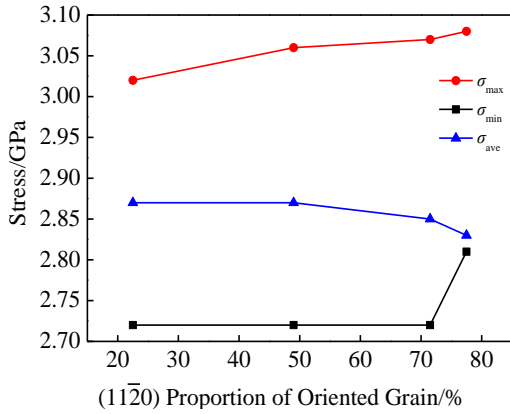


图 7 七晶粒模型应力最值/均值与(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的关系
Fig.7 Maximum, minimum and average stress vs grain proportion of (11 $\bar{2}$ 0) orientation in seven-grain model

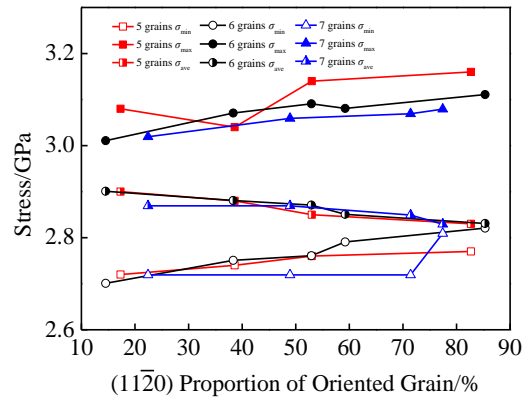


图 8 3 种模型中应力最值/均值与(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的关系
Fig.8 Maximum, minimum and average stress vs grain proportion of (11 $\bar{2}$ 0) orientation in three models

综上所述，七晶粒模型的仿真结果表明，随着(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加，合金的应力集中现象更加明显，但与五晶粒和六晶粒模型相比，应力分布梯度突变减少，应力分布更加均匀。这说明晶粒形貌分布越均匀，应力分布受晶粒取向影响越小。

2.4 分析讨论

3 种晶粒模型的应力最值（应力最大值、应力最小值）以及应力平均值随(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加的变化趋势如图 8 所示。

由图 8 可知，3 种模型的应力最大值均呈现出随着(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加而增大的趋势，但 3 种模型的增加幅度不同。由于 3 种模型中(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加幅度未完全一致，因此表 12 中列出了 3 种模型应力最大值的增加幅度（(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比最低与最高时的应力最大值）。由表 12 可知，应力最大值增加幅度最大的是六晶粒模型，其次是五晶粒模型，七晶粒模型的应力最大值增加幅度最小，因此可以断定七晶粒模型应力梯度变化小于其它 2 种模型；进一步分析，六晶粒模型的应力最大值增加幅度略大于五晶粒模型，这可能是由于五晶粒模型(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的变化是 17.3%→82.7%，而六晶粒模型(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的变化范围为 14.6%→85.4%，因此六晶粒模型(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的变化范围更大，使得应力最大值的增加幅度略大于五晶粒模型。在 3 种模型的应力云图中可以发现，3 种模型中心晶粒的几个内角都存在应力集中，结合表 12 中的结果可以断定，五晶粒模型的应力最大值更大，应力最大值增加幅度较大，因此在 500 °C 过热蒸汽环境下 Zr-4 合金基体氧化生成氧化膜后，五晶粒模型容易在边缘产生较大的应力集中；七晶粒模型无论是应力数值还是应力最大值增加幅度均小于其余 2 种模型。

综上所述，可知晶粒形貌对合金基体的应力分布状态有较大影响，七晶粒模型中心晶粒的形状更规则，应力的最大值以及增长幅度更小；五晶粒模型中心晶粒边缘存在尖角，形状更不规则，应力的最大值以及增加幅度更大。因此，形状规则的等轴晶有助于缓解 Zr-4 合金基体受氧化膜影响而导致的应力集中。

图 8 中五晶粒和六晶粒模型应力最小值的变化趋势类似，皆随(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加而增大，而七晶粒模型应力最小值的增长趋势却呈现出先平稳后突变的情况，3 种模型的应力最小值及其增加幅度如表 13 所示。因此，当(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比低时，规则晶粒承受变形能力更为稳定，但当(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒的占比大于 71.5% 后，模型显示规则的晶粒形状对降低应力最小值无明显帮助。

3 种模型应力平均值的变化趋势与应力最值相反，呈现出随(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加而逐步下降的趋势，且除了初始占比下七晶粒模型的应力平均值略低外，其余占比情况下 3 种模型的应力平均值差异不大。

根据应力最值（应力最大值、应力最小值）与应力平均值随(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加的变化趋势可知，(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加会使得合金基体的平均应力值下降，但局部的应力集中现象更为严重。平均应力值下降是因为(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒的弹性模量较低，因此在 500 °C 过热蒸汽环境下受氧化膜作用产生的应力值会略小，但由于 2 种晶粒变形的不协调性，存在出现在(0001)取向晶粒边界处的应力最大值。因此，可以认为(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒的增加会造成较为明显的应力集中，而应力集中会使得晶粒局部区域发生较大变形，产生大量缺陷，可能对氧扩散通道的产生有促进作用，使得合金的腐蚀速度加快，降低了 Zr-4 合金的耐腐蚀性能。虽然晶粒形貌

表 12 3 种模型应力最大值的增加幅度

Table 12 Maximum stress amplitude of the three models

| Module | 5 grains | 6 grains | 7 grains |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Maximum stress increase range/GPa | 3.08→3.16 | 3.01→3.11 | 3.02→3.08 |
| Maximum stress increase amplitude/% | 2.6 | 3.3 | 2.0 |

表 13 3 种模型应力最小值的增加幅度

Table 13 Minimum stress amplitude of the three models

| Module | 5 grains | 6 grains | 7 grains |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Minimum stress increase range/GPa | 2.72→2.77 | 2.70→2.82 | 2.72→2.81 |
| Minimum stress increase amplitude/% | 1.8 | 4.4 | 3.3 |

的差异对应力平均值影响不大, 但更规则的晶粒形状能够缓解由(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加而引起的应力集中现象, 当(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比较低时, 这一减缓作用更加明显。

有研究^[10]表明, Zr-4 合金在 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽环境下腐蚀时, 取向靠近(11 $\bar{2}$ 0)取向的晶粒表面更容易发生疖状腐蚀, 而取向靠近(0001)取向的晶粒表面则以均匀腐蚀为主。结合本模拟结果, 从力学角度上推测, (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒增加引起了应力集中, 不仅促进氧的向内扩散, 同样由于应力集中导致点阵畸变严重, 降低 Zr-4 合金的耐腐蚀性能。

3 结 论

1) 500 °C 过热蒸汽环境下(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比的增加导致 Zr-4 合金晶粒中应力集中现象更为明显, 点阵畸变严重可能加速了氧的扩散, 从而降低 Zr-4 合金的耐腐蚀性能。

2) 规则的晶粒形貌能够在一定程度上缓解由(11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比增加而引起的局部应力集中现象, 降低应力最大值; (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比较大时, 规则的晶粒形状对降低应力最小值无明显帮助; (11 $\bar{2}$ 0)取向晶粒占比变化对应力平均值大小无显著影响。

参考文献 References

[1] Zhou Changchun(周长春), Fan Hongyuan(范洪远), Zhang Lijie(张立杰) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2006, 35(3): 81

[2] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xingwang(张兴旺), Hou Keke(侯可) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(2): 221

[3] Wei Tianguo(韦天国), Long Chongsheng(龙冲生), Miao Zhi(苗志) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(6): 717

[4] Chen Jianwei(陈建伟), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(5):

393

[5] Zhou Bangxin(周邦新). *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 1993, 13(1): 51

[6] Yao Meiyi, Huang Jiao, Hou Keke et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 178: 109 075

[7] Yang H L, Kano S, Grady J M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 542: 152 523

[8] Hu J H, Yang L, Cao G Q et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 112: 718

[9] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李 强), Zhou Bangxin(周邦新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2004, 33(10): 1112

[10] Xie S J, Zhou B X, Liang X et al. *Corrosion Science*[J], 2017, 126: 44

[11] Wang C T, Eucken C M, Graham R A. *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP, 1991: 319

[12] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y et al. *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM STP, 2011: 620

[13] Platt P, Frankel P, Gass M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 454(1-3): 290

[14] Li Xiaoning(李小宁), Lu Hui(卢 辉). *Proceedings of CTA 2013 Annual Conference*(中国有色金属工业协会钛锆钨分会 2013 年会论文集)[C]. Beijing: China Titanium Association, 2013

[15] Vermaak N, Parry G, Estevez R et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(12): 4374

[16] Cai S, Daymond M R, Holt R A et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 9(13): 5305

[17] Zhang Tieqiao(张铁桥). *Thesis of Master*(硕士论文)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013

[18] Gong Hai(龚 海). *Thesis of Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2011

- [19] Huang Jiao(黄 娇). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
- [20] Xie Shijing(谢世敬). *Thesis of Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2017
- [21] Chen Chuanming(陈传明), Zhou Bangxin(周邦新), Xu Long(徐龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3213
- [22] Zhang Haixia(章海霞), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Lian(周 廉) *et al. Acta Metallurgica Sinca*(金属学报)[J], 2014, 50(15): 1529

Effect of Grain Morphology and Orientation of Zr-4 Matrix on Stress State at 500 °C Superheated Steam

Hu Lijuan, Li Xiaojian, Zhou Zhihao, Chen Xiran, Zhang Honglin, Yao Meiyi, Xie Yaoping
(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to study the influence of the grain orientation and grain morphology of Zr-4 on the stress distribution of the alloy matrix at 500 °C, the grain deformation of the Zr-4 has been simulated by the finite element method according to three different grain morphology models with a variable of the different $(11\bar{2}0)$ oriented grains' proportion. And the stress that acts on the matrix when the oxide film is formed is applied to the simulation as the load. The simulated results show that the grain morphology and the proportion of oriented grains have obvious influence on the internal stress distribution of the matrix grains. With the increase of the proportion of $(11\bar{2}0)$ oriented grains (14.6%~85.4%), the stress concentration in the Zr-4 matrix becomes more obvious, and the stress concentration will promote the failure of the Zr-4 during corrosion. The more likely to the equiaxed crystal of the grain, the more homogeneous the stress distribution is in the model, and the less of the stress value is, which is beneficial to improve the corrosion resistance of the alloy.

Key words: FEM; Zr-4; grain orientation; grain morphology; corrosion resistance

Corresponding author: Hu Lijuan, Ph. D., Research Assistant, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: lijuanhu@shu.edu.cn