

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0544- 06

渗氢前后 Zr-4 合金板的力学性能及有限元模拟^①

王瑞红, 丁向东, 肖林, 孙军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

[摘要] 研究了渗氢前后国产 Zr-4 合金板轧制平面内不同取向的基本力学性能及其断裂性质。结果表明: 渗氢前后国产 Zr-4 合金板均为面内各向同性、厚向各向异性的材料, 氢化物的出现对其各向异性行为无显著影响, 仅稍微提高了材料的强度, 如弹性模量、屈服强度及断裂强度等, 但却大大降低了材料的延性; 氢化物对材料延性的影响主要集中在材料的非均匀变形阶段; 采用圆盘状的单位胞有限元模型可以较好地预测渗氢后 Zr-4 合金的力学性能。

[关键词] Zr-4 合金; 氢化物; 力学性能; 有限元模型

[中图分类号] TG 111.2

[文献标识码] A

Zr-4 合金是核反应堆的重要包壳材料, 当它在反应堆内运行时会发生吸氢现象, 当制件冷却到室温时, 所吸收的氢几乎全部以氢化物的形式存在。随着核工业技术的发展, 人们对渗氢后锆及其合金的力学性能, 如延伸率、抗拉强度、韧-脆转变应变等进行了大量的研究^[1~4]。大量研究表明^[1, 4~8], 渗氢后锆及其合金的力学性能受温度、外加应力的方向及大小、氢化物的形貌以及织构的取向等因素的影响。不同的材料和不同的热处理方式也使得材料力学性能指标相差很大。此外, 对于锆合金力学性能的分析, 一般均是含有氢化物的锆合金看成非匀质材料, 通过实验或理论分析^[4, 7]给出材料的本构关系, 如 Hill 各向异性屈服函数, Mises 各向同性屈服函数, 然后利用有限元方法对材料的性能进行数值分析。这种方法主要是从宏观上给出材料的变形行为, 但无法直接给出氢化物的含量及其分布对材料力学性能的影响, 同时也无法直接描述氢化物和基体材料之间的交互作用。

作者针对再结晶状态的国产 Zr-4 合金板, 通过对渗氢前后 Zr-4 合金板面内 3 个方向的拉伸实验, 研究了渗氢前后国产 Zr-4 合金板的基本力学性能, 并利用金相组织观察和定量金相法, 研究了渗氢后国产 Zr-4 板的断裂行为, 提出将含有氢化物的锆合金看成复合材料, 假定氢化物在锆合金中以一定的规律周期性地分布, 利用单位胞研究渗氢后 Zr-4 合金板的力学性能, 给出了能够较好预测渗氢后国产

Zr-4 合金板力学性能的有限元模型。

1 实验方法

实验材料为再结晶状态的 Zr-4 合金板, 原始金相组织为等轴晶粒。在高压釜中进行渗氢, 氢含量为 0.07% (质量分数)。在渗氢试样上, 分别沿垂直于厚度方向 *S*、纵向 *L* (轧制方向, 0°)、横向 *T* (与纵向成 90°角) 的面上取样 (分别用表面 *LOT*, 横截面 *SOT*, 侧面 *LOS* 表示), 经机械研磨和抛光后, 在 $V(\text{HNO}_3): V(\text{HF}): V(\text{H}_2\text{O}) = 6: 14: 45$ 的腐蚀液中进行腐蚀, 以显示氢化物的形貌。并采用图文分析系统对 Zr-4 合金板表面上氢化物的面积百分比进行定量金相分析。

为研究渗氢前后 Zr-4 合金板在不同方向的拉伸力学性能, 分别沿板的纵向 *L*、横向 *T* 及 *LT* (与纵向成 45°角) 3 个方向取样。拉伸实验在 Instron 8871 液压伺服试验机上进行, 应变速率为 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。采用引伸计测位移, 应力传感器测载荷, 该设备的应用控制系统可以自动记录载荷—位移曲线, 并将其转化为工程应力—应变曲线, 同时给出弹性模量、屈服强度以及断裂强度等力学性能指标。

为研究渗氢后材料的断裂过程及断裂机制, 在拉断后的试样的表面及侧面上取样并用上述方法腐蚀, 在光学显微镜下观察断口附近基体和氢化物形貌的变化。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971034; 59925104)
[作者简介] 王瑞红(1976-), 女, 硕士研究生。

[收稿日期] 2001- 07- 12; [修订日期] 2001- 09- 21

2 结果与讨论

2.1 氢化物形貌

氢化物的 3 维形貌如图 1 所示。可见, 在板的表面, 氢化物的分布比较杂乱, 呈现出许多大小不等的团状。而在板的横截面和侧面, 氢化物分别沿着垂直和平行于板的长度方向(L 方向)定向分布, 其形貌均为细长的条状, 法线方向与板的厚度方向(S 方向)基本一致。

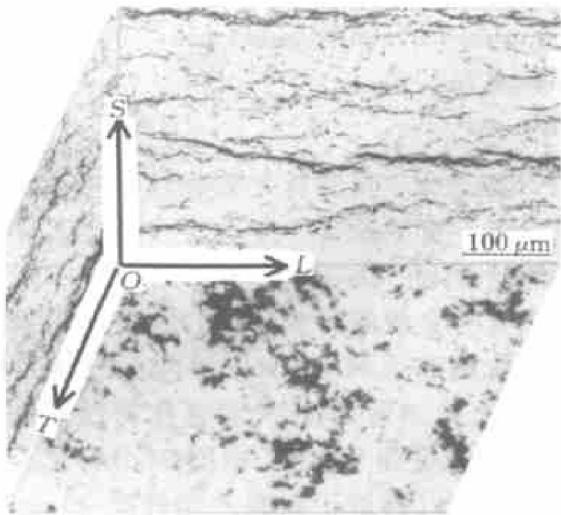


图 1 氢化物的 3 维形貌

Fig. 1 Hydride precipitation in three principal planes of zircaloy-4 sheet

2.2 拉伸性质及各向异性

图 2 给出了渗氢前后 Zr-4 合金板不同取向拉伸时的工程应力—应变曲线, 表 1 给出了相应的力学性能指标的测定值。由图 2 可见, 对于任一给定取向的 Zr-4 合金板(如 L 方向), 渗氢前后其工程

应力—应变曲线的形状发生了变化, 且渗氢后 Zr-4 合金板的上屈服点消失。由表 1 的结果可以进一步看出, 渗氢后材料的弹性模量 E 变化不大, 屈服强度 σ_s 和抗拉强度 σ_u 有所增加, 而延伸率 δ 下降较多。这表明氢化物的出现对 Zr-4 合金板的弹性变形行为影响不大, 而主要影响材料的屈服及塑性行为, 它能使材料的屈服强度和断裂强度稍有提高(平均提高幅度为 4.2%), 但材料的延性却大大降低(平均下降幅度为 17%)。渗氢后材料强化的原因在于沉淀析出了氢化物, 氢化物的出现一方面使得载荷从基体向氢化物传递, 另一方面又对基体的变形产生约束作用, 从而使得材料的强度有所提高^[9, 10]。

由表 1 还可以看出, 对于任一给定取向的 Zr-4 合金板, 渗氢后材料的最大均匀应变 ϵ_{\max} 有所下降, 但是下降的幅度不大, 而其延伸率 δ 却大幅度下降。这表明氢化物对 Zr-4 合金板延性的影响主要体现在材料失稳后的非均匀变形中, 而对材料的均匀变形影响不大。

渗氢后上屈服点消失, 是由于渗氢前未变形的材料中含有氧气团, 而少量的碳使气团稳定存在。而气团能钉扎位错, 阻碍其运动, 为挣脱气团的钉扎, 需要增加外应力, 从而产生了上屈服点^[4]。渗氢后, 较小压力下的断裂实验证明了材料中存在沼气, 表明碳与氢相互作用, 丧失了对氧气团的稳定作用, 致使氧气团分解, 从而导致了材料上屈服点的消失^[4]。

此外, 渗氢前 Zr-4 合金板沿 3 个方向(L , LT , T 方向)的拉伸应力—应变曲线相差不大(图 2(a)), 同时沿 3 个方向的 E , σ_s , σ_u 以及 δ 差别均较小, 这表明在板的表面内材料的力学性能基本上是各向同性的。渗氢后不同取向 Zr-4 合金板的拉伸

表 1 渗氢前后 Zr-4 合金在 3 个方向的静拉伸实验结果

Table 1 Tensile test results of nonhydrided and hydrided Zr-4 alloy along three tested directions

	Testing direction	E /GPa	σ_s /MPa	σ_u /MPa	ϵ_{\max} /%	δ /%	L_R
Nonhydrided	L	95.2	306.5	386.9	13.6	36.82	3.12
	LT	88.1	309.1	383.8	12.8	35.66	3.07
	T	92.1	304.2	386.4	14.2	35.58	3.14
Hydrided	L	97.3	318.2	396.1	11.8	30.06	1.97
	LT	88.7	326.5	406.1	12.0	30.04	1.77
	T	94.2	318.2	399.2	12.9	29.47	2.22

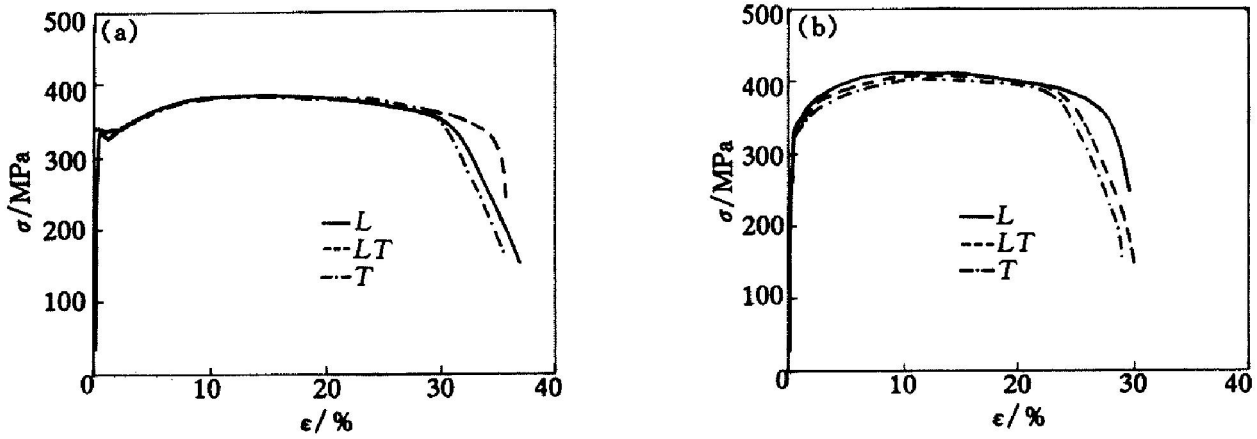


图2 渗氢前后 Zr-4 合金在 3 个方向的应力—应变曲线

Fig. 2 Conventional stress—strain curves in tension for nonhydrided and hydrided Zr-4 alloy along three tested directions

(a) —Nonhydrided; (b) —Hydrided

应力—应变曲线相差也不大(图 2(b)), E , σ_s , σ_u 和 δ 差别也较小, 这表明渗氢后, 在板的表面内, 材料的各向异性并不明显, 基本上也是各向同性的。

根据氢化物的 3 维分布, 可以认为沿板的厚度方向拉伸时, 材料应能表现出与板的表面不同的力学性能, 但是由于板的厚度极薄, 无法进行此方向的拉伸实验。作者通过测定 Zr-4 合金板的 Lankford 比率 L_R 值来评定其各向异性行为。其中, L_R 值可以表示为

$$L_R = \lg(1 + \epsilon_t) / \lg(1 + \epsilon_s) \quad (1)$$

式中 ϵ_t 和 ϵ_s 分别为材料的宽度方向和厚度方向上的应变, 且 $\epsilon_t = \Delta l_t / l_{t0}$, $\epsilon_s = \Delta l_s / l_{s0}$ 。其中, Δl_t 和 Δl_s 分别为材料宽度方向以及厚度方向的变形量; l_{t0} 和 l_{s0} 分别为宽度方向和厚度方向的原始长度。 L_R 的大小代表了材料各向异性行为的程度, L_R 值越大, 表明材料的各向异性行为越明显, $L_R = 1$ 表示材料为各向同性。由表 1 可见, 渗氢前后 Zr-4 合金板的 L_R 值在 1.77~ 3.14 之间, 这表明渗氢前后 Zr-4 合金板在厚向均具有比较明显的各向异性。此外, L_R 值在渗氢前后差别不大, 这也表明氢化物的出现对 Zr-4 合金板厚向的各向异性影响不大。

2.3 断裂过程及断裂性质

图 3(a) 给出了渗氢后 Zr-4 合金板沿 L 方向拉伸时表面断口附近的形貌。可见, 在断口附近, 板的表面存在许多大小、形状不一的孔洞, 大量出现的孔洞表明渗氢后 Zr-4 合金板的断裂机制为典型

的韧性断裂过程: 孔洞首先在脆性相中形成, 然后长大、合并, 直至断裂。为了进一步验证材料断裂过程的各个阶段, 图 3(b), 3(c) 给出了不同外加应变下, Zr-4 合金板侧面氢化物的形貌。由图 3(b) 可见, 在外加应变达到 9.7% (接近于材料的最大均匀变形应变 11.8%) 时, 少量氢化物已开裂, 此时相应的塑性应变为 9.0%。由图 3(c) 可见, 在外加应变达到 28% (接近于材料的延伸率 30.06%) 时, 小孔洞在氢化物上开始大量形成(如箭头 A 所示), 同时在已断氢化物的长度方向上不断出现新的孔洞, 早期形成的氢化物也沿其厚度方向逐渐长大(如箭头 B, C 所示), 从而在已断氢化物上形成了一排相距很近且大小不一的孔洞。以上分析进一步证明了 Zr-4 合金板的断裂机制为典型的韧断过程。这种在已断氢化物上出现新的孔洞, 同时未断的氢化物上也出现孔洞的现象表明, 不同的氢化物或同一氢化物的不同部位对断裂的敏感性相差较大。氢化物的长度、形状、方向以及在晶粒中的位置的不同和氢化物结构的不完整性是造成这种现象的主要原因^[11]。

此外, 材料在接近最大均匀变形应变时才出现氢化物的断裂(见图 3(b)), 而且断口附近的氢化物(见图 3(a))的法线方向与拉伸方向垂直, 与未变形的氢化物(见图 1)相比变得细长, 这表明氢化物也具有一定的塑性变形能力。

2.4 有限元模型及分析

关于氢化物在基体中的分布, 文献[8]假定为简单立方排列, 形状可能为球状、圆盘状、平板状; 而文献[11]通过 TEM 观察指出, δ 相氢化物的晶

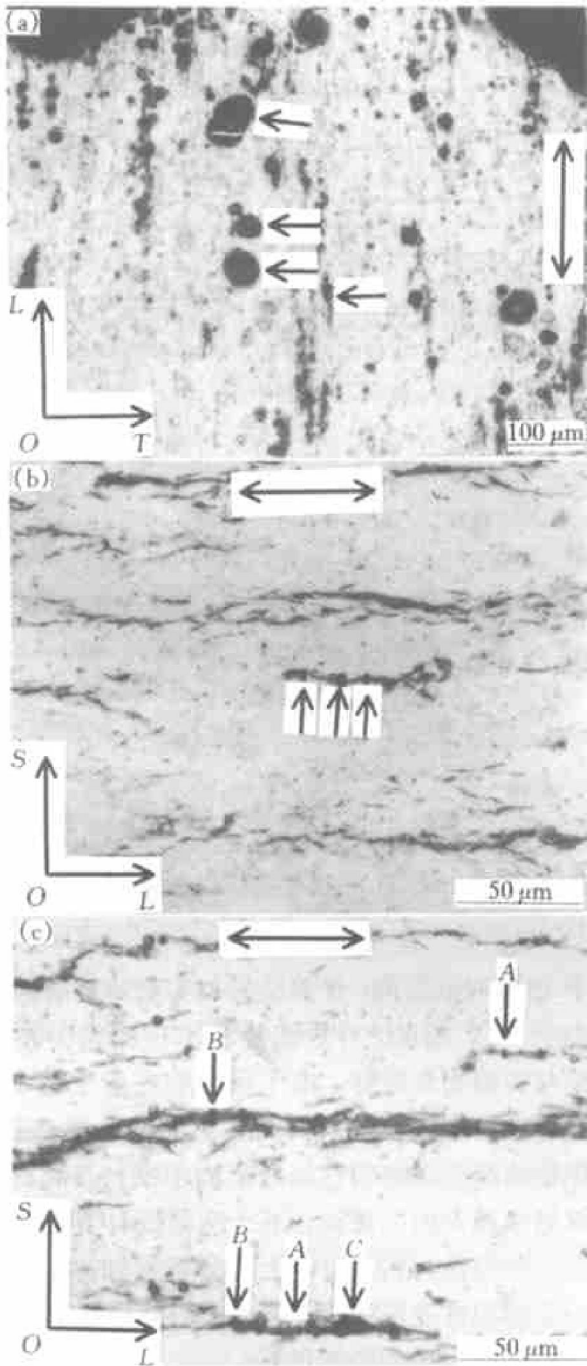


图 3 渗氢后试样断口附近的金相观察

Fig. 3 Optical micrographs of a region below fracture surface of hydrided specimens

(The double arrow shows the direction of tensile axis)

(a) -LOT face; (b) -LOS face at 9.7% applied strain;

(c) -LOS face at 28% applied strain

体结构为面心立方。由此可见, 目前关于氢化物在基体中分布的认识尚不一致, 有必要进行进一步的分析。作者根据氢化物的形状及其在 Zr-4 合金板中的分布特点, 假定氢化物在单位胞中呈简单立方分布, 氢化物的形状为圆盘或方片状, 以试图通过定量金相分析和有限元数值计算与实验结果比较, 来确定能够较为合理地反映渗氢后 Zr-4 合金板的

力学性能的单位胞模型。

首先对板表面(LOT 面)内的氢化物进行定量金相分析, 测得在面积为 0.411215 mm^2 的面内有氢化物 0.0606594 mm^2 (见图 4(a))。根据氢化物分布的特点及形状, 可将面内的氢化物假定为图 4(a)所示的 4 个均匀分布的圆盘或方片, 由此可以确定出单位胞模型中相邻氢化物的中心距为 $320 \mu\text{m}$, 从而确定了单位胞模型的长和宽, 同时可以确定圆盘状氢化物的直径 $140 \mu\text{m}$, 方片状氢化物的长和宽分别为 $124 \mu\text{m}$ 。

由于氢化物在板的横截面和侧面均为层状分布, 因而通过对板的横截面和侧面上氢化物的厚度和间距进行定量金相分析, 确定了氢化物的平均厚度为 $13 \mu\text{m}$, 厚度方向(S)上相邻氢化物的平均间距(即单位胞模型的高度)为 $51 \mu\text{m}$ 。通过上述方法确定的圆盘状及方片状单位胞模型如图 4(b), 4(c)所示, 其中氢化物的含量均为 3.8% (体积分数)。

由于氢化物的体积分数与合金的渗氢量有一定关系, 文献[2]给出了两者之间的定量关系:

$$\varphi = \frac{1}{x_L} \times \left(\frac{91c(H)}{1 \times 10^6 - c(H)} \right) \quad (2)$$

式中 φ 为氢化物的体积分数; x_L 为氢化物分子式中氢的摩尔分数; $c(H)$ 为渗氢量。

冷却时氢以稳定的 δ 氢化物的形式析出 ($\text{ZrH}_{1.50 \sim 1.66}$)^[12], 对于本实验, x_L 取 1.66, $c(H)$ 为 0.07%, 由式(2)确定的氢化物体积分数为 3.84%。这与由定量金相法测定的单位胞模型中氢化物的体积分数相近, 这也证明了作者所确定的单位胞模型尺寸的合理性。

对图 4(b), 4(c)中所示的圆盘状、方片状单位胞模型进行 L 方向的拉伸。考虑到单位胞模型的对称性, 只对单位胞模型的 1/8 进行分析。单元网格划分如图 4(d)所示, 氢化物及基体均采用 8 节点六面体单元, 单元总数为 4200, 节点总数为 5152。其边界条件如下: 体 $OAA'O'BCC'$ 为 Zr-4 合金基体, 体 $ODGFE$ 为氢化物。面 $OACB$, $OAA'O'$ 以及面 $OO'B$ 为对称面, 因而要求其面内各点的法向位移为 0; 面 $O'A'C'$ 为拉伸平面, 面内各点的法向均受一个相等的外加指定位移。此外, 考虑到相邻单位胞变形的协调性, 要求面 $AA'C'C$ 和面 BCC' 在变形过程中保持平面, 并且平行于其原始平面。

有限元计算时假定氢化物为线弹性材料^[1, 12, 13], 而 Zr-4 合金为弹塑性材料。采用的材料参数分别为: 氢化物($\text{ZrH}_{1.50 \sim 1.66}$)的弹性模量为 133 GPa, 泊松比为 0.32^[12, 13]。由本文的实验可知

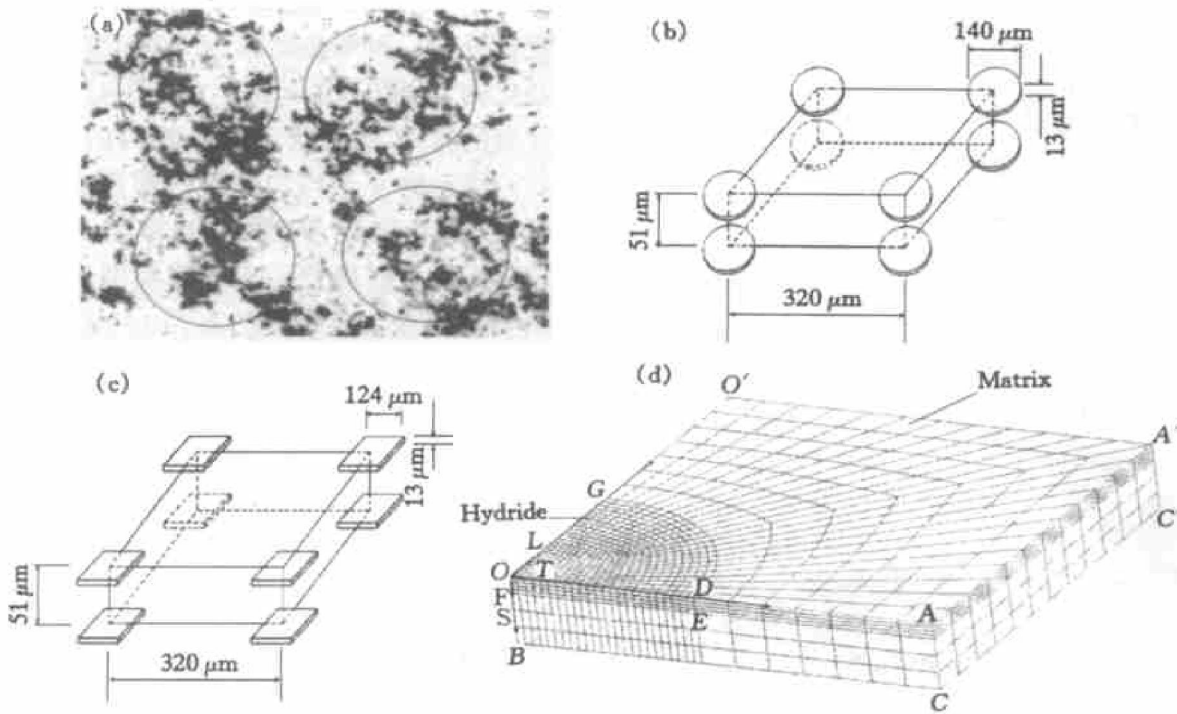


图4 有限元模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of FEM model

(a) —Sketch of hydride precipitation shape in LOT plane used in FEM; (b) —Circle plate model; (c) —Square plate model; (d) —FEM mesh

Zr-4 合金的弹性模量为 95.2 GPa, 屈服强度为 306.5 MPa。此外, Zr-4合金的泊松比为0.33^[12], 其强化规律由 L 方向的真应力—应变曲线确定。

图5给出了利用圆盘状以及方片状单位胞模型预测的拉伸应力—应变曲线, 为了便于比较, 图5同时给出了相应的实验结果。可见, 圆盘状及方片状单位胞模型均能较好地预测材料在低应变下的变形行为, 但是在高应变下, 2种模型预测的结果均稍高于实验结果, 但是偏差并不很大, 在外加应变

小于10%的范围内, 计算结果与实验的相对误差一般小于5%, 相比之下, 圆盘状单位胞模型预测的结果与实验吻合较好。由于氢化物在应变为9.7%左右才发生少量断裂, 因而在本文的计算范围内, 氢化物的断裂对材料性能的影响不大, 造成有限元计算结果稍高的主要原因在于有限元计算时假定氢化物为线弹性材料, 而由上述分析可知, 氢化物具有一定的塑性变形能力。更精确的分析还有待于氢化物塑性变形能力的测定。

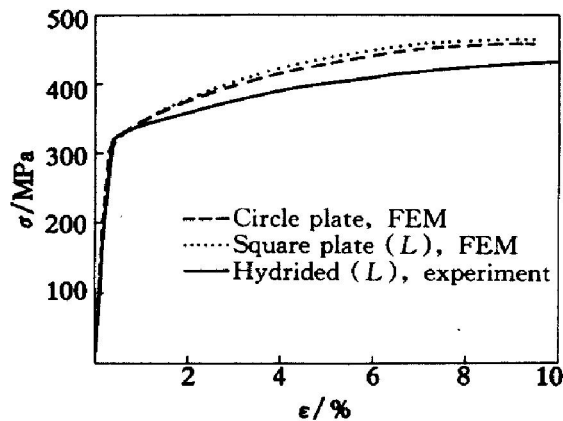


图5 有限元计算结果与拉伸实验结果对比

Fig. 5 Comparison between FEM and experimental results

3 结论

1) 渗氢前后国产 Zr-4 合金板不同取向的拉伸实验结果表明, Zr-4 板渗氢前后均属于面内各向同性, 而厚向各向异性的材料。氢化物的出现对其厚向各向异性行为影响不大。

2) 氢化物的出现提高了材料的强度, 如弹性模量、屈服强度以及断裂强度等, 但却大大降低了材料的韧性。

3) 渗氢后国产 Zr-4 合金板的断裂机制仍为典型的韧断过程。孔洞首先在氢化物中形成, 然后长大、合并, 直至断裂。

4) 有限元分析结果表明, 采用圆盘状的单位

胞模型可以较好地预测渗氢后国产 Zr-4 合金的力学性能。

[REFERENCES]

- [1] Puls M P. Fracture initiation at hydrides in zirconium [J]. Metall Trans A, 1991, 22A(10): 2327- 2337.
- [2] Bai J B, Prioul C, Francois D. Hydride embrittlement in zircaloy-4 plate(I) —Influence of microstructure on the hydride embrittlement in zircaloy-4 at 20 °C and 350 °C [J]. Metall Trans A, 1994, 25A(6): 1185- 1195.
- [3] Bai J B, Ji N, Gilbon D, et al. Hydride embrittlement in zircaloy-4 plate(II) —Interaction between the tensile stress and the hydride morphology [J]. Metall Trans A, 1994, 25A(6): 1199- 1208.
- [4] Prat F, Grange M, Besson J, et al. Behavior and rupture of hydride zircaloy-4 tubes and sheets [J]. Metall Trans A, 1998, 29A(6): 1643- 1651.
- [5] FAN Yur-chang, Koss D A. Influence of multiaxial states of stress on the hydrogen embrittlement of zirconium alloy sheet [J]. Metall Trans A, 1985, 16A(4): 675-681.
- [6] Grange M, Besson J, Andrieu E. Anisotropic behavior and rupture of hydrided zircaloy-4 sheets [J]. Metall Trans A, 2000, 31A(3): 679- 690.
- [7] Christodoulou N, Turner P A, Ho E T C, et al. Anisotropy of yielding in a Zr-2.5Nb pressure tube material [J]. Metall Trans A, 2000, 31A(2): 409-420.
- [8] Chan K S. A fracture model for hydride induced embrittlement [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(12): 4325 - 4335.
- [9] DING Xiang-dong, LIAN Jian-she, JIANG Zhong-hao, et al. Thermal residual stresses and stress distributions under tensile and compressive loadings of short fiber reinforced metal matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(3): 399- 404.
- [10] DING Xiang-dong, LIAN Jian-she, JIANG Zhong-hao, et al. Effect of thermal residual stresses on yielding behavior under tensile or compressive loading of short fiber reinforced metal matrix composite [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(4): 503- 508.
- [11] Bai J B, Ji N, Gilbon D, et al. Microstructural study by XRD profile analysis and TEM observations on hydrided recrystallized zircaloy-4 [J]. Scripta Metal Mater, 1992, 26(3): 369- 374.
- [12] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M, et al. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293(1): 23- 29.
- [13] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M, et al. Isotope effects on the physicochemical properties of zirconium hydride [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293(1): 908- 914.

Influence of hydride precipitation on mechanical behavior of zircaloy-4 sheets and FEM simulation

WANG Rui-hong, DING Xiang-dong, XIAO Lin, SUN Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

[Abstract] The mechanical behavior of zircaloy-4 sheets, before and after hydridization, was studied with three orientations (L , LT , T) in their planes, as well as fracture characteristics. It is shown that nonhydrided and hydrided zircaloy-4 sheets have isotropic properties in their plane and anisotropic properties in through-thickness direction. There is no significant effect of hydride on plate's anisotropy for mechanical properties. However, the hydride precipitation can lightly strengthen the material, such as modulus of elasticity, yielding stress, fracture strength, and greatly reduce the ductility. The deleterious effect of hydride precipitation on ductility of zircaloy-4 sheets occurs mainly at the unstable deformation stage. The mechanical behaviors of hydrided zircaloy-4 sheets can be predicted well by the circle plate unit cell model.

[Key words] zircaloy-4 sheet; hydride; mechanical behavior; FEM model

(编辑 陈爱华)