

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0312

锆晶体孪晶缺陷对氢偏析影响的弹性复势分析

刘晨阳, 谢超*

(宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 锆作为核反应堆包壳和堆芯结构材料, 常工作在高温和水循环环境, 电化学腐蚀产物进入基体内形成的氢化物对锆的强度和韧性都有显著影响. 运用平面弹性复势方法对锆晶体中常见三种孪晶缺陷引起的应力场以及氢在锆中的应力辅助扩散进行建模与求解, 以向错四极子模拟孪晶面缺陷, 将浓度梯度和静水应力梯度控制的氢输运处理成非齐次拉普拉斯方程, 分析孪生类型与厚长比对氢化物生长趋势的影响. 结果显示: (1)在孪晶首尾端处均存一个氢原子高度集中区域, 这种氢偏析区域相对于孪生呈对称分布, 其中 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶因为晶格切变最大引起的氢偏析最强; (2)孪晶厚长比越大, 孪晶尖端的氢浓度越高, 越有利于氢化锆沉淀; (3)锆在加工成型中生成的孪晶面缺陷对氢化物形核和生长有显著的调控作用.

关键词: 锆; 孪晶; 氢偏析; 应力辅助扩散; 复势方法

中图分类号: O343.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 06-0061-06

锆(Zr)及其合金由于其良好的机械性能、耐腐蚀性和低中子吸收截面被广泛应用于核反应堆的堆芯和包壳材料^[1-2]. 锆在核反应堆服役期间, 会与水的界面处发生腐蚀, 导致氢的析出. 当氢原子进入锆晶体时, 锆中溶解的氢原子能存在于正常晶格的间隙位置、空位、位错或孪晶等缺陷位置. 但当氢浓度超过固溶极限后, 会形成脆性氢化锆的沉淀^[3-4], 降低了材料的拉伸强度及断裂韧性等力学性能.

氢原子进入锆后, 会在浓度梯度和静水应力梯度共同作用下输运, 该质量传输过程即为应力辅助扩散^[5]. 如图1所示, 纯锆晶体为密排六方结构, 其中常见的孪生系统有 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 拉伸孪晶、 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 拉伸孪晶和 $\{11\bar{2}2\} < \bar{1}\bar{1}23 >$ 压缩孪晶^[6], 变形孪晶作为重要的变形机制, 在反应堆结构加工成型中会大量生成, 该类晶体面缺陷往往会引起严重的局部应力集中现象, 显著影响氢的输运.

已有学者对孪生干涉氢输运开展了实验表征

和模拟仿真. Kim等^[7]运用透射电子显微镜在锆的拉伸孪晶区观察到晶内和晶间氢化物沉淀. Kumar等^[8]在观察氢化处理后的Zr-1Nb合金试样时, 也发现了厚度从几纳米到微米不等的孪晶体, 并在孪晶中和孪晶附近都观察到氢化物沉淀. Tondro等^[9]通过晶体塑性有限元模型耦合氢的质量传输, 研究了锆中晶体缺陷对氢浓度分布的影响, 指出在孪晶尖端附近局部变形区中的氢浓度变化很容易比晶格中其他位置大, 且氢浓度高位置的氢脆敏感性更强. 但当前实验表征无法洞悉氢输运过程, 也无法实时观测到氢化物的生长过程; 并且晶体塑性有限元仿真仅计算孪生的塑性贡献, 也无法真实还原孪晶晶格切变引起的局部应力场.

本文采用平面弹性复势方法, 运用向错四极子还原孪晶面缺陷, 求解锆中孪晶引起的局部应力场以及应力辅助扩散控制的氢浓度输运, 获得氢浓度分布解析表达式, 同时分析孪晶对氢化物形核和生长趋势的影响, 为孪晶面缺陷对氢化物形核和生长的影响提供科学依据.

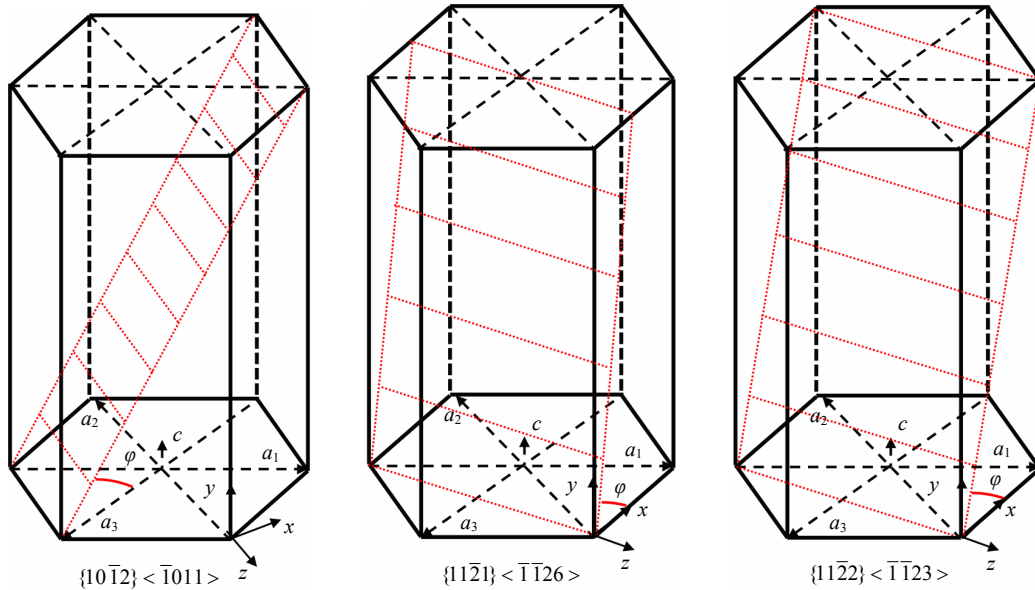
收稿日期: 2024-03-15.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(12272192); 浙江省自然科学基金(LY22A020002); 宁波市重点研发计划(2023Z012).

第一作者: 刘晨阳, 硕士研究生, 主要研究方向: 多尺度多物理场材料力学. E-mail: 13287081741@163.com

*通信作者: 谢超, 博士/教授, 主要研究方向: 多尺度多物理场材料力学. E-mail: xiechao@nbu.edu.cn



坐标系统的 y 轴统一平行于晶体 c 轴. 对于 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪生, x 轴及 z 轴分别平行于 $[10\bar{1}0]$ 晶向和 $[1\bar{2}10]$ 晶向, 对于 $\{11\bar{2}\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 和 $\{11\bar{2}\} < \bar{1}\bar{1}23 >$ 孪生, x 轴及 z 轴分别平行于 $[11\bar{2}0]$ 晶向和 $[1\bar{1}00]$ 晶向.

图1 α -Zr 中常见孪晶系统

1 物理模型与计算

孪晶是孪晶位错逐层滑移生成的对称晶格结构, 其产生的晶格切变可以用向错四极子^[10]模拟. 如图2所示, d 为孪晶长度, m 为孪晶厚度, 孪晶与 x 轴方向成 φ 角. 孪晶带尺寸较小, 位于无限大单晶内, 当孪晶位错线与 z 轴方向平行时, 孪晶可作为无穷大平面应变问题处理^[11]. 该平面模型的 y 轴统一平行于晶体 c 轴, x 轴与 z 轴见图1. α -Zr 晶体的晶格比 $c'/a' = 1.5925$, 其中 c' 和 a' 分别表示沿晶体 c 轴和 a 轴相邻原子之间的间距. 晶格比决定了孪晶面与基面的夹角 φ (表1). 向错四极子的强度由孪晶切变决定 $\omega = 2 \arctan(s/2)$, 其中 s 是锆中孪晶的剪切应变 (表1). 在复平面 $z = x + iy = \rho e^{i\theta}$ 上位于点 $z_1 = \rho e^{i\theta}$, $z_2 = \rho e^{i\theta} + d e^{i\varphi}$, $z_3 = \rho e^{i\varphi} + m e^{i(\pi+\varphi)/2}$ 及 $z_4 = \rho e^{i\theta} + d e^{i\varphi} + m e^{i(\pi+\varphi)/2}$ 的向错强度分别为 ω 、 $-\omega$ 、 $-\omega$ 和 ω . 其中, x 和 y 为直角坐标分量; ρ 和 θ 为极坐标分量; e 为自然常数; i 为虚数单位, $i = \sqrt{-1}$.

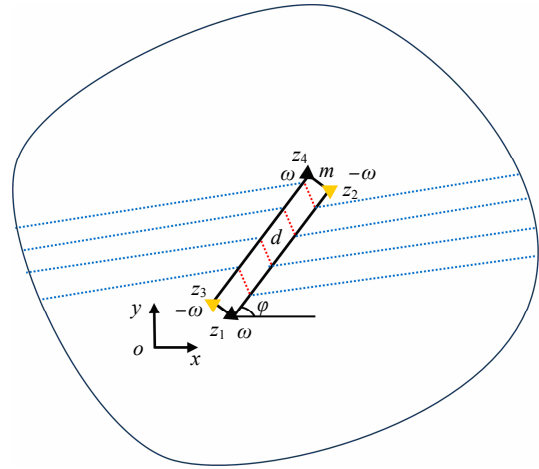


图2 向错四极子模拟孪晶

根据 Muskhelishvili^[13]平面弹性复势理论, 平面中应力分量 σ_{xx} 、 σ_{yy} 和 σ_{xy} 可以用复势函数 $\Phi(z)$ 和 $\Psi(z)$ 表示,

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} + \sigma_{yy} &= 2[\Phi(z) + \overline{\Phi(z)}], \\ \sigma_{yy} - i\sigma_{xy} &= [\Phi(z) + \overline{\Psi(z)} + (z - \bar{z})\overline{\Phi'(z)}], \end{aligned} \quad (1)$$

式中: $\overline{(\cdot)}$ 表示取 $(\cdot)$ 共轭复数; $\Phi'(z) = d[\Phi(z)]/dz$.

表1 α -Zr 中常见孪晶系统参数^[12]

参数	$\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$	$\{11\bar{2}\} < \bar{1}\bar{1}26 >$	$\{11\bar{2}\} < \bar{1}\bar{1}23 >$
$\varphi / (^\circ)$	$\arctan(c' / (\sqrt{3}a')) = 42.61$	$\arctan(2c' / a') = 72.57$	$\arctan(c' / a') = 57.87$
s	0.17	0.63	0.23

在无限大平面中, 向错四极子的应力场复势函数^[14]有如下表达:

$$\begin{aligned}\Phi(z) &= \frac{V\omega}{2} (\ln(z-z_1) - \ln(z-z_2) + \\ &\quad \ln(z-z_4) - \ln(z-z_3)), \\ \Psi(z) &= \frac{V\omega}{2} \left(\frac{\bar{z}_2}{z-z_2} - \frac{\bar{z}_1}{z-z_1} + \frac{\bar{z}_3}{z-z_3} - \frac{\bar{z}_4}{z-z_4} \right),\end{aligned}\quad (2)$$

式中: $V = \frac{\mu}{2\pi(1+\nu)}$; 剪切模量 $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$; E 为弹性模量; ν 为泊松比。

氢进入铅后的输运通量由 Fick 扩散定律、Sore 温度效应和静水应力梯度^[15-16]共同决定。铅包壳在服役温度下的氢扩散系数很高, 氢原子在 600 K 温度下, 1 min 的扩散长度约为 100 μm , 该尺寸远高于核反应堆中使用的铅材料平均晶粒尺寸^[17]。因此氢在孪晶处的偏析被处理成稳态问题。此外, 因为晶体尺度很小, 温度梯度的影响也被忽略。

忽略温度梯度效应时的氢通量方程为:

$$J = -D \cdot \left[\nabla C - C \frac{\bar{V}_H}{3RT} \nabla \sigma_0 \right], \quad (3)$$

式中: D 为氢原子在铅中的扩散系数; ∇ 为梯度算子; C 为氢原子浓度; R 为气体常数; T 为开尔文温度; $\bar{V}_H$ 为铅晶格中氢原子的偏摩尔体积; σ_0 为应力第一不变量; $\nabla(\sigma_0/3)$ 表示静水应力梯度。对于平面应变, $\sigma_0/3 = \sigma_m = 4(1+\nu)\text{Re}[\Phi(z)]/3$, 其中, Re 表示取实部。

稳态下, 氢浓度对时间的导数为零, 质量守恒方程变为:

$$0 = -\nabla \cdot J. \quad (4)$$

将式(3)代入式(4), 可得:

$$D\nabla^2 C - DC \frac{\bar{V}_H}{3RT} \nabla^2 \sigma_0 = 0. \quad (5)$$

为方便计算, 将式(5)中第 2 项的 C 近似为无穷远处的氢浓度 C_∞ (对于小尺寸孪晶, 该假设不会导致较大误差),

$$D\nabla^2 C - DC_\infty \frac{\bar{V}_H}{3RT} \nabla^2 \sigma_0 = 0. \quad (6)$$

将应力场代入上式后, 上式为一个非齐次拉普拉斯方程。对应齐次方程是一个调和方程, 因为任意解析函数的实部或虚部都是调和函数, 所以均可作为该问题的浓度解 C 。取式(6)解的形式为:

$$C = \text{Re} g(z) + C_\infty \frac{4\bar{V}_H(1+\nu)}{3RT} \text{Re} \Phi(z), \quad (7)$$

式中: $g(z)$ 为一解析函数。

将式(2)代入式(7), 无穷边界处 $C = C_\infty$, 可得:

$$C = \text{Re} \left[C_\infty + C_\infty \frac{4\bar{V}_H(1+\nu)}{3RT} \Phi(z) \right]. \quad (8)$$

2 结果与分析

计算中使用的材料参数见表 2^[17-20]。

表 2 α -Zr 材料和氢扩散参数

参数	数值	单位
无穷远氢浓度 C_∞	100	10^{-6}
弹性模量 E	80	GPa
泊松比 ν	0.33	
气体常数 R	8.314	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
绝对温度 T	600	K
氢原子在铅中偏摩尔体积 $\bar{V}_H$	1 670	$\text{mm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
氢原子在铅中的扩散系数 D	1.45×10^{-10}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
孪晶长度 d	50	nm
孪晶厚度 m	5	nm

取 $z_1 = 60 \text{ nm}$, 得到 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪晶的静水应力和无量纲化氢浓度云图(图 3 和图 4)。因为孪晶会使晶体的局部静水应力分布发生变化(图 3), 当氢原子在扩散中受静水应力梯度影响时, 原本均匀的氢浓度分布会出现局部化, 使氢原子聚集到静水应力高的区域。向错四极子中 z_2 和 z_3 位置及附近区域氢原子集中程度高, z_1 和 z_4 位置氢原子浓度低于无穷远处。氢原子在孪晶带两端出现偏析,

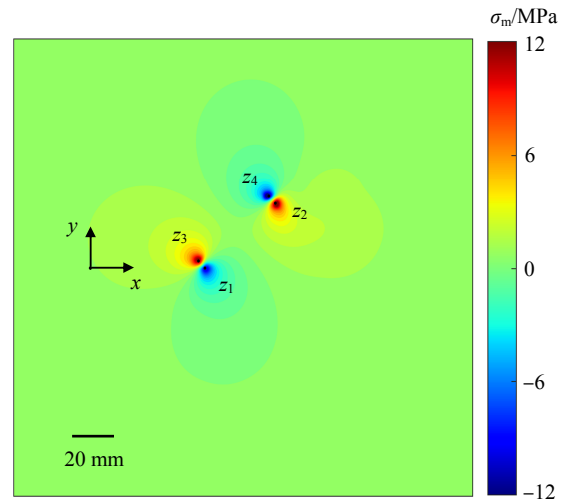


图 3 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪晶静水应力云图

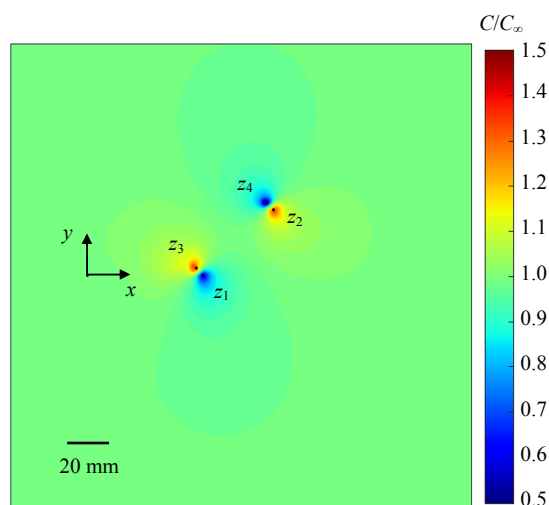


图4 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪晶无量纲氢浓度云图

偏析区域关于孪晶对称.

为对比 z_1 在不同位置时引起的氢浓度差异, 将与 z_1 点相关的 θ 角从 $0 \sim 2\pi$ 旋转, 每隔 $\pi/4$ 获取坐标原点的无量纲氢浓度值, 结果如图 5 所示. 当 $\theta = 0$ 时, 3 种孪晶系统下原点处的氢浓度值差别不大. 当 $\theta = 3\pi/2$ 时, 3 种孪晶系统下的原点处氢浓度值差别最显著, 这是因为 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶面与基面的夹角大且晶格切变大, 造成向错四级子与原点距离近, 原点处氢浓度下降更多. 将 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪晶和 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶相比, $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶因为晶格切变大, 会引起更高的应力梯度, 从而导致最为显著的氢偏析现象.

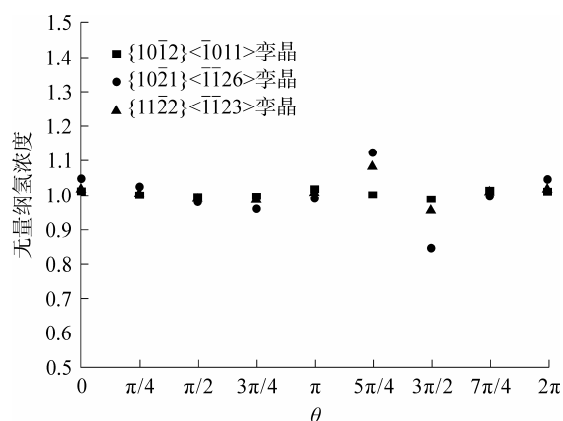
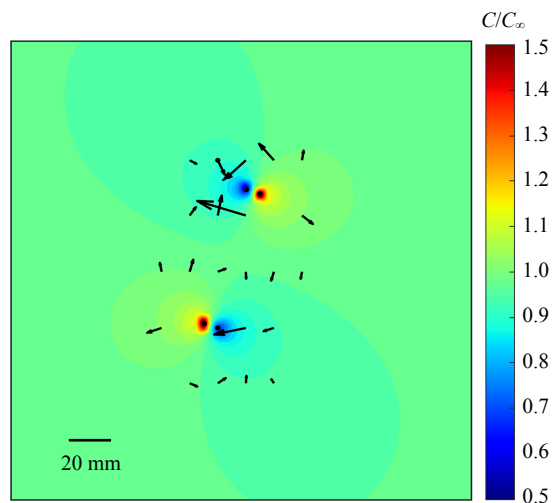


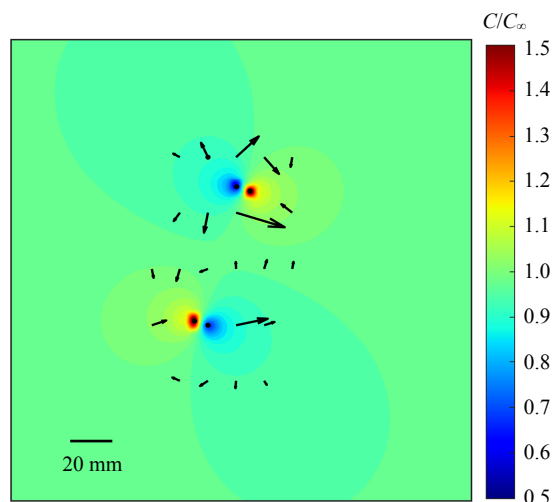
图5 3 种孪晶位置变化 $z=0$ 点无量纲氢浓度

图 6 分别显示了 $\theta = 3\pi/2$ 时, $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶附近局部氢通量的扩散效应和静水应力梯度效应. 图中箭头方向即为该点扩散效应或静水应力梯度效应的通量方向, 箭头长短表示其数值大

小. 由图可见, 扩散效应使氢从高浓度区域扩散到低浓度区域, 静水应力梯度效应使氢从低静水应力区域输运至高静水应力区域. 氢在铝中的扩散受这两种效应的协同作用, 在稳态下的扩散效应和静水应力梯度效应输入和输出的氢原子量达到平衡. 同时也表明在氢浓度高的区域, 氢与铝结合生成氢化铝的概率更高.



(a) 扩散效应



(b) 静水应力梯度效应

图6 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶局部氢通量

保持孪晶长度不变, 改变孪晶厚度, 观察不同厚长比下平面中的氢浓度分布变化. 图 7 结果显示, 孪晶越薄, 氢浓度场分布的不均匀性越弱. 随着孪晶厚度的增加, 孪晶附近的氢偏析程度越显著, 在 z_2 和 z_3 处的近邻区域越容易形成氢化铝沉淀. 说明在成型过程中, 大塑性应变引起的孪生厚长比增大, 会增强孪晶两端部的氢偏析, 导致该处氢化

物析出, 从而阻碍其他氢化物的生长(其他位置的氢都向孪生端部输运)。

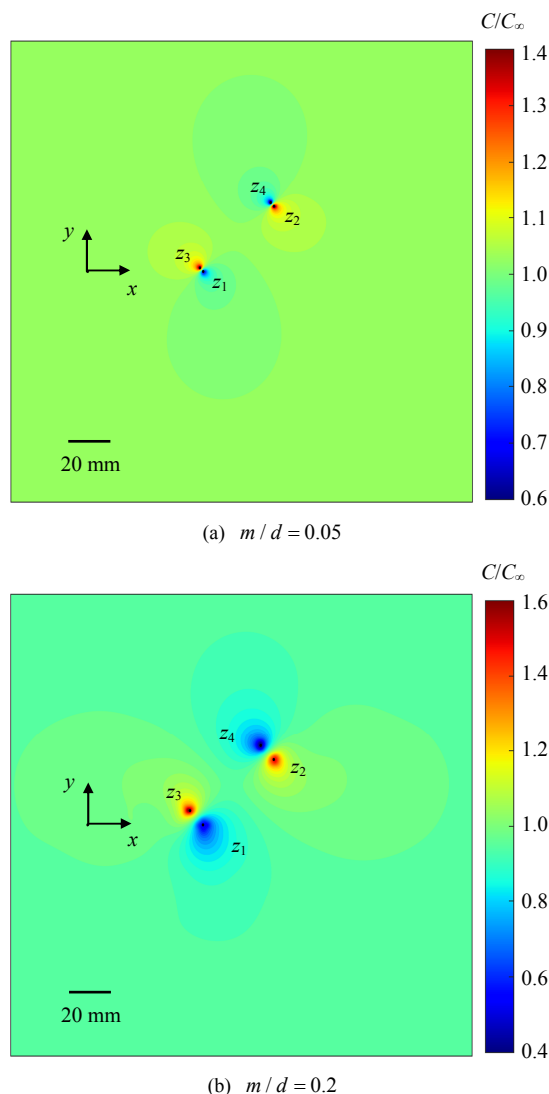


图7 不同厚长比 $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ 孪晶周边的无量纲氢浓度云图

3 结论

本文运用向错四极子表征铅中常见的三种孪晶面缺陷, 运用平面弹性复势方法计算孪晶引起的局部应力场以及氢原子的应力辅助扩散过程, 获得了氢浓度的解析表达式, 分析了三种不同孪晶系统和不同孪晶厚长比对氢化物形核和生长的影响, 取得以下主要结论:

(1)在应力辅助扩散作用下, 孪晶会因为高应力梯度引起氢浓度的不均匀分布, 三种常见孪晶中的 $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ 孪晶因为更大的晶格切变会

引起更强的氢偏析, 而高浓度氢会导致析出氢化物。

(2)反应堆中铅结构在加工成型中会生成大量孪晶, 其厚长比会显著影响氢原子的再分布。孪晶厚长比越大, 使氢原子在孪晶两端集中程度越高, 也显著促进了氢化物的形核, 同时也会干涉其他氢化物的生长。

参考文献:

- [1] MOTTA A T, CAPOLUNGO L, CHEN L Q, et al. Hydrogen in zirconium alloys: a review[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 518:440-460.
- [2] ZINKLE S J, WAS G S. Materials challenges in nuclear energy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3):735-758.
- [3] GROSSE M, STEINBRUECK M, LEHMANN E, et al. Kinetics of hydrogen absorption and release in zirconium alloys during steam oxidation[J]. Oxidation of Metals, 2008, 70(3):149-162.
- [4] SUMAN S, KHAN M K, PATHAK M, et al. Hydrogen in Zircaloy: mechanism and its impacts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(17):5976-5994.
- [5] KERR M, DAYMOND M R, HOLT R A, et al. Observation of growth of a precipitate at a stress concentration by synchrotron X-ray diffraction[J]. Scripta Materialia, 2010, 62(6):341-344.
- [6] CAPOLUNGO L, MARSHALL P E, MCCABE R J, et al. Nucleation and growth of twins in Zr: a statistical study [J]. Acta Materialia, 2009, 57(20):6047-6056.
- [7] KIM J S, KIM S D, YOON J. Hydride formation on deformation twin in zirconium alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 482:88-92.
- [8] KIRAN KUMAR N A P, SZPUNAR J A. EBSD studies on microstructure and crystallographic orientation of δ -hydrides in Zircaloy-4, Zr-1% Nb and Zr-2.5% Nb[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(21): 6366-6374.
- [9] TONDRO A, TAHERIJAM M, ABDOLVAND H. Diffusion and redistribution of hydrogen atoms in the vicinity of localized deformation zones[J]. Mechanics of Materials, 2023, 177:104544.
- [10] 方棋洪. 位错与复合材料增强相微结构干涉机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [11] WANG Y N, XIE C, FANG Q H, et al. Toughening effect of the nanoscale twinning induced by particle/matrix interfacial fracture on fine-grained Mg alloys[J]. International Journal of Solids and Structures, 2016,

- 102/103:230-237.
- [12] 李江华. Zr-Sn-Nb 合金包壳管中氢化物析出机制及疲劳开裂行为研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [13] GOSS R N. Some basic problems of the mathematical theory of elasticity (N. I. Muskhelishvili)[J]. SIAM Review, 1964, 6(3):320-321.
- [14] FANG Q H, LIU Y W, JIANG C P, et al. Interaction of a wedge disclination dipole with interfacial cracks[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73(9):1235-1248.
- [15] DOMAIN C. Ab initio modelling of defect properties with substitutional and interstitial elements in steels and Zr alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 351 (1/2/3):1-19.
- [16] ABDOLVAND H. Progressive modelling and experimentation of hydrogen diffusion and precipitation in anisotropic polycrystals[J]. International Journal of Plasticity, 2019, 116:39-61.
- [17] TONDRO A, ABDOLVAND H. Quantifying hydrogen concentration in the vicinity of zirconium hydrides and deformation twins[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2021, 148:104287.
- [18] ZHANG Y F, JIANG C, BAI X M. Anisotropic hydrogen diffusion in α -Zr and zircaloy predicted by accelerated kinetic Monte Carlo simulations[J]. Scientific Reports, 2017, 7:41033.
- [19] SARMA D S, AL-OTAIBI K M, MURTY K L. Tensile properties and deformation mechanisms in zirconium[J]. Materials Transactions, JIM, 1992, 33(6):596-603.
- [20] DESQUINES J, DROUAN D, BILLONE M, et al. Influence of temperature and hydrogen content on stress-induced radial hydride precipitation in Zircaloy-4 cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 453 (1/2/3):131-150.

Elastic potential analysis of hydrogen segregation affected by twinning defects in zirconium crystals

LIU Chenyang, XIE Chao

(Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: As the cladding and core structural material of nuclear reactor, zirconium often works in high temperature and water cycle environment. The hydride formed by electrochemical corrosion product entering the matrix has significant influence on the strength and toughness of zirconium. In this paper, the plane elastic complex potential method is used to model and solve the stress field caused by three kinds of twinning and the stress-assisted diffusion of hydrogen in zirconium. The twinning is modeled by the wedge disclination quadrupole. The hydrogen transport controlled by concentration gradient and hydrostatic pressure gradient is treated as a non-homogeneous Laplacian equation. The results show that: (1) There is a highly concentrated region of hydrogen atoms at both the head and tail of the twinning, and this region of hydrogen segregation is symmetrical with respect to the twinning, in which the $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ twinning has the strongest hydrogen segregation due to the largest lattice shear; (2) The higher the thickness to length ratio of the twinning, the higher the hydrogen concentration of the twinning tip, the more conducive to the precipitation of zirconium hydride; (3) The defects of twinning surface generated in zirconium processing have a significant regulating effect on the nucleation and growth of hydrides.

Key words: zirconium; twinning; hydrogen segregation; stress-assisted diffusion; complex potential method

(责任编辑 章践立)