

# 渗氢后再结晶状态 Zr-4 合金拉伸变形的原位观察\*

丁向东 王瑞红 刘刚 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** 利用扫描电镜原位观察和相应的多相有限元数值分析方法, 研究了渗氢后再结晶状态 Zr-4 合金拉伸过程中氢化物的变形行为以及其对基体变形行为的影响. 结果表明, 氢化物自身具有一定的塑性变形能力, 在具有良好塑性的基体约束下, 可以与基体一起发生较大的变形, 但是氢化物的变形能力和其在 Zr-4 合金中的分布和形貌密切相关: 稀疏分布的氢化物, 易发生变形, 不易出现裂纹; 单个片状的氢化物可以被基体中的滑移线穿过; 而在大块氢化物团聚体内部易出现裂纹. 氢化物的形貌不仅影响基体的变形行为; 而且对基体的断裂也有显著的影响. 渗氢后 Zr-4 合金的断裂属于韧性断裂, 断裂时材料内部出现多裂纹源, 无主裂纹出现.

**关键词** Zr-4 合金, 氢化物, 拉伸变形, 原位观察

**中图分类号** TG146.414, TG115.52 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)03-0267-06

## IN SITU OBSERVATION OF TENSILE DEFORMATION IN THE RECRYSTALLIZED ZIRCALOY-4 AFTER HYDRIDIZATION

DING Xiangdong, WANG Ruihong, LIU Gang, XIAO Lin, SUN Jun

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

Correspondent: XIAO Lin, Tel: (029)2668614, E-mail: dingxd@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 59971034, 59925104)

Manuscript received 2002-05-15, in revised form 2002-08-28

**ABSTRACT** The SEM *in situ* observation and corresponding multiphase finite element analysis were performed to investigate the tensile deformation behavior of hydride and its effect on the matrix deformation of recrystallized zircaloy-4 after hydridization. The results show that hydrides can deform plastically together with the zircaloy-4 matrix, which depends on the morphologies of hydrides distributed in zircaloy-4 matrix. Easy deformation and no cracking occur for sparsely distributed hydrides while slip-line can go through the isolated hydrides. However, microcracks have been produced inside the massive hydride aggregation. Both deformation and fracture behaviors of the zircaloy-4 matrix are influenced by the morphologies of hydride. The fracture of hydrided zircaloy-4 displays ductile, while there are a number of crack origins and no main cracks.

**KEY WORDS** zircaloy-4, hydride, tension, *in situ* SEM observation

Zr-4 合金是核反应堆燃料元件的包壳材料, 在反应堆内运行过程中会发生吸氢现象, 所吸收的氢一般以氢化物的形式存在. 氢化物对 Zr-4 合金的力学性能有强烈的影响, 如延性下降、强度提高、韧脆转变敏感性提高等, 大量的研究表明氢化物的力学性能和形貌对上述现象有着较为明显的影响<sup>[1-5]</sup>. 关于氢化物的力学性能, 一些研究<sup>[6-9]</sup>认为氢化物是完全脆性的, 在很小的变形下就发

生断裂; 而另外一些研究结果<sup>[10-12]</sup>则表明 Zr-4 合金中的氢化物可以随基体发生塑性变形; 不同的研究表明, Zr-4 合金的塑性变形在 0—20% 的范围内, 其内部氢化物均可发生断裂<sup>[7,8,13,14]</sup>. 由此可见, 尽管目前关于氢化物自身的力学性能已有大量的研究, 但对其变形能力尚未有统一的认识. 此外, 目前关于 Zr-4 合金的原始热处理状态、渗氢条件、氢含量等因素对氢化物形貌以及 Zr-4 合金性能的影响的研究很多<sup>[2,3]</sup>, 但是关于氢化物的形貌对氢化物自身以及 Zr-4 合金变形行为的影响的研究尚不多见.

本文通过对渗氢后再结晶状态 Zr-4 合金试样的原位拉伸, 以及试样断裂后的断口分析, 并结合有限元分析,

\* 国家自然科学基金资助项目 59971034 和 59925104

收到初稿日期: 2002-05-15, 收到修改稿日期: 2002-08-28

作者简介: 丁向东, 男, 1970 年生, 回族, 博士

详细研究了渗氢后 Zr-4 合金中氢化物的变形行为及其对 Zr-4 合金变形行为的影响。

## 1 实验方法

实验选用西北有色金属研究院提供的厚度为 2 mm 的 Zr-4 合金再结晶状态板材, 在高压釜中渗氢, 氢含量(质量分数)为 0.07%。渗氢后用线切割将板材加工成原位拉伸试样, 试样的具体尺寸见图 1。经机械研磨和抛光后, 在体积比为 6 : 14 : 45 的硝酸、氢氟酸、水溶液中腐蚀, 以显示氢化物形貌。原位拉伸在带拉伸平台的 JSM-35C 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行, 采用引伸计测量位移, 并由微机控制外加载荷值, 同时自动记录相应的工程应力-应变曲线。实验过程中原位观察试样表面的微观结构随着外加应变增加的变化情况。采用图文分析系统对 Zr-4 合金板表面上氢化物的变形量进行了定量金相分析, 并且采用 JSM-35C 型扫描电镜进行试样的断口分析。

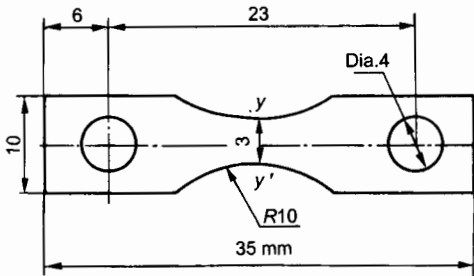


图 1 原位拉伸试样的尺寸示意图

Fig.1 Geometry of specimen used in *in situ* tension

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 Zr-4 合金中氢化物自身的变形行为

渗氢后, 氢化物在 Zr-4 合金中的分布比较杂乱, 无明显方向性, 并且容易发生聚集。根据氢化物的聚集程度(由小到大)可以将试样表面的氢化物分为单个的氢化物和稀疏分布的氢化物以及大块氢化物团聚体。为了研究 Zr-4 合金中氢化物自身的变形能力, 本文对单个以及稀疏分布的氢化物的变形行为进行了原位观察。渗氢后 Zr-4 合金的拉伸曲线如图 2 所示。原位拉伸过程中, 对应各观察时刻的应力  $\sigma$  及应变  $\epsilon$  大小如图 2 中各点所示。

图 3 给出了单个片状的氢化物(图 3a 中箭头所指处)在原位拉伸过程中的变形情况。与原始状态(图 3a)相比, 当外加应变变为 25.9%(图 2 中 B 点)时, 氢化物沿拉伸方向发生了明显的变形, 并且出现了被基体中的滑移线穿过的现象(图 3b), 由定量金相法可以确定此时氢化物在拉伸方向上的应变为 24%; 当  $\epsilon$  增至 28.9%(图 2 中 D 点)时, 基体已发生了较为显著的变化, 出现了“扭折带”, 并且滑移线变粗、数目增多。而此时氢化物仍然没有断裂, 其拉伸方向的应变可达 45% 左右(见图 3c)。

图 4 给出了在 Zr-4 合金中分布相对稀疏、尺寸中等

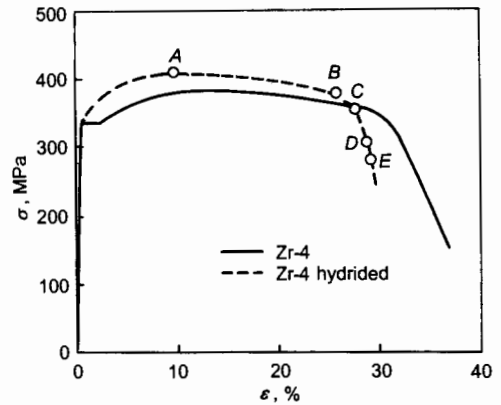


图 2 渗氢后再结晶状态的 Zr-4 合金拉伸曲线

Fig.2 Conventional stress-strain curves in tension for recrystallized Zr-4 before and after hydridization (A— $\epsilon=9.8\%$ , B— $\epsilon=25.9\%$ , C— $\epsilon=27.6\%$ , D— $\epsilon=28.9\%$ , E— $\epsilon=29.2\%$ )

的氢化物(图 4a 中箭头指处)的变形过程。与原始状态(图 4a)相比, 当外加应变  $\epsilon=9.8\%$  时(图 2 中 A 点), 氢化物沿拉伸方向伸长, 没有发生断裂(图 4b), 由定量金相法可知此时氢化物在拉伸方向上的应变为 12%; 当  $\epsilon$  增至 27.6%(图 2 中 C 点)时, 基体当中已有裂纹出现(图 4c), 此时氢化物在拉伸方向上的应变达 34%, 而且没有断裂; 当  $\epsilon=28.9\%$  时, 基体中原有裂纹长大成为孔洞, 并且基体中出现了两个相邻的微裂纹开始连接的现象(图 4d), 此时氢化物仍然没有出现裂纹, 其拉伸方向上的应变高达 60% 左右。

由图 3, 4 中氢化物的变形程度可以看出, 在基体变形为 28.9% 时, 稀疏分布和单个的氢化物在拉伸方向上的应变可以达到 45%—60%, 且无裂纹出现。由于氢化物和 Zr-4 合金基体的弹性模量分别为 133 GPa<sup>[15,16]</sup> 和 95.2 GPa<sup>[4]</sup>, 二者相差不大, 因而在此变形量下, 氢化物不可能仍是弹性的; 从图 3 可看出, 滑移线可以穿过氢化物, 由文献 [10] 对滑移线从基体向氢化物扩展的报道可知, 氢化物发生了塑性变形。以上结果表明, 氢化物本身具有一定的塑性变形能力, 特别是在周围塑性较好的基体约束下, 它可以随基体一起发生较大的变形。

### 2.2 氢化物的形貌对其变形能力和断裂的影响

为进一步研究氢化物形貌对其变形能力和断裂的影响, 图 5 给出了试样表面大块氢化物团聚体的拉伸变形过程。与原始状态(图 5a)相比, 当外加应变  $\epsilon=9.8\%$ , 即外加应变达到渗氢后 Zr-4 合金的最大均匀应变时<sup>[4]</sup>, 大块氢化物团聚体内部开始出现裂纹(图 5b)。而在此之前的应变范围内, 没有观察到氢化物的开裂现象, 这表明渗氢后 Zr-4 合金的最大均匀应变与氢化物的断裂密切相关。当  $\epsilon=25.9\%$  时, 原有裂纹长大, 同时在原有裂纹附近出现了 2 个水平裂纹(图 5c)。当  $\epsilon=27.6\%$  时, 原有裂

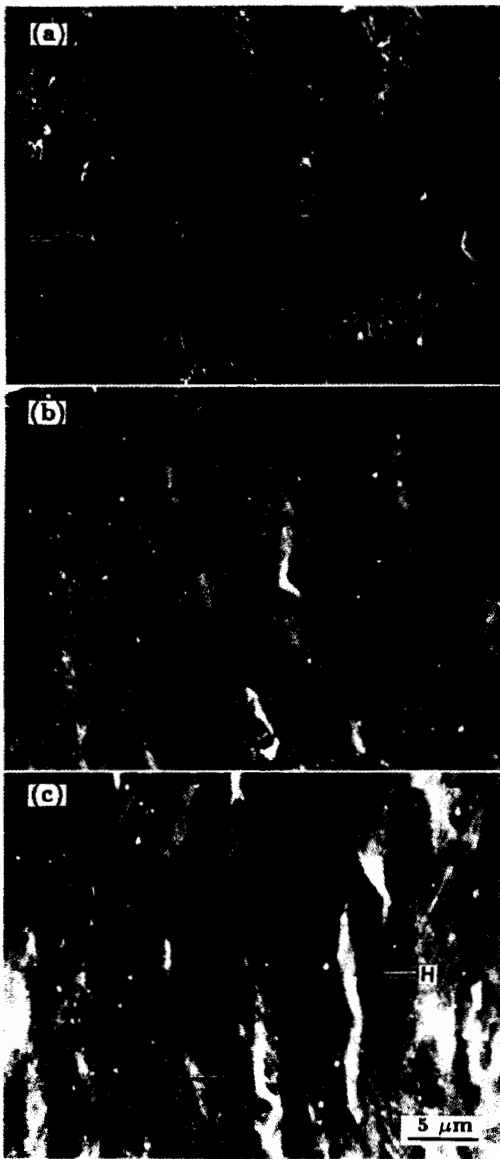


图 3 不同应变下，单个氢化物变形行为的原位观察

Fig.3 *In situ* observation of the deformation of isolated hydride (pointed by arrow) at various applied strains

- (a)  $\epsilon=0$  (b)  $\epsilon=25.9\%$
- (c)  $\epsilon=28.9\%$  (H—kink formed in the matrix)

纹继续长大，并且相邻的 2 个水平裂纹发生合并 (图 5d). 当  $\epsilon=28.9\%$  时，裂纹长大成为孔洞，同时裂纹继续在孔洞内部及其边界处扩展 (图 5e). 由上述分析可见，在氢化物聚集较严重的区域，容易在大块氢化物团聚体内部出现 1 个或多个裂纹，且随着外加应变的增加，裂纹长大并聚合.

由图 3—5 中不同形貌氢化物的拉伸变形过程可以看出，稀疏分布的氢化物，易发生变形，不易出现裂纹，单个片状的氢化物还可以被基体中的滑移线穿过，而在大块氢化物团聚体内部易出现裂纹，并继而发生断裂. 这表明氢化物的变形能力和断裂与其在 Zr-4 合金中的形貌密切

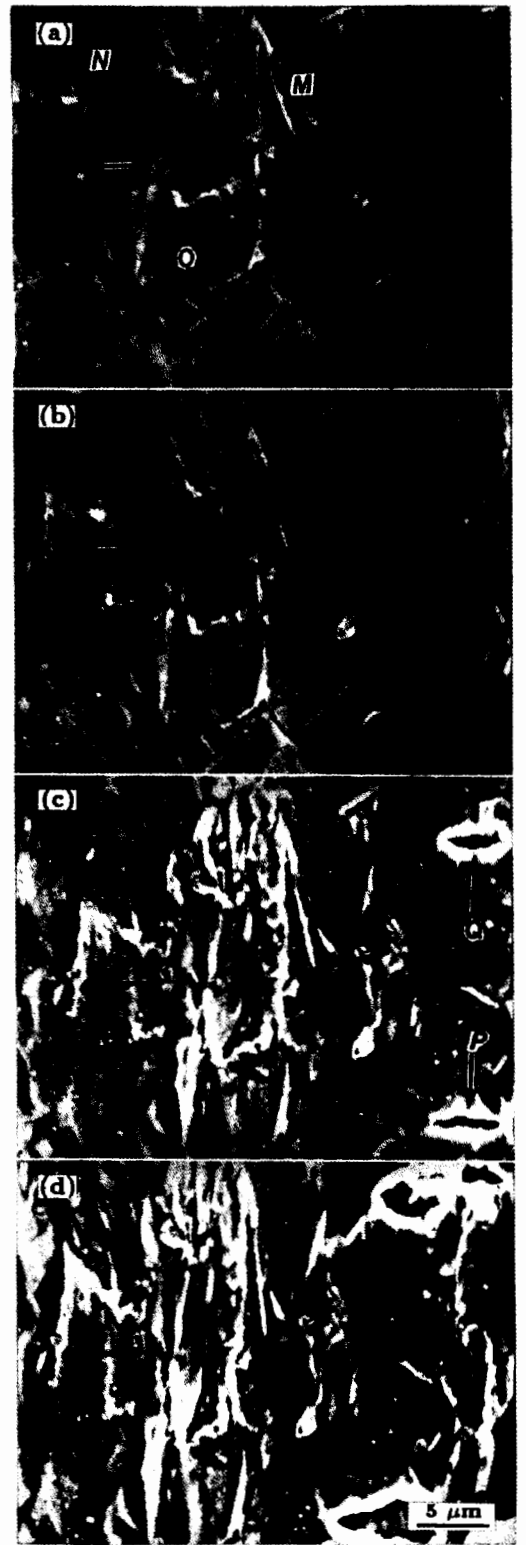


图 4 不同应变下，稀疏分布的氢化物变形行为的原位观察

Fig.4 *In situ* observation of the deformation of sparse hydride (pointed by arrow) at various applied strains (M—matrix surrounded by the network of hydride; N, O—matrix partly surrounded by the hydride; P, Q—matrix with crack)

- (a)  $\epsilon=0$  (b)  $\epsilon=9.8\%$  (c)  $\epsilon=27.6\%$  (d)  $\epsilon=28.9\%$

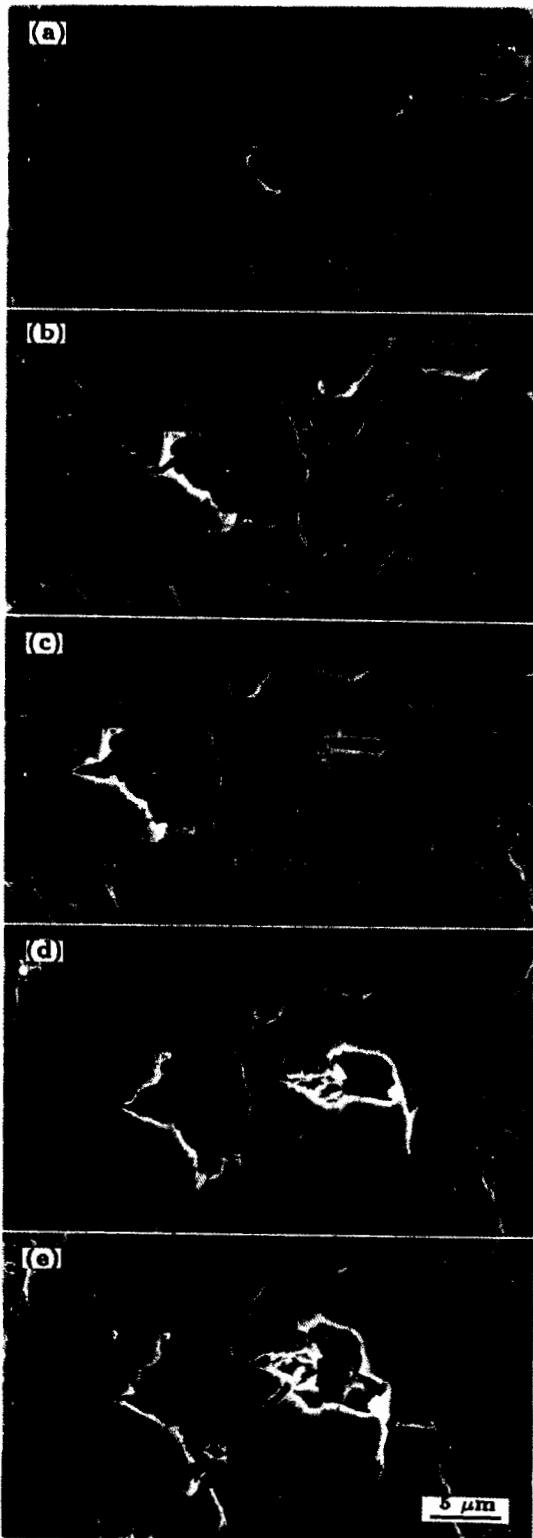


图 5 不同应变下大块氢化物团聚体变形行为的原位观察  
 Fig.5 *In situ* observation of the deformation of hydride aggregations at various applied strains  
 (a)  $\epsilon=0$  (b)  $\epsilon=9.8\%$  (c)  $\epsilon=25.9\%$   
 (d)  $\epsilon=27.6\%$  (e)  $\epsilon=28.9\%$

相关.

由图 5 亦可见, 在氢化物中早期形成的裂纹长大的同

时, 在已断裂的氢化物附近或未断氢化物上又出现了新的裂纹. Zr-4 合金中氢化物不同尺寸的新、旧裂纹同时共存的现象表明, 在氢化物中微裂纹的形核是一个连续的过程 [5]. 这与氢化物的形状、方向、在晶粒中的位置以及氢化物结构的不完整性有关 [3].

图 6 给出了原位拉伸过程中, 试样表面危险区 (图 1 中  $y-y'$  附近) 氢化物中的微裂纹数  $N_{c,H}$  随外加应变的变化规律. 由图可见, 氢化物中的裂纹在渗氢后 Zr-4 合金的最大均匀应变附近出现, 但是裂纹数目很少, 并随着外加应变的增加而缓慢增加, 只有当外加应变超过 25% (临近渗氢后 Zr-4 合金的断裂应变) 时, 裂纹的数量才开始迅速增加. 这种现象可以由材料颈缩时颈缩部位所产生的较大三轴应力的致脆作用来解释, 这也表明氢化物的断裂对 Zr-4 合金板塑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.

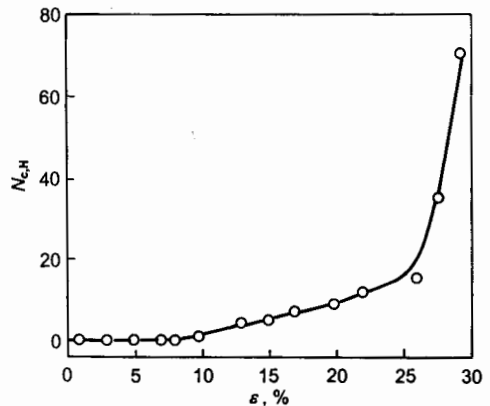


图 6 试样表面危险区裂纹数  $N_{c,H}$  随外加应变的关系  
 Fig.6 Relationship between the crack number ( $N_{c,H}$ ) in hydrides and the applied strain  $\epsilon$

### 2.3 氢化物对基体变形和断裂的影响

根据氢化物与基体的分布特点, 可将基体的形态分为以下 3 类: 被氢化物网络包围的区域 (图 4a 的  $M$  处)、部分被氢化物包围的区域 (图 4a 的  $N$  和  $O$  处) 以及远离团状氢化物的区域 (图 3a 的箭头所指附近区域).

在相同的外加应变下 (如 28.9%), 由图 4c 可见, 在被氢化物网络包围的区域, 基体中的滑移线不明显, 且数量较少; 在部分被氢化物包围的区域, 基体中的滑移线比较明显, 且数量较多; 而在远离团状氢化物的区域 (见图 3c), 基体发生了明显的塑性变形, 不仅出现了大量的多滑移现象, 而且也出现了明显的“扭折带” (图 3c 中  $H$  所指处). 当受力的晶体处于不能进行滑移或孪生的某种取向时, 它就可能作不均匀的局部塑性变形来适应外加应力, 从而形成“扭折带”. 对于薄片状 (即近似平面应力状态) 试样, “扭折” 是其在拉伸过程中塑性变形的重要补充.

对比以上 3 种情况可以看出: 在被氢化物网络包围的

区域中，基体变形较小，故较难产生滑移；在部分被氢化物包围的区域，基体变形相对较大，滑移线较为明显；而在远离团状氢化物的区域，基体变形最为严重，多滑移明显，且发生了显著的扭折。此外，由图 4c, d 可见，在一定的外加应变下，基体 (如图 4c 中的 *P* 和 *Q* 处) 也会出现裂纹，并且随外加应变的增加而长大。这些现象与氢化物的形貌有关，详见本文后面的有限元分析。

**2.4 Zr-4 合金的断裂过程及断裂性质**

图 7a 给出了临近断裂 ( $\epsilon=29.2\%$ , 图 2 中 *E* 点) 时试样表面的金相组织。由图可见，氢化物和基体均发生了明显的变形，同时 Zr-4 合金中出现大量的尺寸不同、形状不一的孔洞，且部分孔洞已经发生连接。图 7b 给出了试样拉断后的断口形貌。由图可见，在渗氢后 Zr-4 合金的断口上存在着大量的尺寸和深度不一的韧窝，在韧窝的边缘还可以观察到较为明显的塑性变形特征 (图 7b 箭头所指处)，这表明渗氢以后 Zr-4 合金的断裂机制属于韧性断裂。

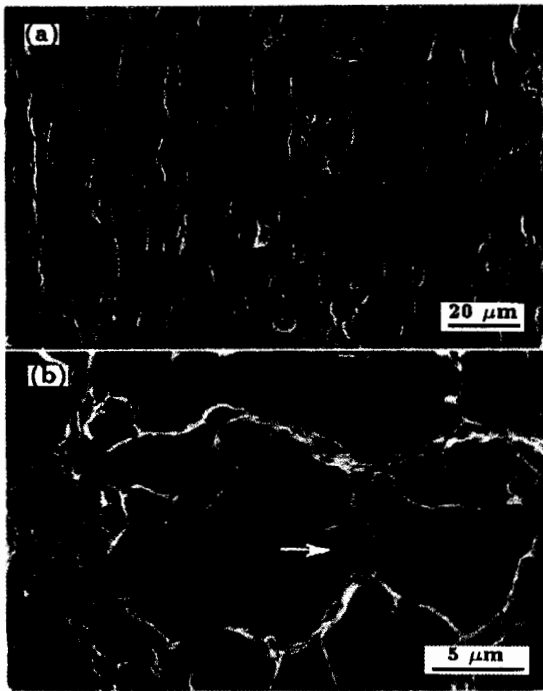


图 7 临近断裂时试样表面及断口的金相组织

Fig.7 Micrograph of specimen surface at  $\epsilon=29.2\%$  (a) and micrograph of fracture surface (b) (arrow showing the characteristic of matrix plastic deformation)

综上所述，可以认为渗氢后 Zr-4 合金的断裂分为以下几个阶段：裂纹在大块氢化物团聚体内部形成；大块氢化物团聚体内部的裂纹长大并连接；基体当中出现裂纹并长大；孔洞连接。

**2.5 有限元分析**

为进一步说明氢化物对基体变形行为的影响，本文

对 Zr-4 合金中氢化物分布 (如图 4a 所示的微区) 进行了有限元分析。由于氢化物的塑性变形参数尚无法准确测出，因此有限元计算时仍假定氢化物为线弹性材料，而 Zr-4 合金为弹塑性材料。采用的材料参数分别为：氢化物 ( $\text{ZrH}_{1.5-1.66}$ ) 的弹性模量为 133 GPa, Poisson 比为 0.32<sup>[15,16]</sup>。Zr-4 合金的弹性模量为 95.2 GPa, 屈服强度为 306.5 MPa<sup>[4]</sup>, Poisson 比为 0.33<sup>[15]</sup>。此外，Zr-4 合金的强化规律由图 1 中的工程应力 - 应变曲线换算出的真应力 - 应变曲线来确定。

有限元计算采用商用软件 ANSYS, 基体和氢化物均采用 6 节点三角形单元，单元总数为 33290, 节点总数为 66655。由于图 3 所示的微区刚好处于拉伸试样的中心位置 (线段  $y-y'$  的中点)，考虑到对称性，其边界条件如下 (如图 8a 所示)：*O-A'* 段，*x* 方向的位移为零；*O-C'* 段，*y* 方向的位移为零；*A'-B'* 段受一个相等的外加指定位移。此外，考虑到相邻微区变形的协调性，要求 *B'-C'* 段在变形过程中保持直线，并且平行于 *y* 轴。

图 8a, b 给出了在外加应变  $\epsilon=2\%$  时，基体和氢化

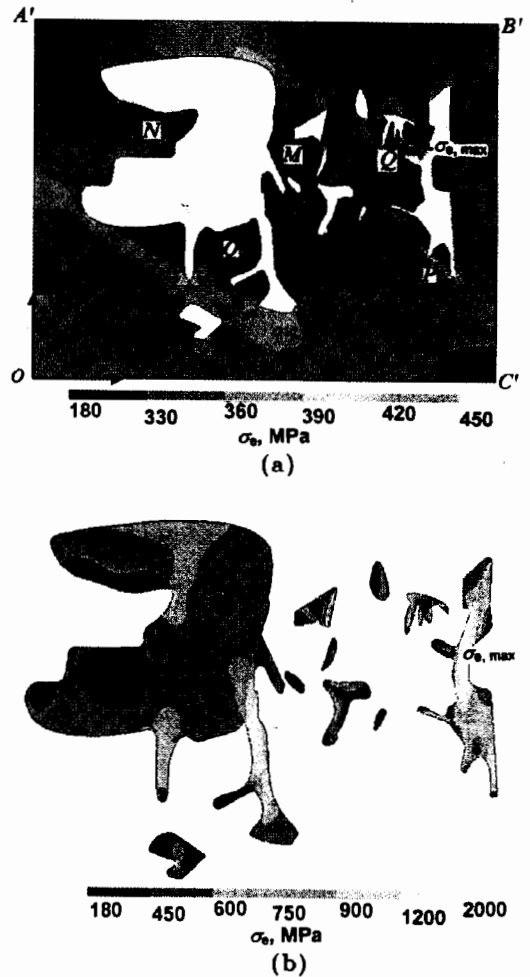


图 8 基体和氢化物中的等效应力分布图

Fig.8 Contours of the Von Mises effective stress  $\sigma_e$  in the matrix (a) and hydride (b) ( $\epsilon=2\%$ )

物的等效应力  $\sigma_e$  等值线分布图. 由图 8a 可见, 在被氢化物网络包围的区域 (图 8a 的  $M$  处), 基体的等效应力较低, 而在部分被氢化物包围的区域 (图 8a 的  $N$  和  $O$  点), 基体的等效应力相对较高, 这与本文前面的原位观察结果相吻合. 此外, 在图 8a 接近氢化物尖端的  $P$  和  $Q$  处, 基体中的等效应力最大 (图 8a 中  $\sigma_{e,max}$  处) 或接近最大, 这也是图 2 中基体裂纹在这两处先后出现的原因.

由图 8b 可见, 在相同的外加应变下, 尺寸较大的氢化物中等等效应力最大 (图 8b 中  $\sigma_{e,max}$  处) 或接近最大, 而尺寸较小的氢化物中等等效应力相对较低. 这也是图 5 中大块氢化物团聚体较早发生断裂的原因, 这种现象在金属基复合材料中也经常观察到 [17].

以上分析表明, 氢化物的形貌以及尺寸不仅会对其周围基体的变形产生影响, 而且也会影响其周围基体的断裂行为.

### 3 结论

(1) 氢化物本身具有一定的塑性变形能力, 在具有良好的塑性的基体约束下, 可以与基体一起发生较大的变形; 且氢化物的变形能力与其在 Zr-4 合金中的形貌与分布有关, 稀疏分布的氢化物, 易发生变形, 不易出现裂纹, 单个片状的氢化物可以被基体中的滑移线穿过, 而在大块氢化物团聚体内部易出现裂纹.

(2) 氢化物的形貌不仅影响基体的变形行为, 而且对基体的断裂特征也有显著的影响. 渗氢后 Zr-4 合金的断裂属于韧性断裂, 断裂时材料内部出现多裂纹源, 无主裂

纹出现.

### 参考文献

- [1] Bai J B, Prioul C, Francois D. *Metall Trans*, 1994; 25A: 1185
- [2] Bai J B, Ji N, Gilbon D, Prioul C, Francois D. *Metall Trans*, 1994; 25A: 1199
- [3] Puls M P. *Metall Trans*, 1991; 22A: 2327
- [4] Wang R H, Ding X D, Xiao L, Sun J. *Chin J Nonferrous Met*, 2002; 12: 544  
(王瑞红, 丁向东, 肖林, 孙军. 中国有色金属学报, 2002; 12: 544)
- [5] Prat F, Grange M, Besson J, Andrieu E. *Metall Trans*, 1998; 29A: 1643
- [6] Shi S Q, Puls M P, Sagat S. *J Nucl Mater*, 1994; 208: 243
- [7] Shi S Q, Puls M P. *J Nucl Mater*, 1994; 208: 232
- [8] Barraclough K G, Beevers C J. *J Mater Sci*, 1969; 4: 518
- [9] Kuroda M, Yoshioka K, Yamanaka S, Anada H, Nagase F, Uetsuka H. *J Nucl Sci Technol*, 2000; 37: 670
- [10] Xiao L, Umakoshi Y, Sun J. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 2841
- [11] Bai J B, Ji N, Gilbon D, Lebrun J L. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 369
- [12] Grange M, Besson J, Andrieu E. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 679
- [13] Simpson L A. *Metall Trans*, 1981; 12A: 2113
- [14] Fan Y C, Koss D A. *Metall Trans*, 1985; 16A: 675
- [15] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M, Katsura M, Anada H, Matsuda T, Kobayashi S. *J Alloys Compd*, 1999; 293: 23
- [16] Yamanaka S, Yoshioka K, Uno M, Katsura M, Anada H, Matsuda T, Kobayashi S. *J Alloys Compd*, 1999; 293: 908
- [17] Ding X D, Lian J S, Jiang Z H, Sun J. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2001; 11: 503