

不同氧化程度锆合金失水事故降温过程 应力场演变研究

胡丽娟, 陈曦冉, 李晓健, 张鸿林, 王子璇, 姚美意, 谢耀平

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘要: 为了研究不同氧化程度的锆合金在失水事故过程应力场的演变规律, 以失水事故后三层结构的 Zr-4 包壳为研究对象, 将 α -Zr(O) 体积分数代表不同氧化程度的锆合金包壳, 建立 3 种不同氧化结构的锆合金模型并进行 1200~800 °C 再到室温的两步冷却有限元模拟。计算结果表明: 氧化膜内的应力为压应力, 且氧化膜应力随温度降低的变化梯度最大, 导致 α -Zr(O) 层与基体的交界处产生较大的残余应力; 基体组织体积占比越大的模型降温后内部残余应力越小; 低氧化程度模型中 α -Zr(O) 层在降温末期应力基本不变, 但在氧化程度较高时有明显的应力集中现象, 高氧化程度模型在降温时会产生较大的压应变, 并导致基体产生较大变形。对降温过程不同氧化程度模型的各组织进行了相应的本构分析, 发现淬火初期各层组织的应力先降低后增加, 基体靠近 α -Zr(O) 层边缘组织与心部组织力学性质存在差异, 氧化程度较高的模型, 同样应变下基体心部组织压应力高于边缘组织。

关键词: 有限元; 锆合金; 氧化程度; 应力演变; 耐腐蚀性能

中图法分类号: TG146.4⁺¹⁴; TG172.5; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-0937-10

锆合金由于具有热中子吸收截面小、与核燃料相容性好、力学性能优异、耐高温高压性能及耐腐蚀性能好、生成的氧化膜可以阻碍锆合金的进一步氧化等优点, 已广泛应用于核反应堆包壳材料^[1-3]。虽然锆合金在常规条件下耐腐蚀性能优异, 但失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 等极端环境下, 锆合金包壳氧化失效会造成严重后果^[4-5]。失水事故是一种典型的设计基准事故, 事故发生时一回路冷却剂流失, 使燃料包壳暴露于高温蒸气环境中发生严重氧化^[6], 随后安注系统启动向堆芯注水使得高温下的锆合金包壳从高温迅速降温, 该过程类似于水淬, 会使锆合金包壳发生进一步脆化^[7], 但与工艺淬火相比, 在 LOCA 末期包壳还经受高压^[8]、流体冲击^[9]、蒸气氧化^[10]等影响, 令包壳变形甚至断裂^[11-12]。

对 LOCA 工况下锆合金包壳的组织演变与相关力学行为的了解有助于避免 LOCA 事故带来的严重后果, 已有多位学者对此展开研究。Banerjee 等^[13]对 Zr-2.5Nb 在不同温度下进行氧化动力学与微观组织演化研究, 发现高温蒸汽环境下锆合金晶粒形貌为三层典型的组织, 即最外层氧化膜, 次外层的 α -Zr(O) 层, 以及内层板条状基体组织; Woo 等^[14]也在 Zr-4 合金中观察到类似组织形貌, 同时发现高温下 Zr-4 合金伴随

着氧化还有 O/M 界面硬度的增加; Sawarn 等^[15]研究了 900~1200 °C 的 Zr-4 合金氧化动力学, 发现了 α -Zr(O) 层的体积分数对氧化程度更加敏感, 氧化程度越高, α -Zr(O) 层与初始相界面越不规则, 指状侵入现象更加明显。Desquines 等^[16]对预氧化并淬火后 Zr-4 样品进行轴向拉伸测试, 发现 α -Zr(O) 层会影响材料的脆裂失效, 并将影响因素进行了理论分析。Okada 等^[17]对模拟 LOCA 实验后 Zr-4 样品进行四点弯曲试验, 发现样品的最大弯曲应力随着样品中原 β -Zr 体积分数的减小而减小, 并随着原 β -Zr 的氧含量增加而减小。Keum 等^[18]对 LOCA 工况不同冷却速率降温的锆合金进行环向压缩试验, 发现冷却速率能够影响 α -Zr(O) 层的指状侵入程度, 而样品不同厚度的氧化膜会影响材料的延展性。

然而, 目前试验上针对锆合金 LOCA 工况下力学行为的研究尚不全面, 已有的实验方法对 LOCA 后的包壳材料进行过弹性、塑性、强度、变形等相关行为的研究^[19-20], 而实时 LOCA 过程是由组织场、应力场以及温度场共同耦合的过程, 受限于试验条件, 仅能获得特定时刻的单一性能参数而无法直观展示 LOCA 过程物理场的演变。有限元模拟可实现材料微观结构的各种力学响应, 并通过建立对应的模型来直接观察

收稿日期: 2022-03-25

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: lijuanh@shu.edu.cn

到材料微观的应力场分布。周志浩等^[21]通过对锆合金大晶粒有限元建模来研究 500 °C/10.3 MPa 过热蒸气下应力状态,发现 O/M 界面处氧化膜应力最大并向外表面递减。Zumpicchiat 等^[22]通过建立扩散转变模型与界面转变有限元模型模拟出两者的氧化动力学曲线,并将其与瓦格纳理论联系起来。Imir 等^[23]通过有限元模型,预测不同几何结构的淬火后组织比重。已有的有限元模拟讨论的模型参数相对宏观,对 Zr-4 合金包壳 LOCA 条件下氧化形成的 3 层组织,特别是各层材料的微观形貌与体积分数的影响研究较少。

综上所述,为了研究锆合金包壳 LOCA 氧化降温过程中应力场的演化,本研究采用有限元方法研究不同氧化程度的锆合金包壳在 LOCA 降温过程中的温度场以及降温过程中的应力状态,并以 3 种 α -Zr(O) 层体积分数(10%、20%、30%) 的晶粒形貌模型来代表不同的氧化程度,从而研究不同氧化程度对 LOCA 锆合金包壳力学性能影响的规律。

1 模拟方法

1.1 本构模型

1.1.1 温度场理论方程

本研究采用的传热方程可简化为二维平面传热,而 LOCA 工况属于典型的非稳态温度场^[24],对于假定均匀材料的导热行为可以用傅里叶传热方程求解^[25],但是非稳态的传热问题则需要使用一般形式的傅里叶方程^[26]:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中, λ 是材料导热系数,单位为 W/(m·°C); Q 为内热源热流密度,单位为 W/m²; T 为温度(°C); ρ 为材料密度,单位为 kg/m³; C_p 为材料定压比热容,单位为 J/kg·°C。

在 LOCA 工况末期,模型外表面与水接触从高温急剧冷却,内外表面温差必然会导致热量的传递。由于在 LOCA 末期,材料的急剧冷却可认为接近淬火,其表面的换热方式有多种形式^[27-30]。所以表面与介质的热交换,可通过牛顿冷却公式来确定热流量与热流密度^[31]。

$$H_k = \frac{q}{T_w - T_c} \quad (2)$$

式中, H_k 为对流换热系数; T_w 为工件表面温度; T_c 为流动环境温度; q 为单位面积换热量。对于热辐射换热,换热程度与温差有明显的非线性关系^[32]。

$$q \propto (T_w^4 - T_c^4) = \sigma_T \varepsilon (T_w^4 - T_c^4) \quad (3)$$

式中, σ_T 是 Stefan-Boltzmann 常数,其值为 5.768×10^{-8} W/(m²·K⁴); ε 为工件表面辐射率。为了处理方便,可将温度场按线性关系化简为:

$$H_s = \sigma \varepsilon (T_w^2 + T_c^2)(T_w + T_c) \quad (4)$$

式中, H_s 为辐射换热系数。在冷却过程中,换热系数可以看作是对流换热与辐射换热系数之和,即公式表示为:

$$H = H_k + H_s \quad (5)$$

1.1.2 应力场本构模型

在淬火过程的热应力计算中,应用最广泛的是热弹塑性模型。该模型认为淬火过程中会有弹性变形与塑性变形,这与实际现象相符^[33]。而淬火过程的总应变由弹性应变、热应变、塑性应变、温度附加应变以及相变应变所构成^[34]。

$$\{\varepsilon\}^e = \{\varepsilon_e\} + \{\varepsilon_T\} + \{\varepsilon_p\} + \{\varepsilon_o\} + \{\varepsilon_{tr}\} \quad (6)$$

式中, ε_e 为弹性应变, ε_T 为热应变, ε_p 为塑性应变, ε_o 为温度附加应变, ε_{tr} 为相变应变。

超出屈服极限的模型会产生塑性变形,其总应变增量分为弹性应变增量和塑性应变增量,弹性应变增量与应力增量皆需符合广义胡克定律与流动法则:

$$d\{\sigma\} = [D_e] \left(d\{\varepsilon\} - \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \{\sigma\}} d\bar{\varepsilon}_p \right) \quad (7)$$

式中, $d\{\sigma\}$ 为应力增量, $d\{\varepsilon\}$ 为应变增量, 公式(7)还可化简为带弹塑性矩阵的关系式:

$$d\{\sigma\} = [D_{ep}] d\{\varepsilon\} \quad (8)$$

式中, $[D_{ep}]$ 为弹塑性矩阵。

1.2 模型设置与参数

模型的建立是以实际 LOCA 工况下锆合金的典型微观结构为依据^[35](见图 1a),不同氧化程度模型用不同体积分数的 α -Zr(O) 层来表示。在组织均匀的前提下,建立了 3 种不同氧化程度的锆合金模型: per 10(氧化程度, 10%); per 20(氧化程度, 20%); per 30(氧化程度, 30%)。模型大小为 2500 μm × 1000 μm。在 10% 模型中 α -Zr(O) 层没有指状侵入形貌,在氧化程度 20%、30% 模型中指状侵入形貌随氧化程度增高越明显(如图 1c~1e)。根据 LOCA 实际降温过程(见图 1b),设置 2 个温度-位移耦合类型的分析步,在降温过程 LOCA 包壳材料外表面与水直接接触,因此接触类型设置为表面膜条件,水温为 20 °C。模拟所采用的微观组织力学参数在实验上测试较有难度,因此根据相关文献,确定模型参数,如表 1^[1,36-42]所示。

2 模拟结果

2.1 不同氧化程度模型降温过程中的温度场

由于 1200~800 °C 为均匀降温,而 800 °C 到室温

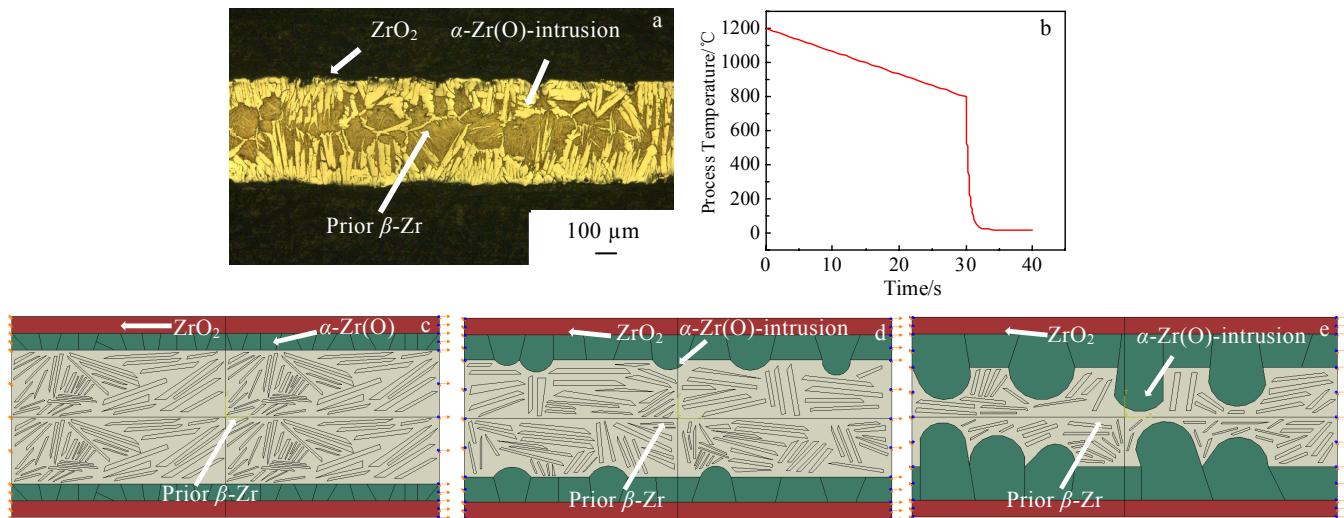


图 1 锆合金 1000 °C 高温蒸气中氧化 1 h 晶粒形貌、模拟 LOCA 降温过程的温度曲线及 per 10 模型、per 20 模型、per 30 模型
Fig.1 Grain morphology of zirconium alloy oxidized at 1000 °C for 1 h in high temperature steam (a)^[35]; temperature curve simulating the cooling process of LOCA for 1 h (b); per 10 model (c); per 20 model (d); per 30 model (e)

表 1 锆合金 LOCA 后各成分材料热力学性质

Table 1 Thermodynamic properties of zirconium alloy after LOCA^[1,36-42]

Property	ZrO ₂	α -Zr(O) layer	Substrate
Elastic modulus/GPa	220	98.53-0.0615T	68.53-0.0615T
Coefficient of thermal conductivity/W·(m·K) ⁻¹	$9.49+1.09\times 10^{-3}T+4.99\times 10^{-5}T^2$	$12209.244-22.18\times 10^{-3}T+7.71\times 10^{-5}T^2$	$19.244-22.18\times 10^{-3}T+7.71\times 10^{-5}T^2$
Specific heat capacity/J·(kg·K) ⁻¹	150	$269.99+0.077T$	$269.99+0.077T$
Poisson's ratio	0.33	$0.399-9.11\times 10^{-5}T$	$0.399-9.11\times 10^{-5}T$
Coefficient of thermal expansion/ $\times 10^{-6}$	6.5	$6.793-4.06\times 10^{-3}T+3.26\times 10^{-6}T^2$	$3.820-4.59\times 10^{-3}T+5.45\times 10^{-6}T^2$

的水淬过程较为复杂, 图 2 仅显示了水淬过程的温度梯度。该阶段急剧冷却过程开始时, 模型整体温度在 800 °C 左右, 只有外层氧化膜同室温水接触。由于外部氧化膜通过水的对流换热, 而内部组织通过热传导, 随着降温不断演变, 不同氧化程度模型整体温度不断下降, 并产生了明显的温度梯度。由图 2 可知, 在 LOCA 降温过程基本结束时, 模型的整体温度接近室温。在 α -Zr(O) 层指状侵入产生初期, 指状侵入区与内层基体组织间的温度场有明显起伏边界。

为了分析不同组织中温度随时间变化趋势, 从各氧化程度模型的不同组织选取了代表性节点(图 3a), 得到各个节点温度(图 3b)。由图 3 可以看出各节点温度随降温时间的增加而降低, 在冷却初期, 由于外表面与水直接接触, 材料受水对流换热的影响, 各模型外表面降温曲线斜率绝对值最大, 而且随着时间步长的增加, 各节点的降温曲线斜率绝对值均是由大变小, 最后趋于一致。可以发现各组织的降温过程总体并不同步, 这会导致各组织在同一时刻中应力状态不同。而且较高氧化程度模型的 α -Zr(O) 层指状侵入区的

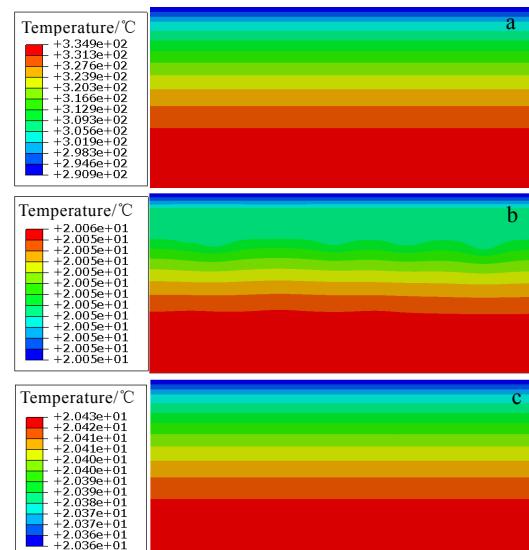


图 2 降温结束时 3 种模型的温度分布

Fig.2 Temperature distributions of three models at the end of cooling: (a) per 10, (b) per 20, and (c) per 30

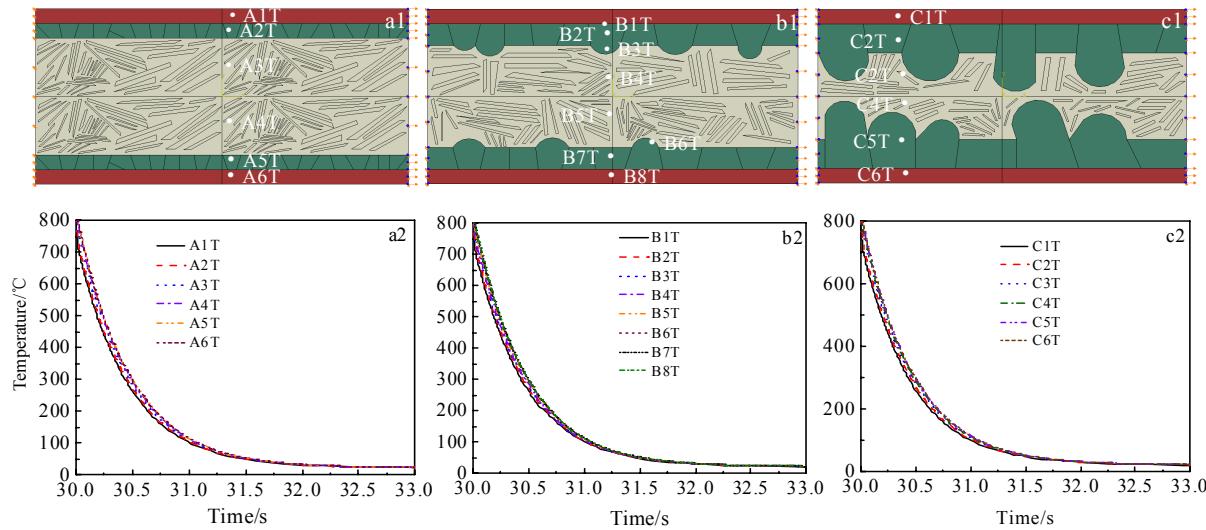


图 3 模型中分析的节点位置及降温过程的温度变化

Fig.3 Node position analyzed in the model and the temperature vs time curves during the cooling process: (a1, a2) per 10, (b1, b2) per 20, and (c1, c2) per 30

存在会使降温速率相较于基体组织更快。

2.2 不同氧化程度模型降温过程中的应力场

LOCA 过程会引起模型产生明显的应力场变化, 如图 4 所示。各氧化模型的 Mises 应力均在氧化膜层达到最大, 在相同的时间步长下, 与水接触面所在的区域, 应力值比下方区域略大, 而在内部基体层产生的 Mises 应力最小。氧化程度 10% 模型在经过 30.45 s 时, 两侧的 α -Zr(O) 层与基体组织交界处应力出现微小

起伏 (图 4a3); 氧化程度 20% 模型在经过 30.13 s 时, 发现部分 α -Zr(O) 层的指状侵入区域周围基体应力值略大, 随着时间步长的增加, 应力集中越来越明显 (图 4b3)。而氧化程度 30% 模型在水淬初始时就在指状侵入区周围基体产生应力集中 (图 4c1); 在经过 30.45 s 时, 指状侵入周围基体导致的应力集中区域发生了明显扩展, 在侵入区拐角处的应力明显增加 (图 4c3), 且氧化程度更高的模型中 Mises 应力集中越明显。

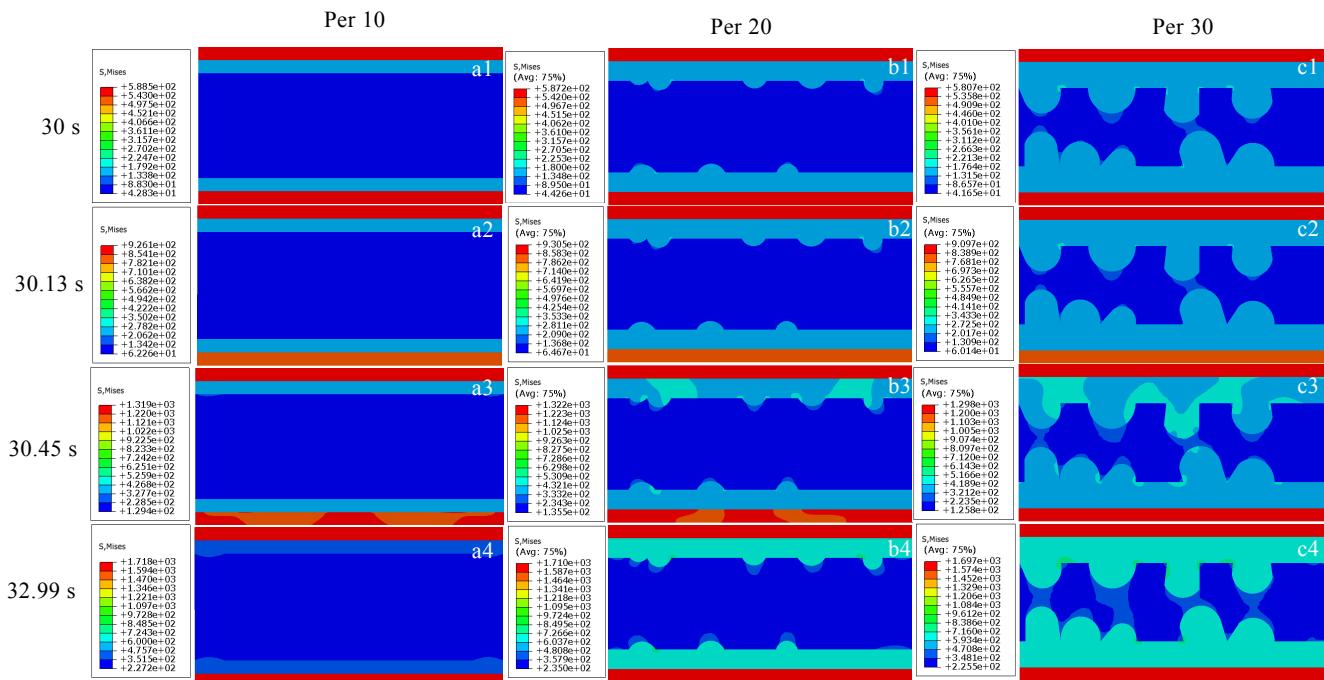


图 4 不同氧化程度模型在降温过程中 Mises 应力分布

Fig.4 Mises stress distributions of different oxidation degree models during cooling process

图 5 为各模型在降温结束后的水平应变与垂直应变分布, 应变以压应变为主, 但随着氧化程度的增加, 模型中压应变逐渐增大, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层在指状侵入区具有较大的水平压应变和较小的垂直压应变, 而受侵入区影响的基体组织, 会产生较大的水平压应变及垂直拉应变, 且在指状侵入区与基体界面处的水平拉应变最大。存在指状侵入形貌的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 组织, 其水平/垂直应变均大于不存在指状侵入形貌的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 组织, 而外层氧化膜中压应力值变化不大。

为了深入分析不同组织内应力场分布情况, 对不同氧化程度模型代表性节点的应力应变进行了研究(图 6)。各节点在降温过程以压应变为主, 不同模型的 Mises 应力最大值均在氧化膜处节点。氧化程度 10%模型与水侧氧化膜节点水平压应变与垂直压应变大于内侧氧化膜节点, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层的节点应变在时间达到 30.35 s 时不再有明显增长(图 6a4)。随着氧化程度的提高, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层的指状侵入区周围基体处节点水平应变增加、垂直应变减小, 指状侵入区处节点则产生更大的水平压应变。水淬过程中模型的应力值排序为: 氧化膜> $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层指状侵入区> $\alpha\text{-Zr(O)}$ 均布层>基体组织, 在氧化程度 30%模型中, 形状不规则的 C2 区应力会大于 C3、C7。

不同氧化程度模型在降温结束后残余应力以压应力为主, 随着氧化程度的增加, 拉应力分布区域从低氧化程度的氧化膜及 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层部分区域演变为高氧化程度的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层的指状侵入区, 其中残余压应力最大值分布在 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层周围交界处的基体组织中(见图 7)。

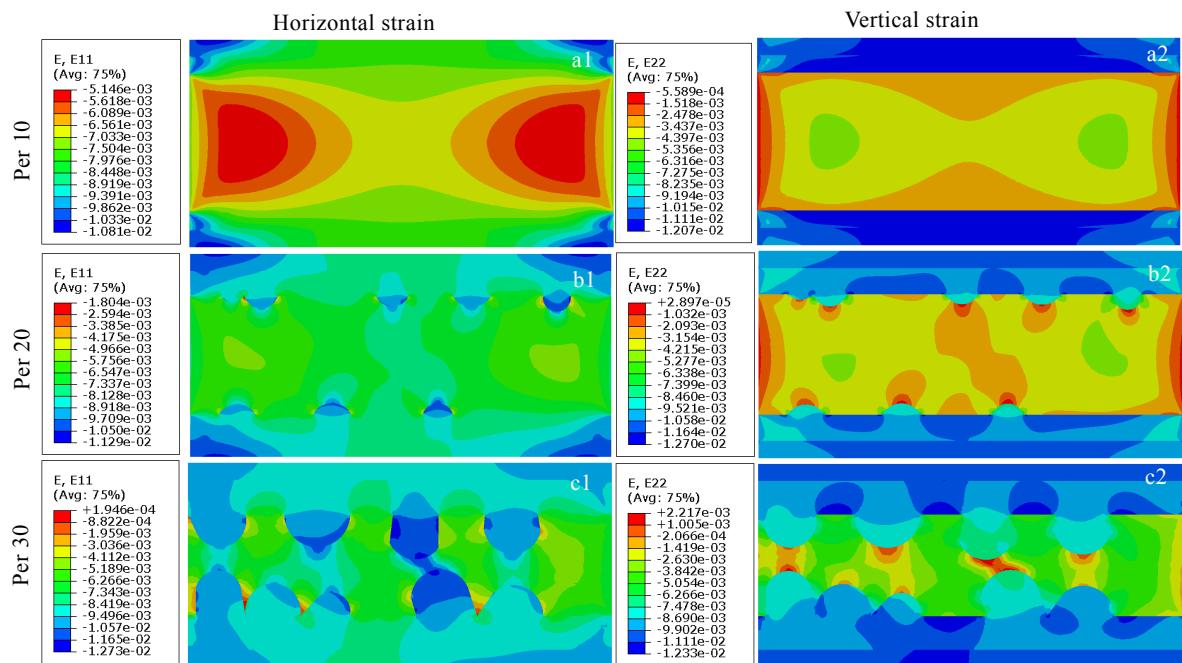


图 5 降温结束时不同氧化程度模型的水平应变与垂直应变

Fig.5 Horizontal strain and vertical strain of different oxidation degree models at the end of cooling

3 分析讨论

3 种模型两侧氧化膜的温度场与应力场变化曲线如图 8 所示。由图 8a 可以看出, 各温度曲线变化趋势基本一致, 但在同一时刻, 两侧氧化膜中降温速率不一致: 水侧氧化膜直接与水接触, 降温速度较快, 因此其温度最低; 内侧氧化膜由于离水侧较远, 材料内部靠热传导降温, 因此对降温响应最慢, 导致 LOCA 降温过程两侧氧化膜中温度会产生温度梯度, 最大温度差为 83 ℃。根据图 6 氧化膜处节点数据分析可知, 3 种模型的水侧氧化膜应力变化趋势基本一致(图 8b), 但水侧氧化膜应力比内侧氧化膜应力最多高出约 124 MPa。这是因为氧化膜与其他两层材料热膨胀系数差别较大, 降温过程中收缩程度不一致, 氧化膜收缩程度更大且向内挤压, 使材料产生不均匀的收缩现象, 从而增加局部应力^[43]。

图 9 为位于 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层的节点(图 6)Mises 应力变化曲线与局部区域节点降温完成时的 Mises 应力对比。3 种模型的 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层应力值均随温度降低逐渐增大, 但当 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层体积分数不同时, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层的应力值增加幅度存在明显差异: 当 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层体积分数为 20%以及 30%时, 随着降温的进行, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层内部的应力值增长速度较快, 且曲线斜率逐渐增大; 但在 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层体积分数为 10%的模型中, 随着降温的进行, 时间达到 30.35 s 时, 由于氧化膜收缩程度大, 将会产生强烈的压应力, 因 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层与氧化膜直接相

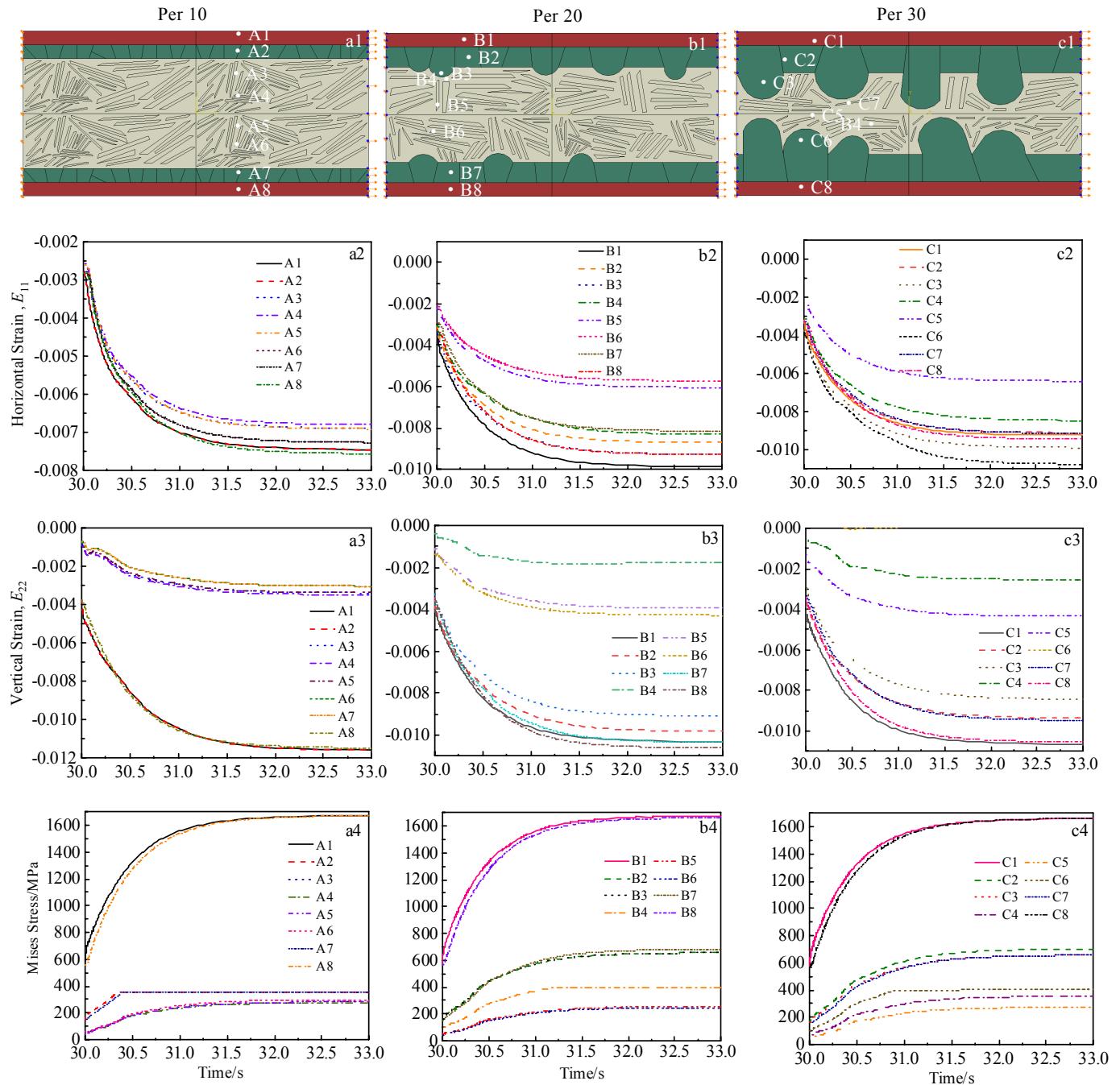


图 6 模型中分析的节点位置及降温过程的水平应变、垂直应变、Mises 应力

Fig.6 Node position analyzed in the model and the horizontal strain, vertical strain, Mises stress during the cooling process

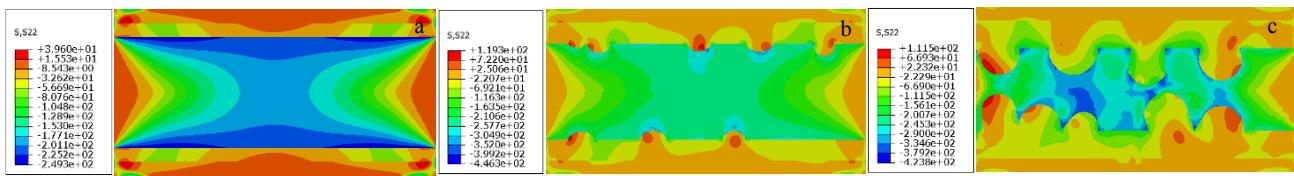


图 7 降温结束时不同氧化程度模型的残余应力分布

Fig.7 Residual stress distributions of different oxidation degree models at the end of cooling: (a) per 10, (b) per 20, and (c) per 30

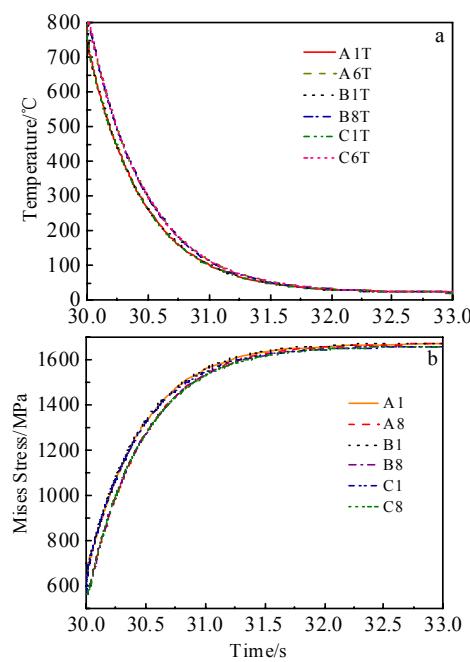


图 8 3 种不同 α -Zr(O) 层体积分数模型两侧氧化膜的降温曲线及应力变化曲线

Fig.8 Cooling curves (a) and stress curves (b) of oxide film on both sides of three different α -Zr(O) layer volume fraction models

连, 将会受到氧化膜的相对拉应力^[42], 在一定程度上限制了 α -Zr(O) 层的继续收缩, 因此降温后期其应力值逐渐平缓, 导致应力增长放缓直至稳定在 353 MPa 左右(图 9a 中 A7); 图 9 中应力值最大的节点是氧化程度 20% 的 20-1 节点, 此处为 α -Zr(O) 层指状侵入拐角的应力集中处, 所以应力最大。模型显示, 侵入区同样具有较大的应力值, 但氧化程度更高的 30% 模型应力增加幅度却低于氧化程度 20% 模型, 应力相差最大约 49 MPa。3 种模型中 α -Zr(O) 层的应力值变化规律受其体积分数和晶粒形貌的共同影响: 氧化程度较低

的模型 α -Zr(O) 层晶粒较为细小规则, 因此应力集中不明显; 随着氧化程度的加深, α -Zr(O) 层占比增加, 因此降温收缩后产生的应力值更大, 除侵入区以及拐角应力集中区域外, 其它 α -Zr(O) 均布层应力值也会逐渐增加, 但 α -Zr(O) 层体积分数对均布区应力状态的影响不明显, 因此氧化程度 20% 与 30% 2 种模型中均布区应力值相差不大。由于应力集中的区域易发生失效^[44], 因此, 若 α -Zr(O) 层发生断裂, 将会首先发生在拐角的应力集中区域以及侵入区中。当氧化程度更高时, α -Zr(O) 层会呈现出脆性, 因此除氧化膜层外, α -Zr(O) 层也是易发生断裂破坏组织, α -Zr(O) 层对 LOCA 工况下锆合金包壳塑性的保持无明显帮助。

脆性的氧化膜在降温中应力最大, 易产生断裂破坏, 且 α -Zr(O) 层因含氧量较高而呈现出明显的脆性, 所以基体组织的塑性最好, 能够产生较大变形来减缓应力集中的影响。然而氧化程度较高的 30% 模型中, α -Zr(O) 层的指状侵入区水平与垂直方向上的收缩均使基体产生拉应变, 该区域易成为裂纹产生与扩展区域。为了研究指状侵入区对基体的影响, 对不同氧化程度模型的基体组织代表性节点进行了分析(图 10)。结果发现 A3 以及 A6 受到了 α -Zr(O) 层的影响, 应力值较大; 分析氧化程度较高模型节点的结果可知, 由于此时 α -Zr(O) 层存在指状侵入现象, 因此基体组织中任何受到 α -Zr(O) 层指状侵入区影响的节点, 其应力值皆远远高于未受指状侵入区影响的节点, 这表明 α -Zr(O) 层指状侵入区域不仅导致 α -Zr(O) 层内部拐角处发生应力集中, 也会使部分基体产生应力集中; 随着指状侵入程度的加剧(氧化程度 30% 模型所示), 基体组织中受影响区域也随之增加, 使得局部区域的应力增大。因应力增大会导致材料内部缺陷的产生, 缺陷的增加可能会为氧的扩散提供通道^[45], 因此应力集中不仅降低了合金的力学性能, 同样也降低了合金后

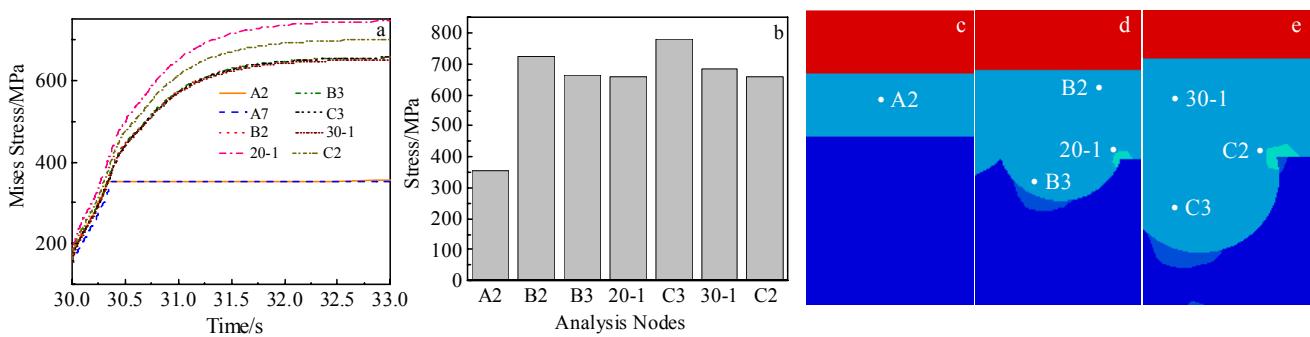


图 9 3 种模型中位于 α -Zr(O) 区域的节点的应力变化曲线、部分节点降温完成时应力及部分节点在 α -Zr(O) 层中的位置

Fig.9 Stress curves of nodes of α -Zr(O) zone (a); stress at completion of cooling of some nodes (b); positions of some nodes in α -Zr(O) layer with the oxidation degree model of per 10 (c), per 20 (d), and per 30 (e)

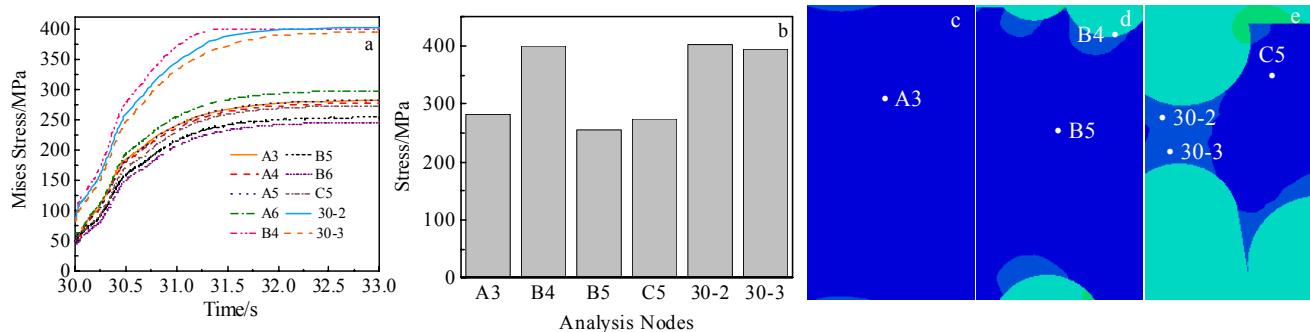


图 10 3 种模型中位于基体的节点的应力变化曲线、部分节点降温完成时应力及部分节点在基体的位置

Fig.10 Stress curves of nodes of matrix zone (a); stress at completion of cooling of some nodes (b); positions of some nodes in matrix layer with the oxidation degree model of per 10 (c), per 20 (d), and per 30 (e)

续的耐腐蚀性能，进而影响了 LOCA 工况下锆合金包壳的性能。当氧化程度相同时， α -Zr(O)层指状侵入区会影响部分基体组织（对应节点 30-2），使其应力值大于未受影响的组织；除了受 α -Zr(O)层指状侵入区影响的区域，基体组织的其余区域也受氧化程度加重的影响，由 A3~C5，应力逐步递增，这表明氧化程度增大使得基体组织总体应力值增大。同时较高的氧化程度（20%、30%）将使得锆合金包壳在 LOCA 结束后产生更大的残余应力（图 7），较大残余应力的存在必将影响包壳的残余力学性能，加大破裂的可能性。

为了进一步探究 LOCA 淬火模型中各层材料的应力场变化，对相应各层代表点应力应变进行分析（图 6），获得各代表节点的本构方程，如表 2~表 4 所示。由表 2~表 4 可以发现，各氧化模型对应节点的本构方程均具有较高的置信度。氧化程度 10% 的氧化膜层节点在相同应变下应力明显高于 20%、30% 模型； α -Zr(O)层中同样应变下 20% 模型应力略高于 30% 模型。分析基体区节点本构方程可以明显发现，位于指状侵入边缘的 B4 节点本构方程与位于基体心部的 A5、C5 节点的本构方程有细微区别，在同样应变下，B4 节点的应力最小。

根据表 4 推测 α -Zr(O)层边界会对基体局部组织力学行为有所影响，为了研究基体局部位置对组织力学性能的影响关系，将基体中在 α -Zr(O)层边界周围的节点与基体内部未受影响的节点本构曲线进行对比，如图 11 所示。由图 11 可以看出，各组织节点的应力

表 2 不同模型氧化膜节点的本构方程

Table 2 Constitutive equations for oxide film nodes of each model

$\sigma=\sigma_0+\alpha\epsilon^n$	σ_0	α	n	Confidence
A1	11.10	109101	1.15	0.9825
B1	7.93	56208	1.26	0.9031
C1	1.42	19169	0.99	0.9046

表 3 不同模型 α -Zr(O)节点的本构方程Table 3 Constitutive equations for α -Zr(O) nodes of each model

$\sigma=\sigma_0+\alpha\epsilon^n$	σ_0	α	n	Confidence
B2	17.07	443444	1.77	0.9691
C2	11.43	73219	1.43	0.9216

表 4 不同模型基体节点的本构方程

Table 4 Constitutive equations for matrix nodes of each model

$\sigma=\sigma_0+\alpha\epsilon^n$	σ_0	α	n	Confidence
A5	16.15	1.02	2.20	0.9874
B4	11.54	1.88	2.36	0.9637
C5	10.54	1.70	1.79	0.9890

应变曲线在淬火初期均会出现不同程度的应力下降，各节点出现应力谷值的应变点均不同。通过与应变随时间变化的曲线（图 6）对比得知，淬火初期模型的温差较大，材料表面的对流换热与内部传导换热速率不一，导致内部产生较大温差。边缘处的节点受对流影响较大，压应力会迅速升高，但远离表面的内部节

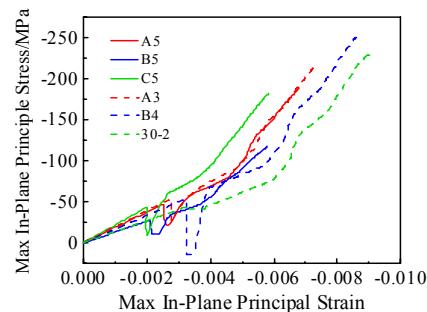


图 11 3 种模型中基体心部的节点与边缘节点本构曲线对比（压应力与压应变）

Fig.11 Comparisons of constitutive curves of nodes at the center of matrix and edge nodes in three models (compressive stress and strain)

点温度变化较慢,导致出现应力谷值的应变存在差异;而应力谷值的出现是温度梯度差引起应力抵消的结果。随着淬火的进行,内外温差迅速减小,应力应变呈增大趋势。无指状侵入的氧化程度10%模型,其基体心部与靠近 α -Zr(O)层边界的节点应力应变曲线差异较小。而更高氧化程度模型中,基体心部节点与边缘节点的应力应变曲线会有更大的区别,在同样应变下,氧化程度30%模型的心部节点应力明显高于边缘节点,应力最大差值可达110 MPa。由此可说明,同样变形量下, α -Zr(O)层的指状侵入增加,基体应力值相应增大,塑性变形能力下降。

4 结 论

1) 在LOCA降温末期的淬火过程中,氧化程度不同的分层组织间存在不同的降温梯度,同一时刻下模型各部位的温度值以及降温速率不同步,导致模型各部位收缩程度不一致,氧化膜变形程度较大,在较高的氧化程度下, α -Zr(O)层的指状侵入部分将会产生较大的压应变,并使其相邻的基体组织内部产生较大变形。

2) 氧化程度较低时, α -Zr(O)层在降温末期应力值无明显增长;当 α -Zr(O)层呈指状侵入形貌时,指状侵入区会呈现明显的应力集中现象,且有较大残余应力在 α -Zr(O)层与基体的交界处产生,可导致该区域缺陷增加,材料性能降低。

3) 淬火初期,各层组织的应力存在先降低后增加的现象,应力谷值对应的应变各不相同,尤其是基体心部与靠近 α -Zr(O)层指状侵入的基体应力应变变化趋势存在差异,氧化程度较高的模型,同样应变下基体心部组织压应力高于边缘基体组织。

参考文献 References

- [1] Liu Jianzhang(刘建章). *Structure of Nuclear Material*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 5
- [2] Zaymovskiy A S, Nikulina T V. *Zirconium Alloys in Nuclear Energy*(核动力用锆合金)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1988: 62
- [3] Gerasimov V V, Monakhov A S. *Nuclear Engineering Materials*(核工程材料)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1987: 17
- [4] Xie Xiaofei(谢小飞). *Research of Material Properties of High Burnup Fuel Element under Accident Conditions*(事故工况深燃耗燃料元件材料特性研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012
- [5] Wang Rongshan(王荣山), Geng Jianqiao(耿建桥), Weng Likui(翁立奎) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2011(2): 501
- [6] Billone M, Yan Y, Burtseva T et al. NUREG/CR-6967, 1[S]. 2008
- [7] Lu Junqiang(卢俊强), Lu Hui(陆辉), Zeng Qifeng(曾奇峰). *Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2021, 41(2): 334
- [8] Desquines J, Duriez C, Guilbert S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 543: 152 559
- [9] Ensor B, Motta A T, Lucente A et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 558: 153 358
- [10] Huang Wei(黄微). *Conventional Corrosion Behavior and High Temperature Steam Oxidation Behavior under Simulated LOCA for Zr-1Nb-xM Alloys*(Zr-1Nb-xM合金的常规腐蚀行为及模拟LOCA下的高温蒸气氧化行为研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2020
- [11] Thieurmel R, Besson J, Pouillier E et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 527: 151 815
- [12] Takanori Y, Masaki A. *Annals of Nuclear Energy*[J], 2018, 120: 798
- [13] Banerjee S, Sawarn T K, Alur V D et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 493(1-3): 285
- [14] Woo O T, Tangri K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 79(1): 83
- [15] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [16] Desquines J, Duriez C, Guibert S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 543: 152 559
- [17] Okada Y, Amaya M. *Annals of Nuclear Energy*[J], 2020, 136: 107 028
- [18] Keum K, Lee Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 541: 152 405
- [19] Wu Qi(武琦), Diao Junhui(刁均辉), Ji Songtao(季松涛) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2022, 56(4): 6
- [20] Capps N, Yan Y, Raftery A et al. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2020, 367(2): 110 811
- [21] Zhou Zhihao(周志浩), Hu Lijuan(胡丽娟), Li Xiaojuan(李晓健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 50(1): 179
- [22] Zumpicchiat G, Pascal S, Tupin M et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 209
- [23] Iimir C, Gür C H. *Computational Materials Science*[J], 2008, 44(2): 588
- [24] Lei Wenguang(雷文光), Mao Xiaonan(毛小南), Lu Yafeng(卢亚峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1721
- [25] Fourier J B J. Translated by Gui Zhiliang(桂质亮). *The Analytical Theory of Heat*(热的解析理论)[M]. Beijing: Peking University Press, 2008: 15
- [26] Ge Xinshi(葛新石), Ye Hong(叶宏). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*(传热和传质基本原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 167
- [27] Yao Canyang(姚灿阳). *Numerical Simulation of Quenching Temperature Field and Internal Stress Field of 7075 Aluminum Alloy Thick Plate*(7050铝合金厚板淬火温度场及内应力场的数值模拟研究)[D]. Changsha: Central South University, 2007

- [28] Dorward R C. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1997, 21(2): 25
- [29] Archambault P, Godard D. *Scripta Materialia*[J], 1998, 42(7): 675
- [30] Flynn R J, Robinson J S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 153-154: 674
- [31] Zhan Shichang(詹士昌). *College Physics(大学物理)*[J], 2000, 19(5): 36
- [32] Zhan Tieqiao(张铁桥). *Simulation Research on Quenching Temperature Field and Thermal Stress Field of 7050 Aluminum Alloy Specimen Based on ABAQUS(基于 ABAQUS 的 7050 铝合金试件淬火温度场及热应力场模拟研究)*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013
- [33] Xing Guiju(邢桂菊), Huang Suyi(黄素逸). *Principle and Technology of Thermal Experiment(热工实验原理和技术)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 141
- [34] Gong Hai(龚海). *Research on Evolution and Evaluation Model of Residual Stress in Aluminum Alloy Thick Plate(铝合金厚板内应力演变规律及残余应力场评估模型研究)*[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [35] Qu Chen(瞿忱). *Oxidation Behavior of Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb Alloys in High-Temperature Steam (Zr-0.75Sn-0.35Fe-0.15Cr-xNb 合金的高温蒸气氧化行为研究)*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019
- [36] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials(反应堆材料学)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 265
- [37] Was G S. *Materials Today*[J], 2007, 10(10): 52
- [38] Kim H G, Kim I H, Jung Y I et al. *Nuclear Engineering & Technology*[J], 2010, 42(2): 193
- [39] Xiao Jimei(肖纪美). *Material Energetics(材料能量学)*[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Publishers, 1999: 345
- [40] Sergeyev G I. *Metallography of Uranium and Nonuranium Reactor Materials(铀及反应堆材料的金属学)*[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Publishers, 1966: 244
- [41] Olander D R. Translated by Li Hengde(李恒德), Pan Jin sheng(潘金生), Liu Baixin(柳百新). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, Volume One(核反应堆燃料元件基本问题, 上册)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 195
- [42] Olander D R. Translated by Li Hengde(李恒德), Pan Jinsheng(潘金生), Liu Baixin(柳百新). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, Volume Two(核反应堆燃料元件基本问题, 下册)*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 337
- [43] Jin Y, Shirvan K. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2021, 374(2): 111 036
- [44] Masaaki Y, Fumihsa N, Masaki A et al. *Journal of Nuclear Materials: Materials Aspects of Fission and Fusion*[J], 2014, 445(1-3): 78
- [45] Ploc R A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 175(1-2): 107

Study on Stress Field Evolution of Zirconium Alloys with Different Oxidation Degrees During Cooling Process of Loss of Coolant Accident

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

Abstract: Based on finite element method (FEM), the stress field evolution of zirconium alloys with different oxidation degrees during the loss of coolant accident (LOCA) process was analyzed in this paper, in which the Zr-4 cladding with three-layer structure after LOCA process has been modeled, with representing different oxidation degrees of the zirconium alloy cladding by the volume fraction of α -Zr(O). The simulation of two-step cooling from 1200 °C to 800 °C then to room temperature was carried out. The results show that the stress in the oxide film is compressive stress, and the stress gradient of oxide film with the decrease of temperature is the largest, which leads to a larger residual stress at the interface between α -Zr(O) layer and matrix, and the larger the proportion of matrix volume, the smaller the internal residual stress after cooling. In the low oxidation model, the stress of α -Zr(O) layer is basically unchanged at the end of cooling. However, there is obvious stress concentration when the oxidation degree is higher. The larger compressive strain has been produced in the high oxidation degree model, which leads to greater deformation of the matrix when cooling down. According to the analysis on the corresponding constitutive equations of each structure in different oxidation degree models, it is found that the stress of each layer in the early stage of quenching decreases first and then increases. There is difference of mechanical properties between the matrix close to the edge of α -Zr(O) layer and that close to core structure. For the model with higher oxidation degree, the core compressive stress of matrix structure is higher than that of edge structure under the same strain.

Key words: FEM; zirconium alloy; degree of oxidation; stress evolution; corrosion resistance