

Zr-2.5Sn 合金高温腐蚀过程的相场模拟*

刘续希¹⁾ 高士森¹⁾ 喇永孝¹⁾ 玉栋梁¹⁾ 柳文波^{1)2)†}

1) (西安交通大学核科学与技术学院, 西安 710049)

2) (西安交通大学, 陕西省先进核能技术重点实验室, 西安 710049)

(2024年3月19日收到; 2024年5月28日收到修改稿)

本工作利用腐蚀电化学计算腐蚀界面能, 构建了锆合金腐蚀过程的相场模型. 首先, 利用所建立的模型模拟了 Zr-2.5Sn 合金均匀腐蚀过程, 模拟结果显示该合金的腐蚀动力学曲线符合立方规律, 与实验结果一致. 分析发现, 在氧化层生成的初期, 氧化层生长速率很高, 但是受温度的影响不明显; 随着氧化层厚度的增长, 温度对氧化层生长曲线的影响变大, 温度越高腐蚀速率越快. 多晶 Zr-2.5Sn 合金腐蚀行为的模拟结果表明, 在锆合金基体晶界处由于具有更大的氧扩散速率, 氧化速率加快, 并在金属-氧化层界面朝向金属基体一侧形成了沿晶界的具有更高浓度的 O^2 带, 且对氧化腐蚀速率的影响主要表现在氧化初期, 相场模拟获得的腐蚀动力学曲线与实验结果符合非常好.

关键词: 相场模拟, Zr-2.5Sn 合金, 腐蚀动力学, 晶界腐蚀**PACS:** 82.45.Bb, 81.30.Bx, 28.41.-i**DOI:** 10.7498/aps.73.20240393

1 引言

锆合金具有中子吸收截面小、热蠕变性能好等优点, 是目前商用裂变反应堆燃料棒最常采用的包壳材料^[1]. 锆合金包壳长期暴露于高温、高压 (300—400 °C, 16 MPa) 和强中子辐照的反应堆一回路水环境中, 因此在包壳外壁经常发生水侧氧化腐蚀, 严重限制其使用寿命^[2]. 锆合金腐蚀由 O^2 在氧化层中的扩散控制, 其耐腐蚀性能取决于 ZrO_2 氧化层对 O^2 和金属基体的隔离能力^[3,4], 腐蚀增厚曲线表现为抛物线规律或立方规律^[5]. 近年来, 国内外关于锆合金抗腐蚀性能的研究主要集中在 ZrO_2 氧化层失效的机理性分析^[6,7]. 然而, 从实验角度再现锆合金服役工况并对温度和辐照等条件进行对比研究的成本很高^[8], 而且锆合金腐蚀周期

很长, 实验成本较高. 因此, 对锆合金腐蚀行为展开理论模拟研究对揭示其腐蚀机理具有重要意义.

研究表明, 温度是影响锆合金腐蚀行为的重要因素^[9-12]. 实验发现, 随着温度升高 (50—100 °C 的升温), 常见 Zr 合金的腐蚀速率会增大, 造成这一现象的原因是 O^2 扩散系数随温度升高而提升^[9,10]. 锆及其合金含氧体系的热力学自由能随温度的变化非常剧烈^[11,12], 而目前的模拟工作将自由能参数简化为常数^[13], 无法准确揭示温度对锆合金腐蚀行为的影响. 另一方面, 晶界是抵抗材料腐蚀的薄弱区域. 在高温高压和强辐照等条件下, 金属材料往往会出现晶间腐蚀甚至应力腐蚀开裂的严重问题^[14]. 目前, 大部分关于锆合金腐蚀的模拟工作采用了均匀化假设, 无法模拟锆合金基体多晶微结构影响下的腐蚀形貌演化.

介观尺度的相场方法是模拟材料组织转变的重要工具, 近年来已经被成功应用于材料腐蚀形貌

* 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (NSAF 联合基金) (批准号: U2130105) 和中国核工业集团有限公司领创科研项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

演化的研究^[13,15-19]. Asle 和 El Kadiri^[13] 将腐蚀电化学融入相场模型的自由能势垒, 采用单一序参量描述了腐蚀层的一维生长, 对 Zr 在 900 °C 条件下暴露在常压空气中的腐蚀行为进行了模拟; Mai 和 Soghrati^[18] 将相场模型的自由能势垒与腐蚀电化学相关联, 模拟了不锈钢的均匀腐蚀过程, 进而研究了应力对腐蚀速率的影响. Fang 等^[19] 通过在腐蚀界面上引入感应微电流密度, 建立钢筋混凝土结构失效的腐蚀-扩散相场模型. 然而, 目前已有的锆合金腐蚀相场模型依然缺少对温度的定量分析, 也无法确定晶界等微结构对锆合金腐蚀行为的影响. 此外, Zr-Sn 合金中合金元素 Sn 的添加对腐蚀行为的影响机理有待深入研究^[10], 然而目前针对锆合金腐蚀过程的相场模型中, 关于合金元素对锆合金自由能参数的影响大多做了简化处理^[13]. 因此, 构建多晶锆合金腐蚀过程的相场模拟, 系统研究腐蚀温度等热力学因素对腐蚀动力学的影响至关重要.

本工作结合锆合金热力学数据, 构建了描述锆合金腐蚀行为的相场模型, 引入锆合金腐蚀电化学能优化了相场模型. 之后研究了温度对 Zr-2.5Sn 合金腐蚀的影响, 绘制了对应温度下的腐蚀增厚曲线. 最后研究了引入锆合金金属基体晶界微结构后, 温度对腐蚀行为的影响. 模拟结果将有助于建立更精确地锆合金腐蚀动力学模型, 能够应用于锆合金腐蚀行为的机理性分析.

2 物理模型

2.1 相场模型

图 1 所示为金属腐蚀组织的示意图及本工作的相场变量的示意图. 相场模型中, 将模拟区域分为金属相、氧化层相和腐蚀介质相三相. 氧化层中氧从腐蚀介质中定向朝向金属流动, 以及阳离子从金属内部朝外定向流动. 从图 1(a) 可以看出, 本工作采用非保守型相变序参量 η_1 , η_2 和 η_3 分别描述金属相 (M 相)、氧化层相 (O 相) 和腐蚀介质相 (F 相). 3 个相场变量的示意图如图 1 所示, $\eta_1 = 1$ 时表示金属相, $\eta_1 = 0$ 时表示在氧化层相或腐蚀介质相, η_1 的取值在 0—1 之间连续变化. 对氧化层相 η_2 和腐蚀介质相 η_3 做同样处理, 即在所描述的物相内取值为 1, 而在其他相的取值为 0, 并且取值在 0—1 之间连续变化. 由于在阳极氧化物

Zr⁴⁺ 在氧化层中的移动能力非常低^[20], 因此本模型以氧离子 O²⁻ 浓度 c_O 作为保守型相场变量.

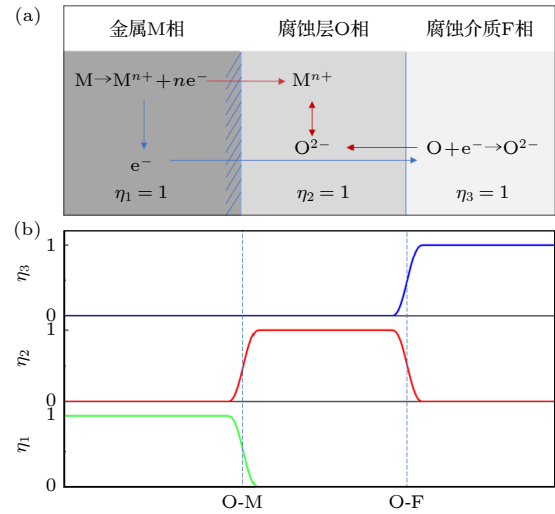


图 1 (a) 金属表面腐蚀过程及组织分布示意图; (b) 腐蚀过程相场序参量 η 及界面分布示意图
Fig. 1. (a) Schematic diagram of metal surface corrosion process and microstructure distribution; (b) schematic diagram of phase field parameter η and interface distribution during metal surface corrosion.

相场模型的总自由能方程为

$$F(c_O, \eta_i) = \int_V [f_{\text{bulk}}(c_O, \eta_i) + f_{\text{grad}}(\eta_i) + E_{\text{elas}}(c_O, \eta_i)] dV, \quad (1)$$

其中, f_{bulk} 为体自由能密度函数; f_{grad} 为梯度能密度函数; c_O 为 O²⁻ 相对浓度; E_{elas} 为弹性能, 由计算应力应变平衡方程后根据弹性模量和应力应变分布导出.

体自由能密度函数 f_{bulk} 为

$$f_{\text{bulk}}(c_O, \eta) = \sum_{i=1}^3 h_i g_i(c_O) + W_{12} \eta_1^2 \eta_2^2 + W_{23} \eta_2^2 \eta_3^2, \quad (2)$$

其中, W_{12} 及 W_{23} 为针对氧化层-金属基体 (O-M) 界面及氧化层-腐蚀介质 (O-F) 界面的腐蚀电化学能势垒高度, 分别作用于 O-M 界面及 O-F 界面位置处; h_1, h_2, h_3 分别为对应相成分的插值函数, g_1, g_2, g_3 为表示金属、氧化层和腐蚀介质相的能量密度函数.

梯度能密度函数 f_{grad} 为

$$f_{\text{grad}}(\eta_i) = \kappa_{12} \nabla \eta_1 \cdot \nabla \eta_2 + \kappa_{23} \nabla \eta_2 \cdot \nabla \eta_3, \quad (3)$$

其中 κ_{12} 与 κ_{23} 分别为 O-M 界面与 O-F 界面的界面能系数, 其取值与界面能量和界面宽度相关^[21].

本工作所使用的插值函数 h_i 为 [15]

$$h_i = \eta_i^3 (6\eta_i^2 - 15\eta_i + 10). \quad (4)$$

该函数满足 η_i 相在稳态点 $\eta_i = 1$ 和 $\eta_i = 0$ 位置处同时满足 $h_i(1) = 1$, $h_i(0) = 0$, $h_i'(1) = h_i'(0) = 0$, 使得相成分在相界面处具有光滑且一阶导数连续的数学特性.

本工作以二元锆合金 Zr-2.5Sn [22] 作为模拟对象, 其自由能密度函数为

$$g_1 = \sum_{a=1}^3 c_a E_a + \sum_{a=1}^3 \sum_{b>a}^3 A_{ab} c_a c_b, \quad (5)$$

其中, $a, b = 1, 2, 3$ 分别表示 O, Zr, Sn 元素, c_a 表示成分 a 的相对含量 (%); E_a 为纯组分 a 的 Gibbs 自由能; A_{ab} 为二元组分 a 与 b 的混合系数.

Dinsdale [23] 编写的 SGTE 元素热力学数据库报告提供了 Zr, Sn, O 的纯金属自由能密度函数参数与温度的关系. 在本工作的模拟温度范围内, Zr-Sn 相图位于 α -Zr 相 (HCP) [24], Zr-O 相图位于 α -Zr 相 (HCP) [25], Sn-O 相图位于 SnO₂ 相 [26], 根据热力学数据库引入了其二元组分混合系数 [24-27].

Asle 等 [28] 的工作中通过模拟 O² 偏离饱和氧密度的差值来描述腐蚀介质相和氧化层相的自由能密度. 含 O² 的氧化层、腐蚀介质相的相自由能密度函数 g_2 和 g_3 分别为

$$g_2(c_O) = g_2^0 + \frac{1}{2} k_2 (c_O - c_2^s)^2, \quad (6)$$

$$g_3(c_O) = g_3^0 + \frac{1}{2} k_3 (c_O - c_3^s)^2, \quad (7)$$

其中 k_2 和 k_3 分别为 O² 偏离饱和密度带来的自由能密度系数; c_2^s 为氧化层相中饱和氧密度, 可由 Zr-O 的相图得到 [25]. c_3^s 为 O-F 界面腐蚀介质相侧

的氧平衡浓度, 取决于一回路水的氧溶解度. 参考 Zr-Sn-O 相图 [23], 本工作中 $c_2^s = 0.667$. g_2^0 为氧化层中氧含量为饱和氧密度 c_2^s 时, 纯 ZrO₂ 的自由能密度 [24]. g_3^0 为高温高压水中氧含量为饱和氧密度 c_3^s 时, O₂ 的自由能密度. 本工作中应用到的 Zr-Sn 合金热力学参数如表 1 所示.

对非保守型相场序参量 η_i 采用 Allen-Cahn 方程进行求解 [29,30]:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L \frac{\delta F(c_O, \eta)}{\delta \eta_i} = -L \times \left[\frac{\delta f(c_O, \eta)}{\delta \eta_i} + \frac{\delta E_{\text{elas}}(c_O, \eta)}{\delta \eta_i} - \sum_{j \neq i}^3 \kappa_{ij} \nabla \eta_i \cdot \nabla \eta_j \right], \quad (8)$$

其中 L 为非保守场变量 η_i 的相变迁移率.

对保守型相场变量 O² 浓度序参量采用 Cahn-Hilliard 方程求解 [31]:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M_c \left(\nabla \frac{\delta F(c_O, \eta)}{\delta c_c} \right) \right] - P \frac{\partial \eta_2}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M_c \nabla \left(\frac{\delta f(c_O, \eta)}{\delta c_c} + \frac{\delta E_{\text{elas}}(c_O, \eta)}{\delta c_c} \right) \right] - P \frac{\partial \eta_2}{\partial t}, \quad (9)$$

其中 P 为单位 M 相转变为 O 相所消耗的 O². 由于电荷守恒, 在 O-M 界面消耗 O² 产生氧化层相后, O-F 界面产生等量的 O²; M_c 为 O² 的迁移率, 其值由相变序参量插值函数 h_1, h_2, h_3 对各相中 O² 迁移率 M_1, M_2, M_3 插值得到. 此外, 晶界扩散也会影响 O² 在基体中的扩散, 因此需要考虑晶界迁移率 M_{GB} . 在锆合金腐蚀行为中, Zr, Sn 的扩散速率大大小于 O 的扩散速率 [32], 因此可忽略计算 Zr, Sn 元素的相场 Cahn-Hilliard 扩散方程. 本工作的迁移率系数为

$$M_c = h_1 M_1 + h_2 M_2 + h_3 M_3 + 16 h_1 \cdot (1 - \eta_1) M_{\text{GB}}. \quad (10)$$

表 1 Zr-Sn 合金自由能参数
Table 1. Free energy parameters of Zr-Sn alloys.

Parameter	Value	Reference
$E_{\text{Zr}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})$	$-7827.6 + 125.65T - 24.1618T \ln T - 4.38e^{-3}T^3 + 34971T^{-1}$	[23]
$E_{\text{Sn}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})$	$2524.7 + 4.00T - 8.26T - 16.81e^{-3}T^2 + 2.62e^{-6}T^3 - 1.08e^6T^{-1}$	[23]
$E_{\text{O}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})$	$-3480.9 - 25.50T - 11.13T \ln T - 5.10e^{-3}T^2 + 0.66e^{-6}T^3 - 38365T^{-1}$	[23]
A_{ZrSn}	$-148022.5 + 19.41T + (173681.9 - 22T)(c_{\text{Zr}} - c_{\text{Sn}}) + 104271.96(c_{\text{Zr}} - c_{\text{Sn}})^2$	[24]
A_{ZrO}	$-37876.66 + 17.2915T - 4471.4(c_{\text{Zr}} - c_{\text{O}})$	[25]
A_{SnO}	$140878 - 23.9326T$	[26, 35]
g_2^0	$-1117869 + 420.3T - 69.6T \ln T - 0.003766T^2 + 702910T^{-1} + 4.59e^{-21}T^7$	[25]
g_3^0	0	
$k_2/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})$	2.5×10^5	[13]
$k_3/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3})$	2.5×10^5	[13]

本工作中采用到的不同温度下 O^2 的扩散系数如表 2 所示^[33,34]. 各相中 O^2 迁移率通过 Einstein 关系式由扩散系数推出, 推导关系式为 $M_i = D_i(T)/(RT)$, 其中 R 为热力学常数, T 为温度, $D_i(T)$ 表示温度为 T 时 i 相中氧扩散系数.

(1) 式中弹性能 E_{elas} 可表示为^[30,35]

$$E_{\text{elas}}(c, \eta) = \frac{1}{2} \int_V \sum_{pqrs} C_{pqrs}(\eta) (\varepsilon_{pq} - \varepsilon_{pq}^0) \times (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{rs}^0) dV = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (11)$$

其中 ε_{pq} 与 ε_{rs} 为不同方向的总应变; ε_{pq}^0 与 ε_{rs}^0 为不同方向的本征应变. 总应力矩阵 $\boldsymbol{\sigma}$ 和总应变矩阵 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 遵循张量形式 Hooker 定律 $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}(\eta)\boldsymbol{\varepsilon}$. 总应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和总应力 $\boldsymbol{\sigma}$ 为 3×3 的矩阵形式, 弹性模量的张量形式 \mathbf{C} 则为 $3 \times 3 \times 3 \times 3$ 的张量形式, 其分量为 C_{pqrs} . $3 \times 3 \times 3 \times 3$ 的张量形式 \mathbf{C} 可整理为 6×6 的矩阵形式, 其分量为 C_{mn} . 通过计算力学本构, 实现了将弹性应变能引入腐蚀相场模型. 本征应变的取值体现包括非弹性应变等要素在内的组织受力的基本特性, 本工作目前的模拟中本征应变取 0. 沿 pq 方向的总应变 ε_{pq} 为

$$\varepsilon_{pq} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_p}{\partial r_q} + \frac{\partial u_q}{\partial r_p} \right) - \varepsilon_c, \quad (12)$$

其中 ε_c 为由于氧成分导致的成分应变. 参考 Asle 和 El Kadiri^[13] 的工作, 氧成分导致的成分应变 ε_c 为:

$$\varepsilon_c = h_1 e_1 (c_0 - c_1^s) + h_2 e_2 (c_0 - c_2^s) + \frac{\partial \eta_1}{\partial \mathbf{r}} R_{\text{PB}} (c_0 - c_1^s), \quad (13)$$

表 2 各温度下不同相中 O^2 扩散系数^[33,34]

Table 2. Diffusion coefficients of O^2 in different phases at different temperatures^[33,34].

Temperature/K	$D_1/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_2/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_3/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{GB}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
633	3.99×10^{-17}	1.61×10^{-17}	2.98×10^{-17}	1.46×10^{-16}
653	1.26×10^{-16}	5.18×10^{-17}	8.77×10^{-17}	8.11×10^{-16}
673	3.09×10^{-16}	1.11×10^{-16}	2.25×10^{-16}	3.76×10^{-15}
693	1.04×10^{-15}	3.69×10^{-16}	7.64×10^{-16}	2.82×10^{-14}

表 3 锆合金基体及氧化层的弹性模量分量

Table 3. Elastic modulus of Zr alloy and oxide layer.

Parameter	Value	Ref.	Parameter	Value	Ref.
C_{11}^1	106.4 GPa	[37]	C_{11}^2	395 GPa	[38, 39]
C_{12}^1	84 GPa	[37]	C_{12}^2	26 GPa	[38, 39]
C_{13}^1	656 GPa	[37]	C_{13}^2	105 GPa	[38, 39]
C_{66}^1	10.5 GPa	[37]	C_{66}^2	56 GPa	[38, 39]

其中 e_1, e_2 分别为由于金属相和氧化层相的氧平衡浓度偏离而导致的成分应变率, 本工作中 e_1, e_2 取 0.002^[35]; c_1^s 为金属相中饱和固溶氧浓度, 参考 Zr-Sn-O 相图^[36], 本工作中 $c_1^s = 0.281$; $R_{\text{PB}} = 1.56$ 为锆合金氧化体积膨胀比 (PB 比); \mathbf{r} 为氧化层朝向金属方向, (13) 式右侧第 3 项表示由于锆氧化为 ZrO_2 导致体积膨胀而带来的应变.

本工作的弹性模量 $\mathbf{C}(\eta_i)$ 为

$$\mathbf{C}(\eta_i) = \mathbf{C}_1(\eta_1)h_1 + \mathbf{C}_2(\eta_2)h_2 + \mathbf{C}_3(\eta_3)h_3, \quad (14)$$

其中 $\mathbf{C}_1(\eta_1), \mathbf{C}_2(\eta_2), \mathbf{C}_3(\eta_3)$ 分别为金属相、氧化层相、腐蚀介质相的弹性模量张量形式, 其 6×6 的矩阵形式分量为 C_{mn}^i .

(1) 式中弹性能 E_{elas} 对相场序参量和成分变量的导数分别为

$$\frac{\partial E_{\text{elas}}}{\partial \eta_i} = \frac{1}{2} \frac{\partial h_i}{\partial \eta_i} \sum_{pqrs} C_{pqrs} \varepsilon_{pq} \varepsilon_{rs}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial E_{\text{elas}}}{\partial c} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} C_{pqrs} \left(h_1 e_1 + h_2 e_2 + \frac{\partial \eta_1}{\partial \mathbf{r}} R \right). \quad (16)$$

应力应变的分布由应力-应变平衡方程给出:

$$\nabla \cdot \mathbf{C}_{pqrs} (\varepsilon_{pq} - \varepsilon_{pq}^0) = 0. \quad (17)$$

本工作中采用的金属基体及氧化层中弹性模量 C_{mn} 的取值及参考文献列于表 3 中^[37-39].

2.2 数值方法与参数

为了便于数值模拟, 对相场方程中的变量和常数进行无量纲化处理. 无量纲化过程包括: $r^* = r/\Delta l$, $t^* = tD/(\Delta l)^2$, $M^* = MRT/D$, $\kappa_{12}^* = \kappa_{12}/[RT(\Delta l)^2]$, $\kappa_{23}^* = \kappa_{23}/[RT(\Delta l)^2]$ 其中 Δl 为空间离散步长, $\Delta l =$

10 nm. 得到 (9) 式和 (10) 式的无量纲化形式分别如下:

$$\frac{\partial \eta_i(r^*, t^*)}{\partial t^*} = -L \frac{\delta F^*(c_O(r^*, t^*), \eta(r^*, t^*))}{\delta \eta_i(r^*, t^*)}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c_O(r^*, t^*)}{\partial t^*} \\ &= \nabla^* \cdot \left[M_c^*(r^*, t^*) \left(\nabla^* \frac{\delta F^*(c_O(r^*, t^*), \eta(r^*, t^*))}{\delta c_O(r^*, t^*)} \right) \right] \\ & \quad - P \frac{\partial \eta_2(r^*, t^*)}{\partial t^*}. \end{aligned} \quad (19)$$

3 结果与讨论

3.1 表面均匀腐蚀与腐蚀增厚曲线

图 2 为 673 K 下 Zr-2.5Sn 合金表面均匀腐蚀 25 d 后的氧化层的分布. 图中蓝色、绿色、黄色区域分别表示腐蚀介质相、氧化层相, 金属相. 模拟区域为 1024×128 网格, 网格宽度为空间离散步长 Δl . 垂直于氧化层生长的方向取周期性边界, 左右方向取零通量边界. 在模拟初始时刻, 设置厚度为一个网格的氧化层隔离腐蚀介质相与基体相. 腐蚀 2.5 d 之后, 氧化层厚度为 $0.761 \mu\text{m}$, 平均腐蚀速率约为 $0.304 \mu\text{m}/\text{d}$. 随着腐蚀的进行, 氧需要从腐蚀介质相中穿过氧化层抵达 O-M 界面处. 腐蚀 25 d 之后, 氧化层厚度为 $1.902 \mu\text{m}$, 平均腐蚀速率约为 $0.077 \mu\text{m}/\text{d}$. 可见, 随着腐蚀的进行, 平均腐蚀速率的增速有所降低, 主要原因是: 随着氧化层的增厚, O^2 扩散至 O-M 界面所需要的时间逐渐延长, 成为限制氧化层生长的主要因素. 模拟结果得到的腐蚀速率与 Jiang 等^[9] 统计的 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Zr-2.5Sn 增厚速率接近.

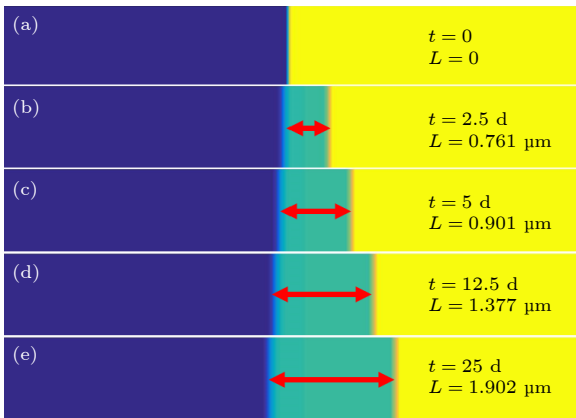


图 2 均匀腐蚀形貌演变的相场模拟结果

Fig. 2. Microstructure evolution of uniform corrosion obtained by phase-field simulation.

图 3 为腐蚀层随时间的增厚曲线. 可以看出, 相场模拟计算得到的 Zr-2.5Sn 的腐蚀增厚曲线与立方规律拟合较好, 拟合的 R -Square 为 0.99325. 堆内实验表明^[9], 常见的锆合金在腐蚀发生一个月后陆续发生腐蚀转折; 在腐蚀转折发生前, 锆合金的腐蚀行为呈现抛物线或立方规律^[5]. O^2 扩散到 O-M 界面的效率是决定锆合金腐蚀增厚曲线形状的关键因素; 在扩散控制下, 腐蚀增厚曲线表现为抛物线或立方规律^[5]. 对比增厚曲线与拟合曲线的差异, 发现在腐蚀 5 d 以后的拟合结果相对 5 d 内的更好, 这是由于锆合金的腐蚀主要是受 O^2 扩散控制^[5]. 在本模型的模拟初期 ZrO_2 氧化层较薄, O^2 扩散到 O-M 界面较快, 故在腐蚀初期腐蚀增厚曲线与立方规律拟合存在偏差^[31].

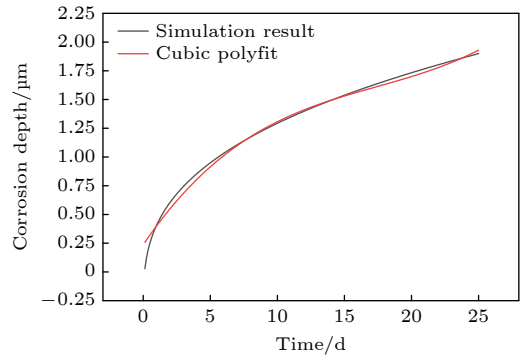


图 3 Zr 合金均匀腐蚀氧化层增厚曲线及拟合结果
Fig. 3. Kinetic curves of uniform corrosion.

3.2 温度对腐蚀增厚曲线的影响

图 4 为不同温度条件下腐蚀 25 d 的氧化层的分布图. 图中蓝色、绿色、黄色区域分别表示腐蚀介质相、氧化层相和金属相. 模拟区域为 2048×256 网格, 网格宽度为空间离散步长 Δl . 垂直于氧化层生长的方向取周期性边界, 左右方向取零通量边界. 可以看出, 相同的腐蚀时间下, 腐蚀温度越高, 氧化层越厚. 当腐蚀温度从 633 K 上升到 693 K, 氧化层的厚度从 $1.631 \mu\text{m}$ 上升到 $2.147 \mu\text{m}$, 氧化层的生长速率也从 $0.065 \mu\text{m}/\text{d}$ 上升到 $0.086 \mu\text{m}/\text{d}$, 工作温度的提升将加快 ZrO_2 氧化层厚度的生长. Liu^[40] 的研究表明, 温度升高, 腐蚀增厚大幅增加, 锆合金包壳元件表面工作温度需要限制在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下.

图 5 为不同温度下的腐蚀增厚曲线. 在氧化层生成的初期, 存在着较为明显的高速率氧化层生成过程, 且该过程的氧化层生长速率受温度影响不明

显, 因而当腐蚀时间小于 2 d 时的增厚曲线几乎是重叠的. 氧化层的厚度生长到一定程度后, 由于 O^{2-} 扩散到 O-M 界面的时间受到温度的影响, 导致温度越高扩散越快氧化层生长越快, 生长速率受到温度差异的影响. 温度的升高对 O-F 界面的移动影响并不明显, 在 633—693 K 范围内, O-F 界面几乎处于平齐位置, 基本不受温度影响.

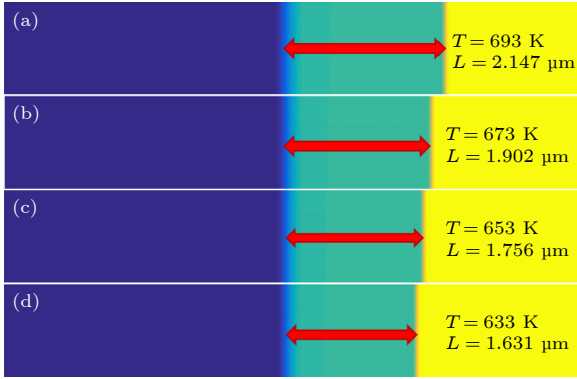


图 4 不同温度下 Zr 合金均匀腐蚀氧化层增长模拟结果
Fig. 4. Simulated results of uniform corrosion at different temperatures.

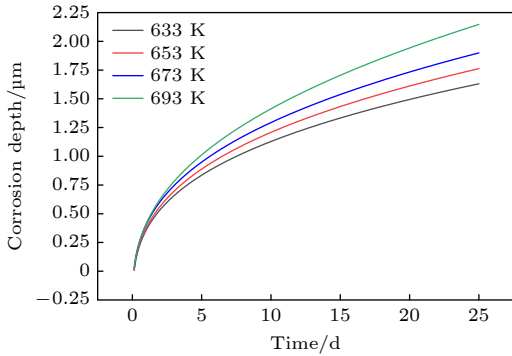


图 5 不同温度下 Zr-2.5Sn 合金表面氧化层增厚曲线
Fig. 5. The corrosion kinetic curves of Zr-2.5Sn at different temperatures.

图 6 为不同温度下 O^{2-} 浓度沿氧化层生长方向的分布. O^{2-} 的扩散对锆合金氧化层的增厚有很大影响, 而温度是影响氧化层中 O^{2-} 扩散的关键因素. 氧化层中 O^{2-} 浓度始终大于氧化层相中饱和氧浓度 c_2^s , 且越接近 O-M 界面, 其值越接近 c_2^s . 随温度的升高, 整个氧化层中含有更多的 O^{2-} , 升温加快了 O^{2-} 进入氧化层的速率. 此外, 随着温度的升高, O^{2-} 在氧化层中的扩散速率加快, 在 O-M 界面形成更高的 O^{2-} 浓度, 相场自由能提升, 金属相向氧化层相的转化加快. 因此, 温度升高导致腐蚀速率加快是扩散系数加快和自由能势垒增大两方面

因素共同导致的结果.

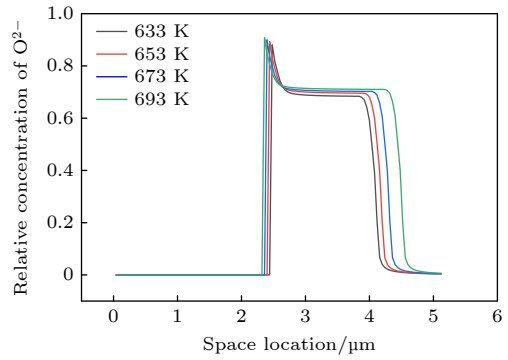


图 6 不同温度下沿试样深度方向的 O^{2-} 分布
Fig. 6. The distribution of O^{2-} at different temperatures.

3.3 温度对多晶锆合金腐蚀的影响

图 7 为模拟多晶 Zr-2.5Sn 合金腐蚀过程的初始组织. 采用晶粒长大相场模型^[41]的模拟结果得到的多晶结构作为锆合金基体 M 相的初始微结构, 组织形貌及每个晶粒的取向如图 7 所示. 模拟区域为 256×1024 网格, 每个网格取网格宽度为 $10\Delta l$, 垂直于氧化层生长的方向 (图 7 中左右方向) 取周期性边界, 上下方向则取零通量边界. 所选组织中选用了平均晶粒直径为 $10.82 \mu\text{m}$, 与工程用锆锡合金的平均晶粒尺寸基本一致^[42].

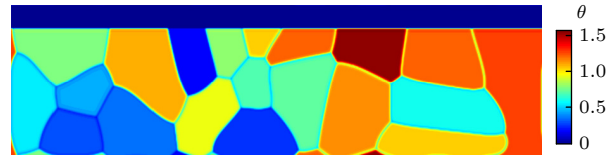


图 7 相场模型采用的多晶 Zr-2.5Sn 合金初始组织
Fig. 7. The initial microstructure used by phase-field simulation.

图 8 为多晶 Zr-2.5Sn 合金在 673 K 腐蚀不同时间后的相场模拟结果. 可以看出, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀层的厚度不断增大. 晶界对氧化层的形貌有重要影响. 如图 8(a3) 中蓝色箭头部分所示位置, 晶粒内相对沿晶界方向的腐蚀层生长更慢. 由于 O^{2-} 沿晶界的扩散较快, 形成了一段沿着晶界的 O^{2-} 带, 深度为 $\sim 1.2 \mu\text{m}$. O^{2-} 沿晶界扩散深入到基体中, 是晶界导致氧化层生长加快的关键原因. 在金属材料的腐蚀中也观测到了元素扩散沿晶界加快^[43]和沿着晶界的扩散元素浓度带^[44]. O^{2-} 的含量在腐蚀初期相对更高, 在腐蚀 5 d 后的图 8(b1) 中, O^{2-} 带具有更高的亮度, 而腐蚀达到 50 d 后, O^{2-}

带的亮度变暗. 在腐蚀 5 d 后, 晶界处 O-M 界面的移动速率加快已经形成向下的“凸起”. 然而晶界处的“凸起”深度并未随着氧化时间加长而更加明显, 腐蚀时间达到 20 d 后“凸起”深度变化不大. 可以发现, 晶界导致的锆合金腐蚀速率加快主要作用于腐蚀发生的最早期阶段. Liu 等^[45]对 Zr-4 合金的腐蚀实验发现, 腐蚀层厚度达到 2.6 μm 时, 在 O-M 界面处发现了沿晶界朝向金属基体方向的突起, 突起平均长度小于 1 μm . 这与本工作的模拟结果一致.

图 9 是不同温度下腐蚀 25 d 后多晶 Zr-2.5Sn 合金的相场模拟结果. 可以看出, 温度越高, 腐蚀

速率越快, 晶界处的腐蚀速率增加明显大于晶粒内腐蚀速率, 且在 O-M 界面沿晶界形成的“凸起”也更加明显. 如图 9(b) 中红色平行线所示, 在温度 653, 673, 693 K 下, O-M 界面的“凸起”纵向深度分别约为 0.37, 0.51, 0.62 μm . 此外, 随着温度的升高, O-M 界面偏向金属基体内的 O^{2-} 带也越长. 温度升高后, 在晶界处的 O^{2-} 将更容易扩散到金属基体中去, 从而在该位置形成更明显的 O-M 界面“凸起”. 综合图 9(a), (b), 可以认为温度升高将会扩大锆合金基体中晶界对腐蚀的影响. 温度升高将导致 O^{2-} 在晶界上的扩散系数增大更明显, 形成更深入的 O-M 界面“凸起”.

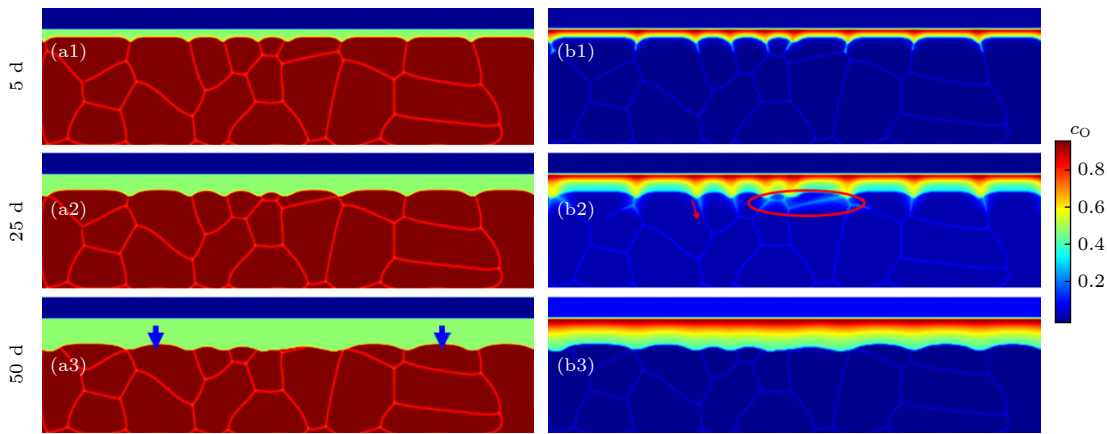


图 8 Zr-2.5Sn 在 673 K 腐蚀不同时间后的相场模拟结果 (a) 腐蚀形貌; (b) O^{2-} 分布

Fig. 8. Corrosion of Zr-2.5Sn at 673 K with different times obtained by phase-field simulation: (a) Morphology of the crystalline after corrosion; (b) distribution of the O^{2-} concentration.

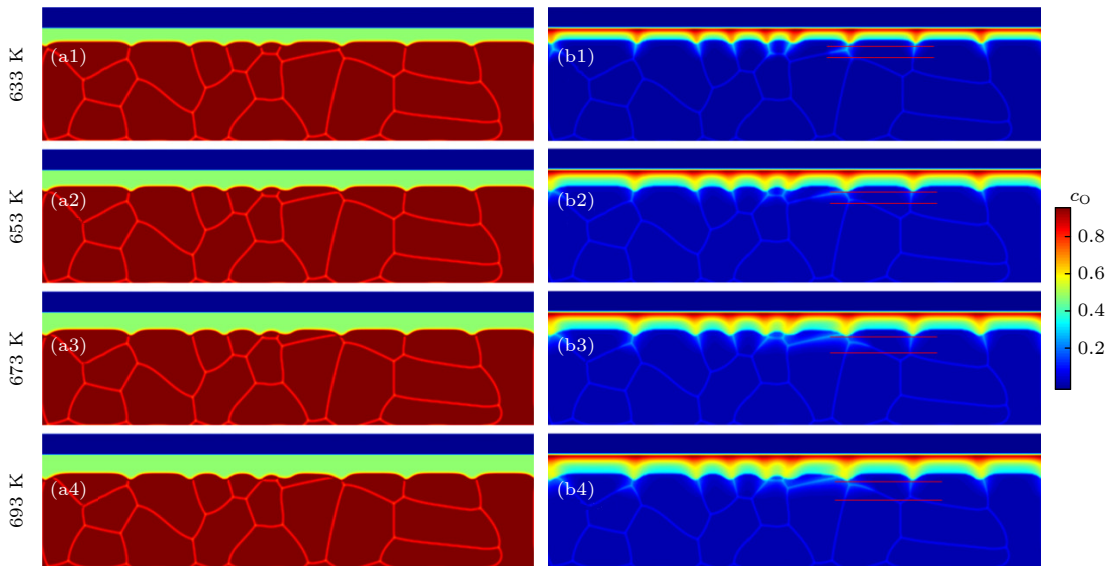


图 9 不同温度下 Zr-2.5Sn 腐蚀 25 d 后的相场模拟结果 (a) 腐蚀形貌; (b) O^{2-} 分布

Fig. 9. Corrosion of Zr-2.5Sn after 25 days with different temperatures obtained by phase-field simulation: (a) Morphology of the crystalline; (b) distribution of the O^{2-} concentration.

图 10 为不同温度下的腐蚀增厚曲线及其与实验结果的对比. 图中离散点为 Jiang 等^[9]的实验结果. 可以看出, 增厚速率随着温度的升高而升高. 与锆锡合金单晶腐蚀的模拟结果 (图 5) 相比, 引入多晶结构后的增厚曲线增厚了 0.2—0.3 μm . 可见, 晶界加速了腐蚀行为. 在 633, 653, 673 和 693 K 下, 腐蚀 25 d 后的增厚分别为 1.778, 2.017, 2.163 和 2.328 μm . 模拟结果与 Jiang 等^[9]统计的关于 Zr-2.5Sn 的 633 K 和 673 K 下腐蚀实验结果匹配较好. Liu 等^[40]的研究也表明, 在腐蚀约一个月后表面氧化层的厚度达到约 2 μm , 与本文的模拟结果也一致.

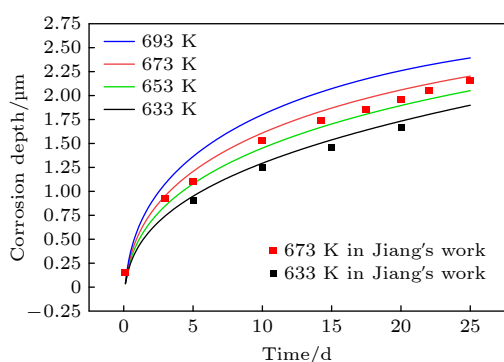


图 10 不同温度下多晶 Zr-2.5Sn 的腐蚀增厚曲线及与实验结果^[9]的对比

Fig. 10. The corrosion kinetic curves of polycrystalline Zr-2.5Sn alloy and the experimental results^[9].

分析发现, 不同温度下氧化层增厚速率的差异主要表现在腐蚀初期. 在腐蚀 5 d 之后, 3 条曲线之间的差距变小. 在腐蚀初期, 氧化层中 O^2 扩散受氧化层厚度限制较小, 温度升高对晶界扩散带来的影响相较于晶粒内扩散更大, 腐蚀速率随温度提升得更明显. 腐蚀层达到一定厚度后, O^2 扩散至 O-M 界面需要的时间更长, 此时扩散成为限制氧化层进一步生长的主要原因, 晶界处扩散速率的提升已不再导致 O-M 界面的移动速率的明显加快. 因此, 晶界对腐蚀速率的影响主要表现在氧化层较薄的腐蚀初期, 而温度的提升会加剧晶界对腐蚀速率的影响.

4 结 论

1) 建立了 Zr-2.5Sn 二元合金的腐蚀过程的相场模型, 将腐蚀电化学能与相场界面参数关联起来, 模拟了表面均匀腐蚀行为. 腐蚀动力学曲线显

示, Zr-2.5Sn 合金的均匀腐蚀符合立方规律.

2) 研究了温度对锆合金腐蚀增厚的影响, 发现温度越高腐蚀速率越快. 氧化层厚度的增长受 O^2 扩散控制, 在氧化层生成的后期, 温度对氧化层生长曲线的影响更大.

3) 研究了多晶 Zr-2.5Sn 合金的腐蚀形貌演变, 并获得了腐蚀动力学曲线, 腐蚀增厚曲线与实验结果符合得非常好. 晶界上的 O^2 扩散速率更快, 因此晶界加速了腐蚀行为, 在腐蚀初期晶界扩散对氧化膜的生长的影响非常大.

参考文献

- [1] Kai J J, Huang W I, Chou H Y 1990 *J. Nucl. Mater.* **170** 193
- [2] Zhao W Z, Quan Q W, Zhang S M, Yang X Y, Wen H Y, Wu Y C, Liu X B, Cao X Z, Wang B Y 2023 *Radiat. Phys. Chem.* **209** 110986
- [3] Jones R H, Simonen E P 1994 *Mater. Sci. Eng.* **176** 211
- [4] Hu J, Liu J L, Lozano P S, Grovenor C R M, Christensen M, Wolf W, Wimmer E, Mader E V 2019 *Acta Mater.* **180** 105
- [5] Cann C D, So C B, Styles R C, Coleman C E 1993 *J. Nucl. Mater.* **205** 267
- [6] Wei T G, Dai X, Long C S, Sun C, Long S J, Zheng J Y, Wang P F, Jia Y Z, Zhang J S 2021 *Corros. Sci.* **192** 109808
- [7] Tian Z, Peng J C, Lin X D, Hu Y Y, Yao M Y, Xie Y P, Liang X, Zhou B X 2024 *Corros. Sci.* **202** 111937
- [8] Ferreirós P A, Polack E C S, Lanzani L A, Alonso P R, Quirós P D, Mieza J I, Rubiolo G H 2021 *J. Nucl. Mater.* **553** 153039
- [9] Jiang G Y, Xu D H, Yang W P, Liu L, Zhi Y W, Yang J Q 2022 *Prog. Nucl. Energy* **154** 104490
- [10] Yuan R, Xie Y P, Li T, Xu C H, Yao M Y, Xu J X, Guo H B, Zhou B X 2021 *Acta Mater.* **209** 116804
- [11] Mcdevitt S M, Billings G W, Indacochea J E 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3765
- [12] Jerlerud P R, Toffolon M C, Joubert J M, Sundman B 2008 *CALPHAD* **32** 593
- [13] Asle Zaeem M, El Kadiri H 2014 *Comput. Mater. Sci.* **89** 122
- [14] Zhang G, Wang Q, Sha L T, Li Y J, Wang D, Shi S Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226401 (in Chinese) [张更, 王巧, 沙立婷, 李亚捷, 王达, 施思齐 2020 物理学报 **69** 226401]
- [15] Chen L Q, Zhao Y 2022 *Prog. Mater. Sci.* **124** 100868
- [16] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [17] Liu X X, Liu W B, Li B Y, He X F, Yang Z X, Yun D 2022 *Acta Metal. Sin.* **58** 943 (in Chinese) [刘续希, 柳文波, 李博岩, 贺新福, 杨朝曦, 恽迪 2022 金属学报 **58** 943]
- [18] Mai W, Soghrati S 2017 *Corros. Sci.* **125** 87
- [19] Fang X R, Pan Z C, Ma R J, Chen A R 2023 *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **414** 116196
- [20] Feng L, Wang Z P, Lu Y, Zhu C S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1084 (in Chinese) [冯力, 王智平, 路阳, 朱昌盛 2008 物理学报 **57** 1084]
- [21] Yang C, Huang H B, Liu W B, Wang J S, Wang J, Jafri H M, Liu Y, Han G M, Song H F, Chen L Q 2021 *Adv. Theor. Simul.* **4** 2000162
- [22] Zhou F Y, Qiu K J, Bian D, Zheng Y F, Lin J P 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 299

- [23] Dinsdale A T 1991 *CALPHAD* **15** 317
- [24] Aricó S F, Gribaudo L M, 1999 *Scripta Mater.* **41** 159
- [25] Wang C, Zinkevich M, Aldinger F 2004 *CALPHAD* **28** 281
- [26] Yin T, Lee J, Moosavi K E, Jung I H 2021 *Ceram. Int.* **47** 29267
- [27] Isomäki I, Hämäläinen M, Gierlotka W, Onderka B, Fitzner K 2006 *J. Alloys Compd.* **422** 173
- [28] Fang X R, Pan Z C, Chen A R, Tian H, Ma R J 2023 *Eng. Fract. Mech.* **281** 109131
- [29] Allen S M, Cahn J W 1979 *Acta Metall.* **27** 1085
- [30] Larché F C, Cahn J W 1985 *Acta Metall.* **33** 331
- [31] Cahn J W 1961 *Acta Metall.* **9** 795
- [32] Cox B, Pemsler J P 1968 *J. Nucl. Mater.* **28** 73
- [33] Ritchie I G, Atrens A 1977 *J. Nucl. Mater.* **67** 254
- [34] Keneshea F J, Douglass D L 1971 *Oxid. Met.* **3** 1
- [35] Jiang Y B, Liu W B, Sun Z P, La Y X, Yun D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 026103 (in Chinese) [姜彦博, 柳文波, 孙志鹏, 喇永孝, 恽迪 2022 物理学报 **71** 026103]
- [36] Qiu K, Wang R, Peng C, Lu X, Wang N 2015 *CALPHAD* **48** 175
- [37] Fisher E, Renken C 1964 *Phys. Rev.* **135** A482
- [38] Fogaing E Y, Lorgouilloux Y, Huger M, Gault C P 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 7663
- [39] Mirgorodsky A, Smirnov M, Quintard P 1997 *Phys. Rev. B* **55** 19
- [40] Liu J Z 2007 *Nuclear Structure Material* (Beijing: Chemical Industry Press) p89 (in Chinese) [刘建章 2007 核结构材料 (北京: 化学工业出版社) 第 89 页]
- [41] Fan D, Chen L Q 1997 *Acta Mater.* **45** 611
- [42] Bi Y B, Zhang X L, Lu L, Xu Z F, Xie Z G, Chen B B, Liang Z X, Sun Z Q, Luo Z 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **26** 5888
- [43] Gwinner B, Bataillon C, Chelagendib R, Gruet N, Lorentz V, Puga B 2023 *Electrochim. Acta* **470** 143334
- [44] Zhang M H, Liu S D, Jiang J Y, Wei W C 2023 *T Nonferr Metal. Soc.* **33** 1963
- [45] Liu J L, Yu H B, Karamched P, Hu J, He G Z, Goran D, Hughes G M, Wilkinson A J, Sergio L P, Grovenor C R 2019 *Acta Mater.* **179** 328

Phase-field simulation of high-temperature corrosion of binary Zr-2.5Sn alloy*

Liu Xu-Xi¹⁾ Gao Shi-Sen¹⁾ La Yong-Xiao¹⁾
Yu Dong-Liang¹⁾ Liu Wen-Bo^{1)2)†}

1) (*Institute of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Shaanxi Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 19 March 2024; revised manuscript received 28 May 2024)

Abstract

Due to the small neutron absorption cross section and excellent thermal creep performance, zirconium alloy is one of the most important cladding materials for fuel rods in commercial fission reactors. However, quantitative analysis of the effects of temperature and grain boundaries on the corrosion microstructure evolution of zirconium alloys is still needed. The establishing of a phase field simulation for the corrosion process of polycrystalline zirconium alloy and the systematical investigating of the thermodynamic influence are both very important. In this study, the phase field model of the corrosion process in zirconium alloys is developed by combining corrosion electrochemistry through calculating the interfacial energy at the metal-oxide and oxide-fluid boundaries. Then the model is used to investigate the uniform corrosion behavior on the surface of Zr-2.5Sn alloy, which demonstrates that the corrosion kinetic curve follows a cubic rule. Subsequently, the influence of temperature on the corrosion thickening curve of zirconium alloy is examined, and good agreement between simulation and experimental results is achieved. It is observed that during early stage of oxide layer formation, there is a high growth rate with minimal temperature dependence; however, as the oxide layer thickness increases, temperature becomes a significant factor affecting its growth rate, with higher temperatures resulting in faster corrosion rates. Furthermore, the effect of polycrystalline zirconium alloy matrices on corrosion rate is investigated, revealing that the grain boundaries accelerate oxide layer thickening due to enhanced oxygen diffusion rates. At metal-oxide interface, O^{2-} bands are formed in areas with higher O^{2-} concentration along these grain boundaries towards the metal matrix, which mainly influences oxidation-corrosion rate during the initial oxidation stage.

Keywords: phase-field simulation, Zr-Sn alloy, corrosion kinetics, grain boundary corrosion

PACS: 82.45.Bb, 81.30.Bx, 28.41.-i

DOI: [10.7498/aps.73.20240393](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240393)

* Project supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U2130105) and the China National Nuclear Corporation Limited Leading Innovation Research Project, China.

† Corresponding author. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn



Zr-2.5Sn合金高温腐蚀过程的相场模拟

刘续希 高士森 喇永孝 玉栋梁 柳文波

Phase-field simulation of high-temperature corrosion of binary Zr-2.5Sn alloy

Liu Xu-Xi Gao Shi-Sen La Yong-Xiao Yu Dong-Liang Liu Wen-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 148201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240393

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240393>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Fe-Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe-Cr alloys

物理学报. 2021, 70(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>

相场模拟应变调控 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜微观畴结构和宏观铁电性能

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200310>

外加应力作用下 UO_2 中空洞演化过程的相场模拟

Phase-field simulation of void evolution in UO_2 under applied stress

物理学报. 2022, 71(2): 026103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211440>

第一性原理研究Al-Cu-Li合金中T1相的腐蚀机理

Corrosion mechanism of T1 phase in Al-Cu-Li alloy: First-principles calculations

物理学报. 2020, 69(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191365>

$\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ 中熵合金沉淀过程微扩散相场法模拟

Microscopic phase-field simulation for precipitation process of $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{20}\text{V}_{20}$ medium entropy alloy

物理学报. 2020, 69(14): 140201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200154>

运动晶界与调幅分解相互作用过程的相场法研究

A phase-field study on interaction process of moving grain boundary and spinodal decomposition

物理学报. 2022, 71(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211973>