

GH690 合金的氢致脆性行为研究

王富强, 王磊, 刘杨, 王朋, 封辉

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 采用高温高压气相热充氢方法, 将氢导入 GH690 镍基高温合金, 其浓度达 38.1 mg/kg. 对未充氢和充氢试样以相同的应变速率进行室温拉伸试验, 通过比较两种条件下 GH690 合金的拉伸变形行为, 考察氢对 GH690 合金脆化行为的影响. 结果表明, 氢对 GH690 合金的屈服强度没有明显的影响, 但充氢试样的屈服台阶消失, 而且合金的抗拉强度和断裂延伸率明显降低. 断口分析发现未充氢试样以延性韧窝断裂为主要特征, 而充氢试样则表现出脆性沿晶断裂. GH690 合金在拉伸变形时, 氢易以 Cottrell 气团的形式跟随可动位错迁移至晶界, 随着塑性变形的进行, 位错在晶界处积聚, 导致氢富集于晶界. 晶界处氢的富集降低了合金的晶界结合强度, 使得微裂纹易在晶界处萌生, 导致沿晶断裂的发生.

关键词: GH690 合金; 氢; 氢脆; 位错

中图分类号: TG 113.25

文献标识码: A

0 引言

GH690 合金是一种含 30% Cr 的奥氏体镍基高温合金. 这种合金具有优良的应力腐蚀开裂抗力和热稳定性^[1], 在航空、航海及核工业上具有广阔的应用前景, 目前该合金已在压水堆核电站的蒸汽发生器上获得应用^[2].

核电站蒸汽发生器传热管的一回路在燃料高温释氢环境中服役. 高浓度的氢将会导致 GH690 合金管的塑性下降, 甚至引起氢致断裂^[3], 危及核电站安全运行. 研究 GH690 合金微观组织结构、氢扩散富集及断裂行为之间的关系, 不仅对氢脆机理的研究有重要意义, 而且对核电站的安全评估也具有重要价值. 合金中的氢, 一部分位于间隙位置, 在应力和温度影响下进行扩散, 另一部分则“陷”入晶界、位错、或其他晶体缺陷的势阱中, 成为不易扩散的捕获氢^[4]. 由于晶界和晶界碳化物是氢的强“陷阱”^[5], 而 GH690 合金的晶界存在大量碳化物沉淀, 有人提出 GH690 合金的氢致断裂是由氢“陷”到晶界碳化物附近降低晶界结合引起^[5-7]. 这种机理是以氢充入 GH690 合金时就富集于晶界碳化物附近为前提, 但是金属中存

在条件致氢重新分布的过程^[8], 只有局部氢含量达到一定浓度后才能导致微裂纹萌生^[4]. 换言之, 氢致 GH690 合金的断裂行为尚需进一步研究.

作者采用拉伸试验分析 GH690 合金的氢脆行为, 从微观角度建立可动位错和氢之间的交互作用关系, 以期深入揭示 GH690 合金的氢脆机理, 为 GH690 合金的优化设计提供理论和实验依据.

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

GH690 合金采用双真空冶炼而成, 化学成分见表 1. 合金经 1 070 °C 固溶处理 5 min 后空冷, 然后在 720 °C 特殊热处理 10 h 后空冷^[3]. 利用 OLYMPUS GX71 金相显微镜观察显微组织. 其显微组织为奥氏体晶粒, 如图 1 所示. 晶粒大小约为 50 μm, 晶粒内有退火孪晶出现.

1.2 充氢方法

对于面心立方结构的镍基合金, 高温高压气相热充氢是获得高浓度、氢均匀分布于金属内的有效方法. 作者用试样在高压釜内进行充氢. 试样

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2006CB605005)

作者简介: 王富强(1978-), 男, 黑龙江牡丹江人, 东北大学博士研究生, 主要从事力学性能方面的研究 E-mail: yummywfq@sina.com.cn; 通讯作者: 王磊(1961-), 男, 河北唐山人, 东北大学教授, 博士生导师, E-mail: wanglei@mail.neu.edu.cn

在充氢前先用酒精进行超声清洗,以确保试样表面的清洁.进入高压釜的氢气纯度为99.999%,高压釜的运行条件为釜内温度300℃、10 MPa,充氢时间为240 h.充氢结束后将试样放入冰箱中以降低氢气的扩散流失,并尽快完成随后的成分分析及力学性能测定.用LECO氢气分析仪(TCH 600)测得试样内的氢含量为38.1 mg/ μg .

表 1 GH690 合金化学成分的质量分数

Tab. 1 Chemical compositions of GH690 alloy %

C	Mn	S	P	Si	N	Cr	Al
0.018	0.34	0.002	0.005	0.05	0.01	29.3	0.23
Ti	Cu	Fe	Nb	B	Co	Ni	
0.2	0.02	8.19	0.06	0.002	0.018	Bal.	

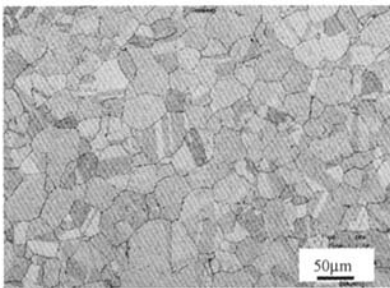


图 1 GH690 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructure of GH690 alloy

1.3 拉伸试验

利用 SANS - CMT5105 电子万能试验机对合金进行室温拉伸性能测试,试验方法参照 GB/T 228 - 2002 标准^[9]执行.拉伸试样为标距尺寸 10 mm × 2 mm × 25 mm 的板状试样,拉伸初始应变速率为 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

1.4 断口分析

采用 Shimadzu SSX 505 扫描电子显微镜 (SEM) 对拉伸试样的断口进行观察分析,以探讨断裂机理.

2 试验结果及其讨论

2.1 拉伸性能及断口特征

充氢前后 GH690 合金的拉伸性能见表 2,可见氢对合金的屈服强度没有明显影响,而对抗拉强度和断裂延伸率影响显著. GH690 合金室温拉伸的应力 - 应变曲线如图 2 所示,图 3 是图 2 在屈服附近的放大. 由图 3 可见未充氢试样出现明显的屈服,而充氢试样的屈服台阶消失.

图 4 为未充氢和充氢试样的宏观断口形貌,其

表 2 GH690 合金的拉伸性能

Tab. 2 Tensile properties of GH690 alloy

	$\sigma_{\text{YS}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{UTS}}/\text{MPa}$	$\delta/\%$
Uncharged	251	628	50.3
Precharged	250	577	31.9

对应的微观断口形貌如图 5 所示. 由图 5(a) 可见,未充氢试样的拉伸断口表面存在大量韧窝,是典型的韧窝延性断裂,只是韧窝的大小和形貌有所不同. 由于第二相粒子的存在,基体在塑性变形过程中和第二相界面分离产生微孔,随着塑性变形的继续,微孔长大联合形成韧窝. 在图 5(a) 的中间部分出现了没有特殊表现特征的形貌,形成这种形貌的原因是这部分基体虽然发生了大的塑性变形,但附近没有第二相等形核源,产生不了微孔,这样基体便在拉应力的作用下撕裂,形成没有特殊表现特征的撕裂断口形貌^[10]. 充氢试样的断口形貌呈现冰糖状,是明显的沿晶断裂形貌(图 5(b)). 有少量韧窝存在,但韧窝比较浅,在数量上也比较少. 未充氢和充氢试样断口形貌的变化反映了氢对 GH690 合金性能的影响,沿晶断口形貌说明氢的存在降低了晶界的结合强度.

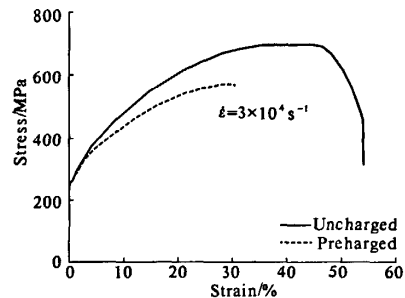


图 2 GH690 合金的应力 - 应变曲线

Fig. 2 Stress - strain curves of GH690 alloy

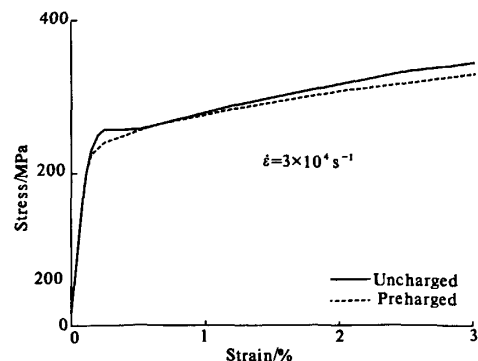


图 3 屈服附近的应力 - 应变曲线

Fig. 3 Enlarged stress - strain curves near the yielding point

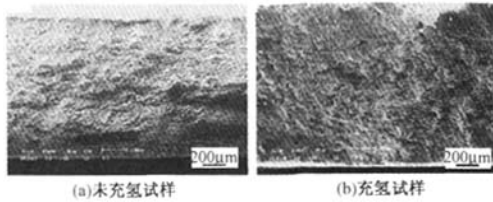


图4 GH690 合金的宏观断口形貌
Fig. 4 Macrofractography of GH690 alloy

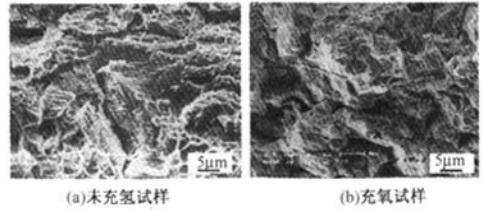


图5 GH690 合金的微观断口形貌
Fig. 5 Microfractography of GH690 alloy

2.2 GH690 合金中的位错传递氢行为

由图2可见氢对合金的屈服强度无明显影响,但对合金的抗拉强度影响较大.未充氢试样的断裂延伸率较高,而充氢试样的断裂延伸率却大幅度降低,而且试样在经历一定塑性变形后才产生氢致微裂纹并扩展,最后导致试样的开裂,这说明与应力作用下氢的扩散和富集有关.

金属的氢脆机制取决于金属在塑性变形时和氢的交互作用形式^[11],而金属材料在塑性变形过程中伴随着位错的运动,可见金属的氢脆必然和位错运动有关.氢被位错捕获后易形成 Cottrell 氢团,氢团既可以钉扎位错的运动也可以跟随可动位错迁移至晶界^[4],氢脆由哪种行为产生主要由两方面因素决定:一是位错束缚氢的能力,这是由可动位错对氢的陷阱结合能(H_{DB})决定;二是塑性变形过程中可动位错和氢在金属内的迁移速率.合金在塑性变形时,如果 Cottrell 氢团能够通过扩散跟随可动位错一起运动,则可动位错的迁移速率必须小于 Cottrell 氢团偏聚到可动位错的速率, Cottrell 氢团的最高偏聚速率(v)由下式决定^[12]

$$v = M \cdot F \quad (1)$$

式中: M 为 Cottrell 氢团的迁移率,为氢在单位扩散驱动力下的运动速率; F 为可动位错和 Cottrell 氢团之间的有效驱动力,可以表示成 $F = \frac{H_{DB}}{nb}$ 的形式(n 为相互作用距离, b 为柏氏矢量)^[12].迁移率(M)则由 Einstein 关系式确定^[13]

$$M = \frac{D_H}{RT} \quad (2)$$

式中: D_H 为氢的扩散速率, $D_H = D_0 \exp(-\frac{Q_D}{RT})$ (D_0 为扩散系数, Q_D 为扩散激活能)^[14]; R 为气体常数,值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为测试温度,单位为 K.可见 Cottrell 氢团能够跟随可动位错迁移的最高偏聚速率为

$$v_c = \frac{D_0 \cdot \Delta H_b}{nbRT} \cdot \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) \quad (3)$$

此临界偏聚速率(v_c)对应的位错运动临界应变($\dot{\epsilon}_c$)为^[15]

$$\dot{\epsilon}_c = \rho_m b v_c \quad (4)$$

ρ_m 为可动位错的浓度.可动位错和 Cottrell 氢团之间的最大交互作用距离约为 $30b$ ^[12],镍基合金中可动位错对 Cottrell 氢团的陷阱结合能(H_{DB})约为 29 kJ/mol ^[16], 25°C 时,氢在 GH690 合金中的扩散激活能(Q_D)为 50.7 kJ/mol ($D_0 = 6.87 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)^[6].通过计算可知,当 ρ_m 较低为 10^{12} m^{-2} 时,对应的 $\dot{\epsilon}$ 为 $3.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,当较高达到 10^{14} m^{-2} 时,对应的为 $3.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.本研究采用的应变速率为 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,说明可动位错迁移的速率小于 Cottrell 氢团向其偏聚的速率.可见 GH690 合金在拉伸过程中 Cottrell 氢团能够跟随可动位错一起运动.所以,当可动位错向晶界迁移时,位错会拖拽氢团一起运动,而不是氢团钉扎位错的运动.

2.3 氢对 GH690 合金屈服行为的影响

由图5可见,未充氢试样出现了明显的屈服,而充氢试样的屈服行为消失.未充氢试样出现屈服的原因是 C、N 原子和位错之间的交互作用,C、N 原子在未充氢的试样中也是以 Cottrell 氢团的形式富集于位错附近.由于 C、N 原子的扩散速率非常低, Cottrell 氢团钉扎可动位错,限制其运动.可动位错运动时除了需要克服点阵和不动位错的阻力,还得克服该气团的阻力,故所需的外应力较大.这个外应力就是上屈服点.由于 C、N 扩散很慢,气团跟不上位错的运动,可动位错一旦离开气团继续运动时,就不再需要克服气团的阻力,从而所需的外应力下降到下屈服点.这样未充氢的 GH690 合金便产生屈服行为.而充氢的 GH690 合金,因为氢占据了 C、N 在合金中可动位错附近 Cottrell 氢团的位置形成氢团^[4].氢的扩散速度非常快,能够跟随可动位错向晶界迁移.这样氢气

团对可动位错不存在钉扎阻力,所以充氢试样不出现明显的屈服行为。

2.4 氢对 GH690 合金的抗拉强度及断裂延伸率的影响

由于可动位错对氢的传递作用,试样在拉伸过程中,氢跟随可动位错不断地向晶界处富集。当晶界处氢浓度达到某一临界值 C_0 时,就会使晶界的结合强度降低,从而导致晶界的开裂。充氢和未充氢试样晶界结合强度的关系为^[17]

$$\sigma_H = \sigma_0 - \alpha C_0 \quad (5)$$

式中: α 为常数; σ_H 、 σ_0 分别为充氢和未充氢试样的晶界结合强度。由式(5)可见晶界结合强度随着氢在晶界富集浓度的升高而下降,这样晶界富集的氢削弱了晶界结合,再加上位错塞积等因素引起的应力集中作用下,微裂纹在晶界处形核,导致 GH690 合金沿晶界断裂的发生,致使 GH690 合金的抗拉强度和断裂延伸率明显降低。由于屈服强度是指可动位错刚开始迁移时的外应力,即可动位错传递氢活动刚刚开始时的抗力,可见氢对屈服强度影响不大。

3 结论

(1) 氢对 GH690 合金的屈服强度没有显著的影响,但明显降低其抗拉强度和断裂延伸率。

(2) 氢占据了 C、N 原子在可动位错附近的位置,形成 Cottrell 氢气团。由于氢的扩散速率非常快,能跟上可动位错的迁移,导致充氢的 GH690 合金不出现明显的屈服行为。

(3) GH690 合金在拉伸变形时,氢以 Cottrell 氢气团的形式跟随可动位错迁移到晶界,随着变形的继续,氢在晶界处富集,高浓度的氢降低了晶界结合强度,导致沿晶界断裂的发生。

参考文献:

- [1] PAGE R A. Stress corrosion cracking of Alloys 600 and 690 and Nos. 82 and 182 weld metals in high temperature water [J]. Corrosion, 1983, 39 (10): 409 - 421.
- [2] YONG B A, GAO X S, SRIVATSAN T S, et al. The response of alloy 690 tubing in a pressurized water reactor environment [J]. Materials and Design, 2007, 28(10): 373 - 379.
- [3] BROWN C M, MILLS W J. Fracture toughness of alloy 690 and EN52 welds in air and water [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33A (6): 1725 - 1735.
- [4] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京:冶金工业出版社,1988. 29 - 37
- [5] LIANG Y, SOFRONIS P. On hydrogen - induced void nucleation and grain boundary decohesion in nickel - base alloys [J]. Transactions of the ASME, 2004, 126(4): 368 - 377.
- [6] SYMONS D M, YONG G A, SCULLY J R. The effect of strain on the trapping of hydrogen at grain - boundary carbides in Ni - Cr - Fe alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32A (2): 369 - 377.
- [7] SYMONS D M. Effect of carbide precipitation on the hydrogen - enhanced fracture behavior of alloy 690 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A (4): 1265 - 1277.
- [8] LECOESTER F, CHÊNE J, NOEL D. Hydrogen embrittlement of the Ni - base alloy 600 correlated with hydrogen transport by dislocations [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 262A (1 - 2): 173 - 183.
- [9] GB/T 228 - 2002,金属材料室温拉伸试验方法[S].
- [10] BROWN C M, MILLS W J. Effect of water on mechanical properties and stress corrosion behavior of alloy 600, alloy 690, EN82H welds, and EN52 welds [J]. Corrosion, 1999, 55(2): 173 - 186.
- [11] BRASS A M, CHÊNE J. Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys: A review of experimental data [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 242A (1 - 2): 210 - 221.
- [12] TIEN J K, THOMPSON A W, BERNSTEIN I M. Hydrogen transport by dislocations [J]. Metallurgical Transactions A, 1976, 7A (6): 821 - 829.
- [13] 冯端. 金属物理学[M]. 北京:科学出版社,1987. 488 - 492.
- [14] ROBERT W C, PETER H. Physical metallurgy [M], The Netherlands: Elsevier Science B. V. Press, 1996. 557 - 559.
- [15] 余永宁. 材料科学基础[M]. 北京:高等教育出版社,2006. 369 - 375.
- [16] CHÊNE J, BRASS A M. Role of temperature and strain rate on the hydrogen - induced intergranular rupture in alloy 600 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35A (2): 457 - 464.
- [17] 刘中豪,陈廉. 含氢马氏体时效钢低温力学性能行为与断裂机制[J]. 金属学报,1990,26(4): 284 - 291.

Hydrogen Embrittlement Behavior of GH690 Alloy

WANG Fu-qiang, WANG Lei, LIU Yang, WANG Peng, FENG Hui

(Key Laboratory of Ministry of Education for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Hydrogen was transported into GH690 nickel - base superalloy by high - pressure thermal pre-charged methodology. The tensile testing of uncharged and H - precharged specimens was conducted with the same strain rate at room temperature. The H embrittlement behavior was evaluated by comparing the H - induced ductility losses of two kinds of specimens. The results show that H has little effect on the yielding strength of the alloy, but the yielding point of precharged one disappears. H has an obvious effect on the ultimate tensile strength and elongation. Furthermore, the fracture morphology changed from predominantly trans-granular ductile fracture to intergranular brittle fracture in precharged conduction. It is proposed that H is transported to the grain boundaries (GB) following dislocation in the deforming process, because H exists in the matrix with a form of the Cottrell atmosphere. With continuing deformation, H would enrich at the GB. Micro - cracks emerge at the GB due to the reduction of GB intensity with higher local concentration of H and then H induced intergranular fracture.

Key words: GH690 alloy; hydrogen; hydrogen embrittlement; dislocation

(上接第 33 页)

Study on the Microstructure and Texture of the Cold - rolled Eutectoid Steel

YAO Xu-sheng¹, LIU Yan-dong¹, JIANG Qi-wu², ZUO Liang¹

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Angang Steel Company Limited, Anshan, 114002, China)

Abstract: To explore the microstructure and texture of the cold - rolled eutectoid steel, this paper obtained the specimen of the microstructure and texture through cold - rolled with different reductions which the severe plastic deformation samples were treated with some temperatures. Microstructures and textures of samples were analyzed by virtue of field emission scan electron microscopic (SEM) and X - ray diffraction equipment. The experimental results show that one may find that the quantity of lamellar cementite reduces, yet, that of the granular cementite increase during the annealing process of the cold rolled eutectoid steel, moreover, the complex phase sample includes cementite and ferrite. During the cold rolling process, the ferrite grain crystalline is elongated and developed as fibrous shape; the shape and size of cementite grain crystalline have no variation, distributing homogeneously. With the increase of deformation rate, the main texture including the α - fiber ($\langle 110 \rangle // RD$ (rolling direction)) and γ - fiber ($\langle 111 \rangle // ND$ (normal direction of the rolling plane)) is formed in the eutectoid steel, the main grain crystalline aggregates among the two kinds of textures, such as $\{558\} \langle 110 \rangle$ and $\{001\} \langle 110 \rangle$.

Key words: cementite; eutectoid steel; deformation texture; orientation distribution function (ODF)