

氢促进位错发射和运动导致 裂纹形核的研究*

李密丹 张天成** 吕 宏 褚武扬

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 利用恒位移加载台, 在 TEM 中原位研究了油管钢在充氢和水介质中应力腐蚀前后裂尖位错组态的变化. 结果表明, 氢能促进位错发射、增殖和运动, 并使无位错区扩大. 用激光云纹干涉法原位测量了充氢前后加载缺口前端位移场的变化, 结果表明, 氢能使缺口前端塑性区及变形量增大. TEM 原位观察表明, 当氢促进位错发射、运动达到临界条件时就引起纳米级氢致裂纹在无位错区中形核. 探讨了氢促进位错发射、增殖和运动的原因以及氢致裂纹形核机制.

关键词 氢致开裂 TEM 油管钢 氢促进位错发射和运动

一系列表面金相跟踪观察表明, 氢能增大裂尖塑性区及塑性变形量^[1,2]. Birnbaum 等在带有环境室的 TEM 中通入少量 H_2 , 发现氢能使已静止的位错增殖和运动, 并使位错运动速度升高^[3,4]. 但他们没有注意氢对位错发射及无位错区 (DFZ) 的影响. 由于没有在高倍下观察, 也没有发现纳米尺寸氢致裂纹的形核过程. 利用我们设计的加载台^[5], 可以在不带环境室的 TEM 中原位研究充氢前后裂尖位错组态的变化. 借助激光云纹干涉技术, 可用大块试样原位测量充氢前后加载缺口前端各点应变场的变化. 这样就可定量研究氢对加载缺口前端各点应变以及塑性区大小的影响. 在本工作中将同时用薄膜试样和块状试样来研究氢对裂尖发射位错以及 DFZ 的影响. 氢促进局部塑性变形和氢致裂纹形核存在什么关系, 目前尚不清楚, 这就是说以氢促进局部塑性变形为基础的氢脆理论并不成熟, 存在很大争议^[1-4]. 因此本文的另一个目的是研究纳米尺寸氢致裂纹的形核以及它和位错发射、运动的关系, 在此基础上提出氢致开裂机理.

1 实验过程

40CrNiMo(0.38C, 0.22Si, 0.64Mn, 0.69Cr, 1.59Ni, 0.19Mo) 钢经 900℃ 油淬, 300℃ 回火后, $\sigma_s = 1180$ MPa, 加工成 5 mm × 5 mm × 80 mm 的单边缺口试样, 缺口半径为 0.1 mm. 试样抛光后, 把 1200 线/mm 的正交光栅转移到缺口前端. 调整光路使云纹干涉条纹处于零级,

1997-01-23 收稿

* 国家自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目

** 联系人

然后加载到名义应力 $0.55\sigma_s$ 。保持恒位移, 室温蠕变 24 h 以使室温热激活达到稳态, 记录云纹干涉图象。然后把 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) 的 H_2 通过导管引入缺口前端, 并随时观察云纹图象的变化。一旦发现云纹图象发生明显变化, 立即记录后卸载, 逐层抛光以确定从表面到内部, 缺口前端均没有氢致裂纹形核; 否则, 更换试样, 在更低的载荷下重新实验。

28CrMoTi(0.26C, 0.33Si, 0.74Mn, 1.06Cr, 0.26Mo, 0.09Ti) 油管钢 ($\sigma_s = 660 \text{ MPa}$) 的薄片, 在等体积的 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中化学减薄至 $50 \mu\text{m}$ 。在 3% 的高氯酸 + 乙醇溶液中经电解双喷制成 TEM 试样。在恒位移加载台上用螺钉加载至孔边出现合适的裂纹^[5]。实验表明, 预蠕变 8 h 后, 室温热激活已稳定。全部试样室温预蠕变 12~24 h, 照象后取出放入 H_2 ($P = 0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$) 中或含水的丙酮溶液中, 保持一段时间后取出放入 TEM 中观察。

2 实验结果

2.1 氢促进缺口前端的局部塑性变形

图 1(a) 是加载试样预蠕变 24 h 后缺口前端位移场的云纹图。充氢 6 h 后位移场云纹图发生了改变, 如图 1(b)。充氢后相同位置的云纹密度增加, 如充氢前 ab 间有 7 级条纹 (图 1(a)), 充氢 6 h 后变为 9 级条纹 (图 1(b))。由云纹级数 N_x, N_y 可求出位移场 $u = N_x/2f$ 和 $v = N_y/2f$, 其中 $f = 1/1200$ 。对位移微分即得应变场。图 2(a) 是缺口前端充氢前 (虚线) 后 (实线) ϵ_y 的等应变分布图。可以看出, 充氢后缺口前方的塑性区 ($\epsilon_y \geq 0.2\%$) 由 ABCD 增至 A'B'C'D'。与此同时, 塑性区中的应变也增大。如缺口顶端的最大应变 ϵ_y 由 0.41% 增至 0.44% , ϵ_x 由 -0.42% 变为 -0.44% , γ_{xy} 由 0.28% 增至 0.30% 。

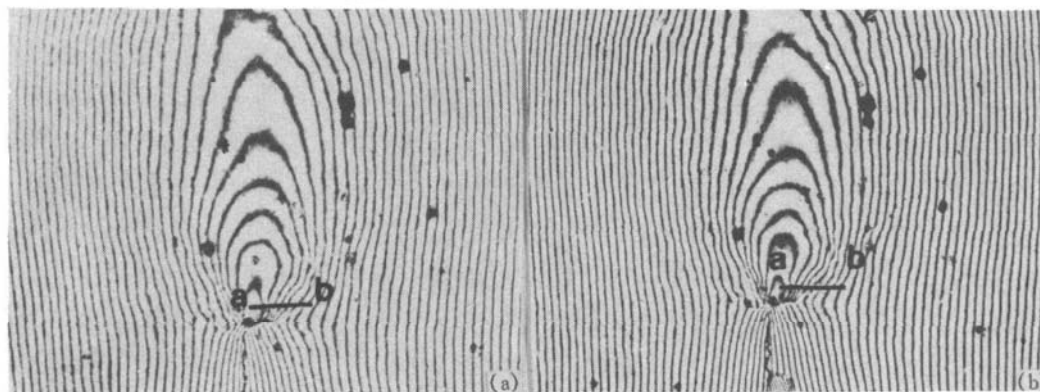


图 1 充氢前(a)后(b)40CrNiMo 钢缺口前端 U 位移场的云纹干涉图

另一试样预蠕变 24 h 后通过塞入缺口顶端的棉球不断滴入去离子水, 4 h 后缺口前方云纹图发生改变。图 2(b) 是计算后的 γ_{xy} 等应变分布图, 它表明应力腐蚀过程中进入的氢使塑性变形区增大, 也使塑性应变也增大。在缺口前端, 剪应变从 0.33% 增至 0.37% ; ϵ_y 由 0.45% 增至 0.48% , ϵ_x 由 -0.42% 变为 -0.48% 。

2.2 氢促进位错发射和运动

No.1 试样预蠕变 12 h 后裂尖位错组态如图 3(a)。在 $P = 0.1 \text{ MPa}$ 的 H_2 中分别充氢 20 min, 1 h, 3 h 后取出观察, 发现裂尖位错组态没有任何改变。这就表明, 小心的操作 (取出或插

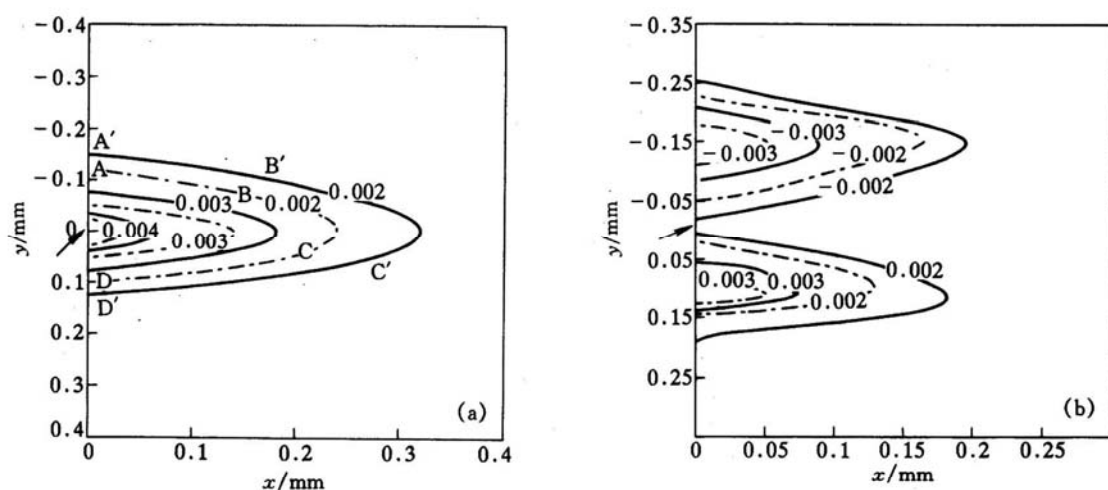


图2 充氢前(虚线)后(实线)40CrNiMo 钢缺口(箭头所示)前端的等应变分布图

(a)充氢6 h前后的等 ϵ_y 分布, (b)在水中应力腐蚀6 h前后的等 γ_{xy} 分布

入 TEM, 放入石英管中抽真空, 通入 H_2 等)本身并不会导致位错组态改变. 当在 H_2 中放置 6 h 后, 裂尖位错组态已发生改变, 如图 3(b). ABCD 区域中的位错密度明显升高. 继续充氢 8 h, ABCD 区域中的位错大部分已运动离开视场, 与此同时 EF 间出现一系列位错(图 3(c)). 再充氢 8 h, ABCD 之间又出现大量新位错, EF 位错列则已离开视场(图 3(d)). 这就表明, 氢促进了位错发射、增殖和运动. No.5 试样预蠕变 10 h 后在含水丙酮中保持 10 min, 位错组态如图 4(a). 倾转发现 ABCD 区域中仅在 a, b 处有 2 条位错, ABCD 周围存在一个高密度的位错

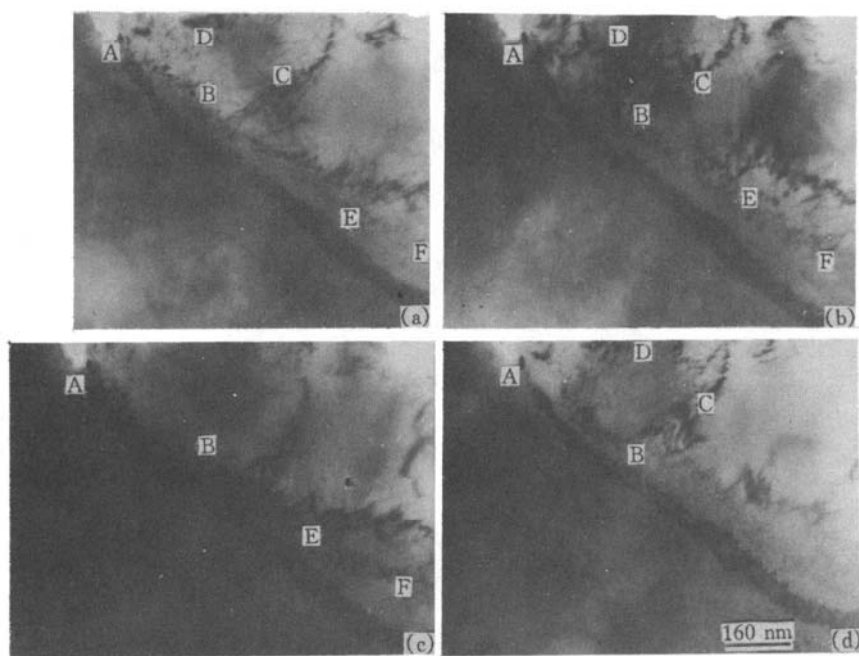


图3 在 H_2 ($P=0.1\text{MPa}$) 中保持过程中裂尖前方位错组态的变化

(a)预蠕变 12 h, (b)在 H_2 中保持 6 h, (c)继续在 H_2 中保持 8 h, (d)再继续在 H_2 中保持 8 h

带. 在水中继续浸泡 5 min, ABCD 增至 A'B'C'D', 且成为一个无位错区 (DFZ), 原来的 a, b 位错已运动离开, 如图 4(b). 继续浸泡 10 min, DFZ 继续扩大, 与此同时 DFZ 周围的位错密度明显升高, 如图 4(c). 这表明, 氢在促进位错发射、增殖和运动的同时, 也使 DFZ 增大.

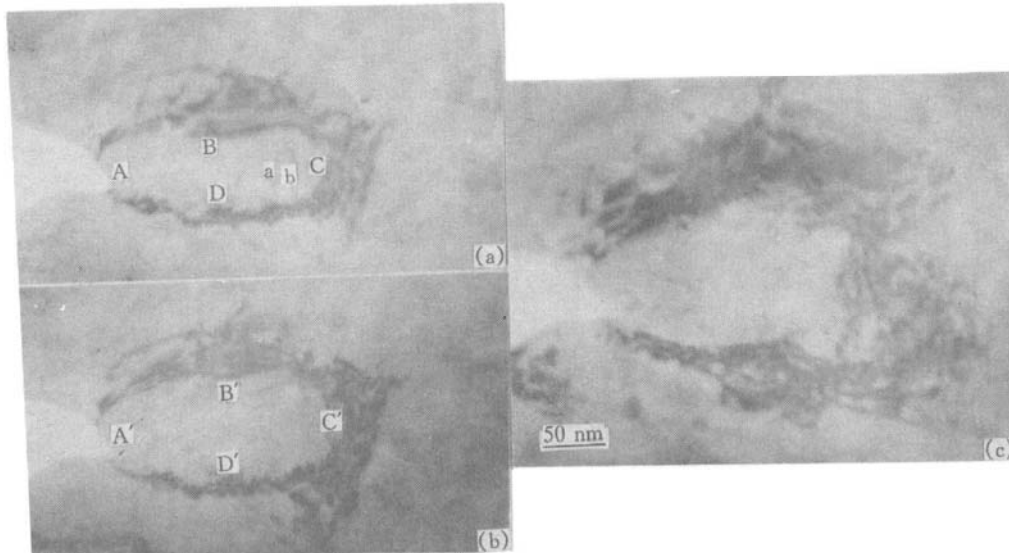


图 4 在含水丙酮中应力腐蚀时裂纹前方位错组态的变化

(a) 预蠕变 10 h 后 SCC 10 min, (b) 继续 SCC 5 min, A'B'C'D' 是无位错区 (DFZ), (c) 继续 SCC 10 min

2.3 氢致微裂纹形核

No. 3 试样预蠕变 24 h 后稳态位错如图 5(a). AE 是 DFZ, BF 和 CD 是塑性区中的两列位错. 裂尖下方也有一列位错 GH. 在压力为 0.15 MPa 的 H_2 中保持 1 h 和 4 h, 裂尖位错组态没有改变. 累计保持 6 h 后发现裂纹位错组态已有明显改变, 如图 5(b). CD 和 EF 位错已大部分运动离开视场, 与此同时, 在 PNM 之间产生了大量新位错. GH 之间位错密度升高. 这时氢致裂纹尚未形核. 再在 H_2 中保持 10 h, 氢致微裂纹 AB 从原裂纹顶端 A 处形核, 与此同时, 裂尖位错组态也发生了明显改变, 如图 5(c). 由此可知, 只有当氢促进位错发射、运动达到临界状态, 才会引起微裂纹在 DFZ 中 (包括原裂尖) 形核.

No. 7 试样预蠕变 12 h 后稳态位错组态如图 6(a). AB 是 DFZ, BC 是反塞积位错列. 在含水丙酮中浸泡 10 min 后, BC 位错列已运动离开视场, 如图 6(b). 再浸泡 10 min, 氢致微裂纹 AB 从原裂尖 A 处形核, 与此同时一个纳米级的微裂纹 a 在 DFZ 中不连续形核, 在 DE 处新产生一系列位错, 如图 6(c). 继续浸泡 30 min, 微裂纹 c 从主裂纹顶端形核, 纳米裂纹 b 和 d 在 DFZ 中形核, 如图 6(d).

3 讨论

3.1 氢促进位错发射、增殖和运动的机理

实验表明, 预蠕变 12 h 后的恒位移试样在 H_2 中累计保持 3~4 h, 裂尖位错组态没有任何改变, 但再保持一段时间后位错组态发生了明显改变. 说明位错组态的改变完全是由扩散进入的原子氢引起的, 即氢能促进位错发射、增殖和运动. 用块状试样的研究表明, 在试样内部

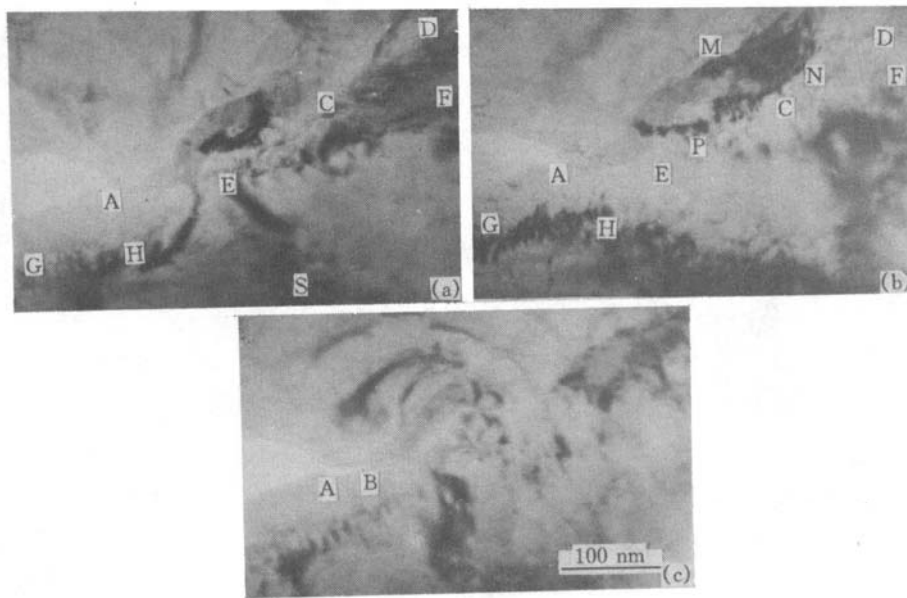


图5 在 H_2 ($P=0.15$ MPa) 中保持恒位移, 氢致裂纹的形核过程

(a) 预蠕变 24 h; (b) 在 H_2 中保持 6 h, 裂尖位错组态已发生变化; (c) 在 H_2 中再保持 10 h, 氢致裂纹 AB 从原裂尖形核

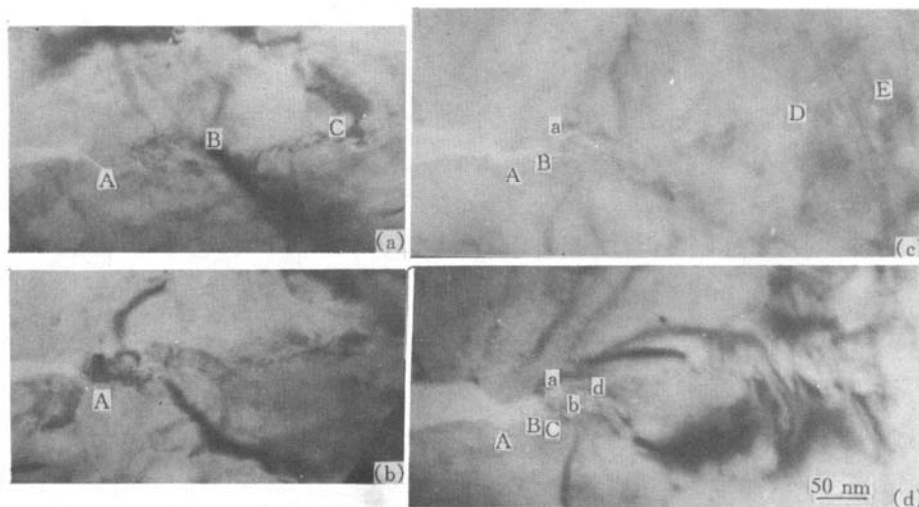


图6 在含水丙酮中应力腐蚀时, 氢致裂纹的形核

(a) 预蠕变 12 h; (b) SCC 10 min, 位错组态已改变; (c) 再 SCC 10 min, 氢致微裂纹 AB 从原裂尖形核, 另一裂纹 a 在 DFZ 中不连续形核; (d) 再 SCC 30 min, AB 裂纹扩展到 c, b, d 裂纹不连续形核

氢致裂纹形核前, 氢能使试样表面缺口前端塑性区和塑性变形量增大. 这当然是氢促进位错发射、增殖和运动的结果. 氢为何能促进位错发射、增殖和运动呢?

裂尖开始发射位错的临界应力强度因子和切变模量 μ 有关, 如对简单的 III 型裂纹^[6],

$$K_{IIIe} = \left(\frac{\mu b}{4\pi r_0} + \tau_f \right) (2\pi r_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中 r_0 为位错的中心半径, τ_f 为点阵摩擦力. μ 正比于原子键合力 $\sigma_{th}^{[7]}$. 氢通过降低原子键合力 σ_{th} , 从而使 μ 降为 $\mu(H)$, 氢也会使 τ_f 降为 $\tau_f(H)$ (详见下面论述). 因此, $K_{IIIe}(H) < K_{IIIe}$, 即氢能降低裂尖发射位错的临界应力强度因子, 促进位错发射.

文献[8]认为, 当试样中存在氢时, 裂尖发出的位错能捕获氢原子(位错中心是氢的强陷阱), 设单位长位错捕获 n 个氢原子后就使氢的逸度从 f_0 降为 f , 这时就会使发射位错的能量下降 $\Delta E = nkT \ln(f_0/f)$. 故有氢时裂尖发射位错所需的临界应力强度因子就由 K_{Ie} 降为 $K_{Ie}(H)$. 当 $f_0/f = 100$, $n = 10^{11}/m$, 则室温时 $K_{Ie}(H) = 0.2 K_{Ie}$. 氢的存在使裂尖发射位错的临界应力强度因子下降 80%, 即氢促进了位错的发射. 使 Frank-Read(F-R)源开动从而使位错增殖所需的临界的切应力为 $\tau = 2U_D/(Lb)$. 其中 U_D 为位错应变能, L 为 F-R 源的长度. 因为氢的应变场非球对称, 故它和刃位错及螺位错均存在作用, 在位错周围形成一个氢原子气团^[9]. 由于室温条件下氢的扩散系数很大, 气团将跟着位错一起运动^[10]. 由于带氢气团位错的应变能 $U(H)$ 小于无氢时的应变能 U_D , 且氢气团跟着位错一起运动, 而使带气团位错增殖所需的外应力明显下降, $\tau(H) \approx 0.5\tau$, 即氢促进了位错的增殖. 文献[11]的计算表明, 在外应力 σ 的作用下, 螺位错周围对称分布的氢气团将重新分布, 变成不对称. 在这个过程中气团会产生一个附加力 $F_H = \tau_H b$ 作用在位错上, 它能协助外力 $F_{ex} = \sqrt{2}\sigma b/3$ 促进位错运动. 因此使位错运动的合力为 $F = \sqrt{F_{ex}^2 + F_H^2} = k\tau_{ex}$. 设位错运动阻力为 τ_s , 则 $\tau = k\tau_{ex} = \tau_s$ 时位错就能运动, 即有氢时使位错运动所需外力为 $\tau_{ex}(H) = \tau_s/k$. 而无氢时使位错运动的外力为 $\tau_{ex} = \tau_s$. 因为 $k > 1$ (如对 $\alpha\text{-Fe}$, $k = 2.3$)^[11], 从而 $\tau_{ex} < \tau_s$, 即氢促进了位错的运动.

文献[12]的计算表明, 位错周围氢气团作用在位错上的应力 τ_H 是负值, 其绝对值随氢浓度升高而增大. 无氢时位错的互作用力为 τ_D (可认为它就等于位错运动的阻力). 当存在氢气团时, 其他位错作用在带气团位错上的力为 $\tau_D + \tau_H < \tau_D$. 这就是说, 氢气团的存在起了弹性屏蔽作用, 从而使位错运动阻力降低, 即氢促进了位错的运动.

文献[13]的计算表明, 当裂纹前沿存在一系列氢原子时, 这列氢原子将会产生一个附加的应力强度因子 K_{ID} , 它和外加 K_I 叠加, 从而使裂纹有效应力强度因子 K_{IF} 增大, 即 $K_{IF} = K_I + K_{ID} = 1.6K_I$. 由此可知, 当裂纹前方存在氢原子时, 就会产生一个附加的互作用力(或附加应力强度因子 K_{ID}), 它协助外力(或外加 K_I)促进位错的发射、增殖和运动.

3.2 氢致裂纹形核机理

原位跟踪观察表明, 由于氢的存在, 它首先促进位错发射、增殖和运动, 当发展到临界条件后就会导致裂纹连续(从原裂纹顶端)或不连续(在 DFZ 中)形核. 因为 DFZ 是一个弹性区, 可用弹性力学来计算其中的应力, 尖裂纹顶端应力可趋于无限大^[6]. 由于裂尖发射位错后往往会钝化成一个缺口, 有限元计算表明^[14], 在缺口顶端以及 DFZ 中存在两个应力峰值, 当外加 K_I 较高时, 它们可等于原子键合力. 当某一应力峰或这两个应力峰均等于原子键合力时, 就会导致微裂纹在缺口顶端或 DFZ 中形核, 或在这两处同时形核. 如果保持恒位移, 由于位错不断发射、增殖和运动(在空气中保持恒位移, 热激活可使位错发射、增殖和运动, 已经预蠕变的恒位移试样在 H_2 中保持, 则位错的不断发射、增殖和运动是由氢引起的), DFZ 不断减薄, 但这种减薄是不均匀的, 有可能某处减薄较明显, 该处的应力就会等于 σ_{th} 或 $\sigma_{th}(H)$ (在氢气中), 从而导致微裂纹在该处形核. 由此可知, 氢致裂纹的形核和解理裂纹在 DFZ 中的形

核^[15]本质相同。唯一的区别在于,在 H_2 中由于氢的促进作用,在更低的外应力下位错就能发射、增殖和运动,即在更低的外应力下就能形成DFZ。通过氢使位错的不断增殖和运动,DFZ连续减薄,达到临界状态时就会使DFZ中的应力等于被氢降低了的原子键合力 $\sigma_{th}(H)$,从而引起氢致裂纹形核。也就是说,氢使裂纹形核的门槛应力(或门槛应力强度因子)大大降低。

4 结论

- (1)氢能使块状试样缺口前端的塑性区及塑性应变增大。
- (2)氢能促进薄膜试样的裂尖发射位错,并促进内部位错的增殖和运动。
- (3)当氢促进位错发射,增殖和运动发展到临界状态时,无位错区中的应力就会等于被氢降低了的原子键合力,从而引起氢致裂纹的形核。

参 考 文 献

- 1 褚武扬,肖纪美,李世琼,等. 钢中氢致开裂机理. 金属学报, 1981, 17: 10
- 2 Chu W Y, Hsiao C M, Li Z. Hydrogen induced delayed plasticity and cracking. *Scr Metall*, 1979, 13: 1 063
- 3 Bond G M, Robertson I M, Birnbaum H K. Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminum. *Acta Metall*, 1988, 36: 2 193
- 4 Pozenak P, Robertson I M, Birnbaum H K. HEVM studies of the effect of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel. *Acta Metall*, 1990, 38: 2 031
- 5 Gu B, Zhang J W, Chu W Y. The in-situ TEM observation of corrosion facilitating dislocation emission, multiplication and motion for brass. *Scri Metall Mater*, 1995, 32: 637
- 6 Ohr S M. An electron Microscope study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of fracture. *Mater Sci Eng*, 1985, 72: 1
- 7 Cherepanov G P. *Mechanics of Brittle Fracture*. New York: Mc Graw-Hill Comp, 1977. 29
- 8 Li J C M. Computer simulation of dislocations emitted from a crack. *Scr Metall*, 1986, 20: 1 447
- 9 Bai Q X, Chu W Y, Hisao C M. Partial molar strain field of hydrogen in iron. *Scr Metall*, 1987, 21: 613
- 10 王燕斌,褚武扬,肖纪美. 氢致解理机理. 中国科学, A辑, 1989, (10): 1 065
- 11 张统一,褚武扬,肖纪美. 氢致软化机理. 中国科学, A辑, 1987, (7): 316
- 12 Birnbaum H K, Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Mater Sci Eng*, 1994, A176: 191
- 13 Narita N, Shiga T, Higashida K. Crack-impurity interactions and their role in the embrittlement of Fe alloy crystals charged with light elements. *Mater Sci Eng*, 1994, A176: 203
- 14 Zhu T, Yang W, Guo T. Quasi-Cleavage processes driven by dislocation pileups. *Acta Meter*, 1996, 44: 3 049
- 15 高克玮,陈奇志,褚武扬,等. 纳米级解理裂纹的形核和扩展. 中国科学, A辑, 1994, 24(9): 993