

腐蚀疲劳断裂前氢与缺陷相互作用的 正电子湮没研究*

俞方华 郑万辉

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

郑文龙 朱锡英 苏立民 闵国全

(上海材料研究所, 上海 200433)

用正电子湮没谱和加热释氢研究了低合金高强钢人海水腐蚀疲劳断裂前经若干小时疲劳的样品。实验结果表明, 腐蚀疲劳早期阶段产生的位错、空位团以及钢中晶界是氢的捕获位, 其捕获氢量随疲劳时间增加。氢与空位相互作用使空位团尺寸增加, 数目增多。氢与位错相互作用促使位错增殖且随疲劳时间增加。晶界与氢相互作用能随疲劳时间、晶界捕获氢量增加而降低。碳化物沿晶析出促进了晶界捕获氢。较低的晶界-氢结合能有利于氢沿晶运动, 促使预裂缝沿晶发展。

关键词: 正电子湮没 氢与缺陷相互作用 腐蚀疲劳

腐蚀疲劳(CF)预裂缝扩展是相当复杂的微观过程^[1,2], 还没有直接的方法被用于研究。常用热分析研究充氢条件下氢的扩散、捕获和溶解度^[3,4], 但这些问题在腐蚀疲劳过程的低氢浓度下还没有人研究过, 也难以给出缺陷-氢相互作用的信息。TEM虽然可以观察氢致缺陷形貌, 但不可能给出低于TEM分辨限内的原子尺寸缺陷信息, 也不可能观察到氢。正电子湮没既对空位类缺陷敏感, 又对气体杂质装饰缺陷敏感^[5,6], 因而适用于研究腐蚀疲劳过程中氢与缺陷的相互作用。

文献[7]用正电子湮没谱和加热释氢方法研究了低合金高强钢CF断裂后样品的第一和第二阶段断裂区, 初步获得了断裂过程中氢-缺陷相互作用和氢致开裂的微观机理。本文用正电子湮没寿命谱测量了经若干小时腐蚀疲劳后样品切片的加热释氢曲线, 获得腐蚀疲劳过程中预裂缝扩展前氢与缺陷相互作用的微观信息。

1 实验方法

实验所用40CrNiMo钢化学成分和热处理制度见文献[7]。以CF3样品腐蚀疲劳曲线为依据, CF3腐蚀疲劳开裂全程约5.5h, 腐蚀疲劳4h预裂缝扩展~1mm。选取分别经1h、2h和4h腐蚀疲劳试样, 以预裂缝为对称面, 用电火花线切割向两边各取下0.5mm厚的样品切片, 用金相砂纸磨平, 与²²Na源(衬底为Ni箔)构成三明治样品结构, 并分别记为CF301h、CF302h和CF304h。正电子湮没寿命测量时将源中心(源斑点直径~ ϕ 2—3mm)放置于腐蚀疲劳试样预裂缝A₀下约2mm处, 但释氢前还测量了A₀处。正电子湮没实验和退火实验同文献[7]。

* 中国科学院腐蚀科学开放研究实验室资助课题

2 实验结果和讨论

CF301h、CF302h和CF304h中心切片及其随后释氢过程的正电子湮没寿命谱用三成分自由拟合解谱。 τ_1 归之于正电子在样品体内湮没和位错湮没(也包含源衬底中湮没贡献), τ_2 归之于正电子在空位团(或微洞处)的湮没寿命。其对应强度分别为 I_1 和 I_2 。其相对变化可表征腐蚀疲劳过程中以及释氢过程中位错密度及空位团(或微洞)数目的相对变化。 τ_3 归之于正电子在源衬底及样品表面的贡献, τ_3 值在1.1—1.2ns, $I_3=1.0\%$ 。

加热释氢前CF301h、CF302h和CF304h的正电子湮没寿命见表1。对于 $A_0+2\text{mm}$ 测量点,CF302h的 τ_1 和 τ_2 值小于CF301h的;CF304h的 τ_1 和 τ_2 值接近于CF301h的。而在 A_0 处测量的CF304h的 τ_1 值和 τ_2 值小于CF301h和CF302h的,这表明随腐蚀疲劳时间增加 τ_1 和 τ_2 值却因氢的屏蔽作用而减小。根据氢对正电子湮没的屏蔽作用,可以认为氢主要以受传导电子屏蔽的质子氢存在于捕获位。氢与捕获缺陷形成具有一定结合能的复合体,而氢-缺陷结合能主要来自库仑相互作用、化学相互作用以及弹性交互作用。

表1 释氢前腐蚀疲劳样品的正电子寿命

Table 1 Positron annihilation lifetime before hydrogen release

腐蚀疲劳 时间/h Corrosion fatigue time	样品 Sample	测量点 Measured point							
		A_0				$A_0+2\text{mm}$			
		τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$
1	CF301h	146±2	89±210	137±3	79±5	298±20	10±2	239±15	20±5
2	CF302h	142±2	84±2	131±4	75±5	269±15	16±3	218±11	24±5
4	CF304h	140±3	81±4	139±3	80±4	255±16	18±4	243±15	19±4

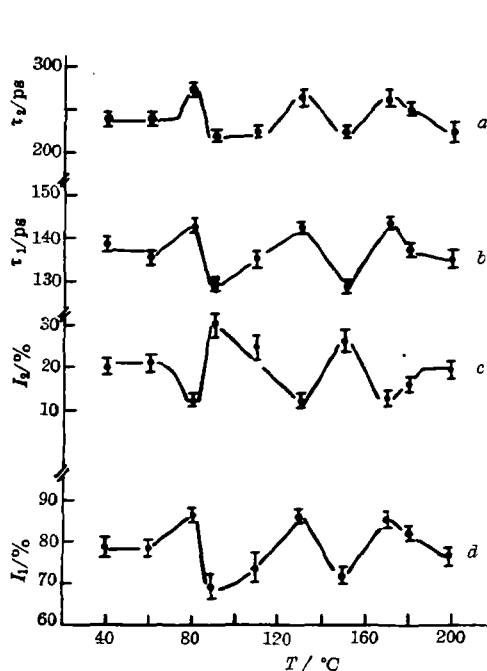


图1 CF301h的正电子寿命参数-释氢退火曲线
Fig.1 Positron life parameters vs annealed temperature for corrosion fatigue 1h (CF301h)

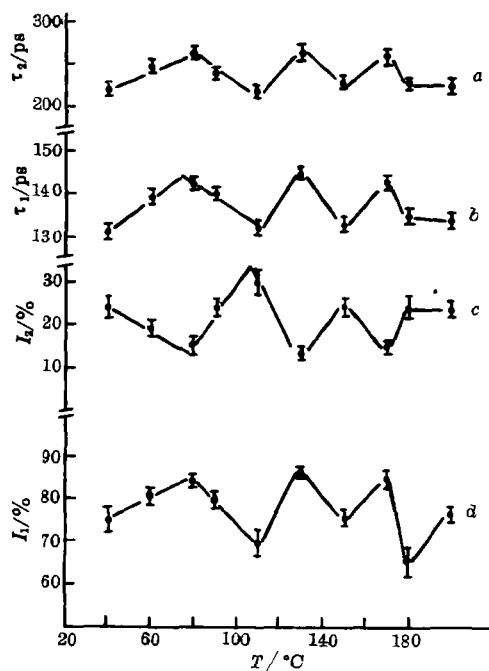


图2 CF302h的正电子寿命参数-释氢退火曲线
Fig.2 Positron life parameters vs annealed temperature for corrosion fatigue 2h (CF302h)

图1—3示出CF301h、CF302h和CF304h的正电子寿命参数—释氢退火曲线。CF301h的 I_2 - T 曲线(图1c)的 I_2 最低点分别为80、130和170℃, CF302h的 I_2 最低点也分别为80、130和170℃(图2c曲线), 而CF304h的 I_2 最低点分别为60、120和180℃(图3c曲线)。根据Choo和Lee^[3]热分析氢在纯Fe中的捕获位可知, 氢从晶界、位错和空位团(或微洞)中释出的 T_c 点依次升高, 即氢-晶界、氢-位错和氢-微空洞的结合能是依次升高的, 因此这些极点分别对应于氢以较大速率从晶界(80和60℃)、位错(130和120℃)及空位团(或微空洞)(170℃)处释出。根据上述的 T_c 点可估算出氢与缺陷的结合能(列于表2)。

对应于晶界释氢点, 不同腐蚀疲劳时间的样品释氢后 τ_1 值分别增加7、5和6ps, τ_2 值分别增加36、16和22ps, τ_2 增至275ps。根据晶界的位错模型, 晶界释氢前后 τ_1 的变化表征晶界处位错释氢前后的变化。已有的数据表明, 通常晶界和氢的结合像位错那样有效^[8]。图4b曲线示出了晶界释氢后 τ_1 值随CF时间而增加。晶界释氢

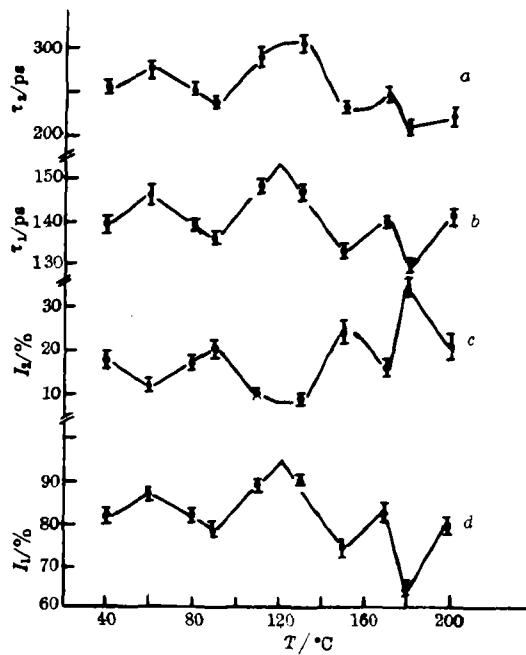


图3 CF304h样品正电子寿命参数—释氢退火曲线

Fig.3 Positron life parameters vs annealed temperature for corrosion fatigue 4h (CF304h)

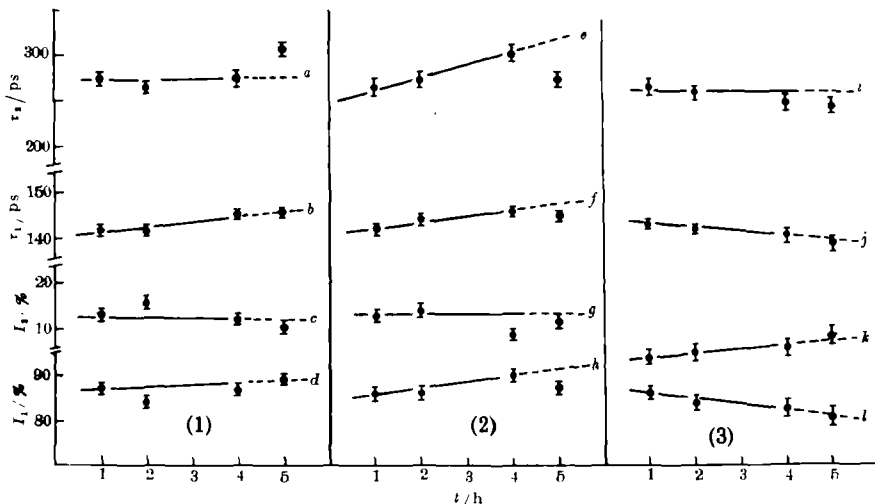


图4 正电子湮没参数与腐蚀疲劳时间的关系

(1) 对应于晶界释氢温度点 T_c 。(2) 对应于位错释氢温度点 T_c 。(3) 对应于空位团释氢温度点 T_c 。

Fig.4 Positron annihilation parameters(τ_1 , τ_2 , I_1 and I_2) as functions of corrosion fatigue time at the hydrogen-release temperature T_c .

(1) For grain boundaries (2) For dislocations (3) For vacancy clusters or microvoids

时对应于有杂质偏析的晶界或相界(如钢中板条状马氏体与母相之界面), 或者是晶界附近

碳化物释氢的结果。40CrNiMo钢300℃回火时晶界偏析的主要是碳化物,此外还有Ni、P和S等。TEM观察证实了碳化物沿晶界析出(图5)。碳化物-氢结合能比较高,但当捕获氢量较多时会降低其结合能。此外碳化物能促使晶界捕获氢增加^[9]。因此晶界释氢时 τ_2 可表征晶界碳化物捕获氢的能力。

从图1—3还可以看到随CF时间增加,晶界释氢温度从80℃降至60℃,表明CF过程中被晶界捕获的氢增加较快,使氢-晶界结合能随腐蚀疲劳时间增加而降低(见表2)。氢与晶界结合能逐渐降低有利于氢沿晶界运动。捕获氢量增加会增强晶界-氢相互作用,降低晶界之间的结合能,使预裂缝-扩展就沿晶界发展,发生沿晶断裂^[14]。



图5 CF304h样品的晶界碳化物偏析

Fig.5 Carbide segregation along grain boundary
sample CF304h

130℃位错释氢后, τ_1 值比释氢前分别增加7、12和12ps。

位错释氢时上述样品的 τ_2 分别增大40—50ps,这可能是位错线附近的空位团-氢复合体或位错割阶松驰结构释氢。CF304h样品位错释氢的 T_c 点在110℃和130℃之间,如根据 $\tau-T$ 曲线^[14],极点在110℃,因此可认为CF304h位错释氢的 T_c 点在120℃附近。位错-氢的结合能也由22.1kJ/mol降至19.3kJ/mol,Johnson及其合作者^[10]发现在低氢浓度下(10^{-6} at.%)铁和钢中位错-氢结合能为49—58kJ/mol;而电解充氢时位错-氢结合能为^[11]20.67kJ/mol,估计铁中氢含量为 10^{-6} g/g。结合能与钢中氢浓度相关,可以估计在CF301h样品中位错捕获氢量要低于 10^{-6} g/g,而腐蚀疲劳4h后(CF304h)位错捕获氢量可能略高于电解充氢样品。图3 τ_1-T 曲线上对应位错释氢峰面积及峰高要比图1和图2对应峰值大得多。从平均寿命曲线上也可以看到同样的结果。由于质子氢的电荷屏蔽效应,正电子湮没在位错释氢前后的变化 τ_1 正变于释出的氢量。这都表明了位错捕获氢量随CF时间增加,而以CF304h捕获氢量为最多。

表2 氢-缺陷结合能及其对应的 T_c

Table 2 Hydrogen-defects binding energy and corresponding temperature for different traps

样品 Sample	晶界 Grain Boundary		位错 Dislocation		空位团 Vacancies cluster	
	$E_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$E_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$E_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$
CF301h	15.8	80	22.1	130	37.9	130
					41.3	170
CF302h	15.8	80	22.1	130	37.9	130
					41.3	170
CF304h	14.6	60	19.3	120	35.9	120
					41.3	170

位错释氢后 τ_1 和 I_1 值随CF时间而增加,如图4/及图4h曲线所示。在观察不同腐蚀疲劳

时间位错释氢时 τ_1 变化中, 可以认为正电子在样品中自由湮没率不变, 则 τ_1 和 I_1 的变化能表征位错贡献增大, 即反映出位错在腐蚀疲劳过程中增殖, 这与断裂后样品研究结果一致。

位错释氢时 τ_2 随CF时间增加较多, 如图4e曲线所示, 但 I_1 (图4g曲线) 几乎不随CF时间变化。CF304h在120℃释氢后达到 304 ± 20 ps, 相当于6—10个单空位大小^[12]。从 τ_2 释氢后增大的幅度可知位错线附近的空位团捕获氢量随腐蚀疲劳时间增加, 这些氢量由位错输运而来。

170℃为空位团(或微空洞)释氢的 T_c 点, 释氢后 τ_2 增大约30ps, 但 τ_2 值几乎不随CF时间增大, I_2 却随CF时间增大(见图4i和k曲线)。170℃空位团释氢对 τ_1 值分别增加14、9和8ps, 但 τ_1 和 I_1 却随CF时间增加而减小, 因此 τ_1 和 I_1 变化不能归之于疲劳产生的位错释氢, 可能归之于马氏体板条内位错释氢。马氏体板条内具有高位错圈已被TEM观察到, 但有待于进一步实验验证。

位错释氢时(130℃及120℃)和空位团(或微空洞)释氢时(170℃) τ_2 都增加表明空位团或微空洞释氢分步发生。当它们捕获氢量较多时, 氢—空位团结合能降低^[9]。因此, 空位团或微空洞在130℃释氢是可能的。

在腐蚀疲劳过程中缺陷对氢的捕获可分为动态捕获和静止捕获。正电子湮没结果表明疲劳产生位错捕获氢后, 可动位错能把氢输运离开氢源——腐蚀疲劳裂缝尖端^[7], 或者在位错线附近形成Cottrell气氛, 或者被运动位错割阶形成的空位或空位团捕获。氢与位错相互作用使位错增殖(如图4f和g曲线); 而钢中回火马氏体板条组织中高位错圈、晶界及其偏析的碳化物捕获氢为静态捕获。

氢对腐蚀疲劳预裂缝扩展或裂缝生长起着重要作用。腐蚀疲劳裂缝生长可表示为下列三部分之和^[13]

$$(da/dn)_E = (da/dn)_I + (da/dn)_{SCC} + (da/dn)_{CF} \quad (1)$$

式中, 下标I、SCC和CF分别表示裂缝在惰性介质、应力腐蚀和腐蚀疲劳下的裂缝生长。式中第三项正比于每疲劳周期裂缝尖端的氢浓度^[13], 并决定于缺陷捕获的氢量, 即氢与缺陷的相互作用。上述结果不仅给出了开裂前缺陷捕获的氢量, 而且还大致给出了预裂缝扩展初期(CF304h)缺陷捕获的氢量。根据我们的结果, 上式第三项可以写成

$$(da/dn)_{CF} = (da/dn)_{GB} + (da/dn)_D + (da/dn)_V \quad (2)$$

式中, 下标GB、D和V分别表示晶界、位错和微空洞。在预裂缝扩展初期, 晶界捕获氢量与预裂缝沿晶扩展密切相关^[7,14], 而在快速开裂阶段主要决定于空位团或微空洞捕获氢量^[7,14]。但位错捕获氢与裂缝生长的关系不如其他两类缺陷密切, 主要起输运氢的作用。然而位错与氢的相互作用也是重要的CF微观过程。

本工作还须进一步改进, 如使用微型试样, 可以避免使用线切割样品切片以及使用含碳量较低试样, 使TEM容易观察到CF过程中的位错增殖。

3 结 论

1) 腐蚀疲劳过程中产生的位错、空位团等疲劳缺陷, 以及钢中晶界和相界是氢的捕获位, 其捕获氢量随腐蚀疲劳时间增加。在预裂缝扩展时这些捕获位捕获的氢量最多。

2) 位错捕获的氢与位错交互作用促进了位错增殖, 位错密度随腐蚀疲劳时间增加。位

错-氢结合能随捕获氢量增加而降低。这有利于氢由可动位错输运至晶界及空位团。

3)空位或空位团与氢相互作用,使空位团尺寸增大,数目增多。

4)晶界与氢相互作用能随腐蚀疲劳时间即晶界捕获氢量而降低。碳化物沿晶界析出增加晶界捕获氢量。至预裂缝扩展时,晶界-氢结合能降至最低,有利于氢沿晶界运动,降低晶界上原子之间的结合力,促进预裂缝沿晶开裂。

5)位错、晶界和空位团因释放氢而增加正电子湮没寿命,可以解释为氢以传导电子屏蔽的质子氢或原子氢存在于缺陷区,从而减少正电子的捕获几率。

同济大学近代物理实验室陈玲燕教授和项开华同志在正电子实验方面给以帮助,特此致谢!

参 考 文 献

- 1 Congleton J, Craig I H. In: Parkings R N ed. Corrosion processes. London: Applied Science Pub, 1982:209
- 2 郑文龙. 金属学报, 1986; A275:22
- 3 Choo W Y, Lee J Y. *Metall Trans*, 1982; 13A:135
- 4 Lee Sungman, Lee J Y. *Metall Trans*, 1986; 17A:181
- 5 Hansen H E, Nielsen H K, Nielsen B et al. In: Jain P C, Singru R M, Gopinathanm K P ed. Singapore: Positron annihilation, World Science Pub, 1985:482
- 6 Shim In- Ok, Byrne J G. *Mater Sci Eng*, 1990; A123:169
- 7 俞方华, 项开华, 郑文龙等. 核技术, 1993; 16(6)
- 8 Hirth J P. In: Orian R A, Hirth J P, Smialowski ed. Hydrogen degradation of ferrous alloy. Park Ridge, New Nersey Noyes Pub, 1985:137
- 9 Kedzierrzawski P. In: Orian R A, Hirth J P, Smialowski M ed. Hydrogen degradation of ferrous alloy. Park Ridge, New Nersey: Noyes Pub, 1985:282, 287
- 10 Kedzierrzawski P. In: Orian R A, Hirth J P, Smialowski M ed. Hydrogen degradation of ferrous alloy. Park Ridge, New Nersey: Noyes Pub, 1985:278
- 11 Cao Bisong, Yu Weizhong, Gu Binglin et al. In: Jian P C et al ed. Positron annihilation, 1985:582
- 12 Hautojarvi P. In: Hasiguti R R, Fuziwara ed. Positron Annihilation. The Japan Institute of Metals, 1979:177
- 13 Floreen S F. In: Orian R A, Hirth J P, Smialowski M ed. Hydrogen degradation of ferrous alloy. Park Ridge, New Nersey: Noyes Pub, 1985:809
- 14 俞方华, 郑万辉, 郑文龙. 40CrNiMo钢海水腐蚀疲劳氢致开裂微观机理的正电子湮没谱研究. 中国腐蚀与防护学报, (待发表)

(1991- 12- 03收到 1992- 05- 25修回)

A study of hydrogen—defects interaction in corrosion fatigue process by positron annihilation

Yu Fanhua Zheng Wanhui

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Zheng Wenlong Zhu Xiying Su Limin Min Guoquan

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200433)

Abstract

Positron annihilation spectroscopy and thermal release of hydrogen have been employed to study the 40CrNiMo high strength steel in seawater corrosion fatigue process before fracture. It was found that dislocations, vacancy clusters or microvoids and grain boundaries were the trapping seats for hydrogen, the amount of hydrogen trapped by these defects increased with corrosion fatigue duration. Dislocation multiplication and the increase of number and size of vacancy clusters or microvoids due to interaction between hydrogen and defects were observed. In addition, interaction energy between hydrogen and both dislocation and grain boundary, especially the latter, decreased with corrosion fatigue duration, which may be favourable to promote hydrogen movement and the pre-cracking fracture along grain boundaries.

Keywords: Positron annihilation Hydrogen—defects interaction
Corrosion fatigue