氢鼓泡的形核、长大和开裂

任学冲① 单广斌① 褚武扬① 宿彦京① 高克玮① 李金许① 乔利杰① 江 波②
陈 刚② 崔银会②

(① 北京科技大学材料物理系, 北京 100083; ② 马鞍山钢铁公司技术中心, 马鞍山 243000. E-mail: renxchong@163.com)

摘要 用显微镜原位观察了车轮钢中氢鼓泡的长大过程, 用块状非晶观察了氢鼓泡破裂后的局部断口形貌. 结果表明, 氢鼓泡形核、长大和开裂的过程如下: 氢使过饱和空位浓度急剧升高, 空位聚集成空位团后, 随着空位和氢的不断进入长大成氢鼓泡. 随氢压升高, 基体变形可使近表面鼓泡鼓出表面; 氢压进一步升高可使鼓泡开裂, 体积增大使氢压下降引起止裂; 随氢进入氢压进一步升高, 可使止裂裂纹重新扩展直至鼓泡破裂.

关键词 氢鼓泡 形核和长大 开裂和破裂

钢在充氢时表面会出现氢鼓泡[1~6], 如强度很高, 则严重充氢(大电流充氢或 H_2S 中浸泡)时会出现氢致裂纹(即发裂), 它和断口上的白点和鱼眼相对应[5]. 对没有塑性变形的 PZT 陶瓷, 充氢时微裂纹在晶界形核[7]. 对钢, 氢鼓泡可在夹杂、第二相或晶界上形核, 但大多数情况下则在晶内形核[4]; 在试样表面可同时出现氢鼓泡和氢致裂纹[5]. 但到目前为止, 氢鼓泡形核、长大的机制以及它和氢致裂纹的关系还不清楚. 氢鼓泡可能的形核机制有两种: 一是空位聚集成空洞后氢再进入. 在完整晶体中形成一个半径 50 nm 的球形空腔需要聚集约 2×10^7 个空位, 室温时热平衡空位浓度仅为 10^{-18}~10^{-17}, 故空位聚合机制成立的先决条件是要存在极高的过饱和空位浓度. 另一种鼓泡形核机制示意如图 1, 氢进入微观缺陷 A(图 1(a)), 复合成 H_2 后产生氢压, 当它等于原子键合力时, 原子键断开形成微裂纹(图 1(b)). 在氢压作用下通过周围材料局部塑性变形, 裂纹钝化成含 H_2 的空洞(氢鼓泡), 这时鼓泡直径约等于裂纹长度(图 1(c)). 鼓泡不能通过变形而长大, 因此, 要使鼓泡长大只有使鼓泡重新开裂(图 1(d)), 裂纹钝化后就会使鼓泡体积增大. 即鼓泡要先开裂才能长大.

钢在充氢过程中可同时观察到约 30 nm 的小鼓泡(用 TEM)以及 200 μm 的大鼓泡[4]. 这表明在充氢过程中, 鼓泡能不断长大. 但到目前为止还没有直接观察到鼓泡的长大过程, 从而无法判断鼓泡形核长大的机制. 试样表面的氢鼓泡破裂后, 就会显示出鼓泡所在地的局部断口. 如果鼓泡所在地显示氢致开裂断口花样(如解理或准解理), 则鼓泡按图 1 的机制形核、扩展. 如鼓泡所在地的断口是光滑的凹坑, 则一定是通过空位聚集形成鼓泡. 因此, 本文将把鼓泡长大过程的原位观察和鼓泡破裂后局部断口的形貌观察相结合, 从而判定氢鼓泡形核长大的机理.

1 实验过程

本文用成分为 0.62C, 0.29Si, 0.74Mn, 0.18Cr(质量分数)的车轮钢以及名义成分为 $Zr_{41.2}Ti_{38}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 的块状非晶. 试样表面抛光后, 在 0.5mol/L H_2SO_4+0.25g/L AS_2O_3 溶液中阴极充氢. 将充氢后的试样擦干放入一端封口充满硅油的集气管中, 根据室温放出的氢体积, 可计算试样中可扩散的氢浓度[7].

用偏光显微镜观察表面氢鼓泡, 用光学形貌仪测量氢鼓泡的三维形貌, 用 SEM 观察鼓泡破裂后的局部断口形貌. 通过间断式充氢(先充氢, 取出观察后再充氢)没有看到原始鼓泡的长大. 很可能鼓泡表面在空气中会形成氧化膜, 从而阻碍空位进入, 故鼓泡和空气接触就不再长大. 因此我们用包有隔水膜的镜头伸入充氢溶液进行原位观察.

2 结果及讨论

对车轮钢, 电流密度 i = 0.1 mA/cm^2 充氢后, 10 个试样均没有氢鼓泡, 当 $i\geqslant0.3$ mA/cm^2 充氢后, 所有试样均有氢鼓泡, 当 i = 0.2 mA/cm^2 时, 一半试样有氢鼓泡, 10 个试样的平均可扩散氢浓度为 $C_H = 0.3\times10^{-4}\% = 1.7\times10^{-5}$(H/Fe). 它就是产生氢鼓泡的临界氢浓度. 图 2(a)是典型的氢鼓泡, 直径约 10 μm. 图 2(b)是大电流充氢 24h 后形成的大鼓泡, 直径约 1 mm. 用光学形貌仪测出该鼓泡 A 点处的高度为 5 μm, 沿 X 和 Y 方向高度逐渐变小, 如图 2(c). 这是一个中

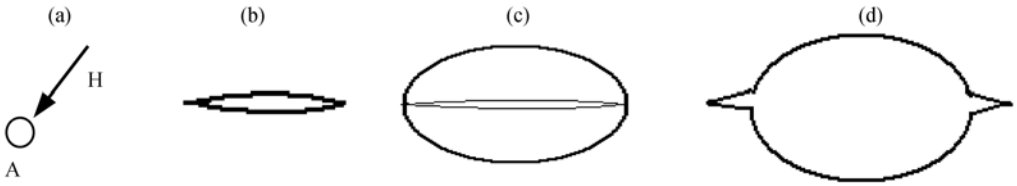

图 1 氢压裂纹钝化成鼓泡示意图

(a) H 进入缺陷 A, (b) 氢压裂纹形核, (c) 裂纹钝化成鼓泡, (d) 鼓泡开裂

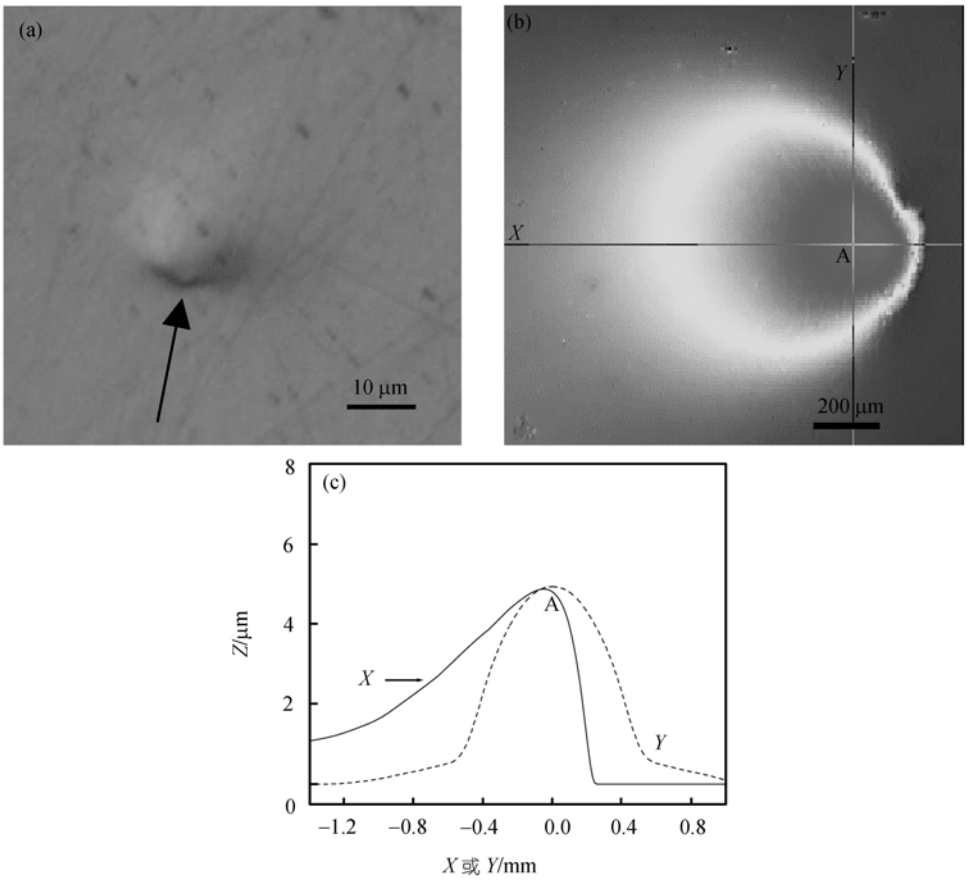

图 2 车轮钢的氢鼓泡及其高度分布

(a) 偏光下的鼓泡, (b) 光学形貌仪下的鼓泡, (c) 鼓泡的高度分布

间高四周低的饼.

把显微镜伸入溶液, 用 500 mA/cm^2 充氢 2 min 后形成一个鼓泡 abcd, 如图 3(a), 其中 A 和 B 是夹杂, 可作为标记, E 是溶液中附着在试样表面上的气泡. 继续充氢 1 min, 鼓泡从 abcd 长大成 efgh, 如图 3(b). 原来的气泡 E 消失, F 和 G 是新形成的气泡.

车轮钢充氢试样中氢鼓泡的截面如图 4 所示. 对小的氢鼓泡 A, 下方没有裂纹, 如图 4(a); 对大的氢鼓泡 B, 下方有裂纹, 它们沿鼓泡壁形核、长大.

缺口试样在 1000℃, 0.6 Mpa 的 H_2 中气相充氢 8 h, $C_H = 6.7 \times 10^{-4}$%, 打断后获得沿晶断口, 如图 5. 晶界上有大量小的凹坑, 如图 5 上的 A 和 B. 它们内壁光滑, 表明是在晶界面上形核的含氢空腔. 大量含氢空腔在晶界上形核, 使晶界承载面积大大降低, 从而产生沿晶断口. 一旦晶界断裂, 含氢空腔破裂成为上下断口面上的两个凹坑. 晶界面上这些大小深浅不一的光滑凹坑表明, 小的氢鼓泡是由空位聚集而成的带 H_2 空腔.

ZrTiNiCuBe 块状非晶中空位和氢浓度很高(i= 20 mA/cm^2, 充氢 48 h, $C_H = 3310 \times 10^{-4}$%), 鼓泡很容易

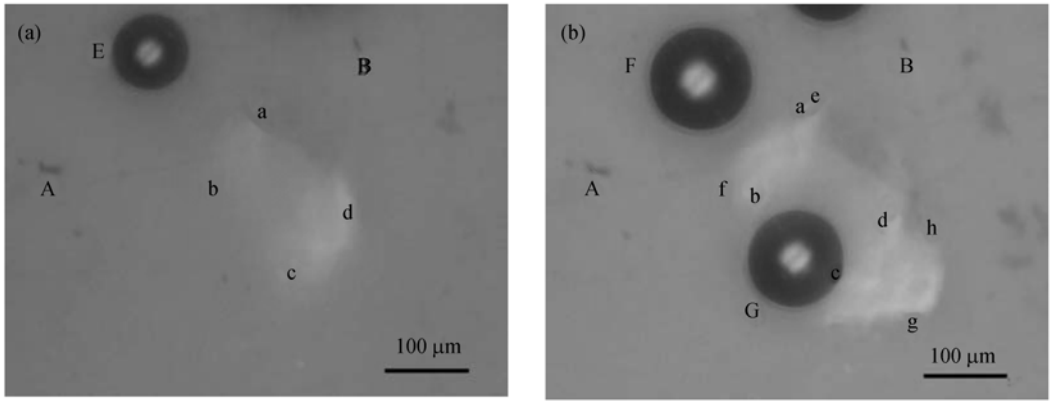

图 3　车轮钢大电流(i = 500 mA/cm^2)充氢时氢鼓泡的连续长大过程
(a) 2min, (b) 3min

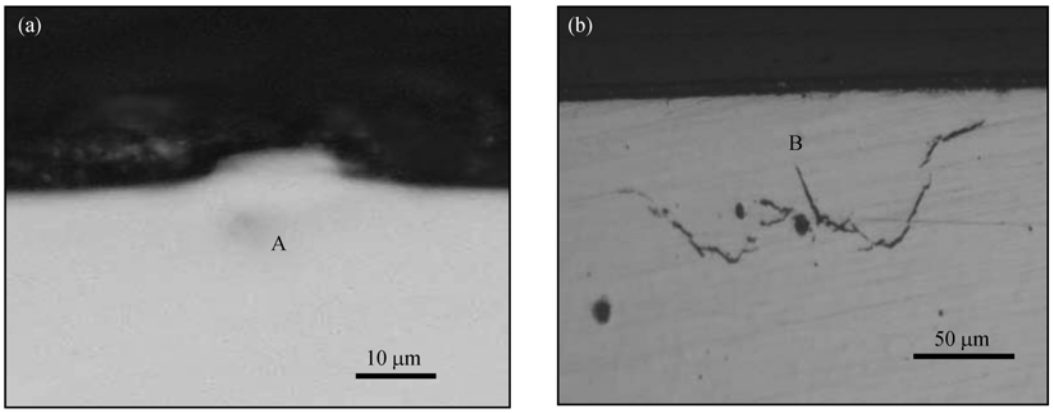

图 4　车轮钢中氢鼓泡的截面
(a) 下方没有裂纹的小鼓泡, (b) 氢压裂纹沿鼓泡壁长大

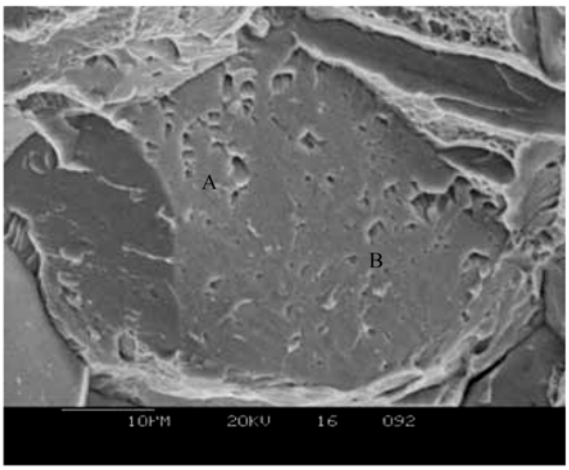

图 5　车轮钢沿晶断口以及晶界氢气泡破裂后留下的凹坑

形成, 并且裂纹容易从鼓泡壁形核、扩展导致鼓泡破裂, 从而可在 SEM 下观察到表面鼓泡的断口形貌, 如图 6. 图 6(a)上 ABCD 的内壁光滑, 对应一个含 H_2 的空腔. 随氢压升高, 扁平鼓泡前端 BC 和 AD 处的应力集中将升高到等于原子键合力, 从而使 BCE 和 ADF 处的原子键断开, 鼓泡一开裂就导致鼓泡破裂, 顶盖被揭去, 从而显示出该鼓泡的断口形貌. 其中, ABCD 是光滑的凹坑, 而裂纹扩展区 BCE 和 ADF 则显示非晶脆性断口(羽毛状花样). 由于该鼓泡破裂后仍在充氢, 故在已破裂的鼓泡断口上又出现一些小鼓泡, 如 a 和 b. 图 6(b)表明, 如果鼓泡开裂并扩展一段距离后没有破裂, 这时随鼓泡体积增大, 氢压急剧下降, 从而扩展的裂纹将止裂于 EF. 继续充氢, 随着氢的不断进入, 氢压升高, 从而使已止裂的裂纹重新扩展. 两次扩展之间有一个时间差, 故存在一条分界线 EF, 它就是断口上的止裂线. 在图 6(b)中, 已破裂鼓泡的局部断口上可看到 3 条止裂线, 这表明这个鼓泡在破裂前经过三次扩展和止裂的过程.

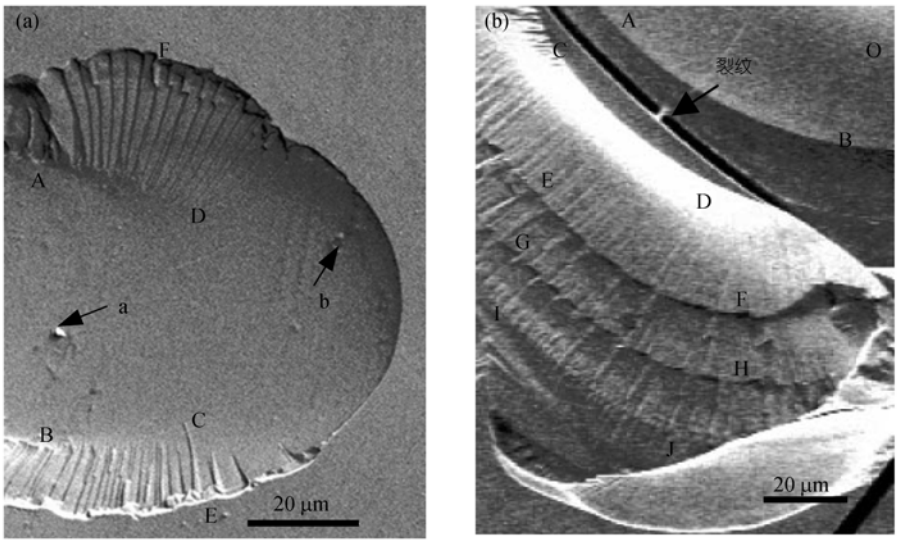

图 6 非晶充氢试样氢鼓泡破裂后的断口形貌

Mclellan 等人的计算表明, 400K 时γ-Fe 中热平衡空位浓度约 $C_V(0) = 10^{-18}$, 氢进入后使空位浓度 $C_V(H)$ 升高几个数量级, 温度愈低, $C_V(H)/C_V(0)$愈高. 例如, 当氢浓度为 $C_H = 1.7 \times 10^{-5}$(H/Fe)(约 0.3×10^{-4}%)时, 400 K 下 $C_V(H)/C_V(0) = 10^{16}$[8]. 假定这个结果也适用于α-Fe(或车轮钢), 则氢鼓泡形成时($C_H^* = 1.7 \times 10^{-5}$H/Fe), 鼓泡周围空位浓度比平衡浓度高 10^{16} 倍, 而非晶中本身就含有很高的过饱和空位浓度. 如此高的过饱和空位很容易聚集成空位团, 氢进入空位团就会复合成 H_2, 产生内压. 一旦出现 H_2, 空位团就被稳定, 成为不可逆缺陷. 空位和 H 进入空位团后就会使含氢气的空腔(即鼓泡)不断长大. 对低强度钢, 当鼓泡内的氢压较低时周围基体就将发生塑性变形, 如鼓泡靠近表面, 则会通过塑性变形而鼓出表面. 随氢压进一步升高, 铁饼形鼓泡前端的应力集中将等于原子键合力, 从而使鼓泡开裂, 氢压裂纹沿鼓泡壁形核长大.

3 总结

氢鼓泡形核、长大和开裂的过程如下: 氢进入材料使过饱和空位浓度大幅度升高, 它们容易聚集成空位团. 氢进入空位团复合成 H_2 使它稳定, 通过空位和氢的不断进入, 含 H_2 空腔长大形成氢鼓泡. 随氢压升高, 基体发生塑性变形, 从而使近表面的鼓泡凸出表面. 氢压继续升高, 铁饼形鼓泡前端的应力集中等于原子键合力后就会使鼓泡开裂. 一旦开裂, 体积增大, 氢压下降, 导致氢致裂纹止裂; 氢压的继续升高可使裂纹重新扩展, 直至鼓泡破裂.

参 考 文 献

1 Sminlowski M. Hydrogen in Steel. New York: Pergaman Press, 1962. 327
2 Hirth J P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. Metall Trans, 1980, 11A: 861~875
3 Steiner J E. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels. Ohio: Merals Park ASM, 1982. 55
4 Chu W Y, Gao K W, Huang Y Z, et al. Initiation of fissure from hydrogen blister in rail steel. Corrosion, 2000, 56: 1046~1049
5 褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 191
6 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 等. 断裂与环境断裂. 北京: 科学出版社, 2000. 122
7 Peng X, Su Y J, Gao K W, et al. Hydrogen fissure in PZT ferroelectric ceramic. Materials Letters, 2004, 58: 2073~2075[DOI]
8 Mclellan R R, Xu Z R. Hydron-induced vacancies in the iron lattice. Scripta Mater, 1997, 36: 1201~1205[DOI]

(2004-11-04 收稿, 2005-06-17 收修改稿)