科 学 通 报
第 42 卷 第 23 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 12 月

【专题评述】

环境断裂微观机理研究

褚武扬 高克玮
(北京科技大学材料物理系,北京 100083)

关键词 氢脆 应力腐蚀 液体金属脆 位错

1 环境断裂机理

环境断裂是指氢致开裂、应力腐蚀以及液体金属脆. 由于他们能导致正在服役的构件发生灾难性的脆断事故,故几十年来一直受到重视. 到目前为止,环境断裂的宏观规律、影响因素等已基本弄清,但对于其微观机理仍存在争议.

材料中的氢能引起各种损伤[1],如原子氢在缺陷处复合成分子氢,其内压能产生鼓泡或裂纹(如钢中白点,酸洗或 H_2S 中浸泡产生的裂纹);氢形成氢化物或诱发马氏体相使材料变脆;高温高压环境下的氢腐蚀. 以上称为不可逆氢脆(氢损伤). 另外,由原子氢扩散、富集而引起的氢致塑性损失和滞后开裂称为可逆氢脆. 各种不可逆氢脆的机理已经清楚[1];但对氢致开裂(可逆氢脆)机理,仍有很大争议. 已提出的机理主要有:氢压理论;氢降低原子键合力或表面能理论;氢促进局部塑性变形从而促进断裂的理论[1].

应力腐蚀按其机理可分为氢致开裂型和阳极溶解型两类. 关于阳极溶解型应力腐蚀(如黄铜在氨水,奥氏体不锈钢在沸腾 $MgCl_2$ 溶液)的机理一直有争议. 早期提出的机理主要有:沿晶界择优溶解;应力引起离子吸附;应力或蠕变使钝化膜破裂;滑移溶解机理等[1]. 新提出的机理有:应力集中提高表面原子的活性[2];钝化膜阻碍位错发射导致脆断[3];溶解促进局部塑性变形导致应力腐蚀[4~6]. 关于液体金属脆断,已提出的机理有:应力诱导溶解[7];裂尖前方形成键合力减弱的新合金[8];吸附降低表面能或键合力[9];吸附促进局部塑性变形导致脆断[10].

任何断裂过程均是微裂纹形核、扩展的结果;裂纹形核是关键. 通过原子键断开,空位聚集形成孔洞以及表层金属局部溶解可形成微裂纹(或微孔洞). 应力腐蚀中的滑移溶解理论就认为通过局部溶解而形成表面裂纹或使原裂纹连续扩展,但应力腐蚀时裂纹往往在内部不连续形核[1],试样内部和溶液不接触,故无法通过金属溶解而形成不连续微裂纹. 只有当空位高度过饱和时(如中子辐照)才有可能聚集成空洞. 除非局部应力接近原子键合力,否则应力引起的空位过饱和度也不大. 故一般情况下,环境断裂微裂纹不大可能通过空位聚合而形核. 因此,通过原子键断开形成微裂纹应当是最合理的方式. 原子键合力 $\sigma_{th}=(0.03\sim0.1)E$, E 为弹性模量. 断裂力学表明,宏观裂尖前方存在屈服区,其中的最大应力 $\sigma_{max}=(3\sim5)\sigma_s$[11], σ_s 为屈服应力,约为 $10^{-3}E$. 因此, σ_{max}要比键合力小 1~2 个数量级. 氢、液体金属或腐蚀溶液中阴离子吸附有可能使表面能或键合力下降,但不可能下降 1~2 个数量级,因而宏观应力集中不足以引起原子键断开而形成微裂纹. 但是,从位错角度来看有可能出现很高的局部应力集中. 例如塞积位错群前端的应力是外加应力的 n 倍(n 为塞积位错数);因此,当 $n=100\sim1\,000$ 时,位错塞积群前端的应力集中可等于原子键合力,从而导致微裂纹形核[12]. 另一方

面,在恒载荷(或恒位移)下裂纹发射位错后就会形成一个无位错区(DFZ),它是畸变很大的弹性区[13]. 计算表明,在原裂纹(发射位错后钝化为尖缺口)顶端和DFZ中存在两个应力峰值,随外加应力强度因子增大,这些应力集中有可能等于原子键合力[14],从而导致裂纹从原裂纹顶端或在DFZ中形核[13]. 由此可想象,任何微裂纹的形核均和位错发射、运动及塞积有关,位错发射和运动是微裂纹形核的先决条件.

2 环境断裂的位错层次研究

在透射电子显微镜(TEM)中原位拉伸是从位错层次研究裂纹形核的最直接手段. 实验表明,无论是韧性材料[13]还是脆性金属间化合物[15,16],拉伸时裂尖先发射位错,形成DFZ之后,纳米尺寸的微裂纹才从原裂纹顶端或在DFZ中形核. 对韧性材料,微裂纹一旦形核,很快钝化成孔洞或缺口;对脆性材料,微裂纹解理扩展. 因此,用裂纹是否发射位错作为韧脆判据[17]并不适用于金属材料.

关于氢致开裂,早期的实验指出,氢能促进局部塑性变形,当它发展到临界条件时就引起微裂纹形核[1]. TEM原位观察发现,氢能促进位错发射和运动[18]. 通过两组[111]位错的合并,形成一个带有 n 个多余半原子面的[001]大位错(体心立方材料),n 个半原子面下方就构成一个劈形微裂纹. 位错周围的氢进入微裂纹形成 H_2,其内压促进此微裂纹成为稳定的解理裂纹核[19],最近的工作表明,氢促进位错发射和运动并形成DFZ,在很低的外应力下DFZ中的应力集中就可等于被氢降低的原子键合力,从而使氢致微裂纹在DFZ中形核[20]. 把氢促进局部塑性变形理论和氢降低原子键合力理论以及氢压理论相结合,提出了氢致韧断机理[21].

关于阳极溶解型应力腐蚀,在TEM中原位观察发现,腐蚀过程本身能促进位错发射和运动,并形成DFZ;随着腐蚀促进位错的发射和运动,DFZ不断减薄从而使其应力峰值等于原子键合力,导致应力腐蚀微裂纹在DFZ中形核;而介质的存在又阻碍微裂纹钝化成孔洞[22]. 关于液体金属脆断,在TEM中原位观察发现,液体金属吸附后能促进位错发射和运动,并形成DFZ;当吸附促进的位错发射和运动发展到临界条件时,微裂纹就会在DFZ中(包括原裂尖)形核,并解理扩展[23]. 用激光云纹干涉法测量大块试样缺口前端位移场,发现通氢气和介质(腐蚀过程)以及液体金属吸附都能使缺口前端的塑性区及其中的应变量明显增大[24]. 这就表明,对大块试样,环境(氢、腐蚀介质,液体金属)也能促进局部塑性变形(即促进位错发射和运动).

以上一系列工作表明,任何韧性和脆性(脆性材料、氢脆、液体金属脆、应力腐蚀)微裂纹的形核均是位错发射和运动达到临界状态,从而局部应力集中等于原子键合力的结果;环境(氢、液体金属、应力腐蚀介质)通过促进位错发射、运动以及阻碍纳米裂纹钝化从而导致低应力脆断.

3 环境促进位错发射和运动的原因

环境促进位错发射和运动是环境脆断的先决条件,也是其共性. 但不同的环境促进位错发射和运动的原因并不相同,氢为何能促进位错发射和运动呢? 发射位错的临界应力强度因子 K_{Ie} 和弹性模量 E 成正比;氢降低原子键合力就会降低 E,从而使 K_{Ie} 下降,即促进位错的发射[20]. 使位错源增殖的临界应力和位错应变能成正比,包围位错的氢气团能跟着位错一起

运动，它使位错应变能降低，从而降低位错增殖的临界应力，即氢促进了位错的增殖[19]．在外力作用下，螺位错周围的氢气团不再对称，从而有一个附加力作用在位错上，它协助外力促进位错的运动[25]．氢气团的弹性屏蔽作用使带氢位错和不带氢位错的互作用力小于两个不带氢位错间的互作用力(它是位错运动阻力)，即氢使位错运动阻力下降[26]．

腐蚀过程本身为何能促进位错发射和运动呢？阳极溶解(腐蚀)会产生空位和双空位，双空位能促进刃型位错的攀移[27]．由于腐蚀促位错发射、增殖和运动主要是滑移[22]，故渗透力(过饱和双空位)促进位错攀移仅仅是一个次要原因．最近的实验表明，腐蚀过程中在表面钝化膜和金属基体之间的内界面上会产生一个大的附加拉应力[28]．因为腐蚀时表面会形成钝化膜(氧化膜)，金属离子通过和膜中阴离子交换而向外运动进入溶液，这时在基体和钝化膜的内界面处就会留下很多空位，这部分材料将收缩，而试样其余部分阻碍它收缩，从而就会在内界面上产生一个附加拉应力．实验表明，随钝化膜的长大，这个附加拉应力增大并达到稳定值[28]．这表明，在腐蚀或应力腐蚀过程中这个附加拉应力一直存在，它能协助外应力促进位错的发射和运动．

液体金属吸附为何能促进位错发射和运动呢？这和吸附降低表面能 γ 有关．上面指出，K_{Ie}和 E 成正比，吸附降低表面能就会降低局部弹性模量 E，从而使 K_{Ie}下降，促进位错发射[23]．另外，贯穿薄膜试样的位错，其运动阻力要增加一项 $2\gamma/L$，其中 L 为薄膜试样厚度，它很小，故这一项是主项；吸附降低 γ 就使位错运动阻力下降，从而促进位错运动[23]．因为对金属材料来说任何脆断均以位错发射、运动(局部塑性变形)为先导，故必须用 Orowan 理论 $K_{IC}^2/E=2\gamma+\gamma_p$($\gamma_p$ 为塑性变形功，它比 γ 大几个数量级，K_{IC}为断裂韧性)，而不能用 Giffith 理论 $K_{IC}^2/E=2\gamma$．因此，液体金属吸附或氢偏聚晶界仅仅降低 γ 而不降低 γ_p 就无法解释它们使 K_{IC}明显下降的事实．因为任何脆断过程均要先发射位错，从而使裂纹钝化成缺口，我们已导出 $\gamma_p\approx 2\gamma+\gamma_p=\gamma(\pi\rho/4a)$，其中 ρ 为缺口半径，a 为原子间距[29]．由此可对氢致沿晶断裂和液体金属脆断进行定量计算．

4　结束语

环境(氢、应力腐蚀介质，液体金属)能促进位错发射和运动，当它发展到临界状态时，局部应力集中就会等于原子键合力从而导致环境脆断微裂纹的形核和扩展．这是一个新的概念，需要更多的实验事实来支持．各种环境促进位错发射和运动的原因显然并不相同，尽管对各种环境已分别提出了一些解释，但还远远不够，值得进一步研究．关于环境导致脆断的原因，一方面是在更低的外应力(或 K_I)下就能促进位错发射、运动并达到临界状态，从而使断裂应力(或断裂韧性 K_{IC})明显下降；另一方面环境的存在能阻碍已形成的纳米微裂纹钝化成孔洞，其原因有待进一步研究．

致谢　本工作为国家自然科学基金(批准号：19392300-6；59471048；59591913；59671042)资助项目．

参　考　文　献

1　褚武扬著．氢损伤和滞后断裂．北京：冶金工业出版社，1988

2 Galvele J R. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. Corrosion Sci, 1987, 27: 1

3 Sieradzki K, Newman R C. Brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking. Phil Mag A, 1985, 51: 95～132

4 Jones P A. A united mechanism of stress corrosion cracking and corrosion fatigue cracking. Metall Trans A, 1985, 16: 1 133～1 141

5 Kanfman M J, Fink M I. Evidence for localized ductile fracture in the brittle SCC of FCC alloys. Acta Metall, 1988, 36: 2 213～2 228

6 Magnin T, Chieragatti R, Oltra R. Mechanism of brittle fracture in a ductile 310 alloy during SCC. Acta Metall Mater, 1990, 38: 1 313～1 319

7 Nicholas M G, Old C F. Liquid metal embrittlement. J. Mater Sci, 1979, 14: 1～18

8 Soloff N S, Johnston T L. Crack propagation in a liquid metal environment. Acta Metall, 1963, 11: 251～256

9 Kelley M J, Stoloff N S. Analysis of liquid metal embrittlement from a bond energy viewpoint. Met Trans A, 1975, 6: 159～166

10 Lynch S P. Overview of evidence for an adsorption-induced localized slip process. Acta Metall, 1988, 36: 2 639～2 661

11 褚武扬著. 断裂力学基础. 北京:科学出版社,1979

12 Chu W Y, Thonpson A W. Hydrogen effect on brittle fracture of the titanium aluminide. Met Trans A, 1992, 23: 1 299～1 312

13 陈奇志,褚武扬,肖纪美. 韧性裂纹形核的原位观察与研究. 中国科学,A辑,1994,24(3): 291～297

14 Zhu T, Yang W, Go T. Quasi-cleavage process driven by dislocation pileup. Acta Mater, 1996, 44: 3 049～3 058

15 张 跃,王燕斌,褚武扬,等. 金属间化合物脆性微裂纹形核的TEM观察. 中国科学,A辑,1994,24(5): 551～560

16 高克玮,陈奇志,褚武扬,等. 纳米级解理微裂纹的形核和扩展. 中国科学,A辑,1994,24(9):993～1 000

17 Rice J R, Thomson R. Ductile versus brittle behaviour of crystal. Phil Mag A, 1974, 29: 73～97

18 Robertson I B, Birnhaum H K. An HVEM study of hydrogen effect on the deformation and fracture of Ni. Acta Metall, 1986, 34: 353～366

19 王燕斌,褚武扬,肖纪美. 氢致解理断裂机理. 中国科学,A辑,1989,(10):1 065

20 李密丹,张天成,吕 宏,等. 钢中氢促进位错发射、运动以及氢致裂纹形核. 中国科学,E辑,1997,27(6): 481～487

21 蒋兴钢,褚武扬,肖纪美. 氢促进空洞形核的机理. 中国科学,A辑,1994, 24(6): 668～672

22 谷 飚,高克玮,黄一中,等. 腐蚀促进位错发出和运动导致应力腐蚀裂纹的形核. 中国科学,E辑,1996,26(6):481～487

23 宿彦京,吕 宏,王燕斌,等. 液体金属吸附促进位错发射、运动从而导致脆性裂纹形核. 中国科学,E辑,1997,27(5): 392～403

24 张天成,褚武扬. 溶解过程对局部塑性变形的促进作用. 金属学报,1997,33:309～314

25 张统一,褚武扬,肖纪美. 氢致软化机理. 中国科学,A辑,1986,(4):316～326

26 Birnbaum H K, Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity. Mater Sci Eng A, 1994, 176: 191～202

27 Bao G, Chu W Y, Hsiao C M. Facilitating effect of anodic polarization on ambient creep of brass. Corrosion Sci, 1994, 44: 1 437～1 446

28 Lu H, Gao K W, Chu W Y. Film-induced tensile stress during corrosion process for α-Ti. Scripta Mater, 1997 (in press)

29 褚武扬,于广华,程以环,等. 钢的氢致沿晶断裂理论. 中国科学,E辑,1996,26(5): 411～416

(1997-05-16 收稿)