

Ni₃Al+NiAl 双相合金的氢致开裂*

李金许 李红旗 王燕斌 乔利杰 褚武扬

(北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

摘要 利用恒载荷试样和 WOL 试样研究了 Ni₃Al+NiAl 双相合金中氢致裂纹形核的规律以及氢致滞后断裂归一化门槛应力 σ_c/σ_f 与试样中可扩散氢含量 w_{H_0} 的关系。结果表明, 氢致裂纹择优在 NiAl 相中或 Ni₃Al/NiAl 相界面处形核扩展; Ni₃Al 能阻碍氢致裂纹扩展。恒载荷实验表明, 氢致滞后断裂门槛应力随可扩散氢含量的对数线性下降, 即 $\sigma_c/\sigma_f = 0.58 - 0.042 \ln w_{H_0}$ 。

关键词 氢致开裂, Ni-Al 合金, 归一化门槛应力

中图分类号 TG111.91, TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)10-1049-04

HYDROGEN-INDUCED CRACKING FOR TWO PHASE (Ni₃Al+NiAl) ALLOY

LI Jinxu, LI Hongqi, WANG Yanbin, QIAO Lijie, CHU Wuyang

Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: LI Jinxu, associate professor, Tel: (010)62332906, Fax: (010)62332345,

E-mail: ljinxu@sohu.com

Manuscript received 2000-10-03, in revised form 2001-05-17

ABSTRACT The rule of hydrogen-induced crack nucleating and the threshold stress for hydrogen-induced delayed failure as a function of diffusible hydrogen concentration were studied. The results show that hydrogen-induced crack nucleated preferentially in NiAl phase and/or at Ni₃Al/NiAl interface. Ni₃Al could arrested hydrogen-induced crack propagating. The normalized threshold stress for hydrogen-induced delayed failure decreases linearly with the logarithm of the diffusible hydrogen concentration w_{H_0} , i.e. $\sigma_c/\sigma_f = 0.58 - 0.042 \ln w_{H_0}$.

KEY WORDS hydrogen-induced crack, Ni-Al alloy, normalized threshold stress

NiAl 金属间化合物是潜在的高温结构材料, 但由于 NiAl 在室温下拉伸塑性很小^[1,2], 所以, NiAl 合金的发展都有一种向两相或多相合金发展的趋势, 即依靠引入塑性第二相来韧化基体。例如 β -NiAl 和 γ' -Ni₃Al 双相合金就具有较好的室温塑性^[3,4]。无论是 Ni₃Al 还是 NiAl, 其室温脆性均和氢有关^[5-10]。

Ni₃Al 在空气中拉伸的延伸率远低于在真空或氧气中的延伸率值^[5,6]。在水中拉伸, 延伸率则进一步下降^[7]。目前均把这归因于水激发的氢脆。随应变速率的下降, 在空气中拉伸时延伸率不断下降^[8]。这表明, 这种氢脆和原子氢的扩散、富集有关。在 H₂ 中拉伸时也显示氢脆, 但

如果通过钨丝加热产生原子氢则氢脆敏感性更大^[8]。电解充氢后再拉伸也能显示氢脆^[9]。高温充入氢能降低 NiAl 的晶界强度, 在 H₂ 中实验时, 在韧-脆转变温度附近裂纹扩展速率增大^[10]。由于 Ni₃Al 和 NiAl 均存在氢脆敏感性^[7-10], 可以推论两相合金 Ni₃Al+NiAl 也会存在氢脆敏感性。到目前为止, 研究 Ni-Al 系合金的氢脆均用延伸率的下降来衡量, 未见有关在恒载荷 (或恒位移) 条件下氢致滞后开裂的报道。有人认为^[11,12], 在空气中延伸率的下降由氢的表面反应控制, 与原子氢在晶体中的扩散、富集无关。但如果在恒载荷 (或恒位移) 条件下发生滞后断裂, 则一定和氢的扩散、富集有关。因此, 本文研究了 Ni₃Al+NiAl 双相合金发生氢致滞后断裂的可能性, 并寻找其规律。

1 实验方法

Ni-Al 合金铸锭在 1280 °C 均匀化 6 h 后空冷。其成分 (质量分数, %) 为: Al 16.99, Si 0.05, C 0.009, O 0.0011, N 0.0002, 余为 Ni。分析表明, 所得为 Ni₃Al+NiAl 双

* 国家重点基础研究专项基金 G1999065000 及国家自然科学基金 59895150 资助项目

收到初稿日期: 2000-10-03, 收到修改稿日期: 2001-05-17

作者简介: 李金许, 女, 1965 年生, 副教授, 博士

相合金, 其中 Ni_3Al 与 NiAl 的体积比为 7 : 3. 室温时 $\sigma_{0.2}=305$ MPa, $\sigma_b=369$ MPa, $\delta=2.3\%$. 经线切割后成为 $0.2\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ 的薄板拉伸试样以及 $22\text{ mm}\times 17\text{ mm}\times 7.5\text{ mm}$ 的 WOL (wedge open loading) 恒位移试样.

一组无裂纹薄板试样加不同的恒载荷后在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+250\text{ mg/L As}_2\text{O}_3$ 溶液中动态充氢, 记录氢致滞后断裂时间 t_f , 由 $\sigma-t_f$ 曲线求出氢致滞后断裂的门槛应力 σ_c , 即 [13]

$$\left. \begin{aligned} \sigma_c &= (\sigma_n + \sigma_y)/2 \\ \sigma_n - \sigma_y &\leq 0.05(\sigma_n - \sigma_y) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中, σ_n 为在规定时间内 (400 h) 内不断裂的最大应力, σ_y 为能发生断裂的最小应力. 如果式 (1) 中第 2 个条件不满足, 则要在 σ_n 和 σ_y 之间再选一个应力做实验, 直至第 2 个条件满足为止, 这样就可以保证所获得的 σ_c 误差小于 5%. 充氢电流 i 分别为 100, 10, 1 mA/cm^2 及 0 (这相当于在溶液中应力腐蚀). 用小块试样在不同电流下充氢 72 h, 然后用排油集气法测量在恒温 (80 $^{\circ}\text{C}$) 下扩散出的氢含量 w_{H_0} (质量分数 ($10^{-4}\%$), 下同) [14]. WOL 试样用螺钉加载至开裂. 抛光侵蚀后在空气中放置 24 h, 然后在相同溶液中电解充氢 ($i = 10\text{ mA/cm}^2$). 采用 Olympus BX60 MF5 型金相显微镜跟踪观察氢致裂纹的形核过程, 用 S250-MK3 型扫描电镜观察断口形貌.

2 实验结果与讨论

归一化应力 σ/σ_f (σ_f 为在空气中拉伸时的断裂应力) 随断裂时间的变化如图 1. 由式 (1) 可求出氢致滞后断裂门槛应力 σ_c . 不同充氢条件下所获得的归一化氢致滞后断裂门槛应力 σ_c/σ_f , 扩散氢含量 w_{H_0} 以及 $\ln w_{\text{H}_0}$, 均见表 1. 从表可见, σ_c/σ_f 随 $\ln w_{\text{H}_0}$ 的升高而下降. 其直线方程为

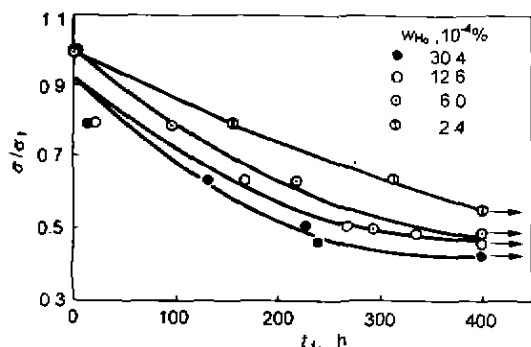


图 1 归一化应力 σ/σ_f 随断裂时间 t_f 的变化
Fig.1 Normalized stress σ/σ_f vs fracture time t_f

表 1 不同充氢电流下的 σ_c/σ_f 和 w_{H_0} 值
Table 1 σ_c/σ_f and w_{H_0} under various current densities

i mA/cm^2	σ_c/σ_f	w_{H_0} $10^{-4}\%$	$\ln w_{\text{H}_0}$
100	0.44	30.40	3.41
10	0.48	12.60	2.53
1	0.50	6.00	1.79
0	0.55	2.40	0.88

$$\sigma_c/\sigma_f = 0.58 - 0.042 \ln w_{\text{H}_0} \quad (2)$$

式中, w_{H_0} 的单位为 $10^{-4}\%$.

图 2 是 WOL 试样动态充氢时加载裂尖扩展过程的金相照片, 其中白色相为 γ' - Ni_3Al 相, γ' 之间的黑色区域为 β - NiAl 相. 保持恒位移 24 h 后, 加载裂纹 $P-A$ 在 β 相中扩展, 并最终终止在夹杂 A 处, 如图 2a 所示. 再将试样在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+250\text{ mg/L As}_2\text{O}_3$ 溶液中电解充氢 10 min ($i=10\text{ mA/cm}^2$), 可以看到主裂尖由于夹杂的阻碍而未向前扩展. 但主裂纹 $P-A$ 明显加宽; 与此同时, 在主裂尖 A 的前方形形成很多不连续的微裂纹 a, b, c, d 等 (图 2b). 仔细观察可以看出, 这些微裂纹均产生在深色的 NiAl 相中, 且最前端的微裂纹 d 沿 γ'/β 两相边界扩展. 继续充氢 30 min, 微裂纹 d 扩展加宽, 并终止于粒状 γ' 相 E 处, 它不是穿过 Ni_3Al 解理扩展, 而是在前方的 NiAl 相中形成微裂纹 e 和 f (图 2c). 再继续充氢 30 min, 微裂纹 d 已扩展进 E 处的 γ' - Ni_3Al 相中. 同时微裂纹 e 和 f 变宽, 且 f 处的几个微裂纹已连接在一起. 在 N 处沿两个条状的 Ni_3Al 相中间也形成了一个微裂纹. 如图 2d 所示.

图 3 是该试样的断口形貌. 从图可以看出, 断口以准解理断裂为主 (图中 E, F, G, H 区), 也存在很多沿相界断口 (图中 M 与 N 之间) 和二次裂纹.

由此可知, 在 $\beta + \gamma'$ 两相合金中, 当加载试样动态充氢一段时间后, 氢致裂纹就会在加载裂纹前端不连续形核、扩展, 裂纹择优在 β - NiAl 相中或沿 γ'/β 相界面形核扩展, 而 γ' - Ni_3Al 相则是氢致裂纹扩展的障碍. 只有在 Ni_3Al 片层取向阻碍裂纹扩展并难以绕过时, 裂纹才会穿过 Ni_3Al 片层. 这表明 NiAl 和 Ni_3Al 相都具有氢致开裂敏感性, 只不过敏感程度有一定差别.

加恒载荷需要经过一段时间后氢致裂纹才形核、扩展, 最后导致试样的断裂. 这显然和应力作用下氢的扩散和富集有关. 氢致开裂的机理仍存在争议 [14], 但任何一种理论均以富集的氢含量达到临界值为先决条件. 对氢降低表面能 γ 或键合力 σ_{th} 理论, 只有富集的氢含量足够大时才能使 γ 或 σ_{th} 大幅度下降, 从而引起低应力脆断 [14]. 对氢促进局部塑性变形导致开裂的理论 [15], 也只有当氢含量足够大时才能在低应力下导致位错的发射和运动, 并

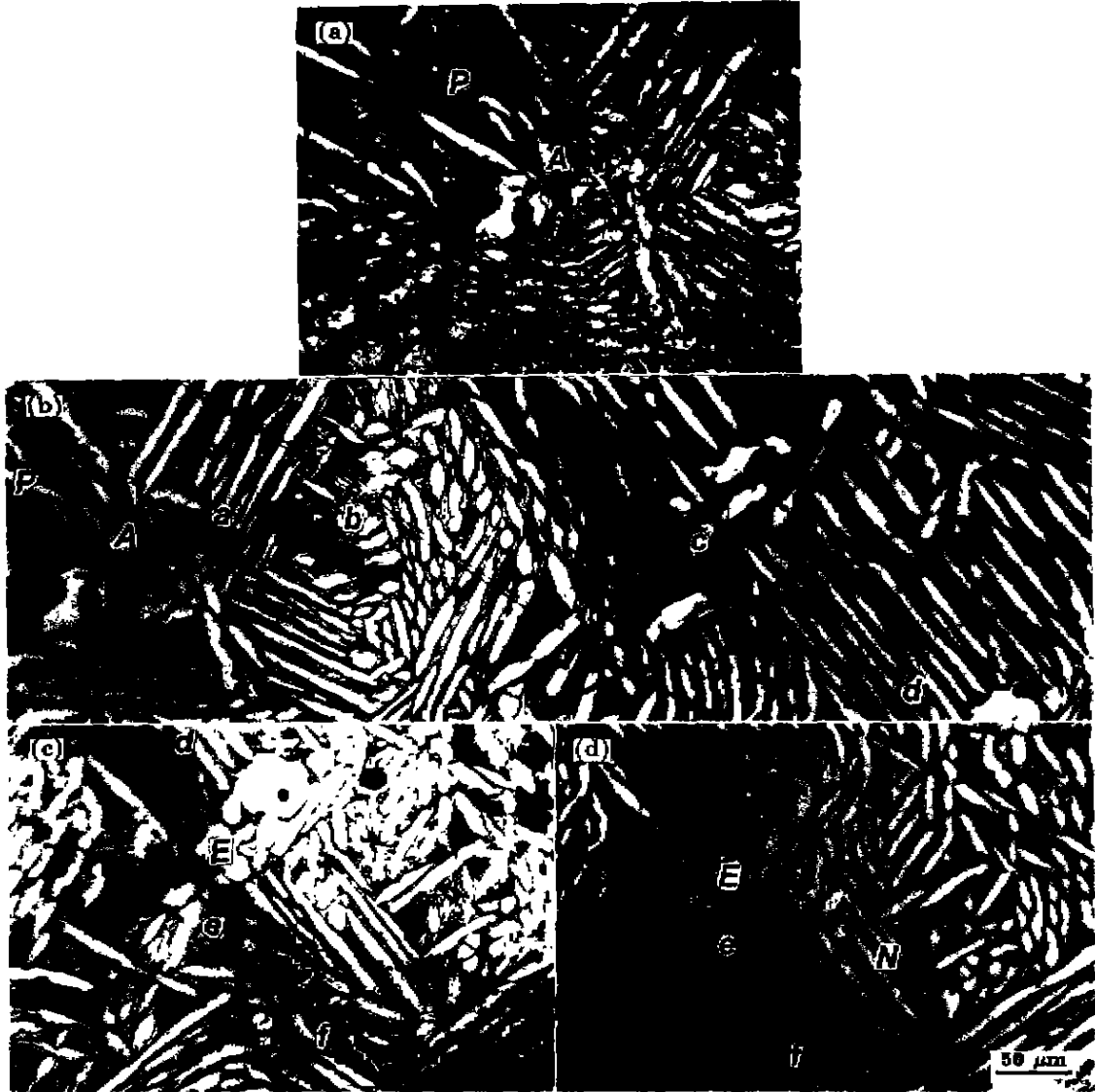


图 2 恒载荷时电解充氢导致裂纹的形核和扩展

Fig.2 Processes of hydrogen-induced crack nucleating and propagating after cathodically charging with hydrogen when keeping constant load (white phase—Ni₃Al, black—NiAl)

- (a) precrack in air for 24 h (loading crack P—A propagating in NiAl and stopping at a inclusion A)
 (b) charging for 10 min ($i=10 \text{ mA/cm}^2$, P—A crack widened and microcracks a, b, c, ... appearing in NiAl)
 (c) charging further for 30 min (microcrack d widened and stopping at Ni₃Al grain E, induced microcracks e and f)
 (d) continuously charging for another 30 min (crack d going in grain E, cracks e and f widened, several cracks joining together at f position and a new microcrack appearing at N position)

形成很大的局部应力集中, 当它等于被氢降低了的原子键合力时就导致裂纹形核, 应力作用下的平衡氢含量为^[16]

$$w_{H,\sigma} = w_{H_0} \exp(\sigma_h \bar{V}_H / RT) \quad (3)$$

式中, σ_h 为静水应力, $\sigma_h = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3$; \bar{V}_H 为氢在合金中的偏摩尔体积, 对于无裂纹恒载荷试样, $\sigma_h = \sigma / 3$ 由式 (3) 可知, 随外加载荷 σ 的升高, 富集的氢含量 $w_{H,\sigma}$

也升高, 当它等于临界值 $w_{H,th}$ 时, 就会通过某种机理导致裂纹形核, 这时的 σ 就等于 σ_c . 在临界条件下式 (3) 变为

$$\sigma_c = A' - B' \ln w_{H_0} \quad (4)$$

式中, $A' = \frac{3RT}{\bar{V}_H} \ln w_{H,th}$, $B' = \frac{3RT}{\bar{V}_H}$. 式 (4) 表明, σ_c 或 σ_c / σ_t 随 $\ln w_{H_0}$ 的升高而线性下降, 这已为实验所证实. 由于 \bar{V}_H 和 $w_{H,th}$ 未知, 故无法定量计算式 (4) 中

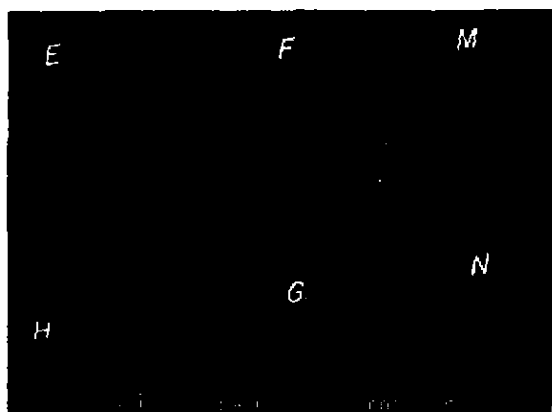


图3 无氢试样断口形貌

Fig.3 SEM fractograph of two phase ($\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$) alloy after cathodically charging with hydrogen (E, F, G and H: cleavage fracture; M—N: phase interface fracture)

的系数,但从定性上看理论计算和实验结果是一致的.

3 结论

(1) $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$ 双相金属间化合物能发生氢致滞后开裂,裂纹择优在 NiAl 相或 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{NiAl}$ 相界面处形核扩展, Ni_3Al 相能阻碍氢致裂纹的扩展.

(2) 氢致滞后断裂归一化门槛应力 σ_c/σ_f 随可扩散氢

浓度 w_{H_0} 的对数线性下降: $\sigma_c/\sigma_f = 0.58 - 0.042 \ln w_{\text{H}_0}$.

参考文献

- [1] Xu K, Arsenault R J. *Acta Metall*, 1999; 47: 3023
- [2] Deevi S C, Sikka V K. *Intermetallic*, 1996; 4: 357
- [3] Sikka V K. *Mater Sci Eng*, 1992; 153A: 714
- [4] Lee J H, Choe B H, Kim H M. *Mater Sci Eng*, 1992; 152A: 253
- [5] Liu C T. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 25
- [6] George E P, Liu C T, Pope D P. *Acta Mater*, 1996; 44: 1757
- [7] Cuhron J W, George E P, Heatherly L, Liu C T, Zee R H. *Acta Mater*, 1997; 45: 2801
- [8] Schulson E M, Xu Y. *Acta Mater*, 1997; 45: 3491
- [9] Wan X J, Zhu J H, Jin K L, Liu C T. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 677
- [10] Bergmann G, Vehoff H. *Mater Sci Eng*, 1995; 192A: 309
- [11] Wright J L, Zhu J H. *Scr Mater*, 1998; 38: 253
- [12] Nishimura C, Liu C T. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 791
- [13] Chu W Y, Yao J, Hsiao C M. *Metall Trans*, 1984; 15A: 729
- [14] Chu W Y. *Hydrogen-Induced Plasticity Loss and Delayed Cracking*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 254
(褚武扬 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 254)
- [15] Li M D, Lü H, Zhang T C, Chu W Y. *Sci Chin*, 1997; 40E: 530
- [16] Chu W Y, Qiao L J, Wang Y B. *Corrosion*, 1999; 55: 667