

Ni₃Al+NiAl 双相合金的氢致开裂过程研究 *

李金许 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 利用楔型张开加载 (WOL) 试样和带缺口的拉伸试样原位研究了 Ni₃Al+NiAl 双相合金氢致裂纹形核扩展的过程。当试样中的氢浓度为 $C_0 = 12.6 \times 10^{-4}\%$ 时, 氢致裂纹止裂门槛应力强度因子为 $K_{IH} = 15.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 裂纹扩展第二阶段速率为 $(da/dt)_{II} = 0.019 \text{ mm/h}$ 。对氢浓度为 $C_0 = 24.7 \cdot 10^{-4}\%$ 的试样, SEM 下的原位拉伸表明, 氢致裂纹形核的临界应力下降, 氢致裂纹择优沿 NiAl/Ni₃Al 相界形核、扩展; 而未充氢试样的裂纹在 NiAl 基体中形核、扩展, 导致解理开裂。任何裂纹的形核、扩展和 NiAl 中的滑移带无关, 滑移带主要集中在 Ni₃Al 相, 它是裂纹扩展的障碍。

关键词 NiAl+Ni₃Al 双相合金, 氢致开裂, SEM

中图法分类号 TG146. TG111.92 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)05-0512-05

STUDY ON THE PROCESSES OF HYDROGEN-INDUCED CRACKING OF TWO PHASE ALLOY Ni₃Al+NiAl

LI Jinxu, 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)62334499, Fax: (010)62332345,

E-mail: ljinxu@sohu.com

Supported by Major State Basic Research Projects of China (No.19990650) and National Natural Science Foundation of China (No.59895150)

Manuscript received 2001-09-18, in revised form 2002-01-06

ABSTRACT The process of hydrogen-induced cracking (HIC) was *in situ* investigated using a wedge open load (WOL) specimen in optical microscope and using a notched tensile specimen in scanning electron microscope (SEM) for two phase alloy Ni₃Al+NiAl. Results showed that for specimen with hydrogen concentration of $12.6 \times 10^{-4}\%$, the threshold stress intensity of HIC was $K_{IH} = 15.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, and the crack growth rate in second stage $(da/dt)_{II} = 0.019 \text{ mm/h}$. For the precharged specimen with hydrogen concentration of $24.7 \cdot 10^{-4}\%$, hydrogen-induced crack initiated and propagated preferentially along the Ni₃Al/NiAl interfaces, resulting in an interphase fracture, but for the uncharged specimen, microcrack initiated and propagated preferentially within the NiAl phase, resulting in a cleavage fracture. The initiation and propagation of microcrack occurred in NiAl phase is not related to the slip bands in it. The Ni₃Al phase, in which slip bands mainly concentrated, is a barrier to crack propagation.

KEY WORDS Ni₃Al+NiAl, hydrogen-induced cracking, SEM

由于 NiAl 和 Ni₃Al 均存在氢脆敏感性^[1-4], 因此可推论更为实用的 NiAl+Ni₃Al 双相合金也存在氢脆敏感性。一般均用延伸率的下降 (相对真空) 来研究 Ni-Al 系合金的氢脆^[3-6]。有人认为, 空气中拉伸时延伸率的下降由表面氢的反应控制, 和原子氢在晶体中的扩散、富集无关^[7,8]。但我们最近的工作表明, 恒载荷试样在动态

充氢时能发生滞后断裂, 这显然由原子氢的扩散、富集所控制^[9]。实验表明, 氢致滞后断裂的归一化门槛应力 σ_C/σ_F (σ_F 为在空气中拉伸时的断裂应力) 随试样中可扩散氢浓度 C_0 的对数线性下降, 即 $\sigma_C/\sigma_F = 0.58 - 0.042 \ln C_0$ ^[9]。本文将用恒位移试样进一步证明, 原子氢通过扩散、富集就会在 NiAl+Ni₃Al 双相合金中引起氢致裂纹形核、扩展, 直至止裂。另一方面, 通过在扫描电镜 (SEM) 下对预充氢和未充氢试样的原位拉伸, 可对比研究氢致裂纹形核、扩展的细节及两相的区别。

1 实验方法

Ni-Al 合金铸锭在 1280 °C 均匀化 6 h, 然后空冷。

* 国家重点基础研究规划项目 G19990650 和国家自然科学基金项目 59895150 资助

收到初稿日期: 2001-09-18, 收到修改稿日期: 2002-01-06

作者简介: 李金许, 女, 1965 年生, 博士, 副教授

样品成分(质量分数, %)为: Al 16.99, Si 0.05, C 0.009, O 0.0011, N 0.0002, 其余为 Ni。分析表明, 该双相合金中 Ni₃Al 与 NiAl 的体积比为 7 : 3。室温时 $\sigma_{0.2}=305$ MPa, $\sigma_b=369$ MPa, $\delta=2.3\%$ 。线切割成 0.2 mm×5 mm×12 mm 的缺口拉伸试样(缺口深为 1 mm, 缺口半径 0.1 mm)以及厚为 7.5 mm (7.5 mm×18.8 mm×24 mm) 的楔形张开加载(WOL)缺口试样, 缺口曲率半径为 0.1 mm。通过压入尖楔给 WOL 缺口试样加载, 应力强度因子 K_I 为^[10]

$$K_I = \frac{EV F(a/W)}{\sqrt{w} C(a/W)} \quad (1)$$

式中 $E=1.8 \times 10^5$ MPa, 为合金的弹性模量, $W=16.5$ mm, 为加载中点至试样前端的距离; $V=0.13$ mm, 为初始加载位移; $a=10.18$ mm, 为缺口初始长度, $F(a/W)$ 和 $C(a/W)$ 可以查表得出^[10]。由此算出缺口前端初始 $K_I=24.4$ MPa·m^{1/2}。试样在 0.5 mol/L H₂SO₄+250 mg/L As₂O₃ 溶液中动态充氢, 电流密度 $i=10$ mA/cm²。预充氢的小块试样放入带刻度并充满硅油的玻璃管中, 根据室温放出的氢量就可算出试样中可扩散的氢浓度为 $C_0 = 12.6 \times 10^{-4}\%$ ^[9]。单边缺口试样在相同溶液中预充氢 136 h ($i=50$ mA/cm²), 相应的 $C_0 = 24.7 \times 10^{-4}\%$ 。然后放入 SEM 进行原位拉伸, 观察裂纹的形核扩展过程。为了对比, 也对未充氢试样进行原位拉伸。

2 实验结果及讨论

WOL 恒位移试样充氢 10 h 后从缺口顶端产生一个氢致裂纹。在充氢过程中随时记录裂纹长度, 画出 $a-t$ 曲线(图 1a), 从而可求出氢致裂纹扩展的 $da/dt-K_I$ 曲线(图 1b)。由图 1 可知, 当 $C_0 = 12.6 \times 10^{-4}\%$ 时, 氢致裂纹停止扩展的门槛应力强度因子为 $K_{I1}=15.7$ MPa·m^{1/2}, 裂纹扩展第 II 阶段的速率为 $(da/dt)_{II}=0.019$ mm/h。

SEM 二次电子像观察滑移线的精度远比金相显微镜要差, 只有当裂尖应力集中足够大或局部变形足够大从而滑移带很粗时, 才能用二次电子像显示。对未充氢的试样, 当裂纹从缺口形核并扩展一段距离后, 在裂纹经过的区域和裂纹前方, 出现滑移带(图 2a)。由于此时形变量已较大, Ni₃Al 和 NiAl 相显示出衬度差, 凸起的椭圆形或长条状颗粒相为 Ni₃Al, 基体为 NiAl 相。滑移带主要集中在 Ni₃Al 相, NiAl 相中也存在少量滑移带, 如主裂尖 A 下方的 NiAl 中就存在几条滑移带。继续加载, 在主裂尖 A 前方的 NiAl 相中形成两个微裂纹 a 和 b(图 2b)。继续加载, 微裂纹 b 长大至 B, 被阻止于 Ni₃Al 颗粒相 G1 的边界(图 2c)。进一步增大载荷, 在 G1 的另一侧, 形成三个微裂纹 c, d 和 e, 其中 c 上半部分沿两相界面形核扩展, 下半部分已扩展进入 NiAl 相, 而 d 和 e 则完全在 NiAl 中形核扩展。尽管此时在 c, d 和 e 左下方的 NiAl

相中也出现一些滑移带, 但裂纹并不沿滑移带形核。与此同时, 在 B, c 之间的 Ni₃Al 相 G1 中出现明显的剪切带(沿垂直方向), 如图 2d。继续加载, G1 Ni₃Al 相沿剪切带开裂, 同时微裂纹 e 向前扩展(图 2e)。裂纹前端的应力集中能在 Ni₃Al 相中产生滑移带, 并在其前方的 NiAl 中产生微裂纹 f, g 和 h, 可见微裂纹择优在 NiAl 脆性相中形核, 而且和该处是否存在滑移带无关(图 2f)。裂纹遇到 Ni₃Al 韧性相时就会止裂, 如微裂纹 f 止裂于 Ni₃Al 相 G2, g 止裂于 Ni₃Al 相 G3。止裂裂纹前端的应力集中能促进相邻的 Ni₃Al 相中产生更多滑移带。此时作为主裂纹的 e 扩展到与其相邻的 Ni₃Al 相的顶端, 由于裂纹尖端应力集中足够大, 裂纹改变方向扩展进入相邻的另一 Ni₃Al 中到达 D 处(图 2g)。在图 2h 中可看到 Ni₃Al 相中沿滑移带形核的台阶状微裂纹 1, 2, 3。

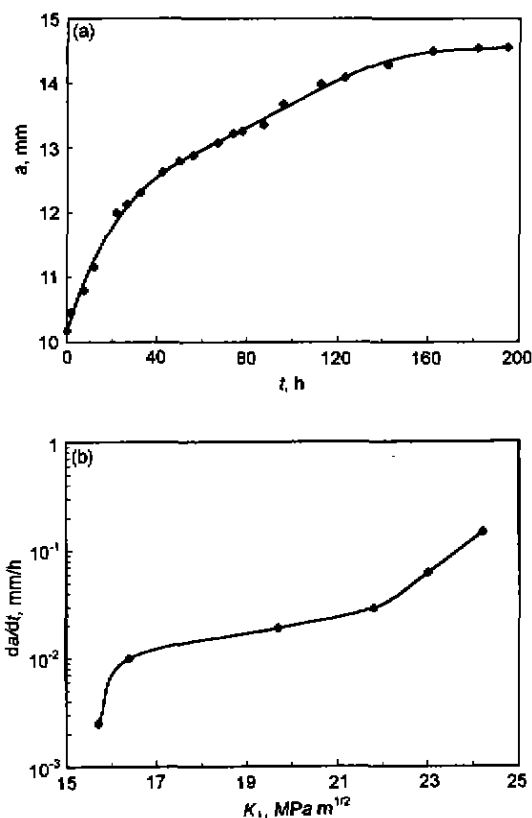


图 1 NiAl+Al₃Al 合金的氢致裂纹扩展曲线

Fig.1 Propagation curve with time and da/dt versus K_I of hydrogen-induced crack of alloy NiAl+Ni₃Al (a) variation of crack length a with hydrogen charging time t (b) crack growth rate da/dt vs the stress intensity factor K_I

对于预充氢 ($C_0 = 24.7 \times 10^{-4}\%$) 的试样, 在 SEM 中拉伸时, 当载荷很小时就会形成很多微裂纹, 如图 3a 中的 A, B, D, H。因为外加应力远小于不含氢的试样, 故 NiAl 和 Ni₃Al 两相的衬度差并不明显, 其中 A, B 裂纹起源于缺口顶端, B 裂纹止裂于 Ni₃Al 相 G1, 而裂纹

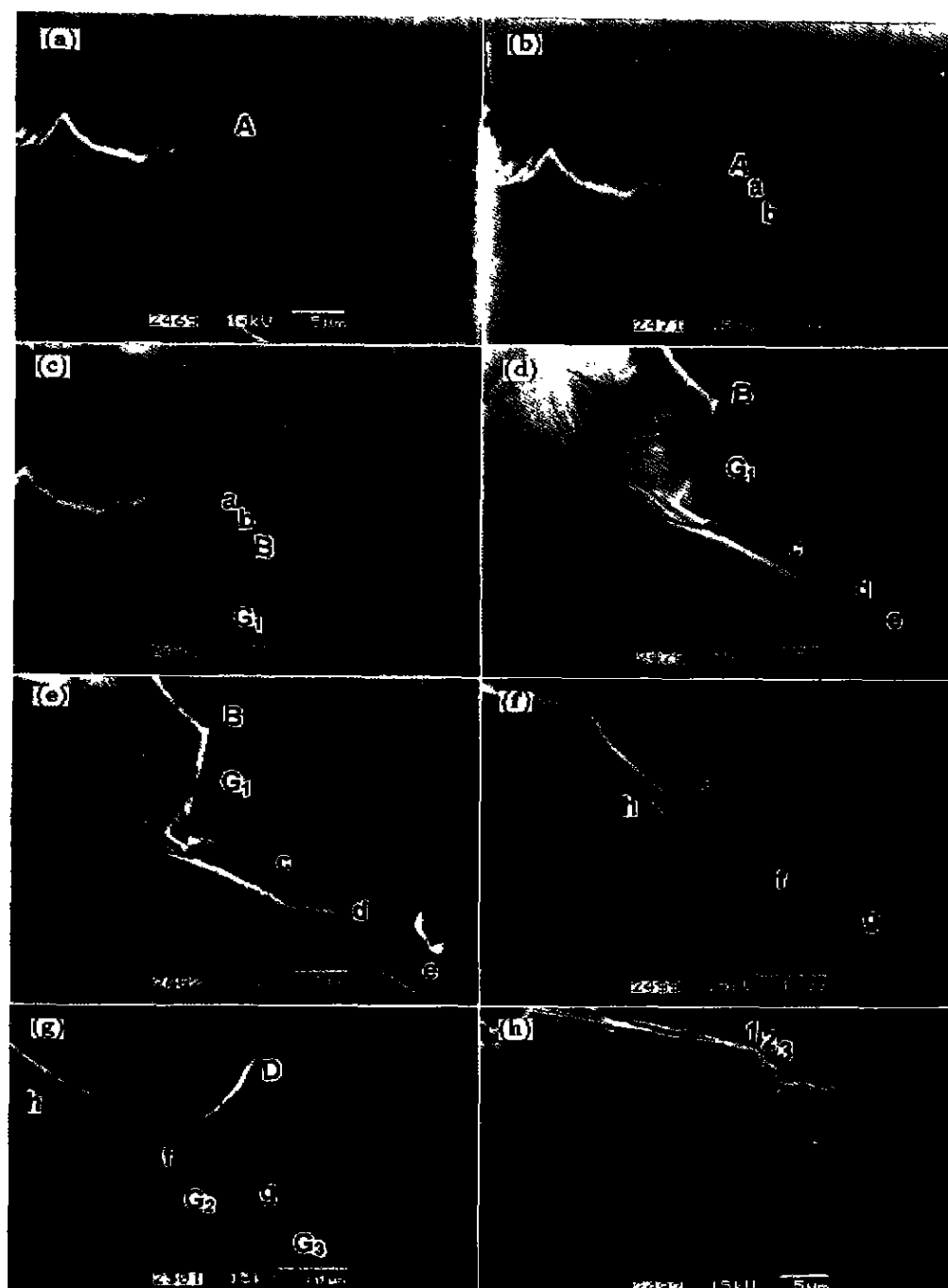


图 2 未充氢缺口试样在 SEM 中原位拉伸时微裂纹形核和扩展过程

Fig. 2 *In situ* SEM observation on cracking processes for the notched tensile specimen without hydrogen charging (the convex grain-Ni₃Al phase, the concave matrix-NiAl)

(a) propagated crack tip A (b) discontinuous microcracks a and b in NiAl phase ahead of the main crack tip (c) after increasing load, the microcrack b propagated to the position B, then arrested at the interface of Ni₃Al grain G₁ (d) a microcrack c initiated along Ni₃Al/NiAl interphase and propagated into NiAl phase, and another two microcracks d and e initiated in NiAl phase meanwhile a shear band appeared in G₁ (e) shear cracking of G₁ and microcrack e propagated (f) new microcracks f, g and h initiated in NiAl phases (g) the microcrack f arrested at the grain of Ni₃Al phase G₂ and the microcrack g arrested at G₃ Ni₃Al phase, while the main crack propagated into another grain of Ni₃Al phase to the position of D (h) stepped microcracks of 1, 2 and 3 initiated along slip bands in Ni₃Al phase

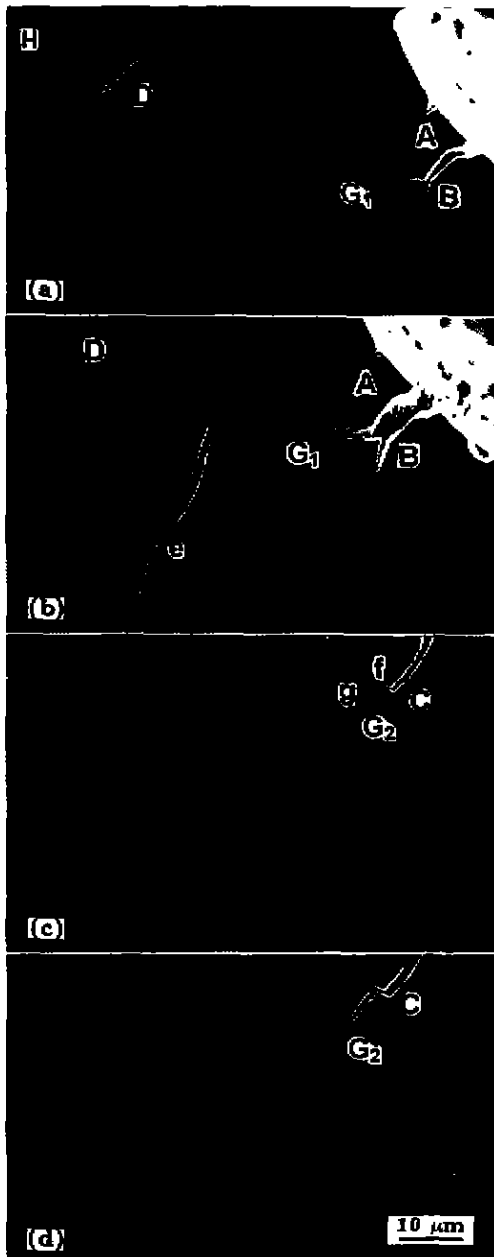


图 3 预充氢试样拉伸时裂纹的形核和扩展过程

Fig.3 *In situ* SEM observation on hydrogen-induced cracking processes of the specimen with hydrogen concentration of $24.7 \times 10^{-4}\%$

(a) during loading, microcracks A and B initiated from the notch tip, then B arrested at the Ni₃Al phase G₁, and microcracks D and H initiated along the interface of Ni₃Al/NiAl far from the notch
 (b) after increasing load, microcrack B propagated and blunted and a new microcrack e initiated along the Ni₃Al/NiAl interface
 (c) after further loading, the tip C of microcrack e arrested at grain G₂ of Ni₃Al phase, and two microcracks f and g initiated along the Ni₃Al/NiAl interface
 (d) after increasing further load, the microcracks propagated along the Ni₃Al/NiAl interface and finally coalesced with the main crack C

D 和 H 等则远离缺口并沿 NiAl/Ni₃Al 相界形核。继续加载, A 裂纹未扩展, B 裂纹被阻止于 G₁ Ni₃Al 相前, 加宽并分叉出一个沿相界扩展的微裂纹, 在 G₁ Ni₃Al 相中滑移线增多; D 裂纹也未扩展, 但在 D 和 B 之间沿 NiAl/Ni₃Al 相界面新形成一个很大的裂纹 e, 它沿相界面快速扩展 (图 3b)。新裂纹 e 的下端 C 止裂于 Ni₃Al 相 G₂。如继续加载, 形成两个新裂纹 f 和 g (图 3c)。图中微裂纹 f 似乎横贯 Ni₃Al 相, 实际上是两个 Ni₃Al 相连在一起。继续加载, 微裂纹 g 沿 NiAl/Ni₃Al 相界扩展, 并通过微裂纹 f 和主裂纹 C 裂纹相连 (图 3d)。由此可知, 对充氢试样, 微裂纹主要沿两相界面形核和扩展。含氢和不含氢试样在 SEM 中原位拉伸的区别如下: 首先, 充氢试样裂纹形核扩展的外应力 (或 K_{I1}) 远低于未充氢试样。图 2 描述的是试样经较大的拉伸并在裂纹扩展一段距离后的情况, 此时试样的形变量已较大, 从而两相的衬度差较大, 而图 3 描述的是拉伸刚开始的情况 (裂纹从缺口顶端形核), 此时试样的形变量较小, 两相衬度差也较小。其次, 对未充氢试样, 微裂纹大多在 NiAl 相中形核、扩展, 沿相界面形核扩展的情况较少 (如图 2)。但图 3 表明, 对充氢试样, 裂纹择优沿两相界面形核扩展。

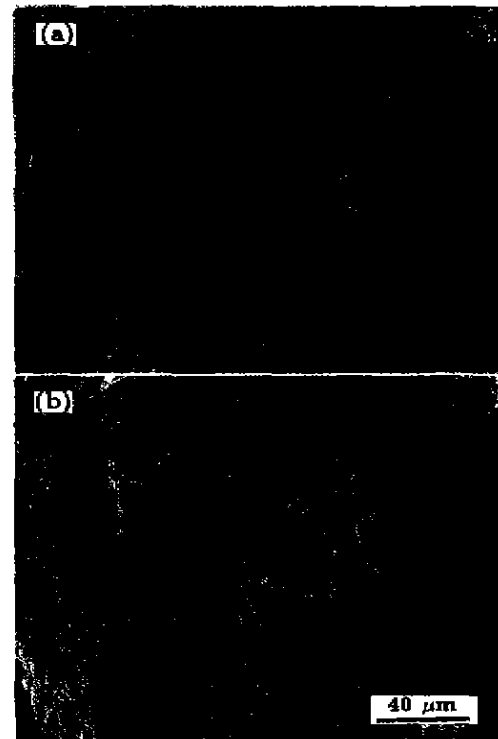


图 4 未充氢和充氢试样的断口形貌

Fig.4 SEM fractographies of alloy Ni₃Al+NiAl
 (a) uncharged specimen, the size of fracture unit larger than that of Ni₃Al grain
 (b) charged specimen, the size of fracture unit similar to that of Ni₃Al grain

未充氢试样的断口如图 4a, 它是典型的解理断口, 断裂单元远大于 Ni_3Al 相的尺寸, 这表明裂纹沿 NiAl 基体扩展. 充氢试样的断口如图 4b, 断裂单元尺寸约 $20\ \mu\text{m}$, 这和 Ni_3Al 相的尺寸相当, 同时断口上可以看到沿相界的二次裂纹. 因此, 充氢后裂纹择优沿 $\text{NiAl}/\text{Ni}_3\text{Al}$ 相界形核扩展. 这和氢明显降低两相界面的结合强度有关.

图 2 和图 3 表明, 不论试样中是否有氢, 裂纹在 NiAl 相或沿相界形核时, NiAl 中的滑移带较少, 滑移带集中在 Ni_3Al 相. 即使 NiAl 中有滑移带, 裂纹的扩展也和其中的滑移带无关. 在某些特殊情况下, 裂纹也可在韧性的 Ni_3Al 相中形核, 这时就和 Ni_3Al 相中的滑移带有关.

3 结论

(1) $\text{NiAl}+\text{Ni}_3\text{Al}$ 两相合金能发生氢致滞后开裂. 当 $C_0 = 12.6 \times 10^{-4}\%$ 时, 氢致裂纹门槛应力强度因子为 $K_{\text{IH}}=15.7\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 裂纹扩展第二阶段速率为 $(da/dt)_{\text{II}}=0.019\ \text{mm/h}$.

(2) SEM 下的原位拉伸表明, 氢使裂纹形核的临界应力下降, 氢致裂纹择优沿 $\text{NiAl}/\text{Ni}_3\text{Al}$ 相界形核、扩展. 而未充氢试样的裂纹优先在 NiAl 基体中形核、扩展. 任

何裂纹的形核和 NiAl 中的滑移带无关. 滑移带主要集中在 Ni_3Al 相. 它是裂纹扩展的障碍.

参考文献

- [1] Wan X J, Zhu J H, Jin K L, Liu C T. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 677
- [2] Bergmann G, Vehoff H. *Mater Sci Eng*, 1995; A192: 309
- [3] Cohron J W, George E P, Heatherly L, Liu C T, Zee R H. *Acta Mater*, 1997; 45: 2801
- [4] Schulson E M, Xu Y. *Acta Mater*, 1997; 45: 349
- [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] Nishimura C, Liu C T. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 723
- [8] Wright J L, Zhu J H. *Scr Mater*, 1998; 38(2): 253
- [9] Li J X, Li H Q, Wang Y B, Qiao L J, Chu W Y. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 1049
(李金许, 李红旗, 王燕斌, 乔利杰, 褚武扬. 金属学报, 2001; 37: 1049)
- [10] Chu W Y. *Hydrogen-induced Plasticity Loss and Delayed Cracking*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 449
(褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 449)