

热塑性变形条件下碳钢氢腐蚀裂纹的愈合

董超芳¹ 李晓刚^{1,2}

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 采用热压愈合的实验方法,对碳钢氢腐蚀裂纹的愈合行为进行研究. 结果表明,在热塑性变形条件下,经 1000℃、压下率为 40%、15 min 短时间处理,能够基本消除碳钢试样内的氢蚀裂纹,局部未修复裂纹呈现为尺寸 4 μm ~ 8 μm 的透镜状. 与单纯高温愈合处理(1000℃循环热处理 10 h)的实验结果相比,塑性变形可大大缩短裂纹愈合所需要的热处理时间. 热塑性变形下的裂纹愈合进程及程度加大,且氢蚀裂纹内高压甲烷气体的分解不是裂纹愈合过程的控速步骤.

关键词: 碳钢 氢腐蚀 裂纹 愈合

中图分类号: TG111.91, TG142.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)02-0104-05

1 引言

为了提高构件的安全性和使用寿命,目前已有大量文献涉及材料裂纹愈合这一主题,并且从实验和理论两方面都进行了有益的探索和研究^[1-5]. 在修复方法上,尝试使用了不同的外部能量注入形式. 研究表明,外加压应力导致的机械能注入是裂纹快速修复的有效方法. Foct^[6]发现,在高氮双相钢中,室温下随着形变压下量的增大和微结构的细化,内部裂纹由形核到愈合,出现动态恢复现象. 韦东滨等^[7]指出,当试样受到外加压应力产生塑性变形时,可以缩短两裂纹面间距从而缩短原子的扩散路程. 当所施加的静水压力足以使裂纹面贴合时,可使已经失去原子间作用力的原子重新恢复其作用力. 这一裂纹的修复过程在微观上必须通过原子扩散和原子吸附来完成,同时回复、再结晶和固态相变等也有助于裂纹的愈合修复. 但对于多裂纹体系,特别是裂纹内部存在高压气体的条件下,压应力作用下的塑性变形对裂纹愈合的影响尚未有研究报道.

本工作针对以上问题,选择氢腐蚀裂纹体系,通过对高温高压氢环境下碳钢中产生的氢腐蚀甲烷气泡和裂纹的热塑性变形处理,对氢腐蚀裂纹愈合过程进行分析,探讨热塑性变形条件下裂纹的愈合规律及机理.

2 实验方法

实验材料选用 20G 热轧板,其化学成分(mass%)为: C 0.21%, Si 0.15%, Mn 0.40%, P 0.032%, S 0.035%. 将试样加工成 10 mm × 10 mm × 4 mm 的块状试样,分别在 350℃、400℃及 500℃,氢气纯度为 98%、压力为 18MPa 的充氢高压容器中放置 480 h,制备含不同尺度氢蚀裂纹的试样.

韦东滨等^[7]的研究表明,金属内部裂纹在压下率为 40% 时可实现裂纹的有效闭合,因此本文选取的热压愈合压下率为 40%. 为了研究甲烷气体存在时与甲烷分解后试样热压愈合效果的异同,热压愈合实验分为两组:(1) 取不同氢蚀条件下的试样在 1000℃保温 30 min 后空冷,经砂纸打磨至 1000# 去除表面氧化皮,然后在 HIGH - MULTI 5000 型热压机上进行热压实验,压下率为 40%,变形是在 1000℃下匀速进行;(2) 不同氢蚀条件下的试样经 1000# 水砂纸打磨后进行热压试验,实验条件与(1)保持一致. 每个实验条件下,平行试样的数目为 3 个.

试样冷却后,用水砂纸去除试样氧化皮后抛光,用硝酸酒精溶液(4mL/100mL)浸蚀. 用光学显微镜和扫描电镜观察塑性变形条件下氢蚀裂纹愈合的情况.

3 结果与讨论

3.1 氢蚀裂纹热压愈合的形貌

带不同程度氢蚀裂纹的试样经 1000℃热压处理 15 min,以及 1000℃热处理 30 min 后再进行热压处理的 SEM 照片见图 1. 图 1a 为 20G 碳钢在 350℃、18 MPa 的氢气中 480h 后的氢腐蚀照片. 图 1a 所示的氢腐蚀试样在 1000℃未经热处理及热处

定稿日期:2006-05-25

基金项目:国家自然科学基金(50401016)

作者简介:董超芳,女,1976 年生,博士,讲师,研究方向为材料的环境腐蚀与防护

理 30 min 后热压愈合处理 15 min 的照片分别见图 1c、1e,从图中可见对 20G 碳钢的氢蚀裂纹愈合效果表明,热压处理后试样的裂纹密度、裂纹尺寸都发生了显著的减小.与仅经单纯高温愈合处理的实验结果相比^[8],可见在压力的作用下,可以大大缩短裂纹愈合所需要的热处理时间,也可以消除长时间热处理带来的晶粒长大的影响.图 1b 为 20G 碳钢在 500℃、18 MPa 的氢气中 480 h 后的氢腐蚀照片,图 1b 所示的氢腐蚀试样在 1000℃ 未经热处理及热处理 30 min 后热压愈合处理 15 min 的照片分别见图 1d、1f.由于图 1a 所示试样的氢蚀程度显著高于图 1b 所示试样,因此氢蚀严重的试样(图 1a),沿晶界分布的大尺寸裂纹已经消除,但材料内部仍有少量微裂纹以及孔洞.经高温塑性变形后,试件中氢蚀裂纹多数已经修复,而未修复部分则多呈现为

尺寸 4 μm ~ 8 μm 的透镜状微裂纹.在扫描电镜下对试样表面进行的整体观察发现,不同试样中未消除的微裂纹的尺寸随热压处理前的氢蚀损伤程度的增加而增大.

与直接进行热压实验的试样相比,热压前进行 1000℃ 热处理的试样中裂纹数目、尺寸略小,晶粒尺寸略大.这可能由于甲烷分解(温度超过 600℃ 时甲烷就会发生分解反应)和原子扩散(甲烷分解产生 C、H 原子)2 个过程进行得更充分的原因,但总体上二者差别不大.实验结果与实验设计时分析甲烷压力(本文氢蚀条件下,裂纹内部甲烷压力可达 280 MPa ~ 500 MPa)会给愈合造成极大阻力,从而导致两种热压处理效果明显不同的设计思路不吻合.说明甲烷分解不是愈合过程的控速步骤,在实验讨论中可忽略高压甲烷的影响.

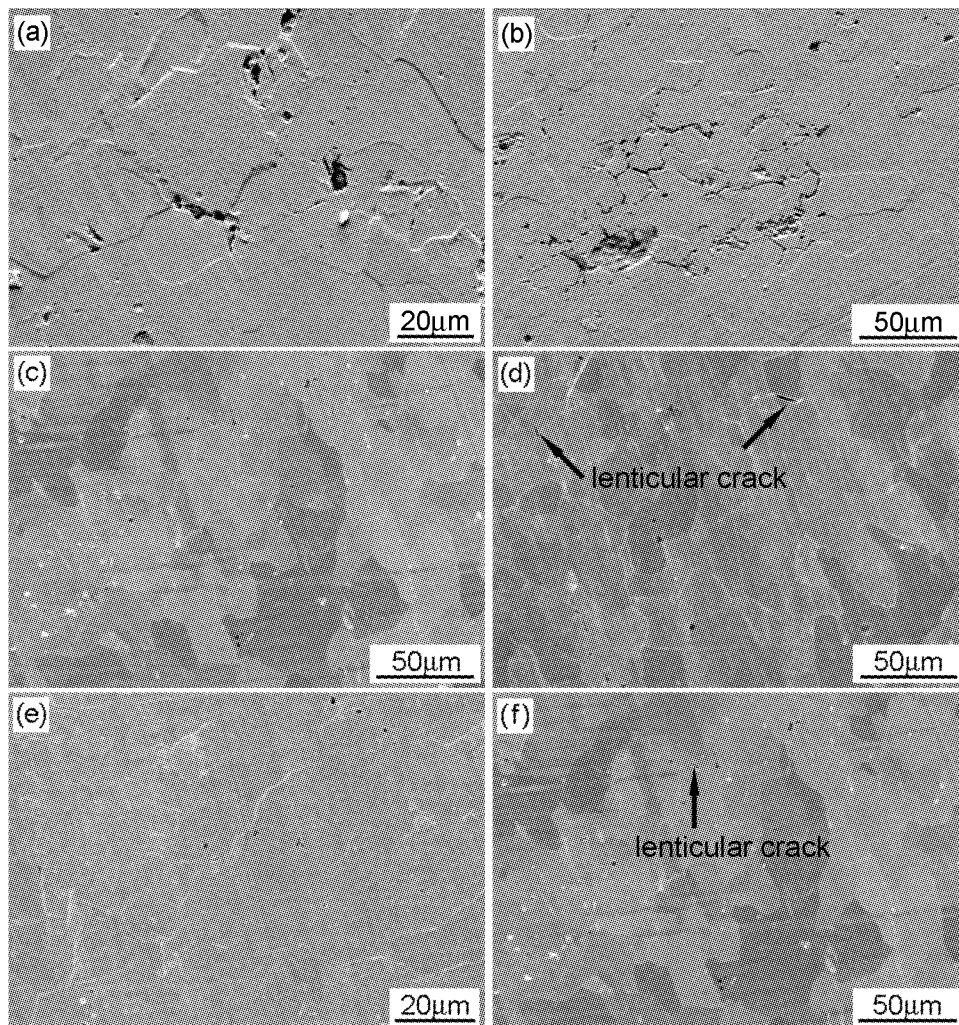


Fig. 1 Morphologies of hydrogen attacked cracks in carbon steel, before and after healing treatment (a) hydrogen attacking at 350℃, 18MPa for 480 h; (b) hydrogen attacking at 500℃, 18 MPa for 480 h; (c) crack healing of specimen in fig. 1a after compressing at 1000℃ for 15 min; (d) crack healing of specimen in fig. 1b after compressing at 1000℃ for 15 min; (e) heat treatment of specimen in fig. 1a at 1000℃ for 30 min, and then compressing for 15 min; (f) heat treatment of specimen in fig. 1b at 1000℃ for 30 min, and then compressing for 15 min

在利用扫描电镜对裂纹愈合前后表面变化的观察中发现,钢中许多氢蚀孔洞和裂纹是在夹杂物的位置产生,热压处理后仍不能闭合的孔洞和裂纹也基本都位于夹杂物处.能谱分析表明圆形孔洞处多为硅酸盐的夹杂,而长条裂纹处多为硫化锰夹杂.

3.2 热压愈合过程的分析

由实验结果可知,塑性变形下的热愈合可以有效缩短愈合处理的时间,对大尺寸裂纹的愈合作用明显.这种加压条件下裂纹的修复可以解释为,在外力作用下,原裂纹两表面突起的部分首先相互接触,通过高温扩散而形成金属键,从而由一个大尺寸裂纹分隔为若干个小尺寸裂纹,然后各个小的裂纹段分别收缩、闭合.热压处理的压下量达到 40%,说明试样整体经受了相当大的塑性变形,氢蚀裂纹的两相对裂纹面在压下的过程中相互贴近、挤压,裂纹面原子之间恢复作用力.由于变形是在热压过程中匀速进行,加压速度较低,塑性变形实际是在高温低速条件下进行,可能存在动态的回复和再结晶过程.

参考多孔材料加压烧结过程中的变化可知^[9],物质迁移可能通过位错滑移、攀移、扩散、扩散蠕变等多种机制完成.带裂纹试样的热压愈合是在应力和温度同时作用下的变形.其愈合阶段的变化也与不加压单纯热处理的以裂纹缓慢愈合为特征的阶段有很大不同.以单一裂纹在塑性变形下的热愈合为例,愈合过程分成两个阶段来分析.第一阶段是裂纹(孔洞)连通阶段,应力的施加首先使两个相对裂纹间距离最近的区域发生接触,而后裂纹面的接触面积由于变形的持续而增大,同时,原子或空位发生体积扩散和晶界扩散,晶界中的位错也可能沿晶界攀移,导致晶界滑动.在第一个阶段,裂纹还没有被完全分隔开,即没有成为两个独立的子裂纹.第二阶段是孤立裂纹(孔洞)收缩闭合阶段,在热压处理的第二个阶段,第一阶段中的作用机制仍然存在,主体变化是裂纹分隔为两个各自独立闭合的子裂纹,位于晶界位置,在扩散和蠕变的共同作用下,子裂纹分别收缩、闭合.

Vandregburg 等^[10]研究加氢反应器在氢蚀裂纹内部高压甲烷气体和反应器内压产生的拉应力共同作用时,通过将氢蚀裂纹表面受到的应力转化为外部应力,从而将这两个因素的影响联系起来.在裂纹愈合的研究中,热压实验结果明显可见外加压应力对愈合效果的促进作用.将氢蚀裂纹简化为沿晶界均匀分布的透镜型裂纹,图 2 为外加压应力作用下将裂纹表面应力转化为零时的受力状态图, S 为轴向压应力, T 为环向压应力, p 为裂纹内表面受到的

应力.

在氢蚀裂纹愈合过程中,由于裂纹表面具有曲率半径,需要考虑因表面张力而产生的 Laplace 应力,因此图 2 中裂纹表面受力 p 的表达式为:

$$p = P_{\text{CH}_4} - P_{\text{Laplace}} \quad (1)$$

其中, $P_{\text{Laplace}} = \frac{\gamma}{a} \cdot h(\psi)$, $h(\psi) = 1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi}$, a 为裂纹半长, γ 为表面张力, ψ 为裂纹半顶角.

因本文研究的材料相同,可认为对于不同程度的氢腐蚀裂纹,其表面张力 γ 、裂纹半顶角 ψ 相同,裂纹半长 a 是影响裂纹表面受力主要因素.由实验结果可知,20G 碳钢在 350℃、8 MPa 的氢气中腐蚀 480 h 后的氢腐蚀裂纹长度显著小于其在 500℃、8 MPa 的氢气中腐蚀 480 h 的氢腐蚀裂纹长度,故前者的裂纹表面压力要小于后者.

根据图 2 得到描述裂纹所受应力状态的方程为:

$$\sigma_{11}^{\infty} = S - \left[P_{\text{CH}_4} - \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \right] \quad (2)$$

$$\sigma_{22}^{\infty} = \sigma_{33}^{\infty} = T - \left[P_{\text{CH}_4} - \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \right] \quad (3)$$

其中,当裂纹无外加应力作用时,上式中 $S = T = 0$;当裂纹受单向压应力作用时,上式中 $T = 0$ (在本文进行的热压实验中,试样受单向应力作用,在变形的过程中周围无约束)在其它方向上,相对于晶界的应力矢量 σ_{ij} 为零,即 $\sigma_{12}^{\infty} = \sigma_{13}^{\infty} = \sigma_{23}^{\infty} = 0$.因而可知裂纹所受平均应力 σ_m 为:

$$\sigma_m^{\infty} = \frac{1}{3} (S + 2T) - \left[P_{\text{CH}_4} - \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \right] \quad (4)$$

从裂纹的受力状态可知裂纹是保持不变、膨胀还是收缩.

$$\begin{cases} P_{\text{CH}_4} > \frac{1}{3} (S + 2T) + \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \\ \sigma_m^{\infty} < 0 \text{ 裂纹膨胀} \\ P_{\text{CH}_4} = \frac{1}{3} (S + 2T) + \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \\ \sigma_m^{\infty} = 0 \text{ 裂纹不变} \\ P_{\text{CH}_4} < \frac{1}{3} (S + 2T) + \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{\sin\psi}{1 - \cos\psi} \right) \\ \sigma_m^{\infty} > 0 \text{ 裂纹收缩} \end{cases} \quad (5)$$

由式(5)可知,双轴压应力对裂纹收缩最有利,在相同的应力作用下,裂纹半长 a 值越小,裂纹越容易收缩.在本实验条件下,在相同压应力作用下,碳钢在 350℃、8 MPa 充氢 480 h 后的裂纹较其在 500℃、8 MPa 充氢 480 h 后的裂纹更容易收缩.当

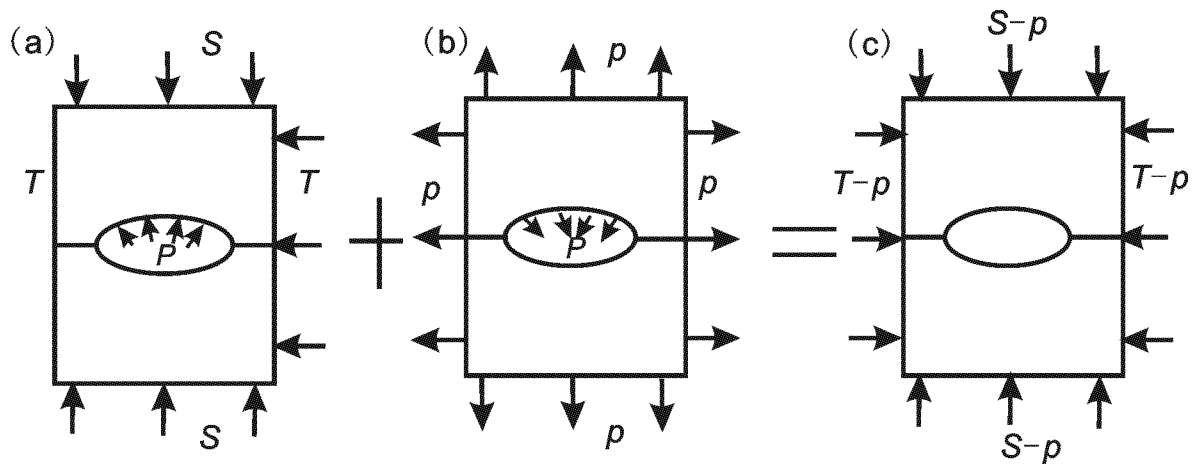


Fig. 2 Schematic of stress situation transformation for a HA crack under press (a) The stress situation of crack surface with press p and sample surface with press S and T , (b) The stress situation of crack surface with p and sample surface with same stress p , (c) The stress situation of crack surface without stress and sample surface with stress $S-p$ and $T-p$

裂纹不受外加应力作用时,裂纹的变化就取决于内部压力与 Laplace 应力间的关系。随着愈合过程的进行,高压甲烷气体分解,甲烷压力下降,裂纹收缩趋势增大。

氢蚀裂纹愈合处理温度已经达到再结晶温度,相当于压力作用下的再结晶过程。根据金属在压力作用下结晶的研究^[11],分析塑性变形下的热压愈合。与无应力作用下的再结晶过程相比,塑性变形阻碍了金属滑移面上因氢蚀引起的塞积状态位错的运动,即阻碍了位错的滑移和攀移。当原子的活动性一定时,再结晶核心的长大速度主要取决于驱动力,即晶体所储存的能量。带氢蚀裂纹的试样不仅具有裂纹产生时的形变能,在热压过程中还有外部输入的热能和形变能。与无塑性变形的热愈合相比,其再结晶核心的长大速度要快。此外,再结晶过程中,新生晶粒在相互长大至相碰以前通常是匀速生长,塑性变形增加了新晶粒相碰的几率,不利于晶粒的长大。

4 结论

(1) 氢蚀试样经 1000℃ 热压处理(压下率为 40%)15 min,氢蚀裂纹已经基本修复,局部未修复裂纹呈现为尺寸 $4\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 的透镜状微裂纹。

(2) 与仅经单纯高温愈合处理(1000℃ 循环热处理 10 h)的实验结果相比,压力作用不仅可以大大缩短裂纹愈合所需的热处理时间,而且可消除长时间热处理带来的晶粒长大的影响。

(3) 裂纹经热塑性变形处理前是否在 1000℃ 下进行 30 min 热处理对裂纹愈合效果无明显影响,说明氢腐蚀裂纹内高压甲烷气体的分解不是热压愈合过程的控速步骤。

参考文献:

- [1] Wiederhorn S M, Townsend P R. Crack healing in glass[J]. J. American Ceramic Soc., 1970, 53(9): 486-489
- [2] Wool R P, Connor K M. Theory of crack healing in polymers[J]. J. Appl. Phys., 1981, 52(10): 5953-5963
- [3] Wilson B A, Case E D. Diffusive crack-healing behavior in polycrystalline alumina: a comparison between microwave annealing and conventional annealing[J]. Mater. Res. Bulletin, 1997, 32(12): 1607-1616
- [4] Ando K, Chu M C, Takahashi K, et al. Crack-healing behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics under stress and fatigue strength at the temperature of healing (1000℃) [J]. J. European Ceramic Soc., 2002, 22: 1339-1346
- [5] Zhou G H, Gao K W, Qiao L J, et al. Atomistic simulation of microcrack healing in aluminium[J]. Mater. Sci. Eng., 2000, 8: 603-609
- [6] Foct J, Akdut N, Gottstein G. Why are 'Duplex' microstructures easier to form than expected[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 27(8): 1033-1038
- [7] Wei D B, Han J T, Xie J X, et al. The experiment study of cracks healing in steel under hot plastic deformation [J]. Acta Metall. Sin., 2000, 36: 622-625
(韦东滨, 韩静涛, 谢建新等. 热塑性变形条件下钢内部裂纹愈合的实验研究[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 622-625)
- [8] Dong C F, Li X G, Shen Z S, et al. Study on crack healing of hydrogen attack in carbon steel by heat treatment[J]. Corrosion, 2003, 59(5): 401-406
- [9] Guo S J. Theory of Powder Sinter[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 86
(果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 86)
- [10] Vanderburg M W D, Vandergiesen E. Non-uniform hydrogen attack cavitation and the role of interaction with creep[J]. Mater. Sci. Eng. A, 1996, 220: 200-214
- [11] Badif, Zhang J S, Luo S J. Crystallization of Metal and Alloy Under Compress Stress [M]. Harbin: Harbin Industry University Press, 1987: 22
(巴迪舍夫, 张锦升, 罗守靖. 金属和合金在压力下结晶[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987: 22)

CRACK HEALING OF HYDROGEN – ATTACKED CRACKS IN CARBON STEEL UNDER HOT PLASTIC DEFORMATION

DONG Chaofang¹, LI Xiaogang^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016)

Abstract: Healing of hydrogen – attacked (HA) cracks in carbon steel was studied by using hot press treatment. Under hot plastic deforming at 1000°C and the deformation rate of 40% , the most of HA cracks can be recovered completely within 15 min. Partial HA cracks, which has not been recovered by hot – press treatment, present the spherical cap – shaped with the length of about 4 μm ~ 8 μm. Comparing with the results of high temperature treatment without press (cyclic heat treatment between room temperature and 1000 °C for 10 h) , both the healing degree and speed under hot plastic deforming are improved obviously. There are not distinct difference of healing results between the direct hot – press healing and pre – heated treatment before hot – press healing. That means the decomposition of methane in HA cracks is not the key step during the whole healing process.

Key words: carbon steel, hydrogen attack, crack, healing

(上接第 103 页)

STRESS CORROSION OF 304 STAINLESS STEEL IN H₂S SOLUTION

ZHANG Yaofeng, DING Yi, LU Xiaofeng, GU Boqin

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: The stress corrosion behavior of 304 stainless steel in the solution saturated by H₂S and the standard solution of NACE was studied with electrochemical test and slow strain rate tension (SSRT) test. The results indicated that being the Cl anion in the solution saturated by H₂S, the corrosion potential and pitting potential of 304 stainless steel had significantly decreased. The pitting tendency had increased and the resistance to sulfide hydrogen stress corrosion had decreased.

Key words: 304 stainless steel, H₂S, polarization curve, SSRT, stress corrosion