

18Ni 马氏体时效钢塑变氢行为的 离子探针研究

刘中豪 陈 廉 邵玉霞
(中国科学院金属研究所)

[摘要]本文利用 LT-1A 型离子探针研究了工程上大量应用的固溶和时效态 18Ni 马氏体时效钢塑性形变过程中氢的行为。结果表明,氢释放速率随应力的增大而增加,且随应变量的增加呈指数关系下降,即在屈服点附近达到最大,然后随着应变的进一步增加而减小。塑变后钢中的氢扩散系数为 $10^{-18}\text{cm}^2/\text{sec}$,比未形变钢中的氢渗透时测定的氢扩散系数小 3~4 个数量级,高真空下固溶和时效态样品的氢逸出速率分别为 15%/hr 和 10%/hr。文中还讨论了析出相、不动位错和可动位错在塑变过程中与氢的相互作用。

一、前 言

材料的氢脆是和氢在材料中的传输直接相关的。自 Bastien 和 Azou^[1] 提出氢与位错相互作用进而由位错运输的观点以来,很多学者^[2,3,4] 研究并发展了这一观点。他们认为,在滑移面上运动的位错会捕获运动的氢,二者相互作用形成 Cottrell 气团^[5],随后在缓慢变形中,位错带气团一道运动把氢送到新的位置。Frank 观察到形变增强氢从软钢中的放出,Donovan^[6] 等人采用化学载气法测量了氘从形变纯铁、304L 不锈钢、718 合金和 5086 铝中的释放行为,陈廉等利用离子探针二次离子质谱技术测量了拉伸形变过程中氢从六角密堆结构 Ti-5Al-2.5Sn 合金中的释放分布状况。他们分别研究了体心立方结构、面心立方结构和六角密堆结构中氢的释放规律,结果表明不同晶体结构对塑性形变过程中氢的释放行为无明显影响,而且离子探针技术对形变金属中氢的释放规律研究是一种有效的手段^[14]。上述文献中的实验材料是低位错密度的。高位错密度是否会对塑变过程中氢释放产生影响尚待研究。此外,材料中氢在高真空环境下的逸出和扩散行为也是需要研究的重要问题。因为在带有动态渗氢装置的扫描电镜、透射电镜中观察,样品室是高真空的,所以样品中的氢会快速逸出,那么在观察过程中氢的逸出是否会影响测量结果的准确性,

1989 年 10 月 13 日收

• 国家自然科学基金资助项目

在高真空状态下氢的逸出速度究竟多大,为此,我们选用目前在航天、航空、石油等部门广泛使用的 18Ni 马氏体时效钢(体心立方结构,位错密度为 $10^{12}/\text{cm}^2$),研究了塑性形变过程中氢释放规律,测定了高真空下氢的逸出速度和扩散系数,取得了一些很有意义的结果。

二、试验方法

1. 样品制备

试验用料是双真空冶炼的 18Ni 马氏体时效钢,其化学成分见表 1。

材料有两种状态:固溶和时效。时效后有大量细小的 Ni₃Mo 粒子弥散分布于马氏体基体中。把材料机械加工成板状拉伸试样后抛光,然后电化学渗氢。渗氢时间分别为 0、1、3 小时,电解液为每升加有 As₂O₃(250mg)的 2N NaOH 水溶液,电流密度为 $100\text{A}^2/\text{m}^2$,温度为室温。渗氢后的高频色谱定氢法分析结果如表 2 所示。

在 295K, 223K 和 153K 温度下,把固溶和时效样品分别加载到一定应变量和应力值后卸载,用离子探针测量。

表 1 18Ni 马氏体时效钢的化学成分: %wt. - %

元素	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Si	S	Mn	P	C	Fe
成分	17.85	12.48	4.14	1.43	0.16	0.05	<0.005	0.05	0.004	0.005	余量

表 2 充氢后样品中的氢含量

充氢时间(小时)	0	1	3
固溶态	1.62	3.36	5.85
时效态	1.62	3.60	5.93

2. 试验方法^[14]

离子探针以其高灵敏度(达 ppb 级)和高分辨本领等优点被广泛用来进行微区氢分析。

本试验采用 LT-1A 型离子探针,其工作参数是:一次束离子流为高纯氢气;加速电压:15KV;真空度: 5×10^{-7} 托;一次束流强: $1 \times 10^{-6}\text{A}$;束斑直径:50 μm 。

(1) 拉伸过程中氢释放量的离子探针测量

测量时在各分析点先预轰 1 分钟,标样为未形变的渗氢材料,其氢含量用高频色谱定氢仪标定。离子探针测量结果用相对灵敏度因子法定量计算,相对误差小于 5%。在相同仪器条件下用未形变样品的氢含量减去所测定的值,得出不同应变量或不同应力下的氢释放量,然后求出氢释放速率。

(2) 氢在高真空下的扩散行为

室温高真空下氢的逸出是受体扩散控制的^[14]。由反应平衡理论可知, P_{H_2} 压力小有利于表面反应进行,因为抽气泵将逸出的氢气吸走,加速表面分子氢的形成,因此体扩散是氢逸出的控制步骤。为了推导表面氢扩散系数的计算模式,首先建立两个前提:1)晶格氢与陷阱氢保持局部平衡;2)当位错被氢以气团形式充填后,位错应力场不再推动氢原子的扩散。故在晶格氢浓度梯度下的变化规律仍可由 Fick 第二定律确定,即:

$$\partial C_{\text{tot}} / \partial t = D_L \partial^2 C_L / \partial X^2 \quad (1)$$

式中 C_{tot} 和 C_L 分别是氢的总浓度和晶格氢浓度, D_L 是晶格氢扩散系数。考虑位错陷阱的贡献, 消去 D_L 和 C_L 两个不能直接测定的量, 则得到以下方程:

$$\partial C_{\text{tot}} / \partial t = D_A \partial^2 C_{\text{tot}} / \partial X^2 \quad (2)$$

其中 D_A 为氢表观扩散系数。高真空下初始和边界条件为:

$$\begin{cases} C_{\text{tot}}|_{t=0} = C_0 \\ C_{\text{tot}}|_{x=0} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

其中 C_0 为表面逸出前的氢浓度。用 Laplace 变换得出方程的解为:

$$C_{\text{tot}} = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2 \sqrt{D_A t}} \right) \quad (4)$$

若已知测量特征深度 X 、 C_{tot} 、 C_0 和相距时间 t , 由此关系式即可求得氢的表观扩散系数 D_A 。

用离子探针测出 C_0 和 C_{tot} , 从而求出高真空下氢的逸出速度和扩散系数, 在本试验中 $t=10800$ 秒, $X=9000 \text{ \AA}$ 。

三、实 验 结 果

1. 拉伸过程中氢释放规律

图 1 是固溶样品的塑性形变过程中氢的释放曲线。由图可见, 在形变刚开始时, 氢释放量随着应变的增加而迅速增大, 达到一定程度后增加量有所减小。

由氢释放量数据可求得氢释放速率, 曲线见图 2。氢释放速率在形变初期急剧增加,

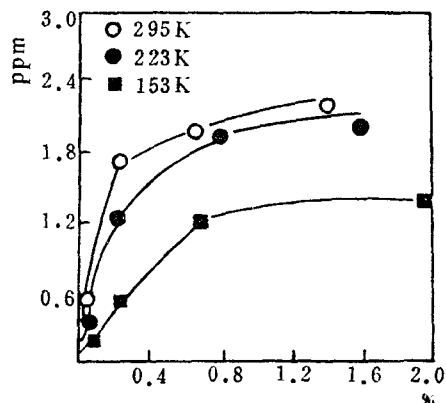


图 1 固溶样品的氢释放量随应变的变化

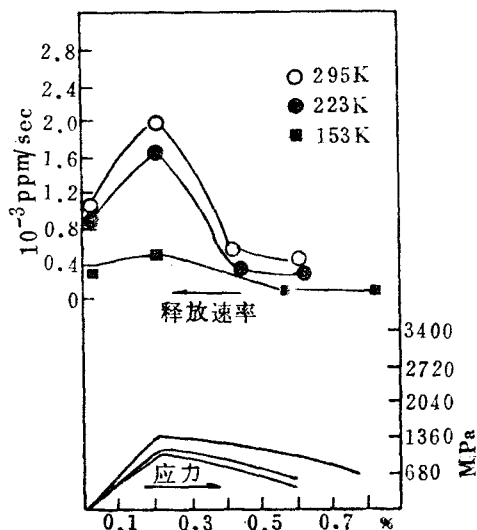


图 2 应力-应变曲线及氢释放速率和应变的关系曲线

在屈服点附近达到最大,当应变再进一步增加时,由于塑性变形产生的滑移带及其它晶体缺陷成为氢陷阱,提供了更多的氢存在场所,因而释放速率随应变的进一步增加而减小。由图中还可看出,氢释放速率随温度的下降而降低。

图 3 和图 4 是时效态试样在塑变过程中的氢释放规律。在试验应力范围内,氢释放量和释放速率均随着应力的增加而增大。

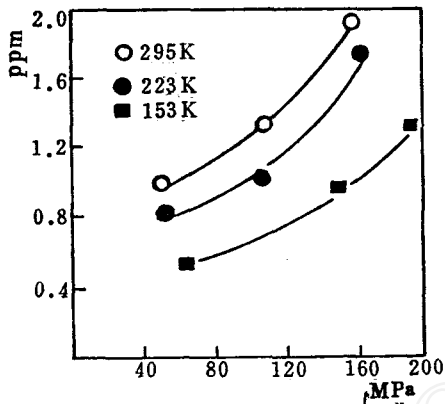


图 3 时效样品的氢释放量随应力的变化

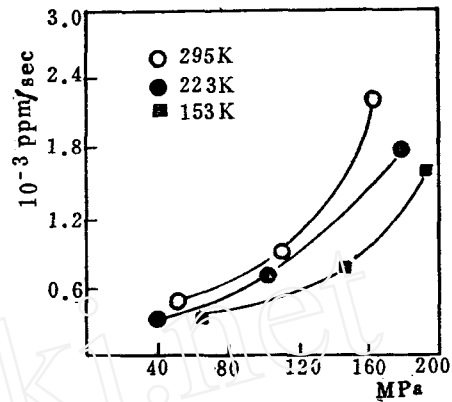


图 4 时效样品的氢释放率曲线

2. 高真空下的氢逸出速度

间隔 3 小时的离子探针两次测量结果列于表 3。由此可求出高真空 (10^{-7} 托) 下固溶和时效态样品的氢逸出速度分别为 15%/hr 和 10%/hr。

表 3 高真空下氢含量的离子探针测定结果

样 品	第一次测定的氢含量 (C_0 , ppm)	第二次测定的氢含量 (C_t , ppm)
固溶态	0.98	0.56
	2.18	1.06
	2.92	1.47
	3.90	2.30
时效态	1.76	1.20
	1.70	1.19
	2.73	2.07

表 4 形变样品中的氢扩散系数

样 品	扩散系数 ($\times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{sec}$)			
	1	2	3	4
固溶态	5.11	7.25	7.41	5.18
时效态	3.80	3.79	2.90	—

3. 氢扩散系数

由表 3 中实验数据及试验方法中的公式 (4) 可求出氢在塑性形变后的 18Ni 马氏体时效钢中的扩散系数, 结果列于表 4。

四、分析和讨论

1. 析出相对逸出速度和扩散系数的影响

从逸出速度和扩散系数的测定结果来看,高真空下固溶态样品的逸出速度和体扩散系数均比时效的大。这是因为时效后大量细小的沉淀相 Ni_3Mo 的析出,使可动位错的运动变得比较困难,因而位错对氢的输运作用减小;此外,析出相界面是氢的强陷阱^[6],它会捕集大量的氢,基于上述原因,时效样品的氢逸出速度和扩散系数均比固溶的小。

2. 氢释放速率

氢的释放量是位错捕获氢量和氢随位错运动能力的函数。位错所能捕获的氢量 $C_{\perp}$ 可表示为^[7]: $C_{\perp} = C_s \exp(-G_b/RT)$, 式中 C_s 为点阵氢浓度, G_b 是结合能, R 和 T 分别是气体常数和绝对温度。温度降低, C_s 就会上升,但此时由于位错起始运动的阻力 (Peierls-Nabarro 力) 大大增加,位错运动很困难,所以低温时的逸出速度和扩散系数均比高温下的低一些。氢既可以钉扎位错,也可以和其一一道运动,或被其拉下,这取决于它的活动性、位错运动速度以及它和位错结合能的大小。位错应力场中氢的运动速度为^[9]: $V = DF/KT$, 其中 D 是扩散系数, F 是作用能梯度导致的作用力,在刃位错的弹性应力场中, $F = 0.56G_b/b$ ^[9], 那么临界速度 V^* 为: $V^* = \frac{0.56G_b}{b} \times \frac{D}{KT}$, 所以,当位错的运动速度大于 V^* , 位错将脱离氢气泡;当位错运动速度小于 V^* , 那么位错将携带氢一道运动。因此,氢释放速率正比于可动位错数目、氢气泡浓度和位错的平均运动速度。Gilman^[10] 的理论公式表明在缓慢变形过程中,可动位错数在屈服点最大,以后随着应变量的进一步增加而减小。所以不难理解氢释放速率在应变开始阶段迅速上升,在屈服点达到最大值,过了屈服点后则随着应变的增加而逐渐减小。由 Oriani^[11] 得出的改进的 Troiano 公式可知,拉伸形变过程中,静水应力和氢的作用能梯度会使氢原子向样品表面迁移,到达表面后形成氢分子逸出,而作用能梯度和应力成正比,故氢释放速率随着应力的增大而增大。

3. 扩散系数测定结果的影响因素

比较未形变氢渗透时测定的固溶和时效态样品氢扩散系数 ($10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ 和 $10^{-9}\text{cm}^2/\text{sec}$)^[12] 和本实验结果 ($10^{-13}\text{cm}^2/\text{sec}$), 发现二者有较大差异。这是因为: (1) 测定方法不同,在氢渗透过程中测得的扩散系数要比在逸出时测得的结果大 26 倍左右^[13], 所以只就这点来说,本实验结果就要比未形变时的结果小至少一个数量级; (2) 形变后大量位错缠结和形成网络等组织,由于位错是氢的中强陷阱,因而这些缠结、网络位错会捕集自由氢,而且形变后位错芯管道和晶界短程输运氢的能力下降,所以形变后材料中的氢扩散系数小于未形变的。

五、结 论

1. 氢的释放速率随应力的增大而增大;随应变的增加呈指数关系下降,即在屈服点附近最大,然后随着应变的进一步增加而减小。

2. 测得的氢扩散系数为 $10^{-13}\text{cm}^2/\text{sec}$, 比未形变样品的小 3~4 个数量级。
3. 高真空下固溶和时效态样品的氢逸出速度分别为 15%/hr 和 10%/hr。

致谢 中科院金属所黄振贵同志提供了试验用料, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. Bastien and P. Azou, C. Acad. Sci. Paris, 132, 1845(1985)
- [2] J. P. Hirth, Met. Trans., 11A, 861(1980)
- [3] T. Beniszewski and G. C. Smith, Acta Met., 11, 165(1963)
- [4] J. K. Tien, R. J. Richards, O. Bush and H. C. Marcus, Scr. Met., 1097(1975)
- [5] J. A. Donovan, Met. Trans., 7A, 167(1976)
- [6] R. Gibala and D. S. Demiglo, Hydrogen Effects in Metals, Edited by I. M. Birnstein and A. W. Thompson, P113
- [7] N. F. Flore and C. L. Baner, Proc. Mater. Sci., 13, 87(1967)
- [8] A. H. Cottrell, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, P135, Clarendon Press (Oxford), 1953
- [9] E. A. Gräville, R. G. Baker and F. Walkinson, Bri. Weld J., 14, 337(1967)
- [10] J. J. Ilman, Micromechanics of Flow in Solids, McGraw-Hill, New York, 1969
- [11] J. C. M. Li, R. A. Oriani and L. S. Darken, Z. Phys. Chem., 49, 271(1960)
- [12] 姚大平, 中国科学院金属研究所硕士论文, 1987
- [13] 于启湛, 金属科学与工艺, 7, 12(1988)
- [14] 陈廉, 质谱学报, 10, No. 1, 60(1989)

SIMS Study on Hydrogen Release Behaviour of 18Ni Maraging Steel during Plastic Deformation

Liu Zhonghao Chen Lian Shao Yuxia

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

Received 13, Oct. 1989

Abstract

In this paper, hydrogen behaviour in high dislocation density material during plastic deformation was studied by means of SIMS. Experimental results show that hydrogen release rate increases with the increases of stress in elastic deformation stage, the hydrogen release rate increase dramatically at the very beginning of plastic deformation, and reaches the maximum in the vicinity of yield point, then it decreases with the further increases of strain. The magnitude of hydrogen diffusivity obtained by using Fick's law is $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$.