

充氚不锈钢微观组织及断裂特征

任大鹏^{1,2}, 罗德礼², 孙颖², 王小英¹, 赵雅文², 郎定木², 陈向琳², 邱志聪², 姜桂芬²

(1. 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用力学拉伸实验测定充氚不锈钢的断裂强度值, 采用拉伸断口进行 SEM 观察和正电子湮灭 (PAT) 分析, 采用 TEM 动态拉伸实验观察和记录材料在微观断裂过程中的行为, 通过对比分析氚对不锈钢断裂过程的影响。结果表明, 高温充氚后, 室温存放 2 a, 样品中氚衰变产生的氦累积已达约 30 ppm; 氚、氦使样品断裂强度降低, 内部缺陷增多, 正电子寿命变长。TEM 观察未发现明显的氦泡组织; 动态拉伸实验表明, 充氚促进裂纹尖端位错的发射和增殖; HR-1、HR-2 不锈钢微观断裂过程相似, 可表述为氚致微裂纹的形核-形成微空洞-微空洞长大-空洞连接(断裂)。氚、氦使无位错区减小甚至消失。

关键词: 氚; 氦; 原子含量; 断裂强度; 微观缺陷

中图分类号: TJ04

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)10-1243-05

Fracture Mechanism of Stainless Steel Charging With Tritium

REN Da-peng^{1,2}, LUO De-li², SUN Ying², WANG Xiao-ying¹, ZHAO Ya-wen²,
LANG Ding-mu², CHEN Xiang-lin², QIU Zhi-cong², JIANG Gui-fen²

(1. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China;

2. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: Based on diffusion equation, the concentration of hydrogen isotopes and helium in the stainless steel film specimen aging at room temperature for two years was calculated and measured by finite diffusion method. The fracture strength was measured by tension test. The SEM and PAT were applied for the investigation of the fracture. The initiation and propagation of cracks were investigated in situ by tension in TEM at room temperature. The effect of tritium on the fracture of stainless steel was evaluated. The results show that the concentration of helium from the decay of tritium in the stainless steel aging at room temperature for two years is up to 30 ppm. The fracture strength decreases by the existence of helium and tritium. The increase of the defects makes the lifetime of positron annihilation longer. There are no helium bubbles by TEM. The tension process in TEM indicates that the tritium provokes the emission, propagation of dislocation in the cracks tip. The micro fracture process of HR-1 SS and HR-2 SS can be described that tritium cracks nucleate, blunt to microvoids and then incorporate into

收稿日期: 2009-09-08; 修回日期: 2010-02-02

基金项目: 国防基础科研基金资助项目(JC07-2); 省部级基金资助项目(A1520070076)

作者简介: 任大鹏(1957—), 男, 四川绵阳人, 高级工程师, 从事金属材料显微组织及结构分析

crazing tritium which results in the lessening or vanishing of the dislocation free zone (DFZ) for HR-2 SS.

Key words: tritium; helium; concentration distribution; fracture strength; micro defect fracture

不锈钢作为核反应堆中的第一壁材料和氦工艺中的贮气容器及输运管道等,长期在氦环境中工作时不仅存在着氢脆问题,同时还由于进入基材内部的氦衰变而产生氢,造成材料性能下降。金属中氦氢行为的研究备受研究机构关注^[1]。在充氦不锈钢性能影响方面,陆续开展了一些研究^[2-4]。其中包括:氦对不锈钢 HR-1、HR-2、1Cr18Ni9Ti 力学性能的影响,并利用 SEM 对其断口进行分析;利用核乳胶的银原子示踪法在 TEM 下研究不锈钢中氦的分布;含氦样品随时间存放对不锈钢微观组织的影响等。从研究中得知,氦易在晶界、位错处偏聚;氦易在晶界处形成腐蚀裂纹;氦使 1Cr18Ni9Ti、HR-1、HR-2 的断面收缩率呈下降趋势。1Cr18Ni9Ti 呈现明显脆断特征,HR-1 和 HR-2 的断裂方式表现为具有较多韧窝的韧致断裂。上述结果显示氦对宏观力学性能的影响,但对氦在微观断裂过程中起的作用仍不清楚。所以,有必要采用高温气相充氦技术,

在其内部引入氦,经室温存放造成内部氦的积累。从而开展充氦不锈钢微观断裂的原位观察,记录微观断裂过程,探索氦对微观断裂机制的影响。

1 实验

1.1 实验材料

HR 系列钢为抗氢钢,该系列钢的抗氢脆性能优越,其中,HR-1、HR-2 两种牌号的钢的抗氢性能尤为突出。选择 HR-1、HR-2 不锈钢焊缝件为实验样品,焊缝在拉伸板状样中间位置如图 1 所示。样品经历高温气相充氦、室温自然存放 2 a,来考察氦(氢)、对焊接件力学性能的影响。两种材料的成分列于表 1。

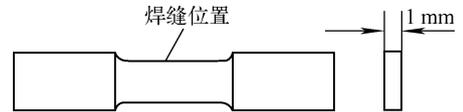


图 1 焊缝在拉伸板状样中间位置

Fig. 1 Location of weld joint in sample

表 1 实验材料成分

Table 1 Ingredient of experiment materials

材料	w(Cr) %	w(Ni) %	w(Mn) %	w(C) %	w(P) %	w(S) %	w(Si) %	w(N) %	w(Mo) %	w(Fe) %
HR-1	18.13	13.08	2.44	0.04	—	—	0.55	—	2.44	余量
HR-2	21	6	9	0.04	0.026	0.005	0.45	0.295	—	余量

1.2 实验方法

采用理论计算法计算实验样品经历高温充氦、室温自然存放 2 a 后氢同位素及氦原子含量;充氦带焊缝的试样在 INSTRON 1196 试验机上进行拉伸实验,形变速率均为 5.5×10^{-5} m/s。使用 KYKY-1010B 型 SEM 进行断口分析。利用薄板状力学拉伸样品夹持部分进行正电子湮灭 (PAT) 实验;使用 H-800 型 TEM 进行组织观察,观察时 TEM 的加速电压为 200 kV。TEM 动态拉伸实验在 H-800 型电镜上进行,拉伸台的最大载荷力为 9.8 N,拉伸速率可在 0.002~0.01 mm/s 之间选择。实验

时拉伸速率基本保持一致。

2 结果和讨论

2.1 样品中氦的含量和分布(理论计算)

将实验样品等效为 10 mm × 10 mm × 1 mm 尺寸的矩型薄样。通过解氢(及其同位素)在不锈钢中扩散方程的方法,利用已知的扩散系数,可计算出高温充氦以及不同时效条件下氦在试样中的原子含量分布^[5]。

1) A 类,充氦后状态。将充氦历程分解为 2 步:(1) 试样在 800 °C,氢分压 $p_H = 1.913$ MPa,氦分压 $p_T = 1.807$ MPa 保温 6 h;

(2) 降温过程为试样在 400 °C (最高温度的一半), $p_H=1.307\text{ MPa}$, $p_T=0.743\text{ MPa}$, 降温时间 22 min。

2) B类, 充氚+2 a 存放。在 A 类的基础之上再增加 1 步, 取室温为 25 °C, 氢、氚分压均为 0, 经历 2 a 时间。

表 2 列出 A、B 类样品中氢同位素及氦原子平均含量。A 类样品充氚后 HR-2 中 H、T

原子含量较 HR-1 高; 经历 2 a 时间自然存放 (B 类) 后, 浅表层的氢氚已全部逸出, 内部的氢不再损失, 氚的损失主要来自衰变成 He 的损失, He 原子平均含量最高达 30.3 ppm (HR-2)。

图 2 为 H、T、He 深度分布。计算中采用相对体积浓度^[6], 即每 cm^3 金属中所含标准状态 (273 K, 0.1 MPa) 下的氢原子体积。可见, A、B 类分布规律基本一致。

表 2 A 类和 B 类样品氢同位素及氦原子平均含量

Table 2 Concentrations of H isotope and He in A type and B type samples

材料	氢原子平均含量/ppm		氚原子平均含量/ppm		氦原子平均含量/ppm	
	A 类	B 类	A 类	B 类	A 类	B 类
HR-1	153.3	140.3	171.4	140.4	0.005	16.8
HR-2	287.5	257.3	319.2	255.0	0.009	30.3

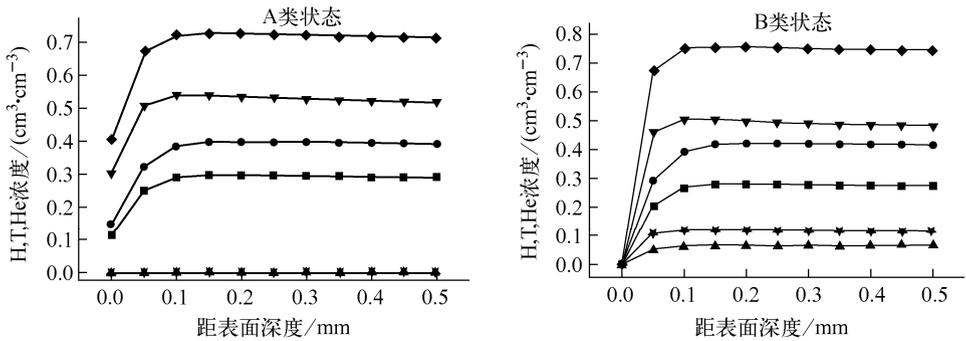


图 2 试样充氚后 H、T、He 深度分布

Fig.2 Depth distribution of H, T, He in samples tritium charging

■——HR-1, T; ●——HR-1, H; ▲——HR-1, He; ▼——HR-2, T; ◆——HR-2, H; ★——HR-2, He

2.2 力学拉伸实验及断口观察

用两种焊接方法在相同工艺条件下制备多个焊缝试样, 再将已制备好的带焊缝的薄板状拉伸试样进行充氚前后力学性能测定, 以降低焊缝对力学性能的影响。表 3 列出焊缝试样充氚存放 2 a 后断裂强度测量结果。选择与 A 类

情况进行比对。如果说 A 类情况 (无 He 产生) 反映了氚对力学性能的影响, 那么 B 类情况 (存放 2 a) 增加了氦对力学性能的影响。可看出, 两种材料、两种焊接方法 B 类样品的抗拉强度均比 A 类的低, 说明随着存放时间的加长、氚衰变成氦量的累积, 抗拉强度呈下降趋势。

表 3 焊缝试样充氚前后抗拉强度

Table 3 σ_b of welding samples before and after tritium charging

试验钢种	σ_b /MPa					
	电子束焊			激光束焊		
	未充氚	充氚, A 类	充氚, B 类	未充氚	充氚, A 类	充氚, B 类
HR-1	505	465	443	624	624	568
HR-2	601	592	497	840	747	673

注: 取 2 根试样平均值

图 3 示出 SEM 断口观察结果。与 A 类相比, 充气并存放的样品不论是电子束焊还是激光束焊, 在以韧窝为主的形貌中, 均出现了不同程度

的解理台阶, 并伴有一些二次裂纹, 说明充气并存放的不锈钢仍以韧性断裂为主, 但氦(氢)导致了其不同程度的脆性断裂。

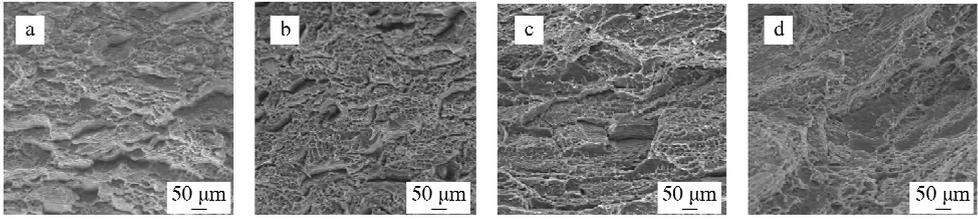


图 3 样品充气后存放 2 a 断口形貌

Fig. 3 Fracture face of samples charged with tritium aging for 2 a

a——HR-1, 电子束焊; b——HR-1, 激光束焊; c——HR-2, 电子束焊; d——HR-2, 激光束焊

2.3 正电子湮灭实验

从力学拉伸试样夹持部位截取 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 尺寸成对样品, 经金相抛磨、电解抛光处理后在 ORTEC 快-快符合正电子湮灭寿命(PAL)谱仪上进行寿命谱测量。拟合采用 POSITRONFIT 程序。空白对照样品均进行了与充气相同条件的温度处理。表 4 为 PAL 实验结果。

表 4 试样充气前后正电子湮灭寿命

Table 4 PAL date of sample before and after tritium charging

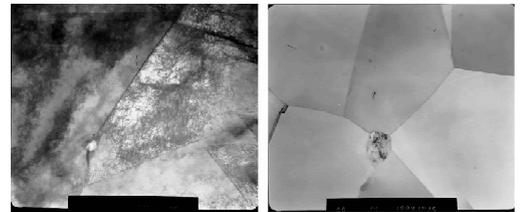
试验钢种	正电子湮灭寿命/ps	
	对照样品(未充气)	充气+2 a 存放(B类状态)
HR-1	158.0	161.5
HR-2	163.4	170.7

与对照样品相比, 充气+2 a 存放样品的 PAL 值均有不同程度的增长, 这说明氦、氢使样品中缺陷增加。结合表 3 的数据看, PAL 值的增长量与样品中的氦氢含量无明显的对应关系。根据文献[7]用正电子寿命谱研究低合金钢中的氢损伤, 可得知 PAL 的增加是由空位和位错共同产生的(它们均能捕获正电子从而使寿命变长)。

2.4 TEM 实验

低氦含量^[8](注入原子分数小于 2%, 氦衰变浓度小于 3 000 ppm)的情况对于某些实际问题很重要。一般在室温下不形成 TEM 可见的氦泡, 或只在位错线上缀饰小氦泡。绝大部

分氦处在 He-空位集团中。通过加热退火可使氦聚集成泡。从表 3 结果看, 本实验样品应属低氦含量范围。将力学拉伸断口部位制成 TEM 试样, 靠断口地方主要观察有无氦泡组织, 夹持部位进行 TEM 动态拉伸。图 4 示出断口部位的 TEM 组织, 在晶界部位未观察到有“氦泡”组织。“氦泡”的衬度来源于位相衬度, 只有在欠焦或过焦条件才能观察到, 且由欠焦变为过焦时, 氦泡中心的亮度会由暗变亮, 或由亮变暗。以此来判断所见是否为氦泡。



HR-1 电子束焊, 3 000× HR-2 激光束焊, 3 000×

图 4 力学拉伸断口部位 TEM 组织

Fig. 4 TEM images on fracture face

图 5 示出充气后存放 2 a 的 HR-1 试样微观断裂过程。其中, 氦含量为 140.4 ppm, 发生衰变生成的氦为 16.8 ppm。实验中仅选择在电解抛光孔边缘无晶界腐蚀微裂纹的试样(图 5a)对比未充气试样进行观察, 在更低的拉伸速率下即能观察裂尖位错的发射, 与 HR-2 不同, 它不是在裂尖“成串”发射, 而是在应力集中点两旁呈“弓形”快速扫过(图 5b)。但这些均说明了氦(氢)促进位错发射和运动。

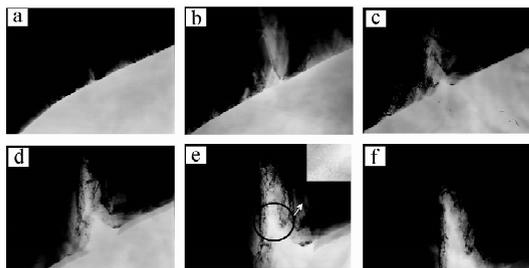


图5 HR-1 微观断裂过程

Fig. 5 Micro fracture process of HR-1

- a——光滑试样边缘出现应力集中点,15 000×;
 b——位错呈“弓形”,在应力两旁快速扫过,30 000×;
 c——微裂纹应力集中点萌生,40 000×;
 d——裂纹尖端与显微空洞相连,4 000×;
 e——裂尖前方的显微空洞,40 000×;
 f——裂尖与显微空洞相连,发生较大位移,40 000×

只有当氚(氢)促进的位错发射、运动达到临界值时才会引起氚致裂纹的形核。图5c为微裂纹应力集中点萌生的照片。当氚(氢)促进位错发射、增殖和运动发展到临界条件,局部应力集中等于原子键合力,原子键断开就引起氚(氢)致裂纹的形核。随着氚(氢)致裂纹形核,在裂纹前端(原裂纹)未观察到明显的无位错区(DFZ)出现,却在加载裂尖前方出现了大量亮斑(图5e),这是氚(氢)致过饱和空位富集后引起的微空洞。由于裂尖前方应力很高,空位过饱和浓度极高,也有可能形成微空洞。但氚(氢)的存在促进了微空洞的形核。因氢本身能使空位浓度升高。氢和应力交互作用就会在更低的外应力下通过饱和空位聚合引起氢致微空洞裂纹形核。继续加载,通过扩散,微空洞长大,最后这些空洞的连接导致氢致韧断(图5f)。

3 结论

1) 充氚后经历2 a 室温自然存放的不锈钢样品,由于氚的衰变,HR-1 样品中的氚已达16.8 ppm;HR-2 样品中的氚已达30.3 ppm;样品中氢、氚原子含量分布的趋势基本一致。

2) 充氚后经历2 a 室温自然存放的不锈钢

样品,由于氚的衰变产生氚原子含量的增加,断裂强度呈下降趋势。断口呈韧窝+解理方式。

3) 充氚后经2 a 存放HR-1 不锈钢微观断裂过程可表述为,裂尖位错发射-氚致微裂纹形核-形成微空洞-微空洞长大-空洞连接(断裂)。

参考文献:

- [1] 春雷. 核武器概论[M]. 北京:原子能出版社,2000:91.
- [2] 任大鹏,邹觉生,倪然夫,等. 氢氚对不锈钢力学性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2002,25(1):31-34.
REN Dapeng, ZOU Juesheng, NI Ranfu, et al. Effect of hydrogen and tritium on mechanical properties of stainless steel[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2002, 25(1): 31-34 (in Chinese).
- [3] 任大鹏,邹觉生,倪然夫,等. 不锈钢充氚后的微观组织研究[J]. 机械工程材料,2002,26(8):15-17.
REN Dapeng, ZOU Juesheng, NI Ranfu, et al. TEM study of tritium effect in stainless steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(8): 15-17(in Chinese).
- [4] 向士凯,任大鹏,邹觉生,等. 充氚对不锈钢显微组织及拉伸性能的影响[J]. 金属学报,2001,37(4):373-376.
XIANG Shikai, REN Dapeng, ZOU Juesheng, et al. Influence of charging tritium on the microstructures and tensile properties of stainless steels HR-1, HR-2 and 1Cr18Ni9Ti[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(4): 373-376 (in Chinese).
- [5] 陈长安. 氚在不锈钢中的行为研究[D]. 北京:中国工程物理研究院,1998.
- [6] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京:冶金工业出版社,1988:20.
- [7] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京:冶金工业出版社,1988:513.
- [8] 王佩旋,宋加树. 材料中的氢及氚渗透[M]. 北京:国防工业出版社,2002:13.