

# SA508 - III 钢的氢致脆性行为

刘家骅, 王磊, 刘杨, 宋秀  
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 采用高温高压气相热充氢方法, 将氢充入 SA508 - III 钢. 在常温下, 研究了氢与 SA508 - III 钢的拉伸变形行为的交互作用, 以澄清钢的氢致脆性机理, 为核电用钢的安全设计提供理论依据. 结果表明, 充氢使钢的屈服强度略升高, 而钢的断面收缩率明显降低. 充氢后钢的拉伸断口由纯微孔聚集型断口转变为韧窝加河流花样复合型断口. 钢的屈服强度升高主要归因于在弹性变形阶段氢对位错的钉扎, 从而阻碍了位错开动. 然而在塑性变形阶段, 氢随可动位错迁移并不断富集于碳化物与基体界面处, 当氢浓度达到一定值时, 造成碳化物与基体之间的结合强度降低, 从而引起钢的塑性降低.

**关键词:** SA508 - III 钢; 氢脆; 碳化物; 拉伸变形; 位错

中图分类号: TG 142.23 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)01-0029-05

## Hydrogen Embrittlement Behavior of SA508-III Steel

LIU Jia-hua, WANG Lei, LIU Yang, SONG Xiu

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Lei, E-mail: wanglei@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The gas phase thermal charging method was performed for SA508-III steel with H charging at high temperature and high pressure. The interaction between H and the tensile deformation behavior was studied at room temperature to clarify the hydrogen-induced brittleness mechanism and provide the basic data for the steel design of nuclear power plant. The results showed that the yield strength of the steel with H charged slightly increases, and the reduction area obviously decreases. The fracture morphology changes from normal micro-void coalescence fracture to mixture of river pattern and dimple fracture due to H charging. The increase of the yield strength ascribes to the pinning effect of H on dislocation, thus the initiation of dislocation can be resisted. During the plastic deformation process, H moves following the moving dislocations and concentrates at the interfaces between the carbides and matrix. Once H concentration reaches the critical value, the bonding force between the carbides and matrix decreases, resulting that the ductility of the steel decreases.

**Key words:** SA508-III steel; hydrogen embrittlement; carbides; tensile deformation; dislocation

随着核工业及氢能源的发展, 对富氢环境下服役的高强钢的性能要求越来越高. SA508 - III 钢为含 Mn - Ni - Mo 的低合金铁素体钢, 具有优良的力学和焊接性能<sup>[1]</sup>, 是核电压力壳的主要用材, 其安全服役寿命直接决定着核电站的运行寿命. 在长期服役工况下 (300 °C) 氢摄取量可达  $6 \times 10^{-6}$ , 使得钢的塑性降低, 严重影响核反应堆的运行安全<sup>[2]</sup>. 研究 SA508 - III 钢中氢的传输和

富集与断裂行为之间的关系, 不仅对钢的氢致脆性断裂机理的研究有重要意义, 而且对保证核电站的安全运行也具有重要作用. 研究表明<sup>[3]</sup>, 关于 SA508 - III 钢中氢的扩散和富集的机理存在两种理论: 一种认为氢原子进入钢中后通过应力诱导氢扩散的方式到达富集位置; 另一种理论认为位错能量高, 可以捕获氢, 氢可以随位错一起运动至其他缺陷处并富集. 然而 SA508 - III

钢作为调质钢,基体内分布着弥散的碳化物,服役环境下 SA508 - III 钢中氢脆机制以及与碳化物的关系仍有待于进一步澄清. 因为这对 SA508 - III 钢在富氢环境下的服役安全有着重要的意义. 本文采用高温高压热充氢的方法,将氢充入 SA508 - III 钢,对未充氢和充氢钢进行室温拉伸试验,通过比较未充氢和充氢钢的拉伸变形行为,考察氢对钢拉伸性能的影响,揭示其断裂机理.

## 1 试验材料及研究方法

本研究用 SA508 - III 钢由第一重型机械厂生产,其锻件尺寸为  $250\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ ,长度方向为锻造方向. 钢的化学成分(质量分数,%)为 C 0.18, Si 0.18, Mn 1.43, Sn 0.004, P < 0.005, S 0.0025, Cr 0.13, Ni 0.73, Mo 0.48, Cu 0.02, V < 0.005, Al 0.02, Co < 0.02, Fe 余量. 钢热锻后依次经  $930\text{ }^\circ\text{C}$  正火、 $670\text{ }^\circ\text{C}$  退火、 $890\text{ }^\circ\text{C}$  淬火和  $655\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理作为研究用材料. 为获取高浓度且均匀分布于金属内的氢,本研究采用高温高压气相热充氢的方法将氢充入 SA508 - III 钢中. 为确保试样表面的清洁,充氢前试样分别用酒精和丙酮进行超声清洗. 充氢高压釜内温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,压强为  $10\text{ MPa}$ ,时间为  $240\text{ h}$ . 为降低氢的流失速度,充氢完成后将试样放入冰箱冷藏,并尽快完成力学性能测试. 利用 LECO 氢气分析仪(TCH600)测得试样内的氢质量分数为  $8.30 \times 10^{-6}$ .

参照 GB - T228.1-2010 标准,SA508 - III 钢拉伸试样的轴向平行于锻件的锻造方向,拉伸试样的标距尺寸为  $\phi 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ . 选取充氢和未充氢两组试样,每组各取 3 个平行试样,结果取平均值,较好地保证了测试结果的重现性. 采用位移控制加载方式,在 SANS - CMT5105 电子万能试验机上进行拉伸性能测试,应变速率为  $5 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . 利用 JEOL 6510A 扫描电子显微镜和 TECNAIG<sup>2</sup> 透射电子显微镜对钢的拉伸断口和组织进行观察分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钢的初始显微组织特征

SA508 - III 钢的显微组织见图 1. 其中黑色部分为铁素体区,白色部分为  $\text{M}_3\text{C}$  型碳化物,呈粒状,其平均尺寸约为  $100\text{ nm}$ ,在晶界和晶粒内均有分布.

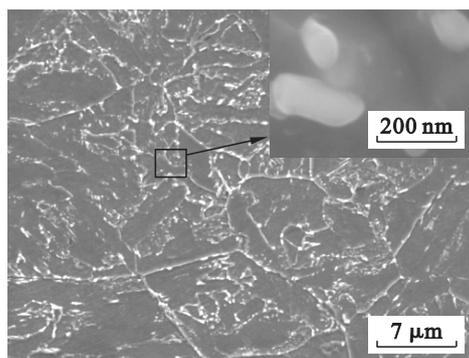


图 1 SA508 - III 钢的显微组织

Fig. 1 Microstructure of SA508 - III steel

### 2.2 钢的拉伸性能及断口特征

未充氢和充氢 SA508 - III 钢的应力 - 应变曲线如图 2 所示,图 3 为图 2 在屈服附近的放大,对应的拉伸性能见表 1. 可见,氢对钢的抗拉强度没有明显影响,屈服强度略增加,而对钢的塑性影响显著. 图 4 为未充氢和充氢 SA508 - III 钢宏观断口形貌. 可见,未充氢试样宏观断口呈杯锥状,由纤维区、放射区和剪切唇区组成,塑性变形量很大,是典型的韧性断裂;充氢试样断口纤维区消失,放射区所占比例增加,放射线消失,出现“鱼眼”特征. 图 5 为未充氢和充氢 SA508 - III 钢微观断口形貌. 可见,未充氢试样拉伸断口主要由韧窝构成,是典型的微孔聚集型断裂,如图 5a 所示. 充氢试样的微观断口呈河流状花样,如图 5b 所示. 由于 SA508 - III 钢晶粒内部存在许多弥散的碳化物,钢在拉伸变形过程中随着应力的不断增加,在氢的作用下,裂纹则起源于碳化物,断裂路径主要与碳化物质点有关,断口形态特征似河流,表现出明显的脆 - 脆转变特性<sup>[4]</sup>.

### 2.3 氢对钢强度的影响

由图 2 可知,与未充氢钢相比,充氢钢屈服强度略升高,抗拉强度无明显变化. 这表明在屈服阶段材料发生硬化. 在弹性变形阶段低载荷条件下,

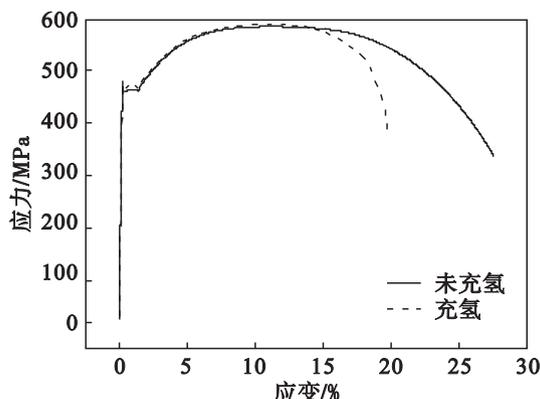


图 2 SA508 - III 钢应力 - 应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of SA508 - III steel

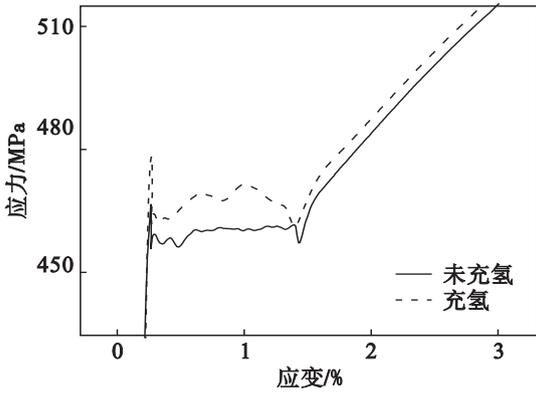


图 3 屈服附近的应力 - 应变曲线

Fig. 3 Enlarged stress-strain curves near the yielding point

表 1 SA508 - III 钢的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of SA508-III steel

状态	$R_{ch}/\text{MPa}$	$R_m/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\Psi/\%$
未充氢	456	585	23	72
充氢	466	587	20	56

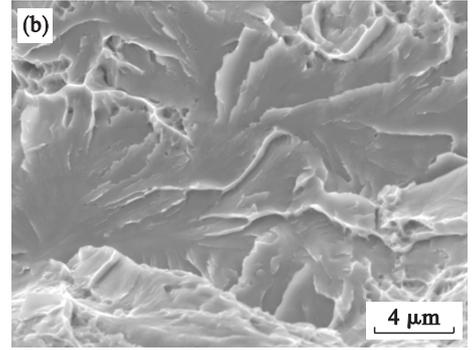
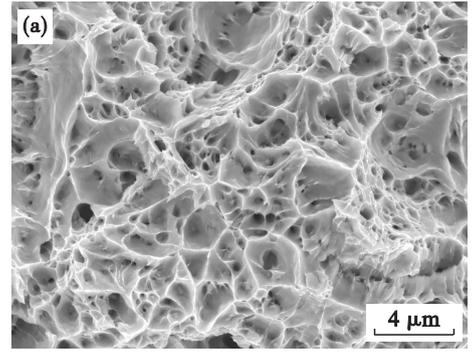


图 5 SA508 - III 钢微观断口形貌

Fig. 5 Microfractography of tensile tested specimen

(a) — 未充氢; (b) — 充氢.

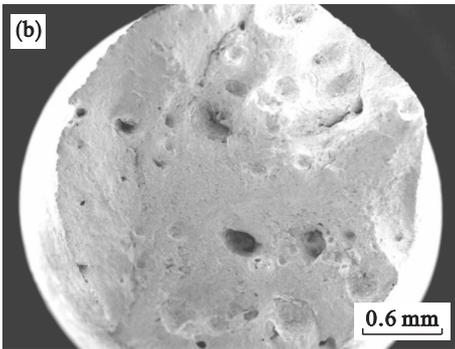
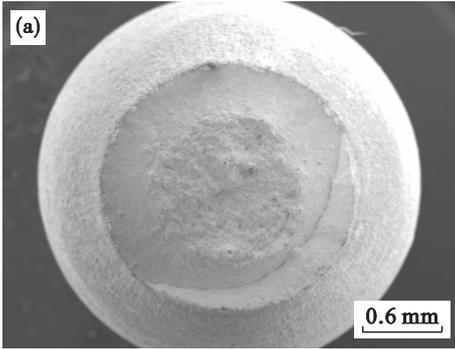


图 4 SA508 - III 钢拉伸宏观断口形貌

Fig. 4 Macrofractography of tensile tested specimen

(a) — 未充氢; (b) — 充氢.

氢以柯氏气团的形式在位错周围钉扎位错, 提高了可动位错开动的抗力, 由此引起钢屈服强度略升高. 钢屈服后可动位错开始增殖, 应力可诱导氢扩散, 随着氢的不断扩散和富集, 在塑性变形阶段氢能否通过扩散跟随可动位错一起运动, 这将取决于可动位错的迁移速率是否小于柯氏氢气团偏

聚到可动位错的速率. 位错的滑移速率( $v_d$ )与应变速率( $\dot{\epsilon}$ )之间的关系为<sup>[5]</sup>

$$v_d = \frac{\dot{\epsilon}}{\rho_m b} \quad (1)$$

式中:  $b$  为柏氏矢量, 值为  $1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$ ; 本试验的应变速率  $\dot{\epsilon}$  为  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $\rho_m$  为可动位错的密度, 以  $10^{15} \text{ m}^{-2}$ <sup>[5]</sup> 初始位错密度估算, 得出  $v_d$  为  $1.94 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ . 柯氏氢气团向可动位错偏聚的偏聚速率为<sup>[6]</sup>

$$v_c = \frac{D_H \Delta H_b}{nbRT} \quad (2)$$

式中:  $b$  为柏氏矢量, 值为  $1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$ ;  $nb$  为可动位错和柯氏氢气团相互作用距离, 最大值为  $30b$ <sup>[6]</sup>;  $R$  为气体常数, 值为  $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为试验温度, 值为  $298 \text{ K}$ ;  $D_H$  为氢的扩散速率,  $298 \text{ K}$  时, SA508 - III 钢中氢的扩散速率约为  $1.28 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\Delta H_b$  为钢中可动位错对柯氏氢气团的陷阱结合能, 约为  $2.91 \times 10^4 \text{ J/mol}$ <sup>[7]</sup>. 将上述各值代入式(2), 计算得  $v_c$  为  $2.02 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ . 可见, 在  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  应变速率下, 可动位错的迁移速率  $v_d$  小于柯氏氢气团偏聚到可动位错的速率  $v_c$ , 因此 SA508 - III 钢在塑性变形过程中, 柯氏氢气团能够跟随可动位错一起运动. 由此说明柯氏氢气团在均匀塑性变形阶段对位错运动的阻碍作用

影响不大,因而钢的抗拉强度变化并不明显。

## 2.4 氢对钢塑性及断裂行为的影响

钢的断面收缩率可用来衡量氢脆敏感性,由表 1 可知,未充氢钢的断面收缩率较高,而充氢钢的断面收缩率却显著降低,说明充氢后钢的氢脆敏感性显著增加,且氢致微裂纹产生和扩展发生在钢的塑性变形阶段,由此表明在拉伸变形过程中氢致断裂与氢的扩散和富集有关。

由上述可知,在均匀塑性变形阶段,氢能够跟随可动位错一起运动,在钢中氢与晶界的结合能约为  $0.55 \sim 0.61 \text{ eV}^{[8]}$ ,而与碳化物的结合能高于  $0.84 \text{ eV}^{[7]}$ ,那么位错携氢运动到碳化物与基体的界面处时,氢将更容易在此处富集。随着变形量的增加,充氢后钢中位错携带的氢至碳化物处增多,当氢在此处富集的浓度达到临界值时,造成碳化物与基体之间的结合强度降低,使碳化物周围出现了空洞,根据 Sievert 定律,空洞内的氢压可表示为<sup>[9]</sup>

$$p_{\text{H}_2} = (c_{\text{H}}/S)^2. \quad (3)$$

式中: $c_{\text{H}}$  为溶解在钢中的氢浓度; $S$  为 Sievert 常数。此氢压形成的局部应力梯度将促使周围的氢继续向碳化物处扩散。随着空洞内氢的不断增多,氢压也逐渐增加,当空洞中的氢压达到钢的屈服强度时就会导致裂纹的产生和扩展。

图 6 为未充氢和充氢 SA508 - III 钢变形量为

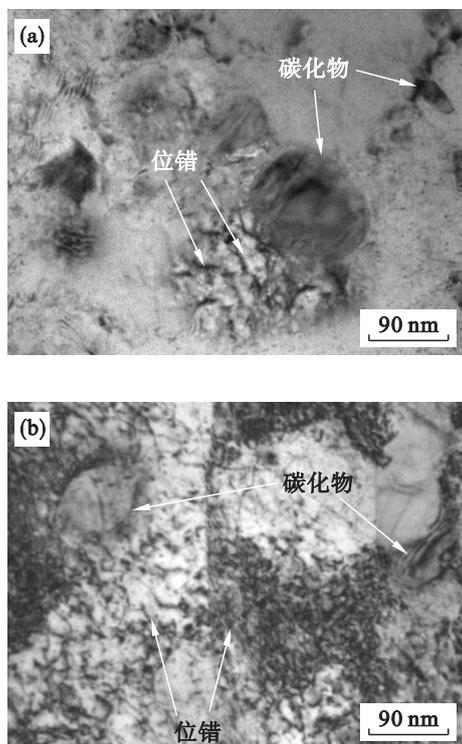


图 6 SA508 - III 钢变形量为 13% 的位错组态

Fig. 6 Dislocation configuration of SA508-III steel deformed to 13%

(a) 未充氢; (b) 充氢。

为 13% 的位错组态。可见,随着应力的增加,在非均匀塑性变形阶段三向应力的诱发下,氢促进了位错的增殖,使得充氢后碳化物周围的位错密度增加,致使应力集中加剧并产生氢致裂纹,加速了断裂进程,导致断口上出现河流花样撕裂特征。

图 7 为 SA508 - III 钢断口附近侧面剖面照片。可见,钢在非均匀塑性变形过程中,未充氢试样在碳化物周围形成微孔以缓解应力集中,而充氢试样则在碳化物周围形成氢致裂纹,沿空洞快速撕裂,导致钢的断面收缩率降低。

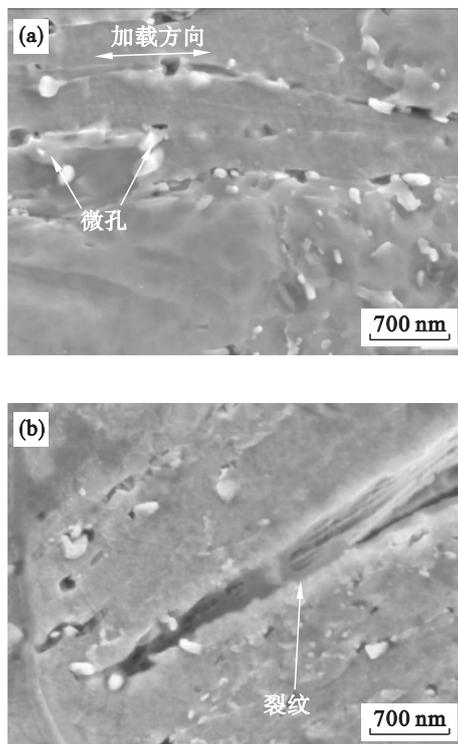


图 7 SA508 - III 钢断口附近侧面剖面照片

Fig. 7 SEM micrographs of SA508 - III steel in longitudinal section near fracture

(a) 未充氢; (b) 充氢。

## 3 结 论

1) 氢对 SA508 - III 钢的抗拉强度无影响,充氢后钢的屈服强度略增加,而塑性显著降低。充氢后钢的断裂形式由韧窝撕裂型断裂形式转变为河流花样加韧窝撕裂复合型断裂。

2) 充氢后钢的屈服强度略升高可归因为氢以柯氏气团的形式钉扎位错,阻碍了位错的开动。随着拉伸应力的增加,在均匀塑性变形阶段,氢以柯氏气团的形式能够跟随可动位错迁移。

3) 由于 SA508 - III 钢中的氢与碳化物构成的强陷阱效应,氢随位错迁移并富集于碳化物与

(下转第 37 页)