

甲醇裂解气氛保护加热中氢脆的研究方法

中国化工建设总公司 王晋生

摘 要

通过对圆柱光滑试样的缓慢拉伸试验以及对圆柱缺口试样和预裂纹紧凑拉伸试样的静载持久试验,研究了40CrMnSiMoVA钢经甲醇裂解气氛保护加热后的氢脆倾向,通过分析和比较试验结果,得出预裂纹紧凑拉伸试样的静载持久试验适宜研究此类氢脆的结论,并讨论了在无法精确测定氢含量时对氢脆倾向定量考虑的方法。

一、前 言

某工厂在对40CrMnSiMoVA钢制活塞杆淬火加热时,用甲醇裂解气作为保护气氛,以防止材料的氧化脱碳。如此热处理的活塞杆在出厂前及使用过程中出现了几起裂纹,经故障分析查明是氢脆裂纹,主要原因是加热保护气氛对材料有渗氢作用,而淬火后没有及时、充分地除氢,使之产生氢致延迟开裂。

氢对高强度钢的危害是众所周知的,关于电镀引起的氢脆已有大量文献作了论述,而与热处理保护气氛有关的氢脆则很少报道。国外也有用含氢气氛对高强度钢制零件进行保护加热的情况,但未提出氢脆的问题^[1],为了在现有的生产条件下保证构件的优质生产和安全使用,对甲醇裂解气氛造成的氢脆有进一步研究的必要。

从防止氢脆的角度改进工艺和检验构件质量,应当建立构件在一定工艺条件下是否会发生氢脆的判据。本文采用几种方法研究了40CrMnSiMoVA钢经甲醇裂解气氛保护加热后的氢脆倾向,通过对试验结果的分析与比较,探讨了建立上述判据的方法。

二、试验内容

1. 试样

试样用料为40CrMnSiMoVA钢,化学成

分(wt%)为: C 0.40; Cr 1.35; Mn 1.04; Si 1.34; Mo 0.51; V 0.10; Al 0.023; S 0.009; P 0.017。材料的基本机械性能见表1。

表 1 试样用料的基本机械性能

σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %	ψ %	a_k kJ/m ²	K_{Ic} MN/m ^{3/2}
1878	1400	10.5	43.4	637	62

采用的试样有预裂纹紧凑拉伸试样、光滑圆柱拉伸试样和缺口圆柱拉伸试样。紧凑拉伸试样的外形及尺寸如图1。光滑圆柱试样的直径为10mm,缺口试样的直径为10mm,缺口根部直径为6.5mm,应力集中系数为4。

用 $\phi 6 \times 15$ mm的圆棒作为测氢试样。

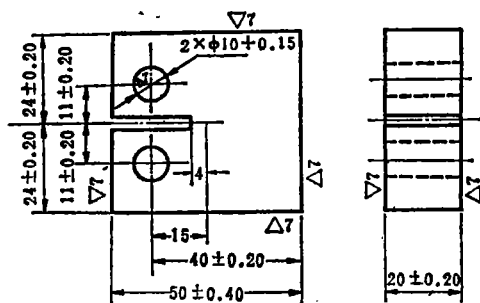


图 1 紧凑拉伸试样

2. 热处理制度

试样的淬火工艺与前述的活塞杆相同,即

920℃×1h甲醇裂解气氛保护加热, 190℃×1h等温。考虑到活塞杆在淬火后还有190℃保温16小时的除氢工艺, 为考察材料的氢脆倾向与除氢工艺的关系, 将淬火后的试样在190℃除氢不同时间。

3. 试验过程

光滑圆柱试样在拉伸试验机上以0.2mm/min的速度作缓慢拉伸试验, 圆柱缺口试样和预裂纹紧凑拉伸试样在蠕变持久试验机上作静载持久试验, 取使试样保持200小时不断的初始应力或应力强度因子(预裂纹试样)作为不发生氢致断裂的临界应力(临界应力强度因子)。

测氢试样与上述试样同炉处理后在精确度为0.1ppm的Leco测氢仪上测定氢含量。

三、试验结果与分析

1. 氢含量测定结果

测氢结果见表2。

表 2 $\phi 6 \times 15\text{mm}$ 试样测氢结果

试样号	除氢时间 h	氢含量 ppm	平均值 ppm
1—1	0.5	2.03	2.30
1—2		2.56	
2—1	1	0.59	0.88
2—2		0.73	
2—3		1.32	
3—1	3	0.59	0.53
3—2		0.46	
4—1	5	0.63	0.62
4—2		0.60	
5—1	9	0.51	0.51
5—2		0.50	
6—1	12	0.68	0.59
6—2		0.50	

从表2的数据中可以看出, 经短时间除氢与长时间除氢的试样的氢含量有差别, 但同一除氢时间的试样氢含量测定值偏差较大, 平均值的可信度低。其原因可能是由于测氢仪对试样的表面制备要求很高, 对于热处理后表面有氧化色的试样, 往往要求打磨光亮, 否则测出的数据偏差更大。在打磨表面的过程中, 试样内部将有一部分氢逸出, 而测氢仪能接受的试样重量不大于7克, 使试样的体积受到限制, 因此逸出的氢将对试样的氢总含量有较大影响, 故造成以上的结果。

2. 缓慢拉伸试验结果

在此种方法的试验结果中, ψ 是对氢脆最敏感的参数。由表3可见, 未除氢状态的 ψ 相当低, 而除氢16小时后的 ψ 则接近表1的正常机械性能指标。

表 3 光滑圆柱试样缓慢拉伸试验结果

状 态	σ_b MPa	δ_5 %	ψ %
未 除 氢	1449	1.2	4.77
除氢16小时	1951	11.9	38.7

3. 缺口试样的静载持久试验

图2反映了材料的氢脆延迟断裂随除氢时间变化的趋势。显然, 在一定的应力水平下, 随着除氢时间的增加, 材料中的氢含量下降, 试样的延迟时间增加, 当除氢时间到达某一临界值时, 试样不发生延迟断裂。此时, 预加应力值可以称为在相应氢含量下的临界应力 σ_{th} 。

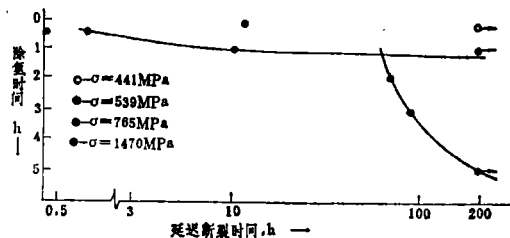


图 2 圆柱缺口试样延迟断裂时间随除氢时间变化的趋势

图3示出临界应力和除氢时间的关系。由此可知,当试样的预加应力及除氢时间处于曲线以下的状态时,不会出现氢致延迟断裂。

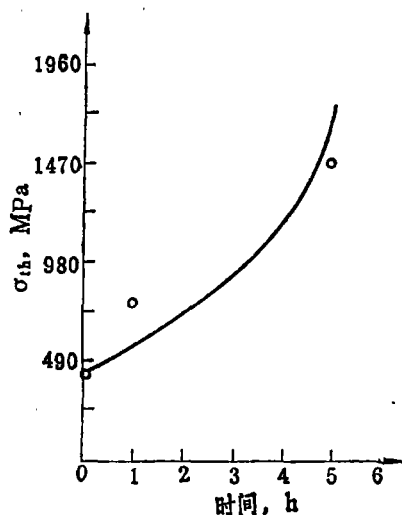


图3 圆柱缺口试样临界应力与除氢时间的关系

4. 预裂纹试样的 K_{Ih} - t 直线

预裂纹试样在一定的初始应力强度因子下延迟断裂与除氢时间的关系见图4。在各条曲线上,当除氢时间达到一定值时,试样保持不断,可将相应的初始应力强度因子 K_I 看作在此除氢条件下的临界应力强度因子 K_{Ih} 。

由图4可得到预裂纹试样临界应力强度因子 K_{Ih} 与除氢时间 t 的关系,见图5。此关系近似直线,直线以下为不发生氢脆断裂的安全区。

图5中的 K_{Ih} 与 t 有较好的直线关系,其回归方程为 $K_{Ih} = 24.29 + 3.56t$ (1)

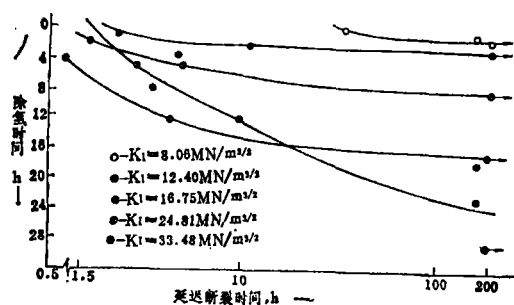


图4 预裂纹试样延迟断裂与除氢时间的关系

直线的相关系数为98.4%。

下面从理论上论证一下 K_{Ih} 与 t 之间关系的直线性。

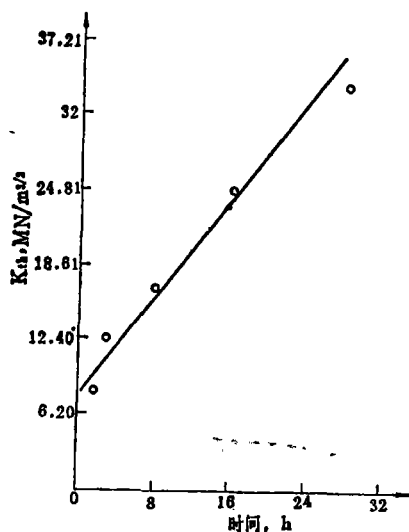


图5 临界应力强度因子 K_{Ih} 与除氢时间 t 的关系

K_{Ih} 与材料中的平均氢浓度 C_0 的关系为

$$K_{Ih} = C_1' - C_2''/hC_0^{1/2} \quad (2)$$

其中: $C_1' = \frac{3(2\pi r)^{1/2}RT}{2(1+\nu)\bar{V}_H} \ln C_0$

$$C_2'' = \frac{3(2\pi r)^{1/2}RT}{2(1+\nu)\bar{V}_H}$$

C_0 —材料的临界氢浓度

ν —泊松比

\bar{V}_H —氢在钢中的偏克分子体积

γ —氢浓度 $C=C_0$ 点至裂尖距离

R —气体常数

T —绝对温度

平均氢浓度与除氢时间的关系可由菲克第二定律求出。设甲醇裂解气氛保护加热使试样内部达到均匀的氢浓度 C_H ,而在随后的190℃除氢过程中,试样各表面处氢浓度为零,可建立定解问题如下:

$$\begin{cases} D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \\ C_{1,2,3} = 0 = C_{1,2,3} = 0 \\ C_{1,2,3} = 0 = C_{1,2,3} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} C_{t_1=0} = C_{t_2=0} = C_{t_3=0} \\ C_{t_1=0} = C_H \end{cases}$$

式中 l_1 、 l_2 、 l_3 分别为试样长、宽、高方向的尺寸。

可以解得, 当 t 较大时, 试样中的平均氢浓度 \bar{C} 与 t 的关系为

$$\ln \bar{C} = -\pi^2 D \left(\frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2} + \frac{1}{l_3^2} \right) t + \ln \frac{512 C_H}{\pi^6} \quad (4)$$

将 $K_{11}-C_0$ 关系式(2)中的 C_0 用 \bar{C} 代入, 有 $K_{11} = A + Bt$ (5)

$$\text{其中 } A = C_1' - C_2'' \ln \frac{512 C_H}{\pi^6}$$

$$B = C_2'' \cdot \pi^2 D \left(\frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2} + \frac{1}{l_3^2} \right)$$

可见, K_{11} 与 t 之间确实存在直线关系。

应该指出, 材料内部的氢陷阱影响氢的扩散过程, 使表面保持一定的氢浓度并使扩散系数不为恒定, 但在 190°C 的除氢温度下氢陷阱的作用已大大减弱, 故在以上的求解过程中忽略陷阱效应(设表面氢浓度为零, 扩散系数为常数)不会造成大的偏差, 况且, 在陷阱中氢浓度正比于晶格中氢浓度的情况下, 尽管有陷阱效应, 表观扩散系数仍为常数^[3]。

可以证明, 对于圆柱、圆筒等其他形状规则的物体, 按照以上方法推导出的 K_{11} 与 t 也成直线关系。

根据以上的推导, K_{11} 与 t 的直线关系也适用于其他的高强度钢和含氢保护气氛, 当然应经过实验验证。

5. 断口

以上三种性能试样断口上均有显示氢脆断裂特征的沿晶形貌, 其中预裂纹试样的沿晶区域最为明显(图6)。由断口可知, 在以上试验中材料塑性的下降(缓慢拉伸)及发生延迟断裂(静载持久), 都是氢造成的。

四、讨 论

1. 用除氢时间代替氢含量

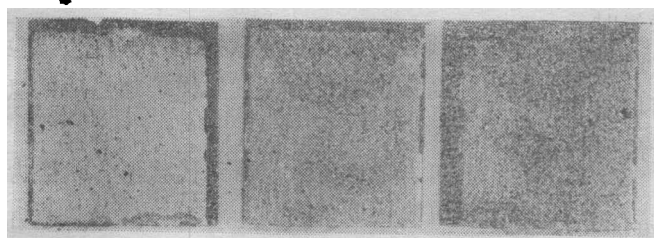
氢致延迟破坏的两个控制因素是应力和氢含量, 因此, 为制订热处理工艺及检验构件质量提供判据的理想途径, 是建立材料中氢含量与临界应力的关系, 通过分析各种工艺条件下的氢含量及构件的受力情况, 可以采取相应的措施避免氢脆发生。但由测氢结果可知, 测氢仪测出的数据可靠性不高, 小试样的氢含量也不能直接反映构件内部氢含量的真实水平, 目前还没有能满足生产实际要求的其他测氢手段, 需要采用另外的参量来考虑氢脆问题。

根据预裂纹试样的分析结果, 以除氢时间 t 作为代替氢含量的参量比测氢更为可行。除氢时间是由人掌握的, 对于外形规则的40CrMnSiMoVA钢制构件, 可以用求解扩散方程的方法确定平均氢浓度 \bar{C} 与除氢时间的关系式, 由于 \bar{C} 相等时 K_{11} 也相等, 故可利用本文中预裂纹试样试验结果的回归方程(1)建立构件的 $K_{11}-t$ 直线, 将构件的氢脆倾向直接与除氢时间联系起来, 作为消除氢脆问题的参考依据。

2. 用预裂纹试样研究氢脆问题的优越性

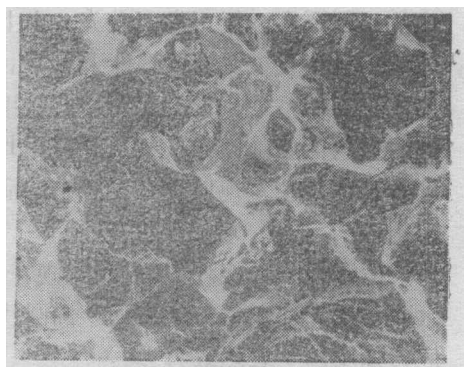
从前面的性能试验结果可以看出, 在未经除氢的高氢含量状态, 三种试样的结果都能显示出氢脆的影响, 但经过除氢以后, 缓慢拉伸试样的 ψ 与圆柱缺口试样的 σ_{11} 不能明显地反映出氢脆。除氢5小时的缺口试样在 1470MPa 的高应力水平下保持不断, 除氢16小时的光滑试样缓慢拉伸后的 ψ 已接近正常值, 而除氢22小时的预裂纹试样在 $K_{11}=33.49\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 时仍发生延迟断裂, 其断口上也有明显沿晶特征(图6b)。这里有两方面的原因, 第一是氢含量。由于氢扩散的时间与试样尺寸的平方成正比^[4], 因此与直径为 10mm 的圆柱试样相比, 壁厚为 20mm 的预裂纹试样经相同时间除氢后能保持较高的氢含量。第二是应力状态。试样的氢脆敏感性随缺口的尖锐程度增加而提高, 预裂纹能造成更有利于氢脆发生的应力状态。综上所述, 预裂纹试样对氢脆的敏感性最高。

此外, 预裂纹试样的试验结果对分析本文

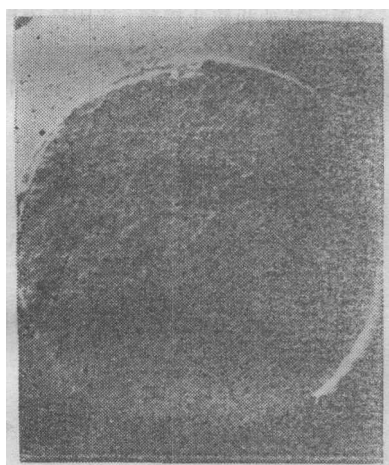


除氢5小时 除氢12小时 除氢22小时

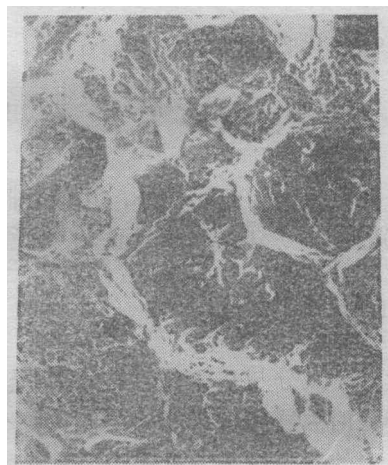
(a) 预裂纹试样宏观断口 $K_{Ic} = 1059 \text{ MPa}$



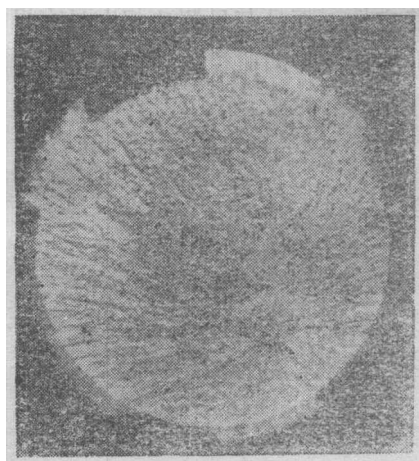
(b) 预裂纹试样微观断口 $\times 500$
($K_{Ic} = 1059 \text{ MPa}$) 除氢22小时



(c) 缺口试样宏观断口 $\times 10$
(未除氢)



(d) 缺口试样微观断口 $\times 500$
(未除氢)



(e) 光滑试样宏观断口 $\times 10$
(未除氢)



(f) 光滑试样微观断口 $\times 500$
(未除氢)

图 6 性能试验试样断口

中的问题更为方便可靠。首先,由上节讨论可知,只有预裂纹试样的性能指标 K_{Ic} 与除氢时间成直线关系。根据直线可以直接用除氢时间控制材料的氢脆倾向;其次,应用 K_{Ic} 可以得到有用的结论,现以本文前言中的活塞杆故障为例。

活塞杆是焊接件,裂纹均出现在焊缝附近。

对于工程上常见的表面半椭圆浅裂纹,其应力强度因子表达式为^[5]:

$$K_I = 1.1\sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} = 1.95\sigma \sqrt{\frac{a}{Q}}$$

$$Q = \Phi^2 - 0.212 \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2$$

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} \left(\sin^2 \varphi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \varphi \right)^{1/2} d\varphi$$

式中 Φ 为第二类椭圆积分,其值与椭圆轴比 a/c 有关。当 $c \gg a$ 时 $a/c \rightarrow 0$ $\Phi \rightarrow 1$

$$Q = 1 - 0.212 \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2$$

焊缝化学成分与基体化学成分相差较大,活塞杆淬火时焊缝附近可能因组织转变不一致而产生较大的残余应力。设淬火后焊缝附近的表面残余拉应力为2569MPa(工厂实测数据),取 $\sigma_s = 1500$ MPa, $K_{Ic} = 2382$ MN/m^{3/2}(图5),代入上式可得

$$a_c = \left(\frac{K_{Ic}}{1.95\sigma} \right)^2 \cdot \left[1 - 0.212 \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2 \right]$$

$$\approx 0.21 \text{ mm}$$

即深为0.21mm的表面裂纹即能引起开裂,而这样小的裂纹探伤时难以检测出来。由于焊接缺陷很可能造成此类小裂纹,因此,根据 K_{Ic} 得出的结论可以解释活塞杆裂纹故障。

最后,预裂纹试样所需的试验机吨位低,壁厚为20mm的试样在3吨持久试验机上即可加载到接近 K_{Ic} ,而本文中的缺口拉伸试样经5小时除氢后的断裂载荷已超过5吨,光滑试样的缓慢拉伸则要用10吨的拉力试验机。

五、结 论

1. 预裂纹紧凑拉伸试样的静载持久试验适宜研究高强度钢经含氢气氛保护加热后的氢脆问题。

2. 可以考虑用除氢时间代替氢含量作为处理上述氢脆问题的参量。

附记:本工作曾得到袁昌言、王广生、袁新泉等同志的大力支持及热情帮助,笔者对此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 张兴华, 高强度钢在甲醇裂解气氛中加热时产生氢脆的特征和防止措施, 沈阳松陵机械公司科技资料, 1982年。
- [2] Gerberich, W.W. et al, AIME 1974, P.77.
- [3] Johnson, H.H. et al, AIME, 1980, P.117.
- [4] Johnson, E.W. et al, Trans. AIME, 1960, P.1104.
- [5] 褚武扬, 断裂力学基础, 科学出版社, 1979年, P.283.



(上接第39页)

在精确的柔度标定和合理选择参数的前提下,该方法不仅具有较满意的测量精度和良好的稳定性,而且与目测法相比具有操作简单、省时和连续自动监控的特点。

参 考 文 献

- [1] Saxena, A., Hudar, S.J., Jr., International Journal of Fracture, 14(1978), No.5, 453~468.
- [2] 丁传富, 赵伟, 顾明达, 理化检验, (1986).
- [3] Donald, J.K., Schmidt, D.W., JTEVA 8(1980), No.1, 19~24.
- [4] Saxena, A., et al, JTEVA, 6(1978), No.3, 167~174.
- [5] Kaisand, L.R., Lefort, P., ASTM STP 613, (1976), pp.142,