

350 °C 下长期时效对 17-4PH 不锈钢 动态断裂韧性的影响

王 均¹, 邹 红², 伍晓勇², 杨宏山¹, 邱绍宇², 沈保罗¹

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610064;

2. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041)

摘要:利用示波冲击试验系统研究反应堆用 17-4PH 马氏体不锈钢在使用温度(350 °C)下长期(约 11 000 h)时效过程冲击性能和动态断裂韧度的变化规律,并用扫描电镜观察分析不同时效时间的 Charpy V 型缺口试样(CVN)的断口形貌。结果表明:该马氏体不锈钢在 350 °C 长期时效的过程中,随着时效时间的延长,其塑性变形能 E_{PL} 和撕裂能 E_{TE} 以及冲击功 E_I 均随时效时间的延长而逐渐下降。根据示波冲击曲线获得了该钢的动态断裂韧度 K_{Id} , 其动态断裂韧度也随时效时间的延长而逐渐下降,并在试验的初始阶段下降很快,在试验的中后期下降较为缓慢。另外,该不锈钢的 CVN 冲击试样断口形貌随着时效时间的延长由韧性断裂机制的韧窝断裂为主向脆性断裂机制的准解理断裂和穿晶断裂为主变化。这些均说明,随着时效时间的延长,该材料的韧性降低,发生了脆化,且脆化主要发生在试验的初始阶段。

关键词:17-4PH 不锈钢;等温时效;示波冲击实验;动态断裂韧度;冲击断口剪切面积百分比

中图分类号:TL395.6

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2006)02-0243-06

Effect of Long-Term Aging at 350 °C on Dynamic Fracture Toughness of 17-4PH Stainless Steel

WANG Jun¹, ZOU Hong², WU Xiao-yong²,
YANG Hong-shan¹, QIU Shao-yu², SHEN Bao-luo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The variation of impact performance with the extension of aging time on the type of 17-4PH stainless steel at 350 °C was studied in the paper, and the variation of dynamic fracture toughness and fractographys of the type stainless steel for various holding time at this temperature were also researched by instrumental impact test and scanning electron microscope. All results indicate that the plastic deformation energy (E_{PL}), tearing energy (E_{TE}), absorbed-in-fracture energy (E_I) and dynamic fracture

toughness (K_{Id}) of this type alloy are decreased with the continuation of time at 350 °C. The K_{Id} falls fast at the forefront of aging test and then slowly. It shows that the toughness of the alloy is degraded and the degradation is mainly taken place at the forefront of aging test. The fractography of this alloy is changed from dimple fracture into cleavage fracture and inter-granular rapture with the extension of aging time. Those show that the fracture toughness of this alloy has degraded with the extension of aging time at 350 °C.

Key words: 17-4PH stainless steel; isothermal aging; instrumental impact test; dynamic fracture toughness; percentage of shear fracture

17-4PH 马氏体不锈钢(0Cr17Ni4Cu4Nb)以其杰出的机械性能、良好的耐腐蚀性能、较好的高温性能、相对好的韧性和较简单的热处理工艺,被广泛应用于航天航空、核工业、能源等领域。近年来,有关 17-4PH 不锈钢的热处理工艺和力学性能方面的研究有些报道^[1-4],但至今尚未见有关该材料在中温(350 °C)下长期时效后的韧性变化方面的研究报道。17-4PH 马氏体不锈钢零件在反应堆中长期服役时会经历中温长期时效。因此,研究该不锈钢在 350 °C 下的长期时效脆化行为对反应堆用结构材料的选择和使用极为重要。

本工作对 17-4PH 马氏体沉淀硬化不锈钢经 350 °C 长期时效后的标准 Charpy V 型缺口试样(CVN)进行系列示波冲击试验,以研究该温度下时效时间对其动态断裂行为和动态断裂韧度的影响。

1 实验方法

实验用 17-4PH 马氏体不锈钢的化学成分列于表 1。

该不锈钢热处理工艺如下:先经固溶处理(1 040 °C × 30 min + 油淬),然后在 595 °C 下保温 4 h,再在 350 °C 下进行长期保温时效处理。

试验采用标准 CVN 冲击试样(10 mm × 10 mm × 55 mm)。用线切割加工缺口,冲击试验按 GB/T 229-94 冲击试验标准进行。示

波冲击试验在 Tinius olsen 示波冲击试验机上进行。实验用总冲击功为 406.24 J,冲击速度为 5.47 m/s,温度为 14 °C。在 JSM-5900LV 型电子扫描显微镜上观察冲击试样断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 示波冲击曲线特征及能量分析

时效温度为 350 °C 的不同时效时间的 CVN 冲击试验的结果示于图 1。由图 1a 可获得屈服点的载荷 p_{gy} 、最大载荷 p_m 、失稳扩展起点载荷 p_u 和失稳扩展终点载荷 p_a 。

根据 $E-t$ 曲线(图 1b)可得到材料冲击弹性能量 E_c 、裂纹启裂能量 E_i (最大载荷前的能量)、裂纹扩展能量 E_{ps} (最大载荷后能量)、失稳扩展功 E_{pu} 以及总能量 E_t ,其数学关系为 $E_t = E_i + E_p$ 。从断裂力学的观点看,真正反映材料抗断能力的是塑性变形能 E_{pl} ($E_{pl} = E_i - E_c$)和撕裂能 E_{te} ($E_{te} = E_p - E_{pu}$)。

图 2 所示为 17-4PH 马氏体不锈钢 CVN 冲击试验各能量随时间的变化。

图 2 显示,试样在 350 °C 温度下长期保温时效过程中,材料的脆化很快,特别是在时效前 3 个月, E_{pl} 、 E_{te} 、 E_t 快速下降,时效后期的下降趋势减缓,整体上呈指数衰减形式。

示波冲击试验所得其他部分试验结果列于表 2。(图 2、表 2 中的每个实验数据均为 3 个数据的算术平均值。其中, D 为挠度)。

表 1 17-4PH 不锈钢的化学成分

Table 1 Composition of type 17-4PH stainless steel

$w(C)$	$w(Si)$	$w(Mn)$	$w(P)$	$w(S)$	$w(Cr)$	$w(Ni)$	$w(Cu)$	$w(Nb)$	$w(Fe)$
0.04	0.6	0.3	0.023	0.013	16.39	4.32	3.4	0.36	其余

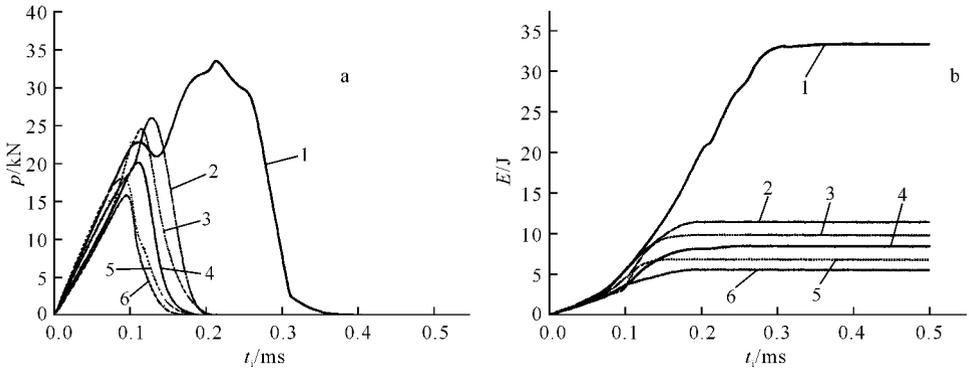


图 1 17-4PH 马氏体不锈钢不同时效时间的 CVN 示波冲击曲线

Fig.1 Load-energy-time curves of CVN specimens of 17-4PH S. S.

a——载荷-时间曲线;b——能量-时间曲线

时间:1——0个月;2——3个月;3——6个月;4——9个月;5——12个月;6——15个月

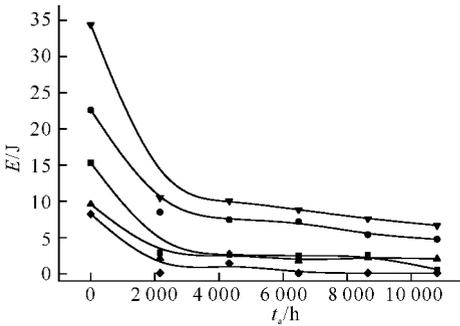


图 2 17-4PH 马氏体不锈钢 CVN 冲击试验时各能量随时效时间的变化(350 °C 时效)

Fig.2 Energy variations with time

at CVN impact tests of 17-4PH S. S. at 350 °C

■—— E_{PL} ; ●—— E_I ; ▲—— E_P ; ▼—— E_T ; ◆—— E_{TE}

表 2 17-4PH 马氏体不锈钢示波冲击实验所得结果(350 °C 时效)

Table 2 Test results of instrument impact experiments of 17-4PH S. S. at 350 °C

t_a/h	P_m/kN	P_{gy}/kN	t_i/ms	D/mm
0	32.169 0	22.320 7	0.316 7	1.703 3
2 160	25.282 2	20.795 5	0.166 7	0.930 0
4 320	25.049 0	20.401 3	0.163 3	0.910 0
6 480	22.422 9	19.809 7	0.163 3	0.906 7
8 640	20.108 6	16.692 0	0.146 7	0.796 7
10 800	20.449 9	19.095 9	0.150 0	0.820 0

结合表 2 和图 2 可知,在 350 °C 时效温度下时效 0~15 个月(约 11 000 h),材料的断裂行为发生了很大的变化。

1) 时效时间为 0~3 个月时,其断裂方式为半稳定裂纹扩展以后撕裂的近韧性断裂。失稳断裂发生在较充分的稳定扩展后,断口挠度值很大,冲击功很高,裂纹扩展功在总能量消耗中占有很大的比例,失稳断裂载荷降到很低的水平。在 $p-t$ 曲线表现为 $p_m > p_i$ 、 $p_m > p_{gy}$ 。

2) 时效时间为 3~12 个月时,其断裂方式为由在稳定裂纹扩展以后含有快速扩展的半韧性断裂向在有屈服条件下快速断裂的半脆性断裂转变,到时效后期,材料脆化严重,裂纹一旦形成就发生断裂,无裂纹的稳定扩展过程,但有裂纹萌生的过程。在 $p-t$ 曲线中表现为 $p_{gy} < p_m = p_i$ 。

3) 时效时间为 15 个月时,其断裂方式变为脆性断裂。失稳断裂发生在冲击载荷达到最大值前,断裂载荷较高,失稳断裂对应的挠度很小,总冲击功很低,裂纹扩展吸收能量几乎为零。在 $p-t$ 曲线中表现为: $p_{gy} = p_m = p_i$ 。

2.2 17-4PH 马氏体不锈钢的动态断裂力学的计算

1) 断裂过程的断裂力学分析和动态断裂韧度 J_{Id} 、 K_{Id} 计算

计算材料的动态断裂韧度的方法有很多,如最大载荷能量法(MLE 法)、柔度变化法(CCR 法)、延伸带宽度测量法(SZW 法)、能量修正法(ER 法)^[5]和动态阻力曲线实验法(DJR 法)。张新平等^[6]比较了这几种评定方法,并指出,能量修正法是一种精确的评定材料动态断裂韧度的单试样方法,适合用作反应堆等重要

用途的材料脆化的动态断裂韧度的监测。

当材料处于弹性断裂时,可采用由 J. R. Rice^[7] 提出的基于能量概念发展起来的 J -积分断裂力学参量,用式(1)计算弹塑性动态断裂韧度 J_{ld} ,采用式(2)计算动态断裂韧度 K_{ld} 。

$$J_{ld} = 2E_{\Delta a} / [B(W - a)] \quad (1)$$

$$K_{ld} = \sqrt{EJ_{ld} / (1 - \nu^2)} \quad (2)$$

式中: a 、 W 、 B 分别为试样的裂纹长度、宽度和厚度; E 为弹性模量; ν 为泊松比; $E_{\Delta a}$ 是对应冲击试验所获得的最大载荷以前的能量,它是采用 W. L. Server^[8] 提出的修正方法进行柔度修正以后得到的用于计算动态断裂韧度 J_{ld} 的启裂能量。

应该说明的是,式(2)是对于平面应变而言的,对于平面应力,则需取消因子 $1 - \nu^2$ 。

为计算 J_{ld} ,必须在载荷-时间记录曲线上确定启裂点的位置以及启裂点以前的能量。一般将最大载荷点作为启裂点。实际上,启裂点发生在屈服以后和在最大载荷以前。在示波冲击试验条件下测量裂纹启裂点较为困难。Kobayashi^[9] 通过对 ASTM A533 Class1 压力容器用钢的大量试验证实,启裂点以前的冲击能量和最大载荷点以前的能量之比为0.79。为保守起见,取比值为0.8,则有:

$$E_{\Delta a} = 0.8E_i - E_m \quad (3)$$

其中: E_m 为系统柔度修正量,它由下式^[10]计算,

$$E_m = \frac{1}{2} p_m^2 C = \frac{p_m^2}{2} \left[\frac{v_0 t_{gy}}{\rho_{gy}} - \frac{(v_0 t_{gy})^2}{8E_0} - \frac{C_s}{BE_r} \right]$$

式中: E_0 为试验机标称能量; t_{gy} 为屈服时间; v_0 为加载初速度; E_r (MPa)为试验温度($^{\circ}\text{C}$)下的杨氏模量, $E_r = 207 \times 10^3 - 57.1t$; C_s 为试样的无量纲柔度。

大量试验研究表明,式(1)一般只用于深裂纹($a/W = 0.4 \sim 0.6$)的三点弯曲试样,对于 $a/W = 0.2$ 的浅裂纹试样,Sumpter^[11] 给出了下式计算 J_{ld} 。

$$J_{ld} = 1.45E_{\Delta a} / [B(W - a)] \quad (4)$$

需要指出的是,当 17-4PH 马氏体不锈钢在 350°C 下时效 15 个月(约 11 000 h)后,裂纹启裂和失稳断裂几乎同时发生,最大载荷点即是启裂点。如图 1a 所示, $p_{gy} = p_m = p_i$,属于完全线弹性材料的断裂行为。当断裂处于线弹性状态时, K_{ld} 已经不属于弹塑性断裂力学范畴,

应采用线弹性断裂力学的计算公式^[10]进行计算,有:

$$K_{ld} = \frac{p_m}{B \sqrt{W}} f(a/W) \quad (5)$$

式中: $f(a/W)$ 为几何修正因子。

以上的计算结果示于图 3。

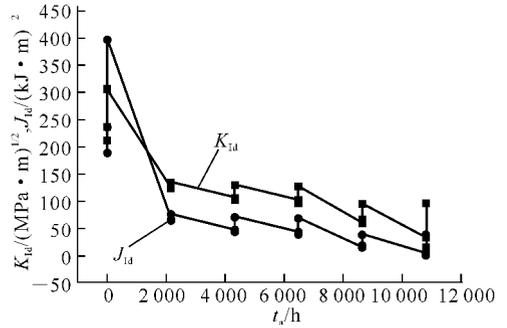


图3 350°C 下时效时间对 17-4PH 马氏体不锈钢 K_{ld} 和 J_{ld} 的影响

Fig. 3 Influence of aging time on K_{ld} and J_{ld} of 17-4PH S. S. at 350°C

由图 3 可看出,在 350°C 下保温时效时,随着时效时间的延长,材料的 J_{ld} 和 K_{ld} 均减小,且实验早期(前 3 个月)下降很快,实验后期下降较慢。此变化规律与总冲击功 E_i 、裂纹形成功 E_f 、塑性变形能 E_{pl} 和撕裂能 E_{TE} 的变化规律相似(图 2),呈指数衰减形式降低。

2) 17-4PH 马氏体不锈钢的 K_{ld}/σ_{yd} 和长期时效的关系

静态下裂纹顶端塑性区大小 r_p 及裂纹临界尺寸 a_c 与 K_{Ic}/σ_{yd} 的关系为:

$$r_p = \frac{1}{6\pi} (K_{Ic}/\sigma_{yd})^2 \quad (6)$$

$$a_c \approx \frac{1}{\pi} (K_{Ic}/\sigma_{yd})^2 \quad (7)$$

其中: $\sigma_{yd} = 2.85 p_{yd} W / [B(W - a)^2]$,该方法由 W. L. Server^[8] 提出,计算值与用拉伸方法测得的动态屈服点极其接近。

K_{Ic}/σ_{yd} 越大,材料的抗裂性能越优越。因此,对于具有不同屈服强度的钢,其比值 K_{Ic}/σ_{yd} 相同,则它们具有相同的断裂特性。与此相似,在动载条件下,断裂特征参量用 K_{ld}/σ_{yd} 表征。由于比值 K_{ld}/σ_{yd} 与裂纹顶端塑性区大小及临界裂纹尺寸直接相关,因此,比值 K_{ld}/σ_{yd}

是衡量材料相对韧性的指标。17-4PH 马氏体不锈钢在 350 °C 下时效时间与 σ_{yd} 及 K_{Id}/σ_{yd} 的关系曲线示于图 4。

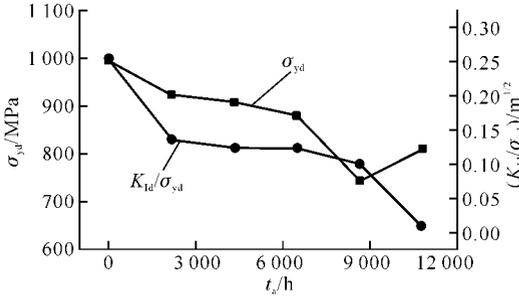


图 4 350 °C 时效时间对 17-4PH 马氏体不锈钢 K_{Id}/σ_{yd} 和 σ_{yd} 的影响

Fig. 4 Influence of aging time on K_{Id}/σ_{yd} and σ_{yd} of 17-4PH S. S. at 350 °C

由图 4 可看出:随着 350 °C 下时效时间的延长,17-4PH 马氏体不锈钢的动态屈服强度 σ_{yd} 减小,但减小的幅度比 K_{Id} 的小,所以, K_{Id}/σ_{yd} 随着时效的进行而减小,这说明材料的韧性降低,发生了脆化,裂纹更易失稳扩展。

3) 冲击断口剪切面积百分比(PSF)估算

采用 ESIS(European Structural Integrity Society)在 1994 年公布的仪器化冲击试验标准的试行草案 ESIS/ TC 5 中所推荐的根据特征载荷值估算 PSF 的经验算法^[12],由冲击试验 $p-t$ 曲线可采用下列不同的方程估算 PSF:

$$PSF = 1 - \frac{F_u - F_a}{2F_u - F_{gy}} \times 100\% \quad (8)$$

$$PSF = 1 - \frac{F_u - F_a}{F_u + k(F_u - F_{gy})} \times 100\% \quad (9)$$

$(k \approx 1/2)$

文献^[13]提到了 PSF 的另一种算法,即:

$$PSF = 1 - \sqrt{\frac{\frac{F_{gy}}{F_m} + 2}{3}} \times \frac{\sqrt{F_u} - \sqrt{F_a}}{\sqrt{F_m}} \times 100\% \quad (10)$$

式(8)~(10)的主要差别在于它们对屈服点的载荷修正方式的不同。将屈服点至载荷极值点这一段塑性变形阶段始末点的特征载荷差值全部或折扣后引入计算。

用式(8)~(10)计算的结果示于图 5。

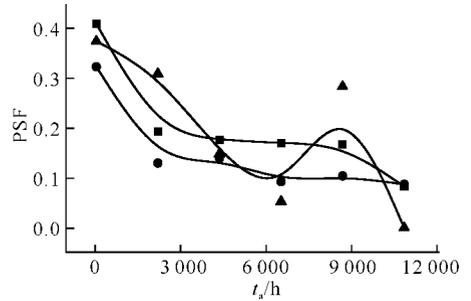


图 5 350 °C 时效时 17-4PH 马氏体不锈钢冲击断口剪切面积百分比(PSF)的估算

Fig. 5 Rough estimate of PSF of 17-4PH S. S. at 350 °C

■——式(8); ●——式(9); ▲——式(10)

由图 5 可看到:3 种估算方法的结果较为接近,随着在 350 °C 下时效时间的延长,断口的剪切面积百分比降低,即向脆性断裂变化,这与由能量计算的结果(图 3)一致。这说明,用冲击断口剪切面积百分比(PSF)变化来研究材料的韧脆变化是合理可行的。

2.3 CVN 断口形貌微观分析

图 6 为该马氏体不锈钢在 350 °C 下不同时效时间的 CVN 冲击试样的断口扫描图像。图 6a 的断口形貌特征为韧窝断裂,在基体和块状夹杂物界面处有大量韧窝;图 6b 的断口形貌主要为脆性的准解理断裂和解理断裂,还可看到

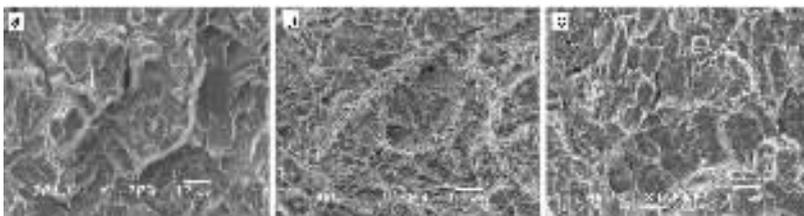


图 6 17-4PH 马氏体不锈钢不同时效时间的断口形貌

Fig. 6 Fractography of 17-4PH S. S. at various aging conditions

a——固溶态;b——时效 3 个月;c——时效 15 个月

部分韧窝断裂和沿晶断裂及脆性的二次裂纹;图 6c 的断口形貌主要是脆性准解理断裂和沿晶断裂,韧窝断裂极少。断口形貌的变化同样说明了该材料随着时效时间的延长而变脆,它的断裂机理由塑性的韧窝断裂向脆性的解理断裂(和沿晶断裂)演变。这一结果与示波冲击试验结果相一致。

3 结论

1) 17-4PH 马氏体不锈钢在 350 °C 下长期时效时,随着时效时间的延长,冲击试验过程中的总吸收能 E_t 、塑性变形能 E_{Pl} 和撕裂能 E_{TE} 在时效早期快速下降,尔后下降趋势减缓,呈指数衰减形式。说明材料时效早期的韧性降低很快。

2) 17-4PH 马氏体不锈钢 K_{Id}/σ_{yd} 与长期时效的关系和 PSF(A%) 的估算结果表明,随着时效的进行,该材料发生脆化。这种高强度的材料本身的断裂韧性并不好,而且,这种材料在 350 °C 时效温度下的早期韧性下降很快,因此,在核反应堆使用这种材料时应对这一现象引起注意。

3) 随着时效时间的延长,试样的断裂机制由韧性韧窝断裂向脆性解理沿晶断裂转变。材料的动态断裂韧度 J_{Id} 、 K_{Id} 随时效时间延长而减小,说明该材料的韧性随时效过程而降低,抗裂纹扩展能力下降。

参考文献:

- [1] VISWANATHAN U K, NAYAR P K K, KRISHNAN R. Kinetics of precipitation in 17-4PH stainless steel[J]. Materials Science and Technology, 1989, 5: 346-349.
- [2] HSIAO C N, CHIOU C S, YONG J R. Aging reactions in a 17-4PH stainless steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74: 132-142.
- [3] YRIEIX B, GUTTMANN M. Aging between 300 and 450 of wrought martensitic 13-17 wt. % Cr stainless steel[J]. Materials Science and Technology, 1993, 9: 125-134.
- [4] MURAYAMA M, KATAYAMA A Y, HONOKI K. Microstructural evolution in a 17-4PH stainless steel after aging at 400 °C [J]. Met Mater Trans, 1999, A30:345-353.
- [5] SREENIVASAN P R, MOITRA A, RAY S K, et al. Dynamic fracture toughness properties of a 9Cr-1Mo weld from instrumented impact and drop-weight tests[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1996, 69 (2): 149-159.
- [6] 张新平,史耀武,侯连清. 用不同方法评定核压力容器用 A508CL3 钢动态断裂韧度的比较[J]. 核动力工程, 1995, 16(6): 507-513.
ZHANG Xinping, SHI Yaowu, HOU Lianqing. Comparative studies of different specimens for evaluating the dynamic fracture toughness of a nuclear pressure vessel steel A 508CL3[J]. Nuclear Power Engineering, 1995, 16 (6): 507-513 (in Chinese).
- [7] RICE J R. Some further results of J-integral analysis and estimates progress in flaw growth and fracture toughness[M]. USA, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1973: 231-263.
- [8] SERVER W L. Impact three-point bend testing for notched and pre-cracked specimens[J]. Journal of Testing and Evaluation, 1978, 6:29-34.
- [9] KOBAYASHI T. Analysis of impact properties of A533 steel for nuclear reactor pressure vessel by instrumented charpy test [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1984, 19:49-65.
- [10] ZHU L H, ZHAO Q X, GU H C, et al. Application of instrumented impact test for studying dynamic fracture property of 9Cr-1Mo-V-Nb-N steel[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1999, 64: 327-336.
- [11] SUMPTER J D G. J_c determination of shallow notch welded bend specimen [J]. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 1987, 10: 479-493.
- [12] ESIS TC5 Draft 3, proposed standard method for instrumented impact testing on sub-sized charpy V specimens of metallic materials[S].
- [13] 伍晓勇,冯明全,崔永海. 核压力容器钢冲击断口剪切面积百分比的估算方法[J]. 核动力工程, 2001, 22(1): 57-60.
WU Xiaoyong, FENG Mingquan, CUI Yonghai. Method for estimating percent shear fracture appearance of charpy-V specimen of nuclear pressure vessel steel[J]. Nuclear Power Engineering, 2001, 22(1): 57-60 (in Chinese).