

特约专栏

# 温度对核电用 GH690 合金力学行为的影响

王磊, 王富强, 刘杨

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 以国产蒸汽发生器传热管用 GH690 合金为研究对象, 通过评价其断裂韧性及拉伸特性, 结合光学显微镜、扫描电镜和透射电镜分析, 研究了合金由室温 ~623 K 的力学性能。研究表明, 室温下 GH690 合金低的层错能, 易生成形变孪晶, 使得合金在孪生的协调下塑性变形能力提高, 同时孪晶促进裂纹扩展转向, 使合金在断裂过程中吸收更多的能量, 维持合金高的断裂韧性。随着温度的升高, 合金的层错能增加, 导致形变孪晶生成困难, 合金应力集中程度加剧, 裂纹从而平直扩展, 合金的断裂韧性降低。由于合金的室温层错能较低, 合金在拉伸时能够通过孪生协调变形, 同时生成的孪晶阻碍了位错的滑移而提高了合金的强度和塑性。随着形变温度的升高, 合金通过孪生协调变形的能力降低, 导致合金的变形机制由孪生转变为滑移, 滑移产生的加工硬化效应小于孪生, 故合金的强度和延伸率随之降低。

**关键词:** GH690 合金; 温度; 断裂韧性; 拉伸变形

**中图分类号:** TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)05-0015-06

## Effect of Temperature on Mechanical Behavior of GH690 Alloy for Nuclear Plant

WANG Lei, WANG Fuqiang, LIU Yang

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** GH690 alloy made in China was employed as the testing material in the present research. The mechanical behaviors of GH690 alloy were investigated with both fracture toughness testing and tensile testing from RT to 623 K, combined with the analysis of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that the lower stacking fault energy of GH690 alloy at room temperature easily leads forming of deforming twins, thus resulting in higher plastic deformation ability of the alloy with the twinning coordination. At the same time, crack turning caused by twinning makes the alloy absorb more energy and keep high fracture toughness. With the increasing of testing temperature, the stacking fault energy increases, which makes it hard to form deforming twins, and the degree of stress concentration increases and crack propagates straightly, therefore the fracture toughness decreases.

**Key words:** GH690 alloy; temperature; fracture toughness; tensile deformation

### 1 前言

690 合金是一种含 30% Cr 的新型镍基耐蚀合金, 该合金以其优异的耐蚀性能及较高的强度逐渐取代大多数压水堆核电站 (PWR) 所采用的 600 合金, 成为新一代蒸汽发生器传热管用材<sup>[1-2]</sup>。由于 690 合金传热管服役于核电站一回路燃料高温释氢环境中<sup>[3-5]</sup>, 高温高压氢会导致合金的塑性大幅降低, 危及核电站的安全运行。基于核电站高安全性和高可靠性的运营要求, 掌握核电

材料在服役环境下的力学行为具有重要意义。在我国核电发展和核电设备国产化进程中, 蒸汽发生器传热管用材料在核电站一回路服役环境下的力学性能评价和提供安全的核电站运营环境依据, 成为迫在眉睫的要务。本文以国产蒸汽发生器传热管用 GH690 合金为研究对象, 通过评价其断裂韧性及拉伸特性, 研究了模拟压水堆核电站一回路服役温度下合金的力学性能, 考察了温度影响该合金力学性能的显微组织及作用机制, 为核电站的安全运营提供依据。

### 2 实验材料及方法

本研究用 GH690 合金采用双真空冶炼, 经锻造、轧制成  $\phi 200$  mm 的棒材, 其化学成分为: C 0.018, Mn 0.34, Fe 8.19, S 0.002, P 0.005, Si 0.05, Cr 29.31,

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 科技部 973 计划项目 (2006CB605005); 长江学者创新团队项目 (IRT0713)

通信作者: 王磊, 男, 1961 年生, 教授, 博士生导师

Al 0.23, Ti 0.20, Cu 0.02, Nb 0.06, Ni 余量(质量百分数)。合金经 1 343 K 固溶处理 5 min 后空冷, 然后经 993 K 特殊热处理 10 h 后空冷。参照 ASTM E1737-96 标准, 采用三点弯曲试样评价 GH690 合金的断裂韧性, 试样尺寸为  $B=7.5$  mm,  $W=15$  mm,  $L=80$  mm, 其缺口方向垂直于棒材的轧制方向。参照 ASTM E08-2004 标准, 室温拉伸试样的标距尺寸为  $\phi 5$  mm  $\times$  25 mm, 其它温度拉伸试样的标距尺寸为  $\phi 10$  mm  $\times$  50 mm, 拉伸试样的轴向平行于棒材的轧制方向。在岛津 EHF-F1 液压伺服疲劳试验机上预制疲劳裂纹, 疲劳载荷加载方式为正弦波, 频率为 30 Hz, 预制疲劳裂纹的长度以保证初始裂纹长度  $a_0$  与  $W$  比, 即  $a_0/W=0.55$ 。在 SANS-CMT5105 电子万能试验机上进行断裂韧性和拉伸试验, 断裂韧性试验的加载速率为 0.2 mm/min, 不同温度下拉伸的应变速率( $\dot{\epsilon}$ )为  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。采用 OLYMPUS GX71 金相显微镜(OM)观察合金的金相组织。利用 SHIMADZU SSX 505 扫描电子显微镜(SEM)观察样品断口形貌。透射电镜样品沿拉伸方向截取, 经机械减薄、双喷电解减薄后在 TECNAI G2 透射电子显微镜(TEM)上观察。

### 3 实验结果

#### 3.1 显微组织特征

GH690 合金经热处理后的显微组织如图 1 所示。可见合金的组织为奥氏体, 平均晶粒直径约为 60  $\mu\text{m}$ 。晶内有退火孪晶出现, 晶界分布有大量的析出物。经 TEM 观察与选区电子衍射分析, 确认晶界析出物为  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型碳化物。

#### 3.2 温度对合金断裂韧性及断口形貌的影响

不同温度下 GH690 合金的 J-R(裂纹扩展的 J 积分与扩展阻力 R)曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着实验温度的升高其断裂韧性显著降低。不同温度下 GH690 合金经断裂韧性试验后的断口形貌如图 3 所示, 可见不同温度下的断口形貌均以延性断裂为主要特征。室温断口起伏显著, 可观察到较多的垂直于裂纹扩展方向的二次裂纹。随着形变温度的升高, 断口起伏逐渐降低, 二次裂纹的数量减少。当形变温度升高至 623 K 时, 断口已相对平坦, 未观察到二次裂纹。

#### 3.3 温度对合金拉伸性能及断口形貌的影响

GH690 合金经不同温度拉伸后的工程应力-工程应变曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着形变温度的升高, 合金的强度和延伸率均显著降低。GH690 合金经不同温度拉伸后的断口形貌如图 5 所示。可见断口均以延性断裂为主要特征。室温断口起伏显著, 可观察到较多的二次裂纹。随着形变温度的升高, 断口起伏渐缓,

二次裂纹的数量减少。当形变温度升至 623 K 时, 断口起伏已相对平坦, 未观察到二次裂纹。

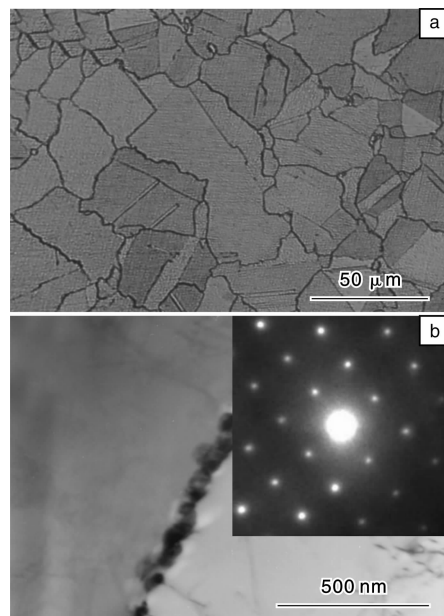


图 1 GH690 合金的金相照片(a)和晶界碳化物的 TEM 照片及相应的 SAED 花样(b)

Fig. 1 Metallograph (a) and TEM micrograph of grain boundary carbides and corresponding SAED pattern (b) for GH 690 alloy

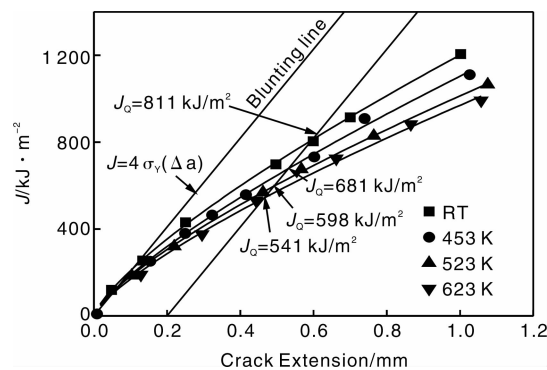


图 2 不同温度下 GH690 合金的 J-R 曲线

Fig. 2 J-R curves of GH690 alloy at different temperatures

### 4 分析与讨论

#### 4.1 温度影响合金断裂韧性机理

图 6 为 GH690 合金在不同温度下经断裂韧性实验后的断口截面形貌。由图可见, 合金的室温断口存在大量由合金内延伸出的条带状组织, 断口在条带状组织前转向, 形成起伏显著的断口形貌。随着形变温度的升高, 条带状组织的数量逐渐减少, 断口逐渐平缓。当形变温度达到 623 K 时, 没有观察到条带状组织。

GH690 合金拉伸变形前后的显微组织如图 7 所示, 图 7a 为合金变形前的显微组织, 可见合金以奥氏体为

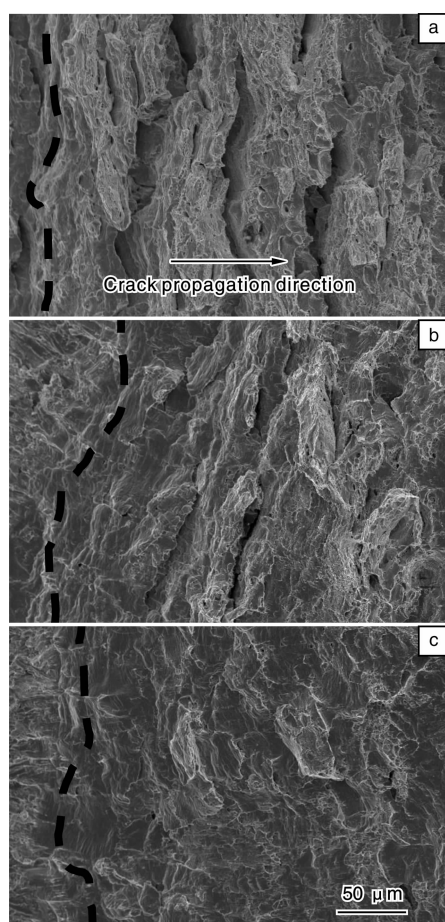


图3 GH690 合金经 RT(a), 523 K (b), 623 K(c)断裂韧性实验后断口的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of fracture of GH690 alloy after fracture toughness test at RT (a), 523 K (b), and 623 K (c)

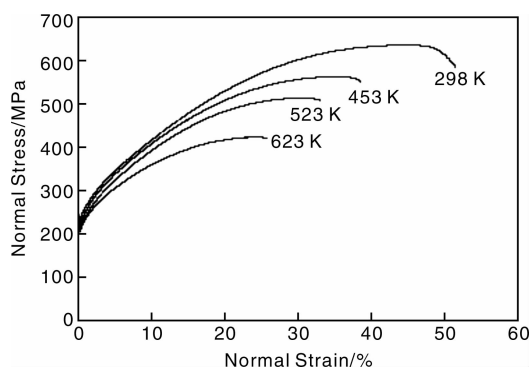


图4 不同温度下 GH690 合金的工程应力 - 工程应变曲线

Fig. 4 Normal stress - normal strain curves of GH690 alloy tested at different temperatures

基体, 基体内有退火孪晶出现。经室温拉伸后, 合金内出现大量的条带状组织, 奥氏体晶粒被明显拉长(图 7b 中箭头为拉伸方向); 从图 7 可以看出, 随着形变温度的升高, 条带状组织的数量明显减少, 且晶粒沿拉伸方

向延长的程度也逐渐减小; 当 GH690 合金经 623 K 拉伸后, 显微组织中未发现有条带状组织(图 7e)。经 TEM 观察与选区电子衍射分析(图 7f), 确认该条带状组织为形变孪晶。

材料在形变过程中形变孪晶出现的机率取决于晶体结构和层错能的大小。研究表明, 层错能决定了形成形变孪晶所需要的最小应力<sup>[6]</sup>, 影响了材料在应力下诱发孪晶的难易程度。材料的层错能越低, 形变孪晶越易形成。GH690 合金是一种低层错能的面心立方结构合金, 其室温层错能较低, 约为  $17 \text{ MJ/m}^2$ <sup>[6]</sup>。较低的层错能促使合金在室温形变时易通过孪生协调变形, 导致合金内生成了较多的形变孪晶。面心立方结构合金的层错能对温度很敏感, 随着形变温度的升高, 合金的层错能将逐渐增加<sup>[8-9]</sup>。较高的层错能将使合金通过孪生协调变形的能力降低, 形变孪晶的数量亦减少。当形变温度升至 623 K 时, 由于层错能较高, 合金将无法通过孪生协调变形, 当然难以观察到形变孪晶。可见, 随着形变温度的升高层错能增加, 合金通过孪生协调变形的能力降低, 导致合金内形变孪晶的数量逐渐减少直至消失。可见, GH690 合金在不同温度下形变时, 其变形行为不同的原因是由该合金的层错能对温度的敏感所致。

研究表明, 在小角度晶界、低  $\Sigma$  CSL (Coincidence Site Lattice) 晶界和随机晶界中, 小角度晶界和低  $\Sigma$  CSL 晶界为低能晶界, 与随机晶界相比, 对断裂有更强的抵抗力<sup>[10]</sup>。形变孪晶属于低  $\Sigma$  CSL 晶界(形变孪晶界为  $\Sigma 3$  晶界的一种), 材料在形变过程中低  $\Sigma$  CSL 晶界出现的机率对材料的抗断裂性能有很大的影响。如果低  $\Sigma$  CSL 晶界比例较高, 低  $\Sigma$  CSL 晶界会出现在随机晶界的网络上, 将其连通性打断, 从而使裂纹的破坏, 阻断在低  $\Sigma$  CSL 晶界处<sup>[11-13]</sup>。

断裂韧性主要取决于裂纹尖端协调变形的能力。由于 GH690 合金的室温层错能较低, 随着滑移受到阻碍, 晶粒取向转变到有利于孪晶生长的位置, 形变孪晶的产生缓解了应力在变形部分的集中, 使合金增韧。而形变孪晶又能使裂纹的扩展方向发生偏转。在裂纹启裂处附近, 裂纹遇到形变孪晶后, 扩展方向发生偏转的形貌如图 8 所示。由于合金在形变过程中生成的形变孪晶阻碍了位错的运动, 造成位错塞积于孪晶晶界处, 产生应力集中。当裂纹扩展到形变孪晶处时, 孪晶晶界处的应力集中程度增加。当滑移协调不了位错在裂纹尖端孪晶晶界处的塞积而引起的应力集中时, 裂纹将在形变孪晶处沿孪晶晶界扩展, 使裂纹的扩展方向发生偏转(如图 8 中箭头所指处), 形成显著起伏的断口形貌。裂纹扩展方向的改变延长了裂纹的扩展路径, 使合金在断裂过程中吸收的能量较多。可见, GH690 合金在室温形变过程

中,通过形变孪晶协调变形和使裂纹扩展转向提高了合金的断裂韧性。

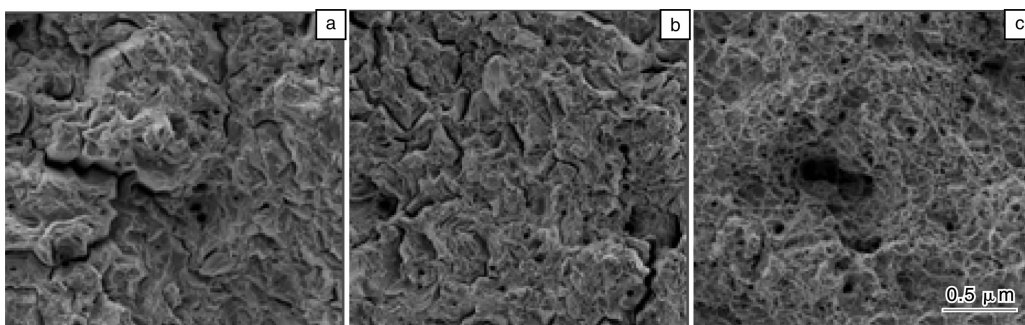


图 5 GH690 合金在 RT(a), 523 K(b), 623 K(c)下的拉伸断口的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of GH690 alloy tensile-tested at RT (a), 523 K (b), and 623 K (c)



(b), 523 K(c), 623 K(d)断裂韧性实验后裂纹扩展部分的断口的 SEM 照片

GH690 alloy after fracture toughness test at RT (a), 453 K (b), 523 K (c), and 623 K (d)

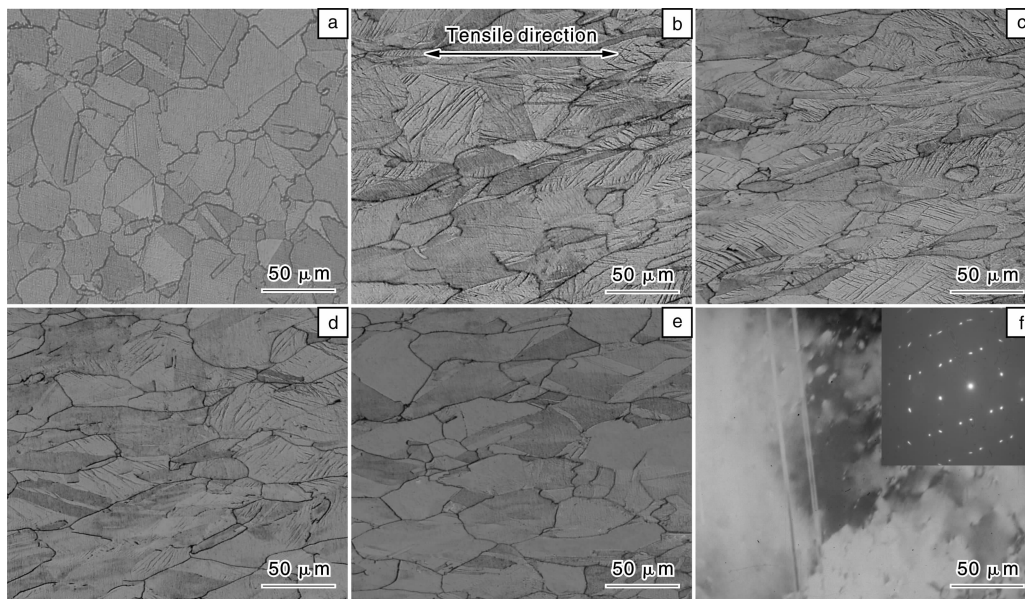


图 7 GH690 合金变形前(a)及在 RT(b), 453 K(c), 523 K(d), 623 K(e)拉伸变形的孪晶的显微组织和在 RT 变形的孪晶的 TEM 照片及相应的 SAED 花样(f)

Fig. 7 Microstructure of as received (a), tensile-deformed at RT (b), 453 K (c), 523 K (d), 623 K (e), and TEM image (f) of the deformation twins tensile-deformed at RT and corresponding SAED pattern for GH690 alloy

随着形变温度的升高, GH690 合金的层错能逐渐增加, 合金生成形变孪晶的机率降低, 合金通过孪生协调变形的能力随之下降。由于形变孪晶的数量随着温度的升高逐渐减少, 导致合金在断裂过程中裂纹扩展转向减少, 应力集中程度加剧, 形成了相对平坦的裂纹扩展路径。因此, GH690 合金在断裂过程中吸收的能量随着形变温度的升高而减少, 合金的断裂韧性随之降低。

#### 4.2 温度对合金拉伸变形行为影响机理

图 9 是 GH690 合金在不同温度拉伸的真应力 - 真

应变曲线(图 9a)和加工硬化速率随真应变的变化趋势(图 9b)。由图 9a 可知, 在室温拉伸时合金具有较高的强度和延伸率, 而在 623 K 拉伸时合金的强度和延伸率相对较低。室温拉伸时, 加工硬化速率随真应变增加的变化趋势可以分为 3 个阶段: 第 1 阶段, 加工硬化速率随真应变量的增加迅速降低; 第 2 阶段, 加工硬化速率随真应变量的增加出现平台; 第 3 阶段, 加工硬化速率随真应变量的增加缓慢降低, 直到合金断裂。而合金在 623 K 拉伸时, 加工硬化速率随真应变增加的变化

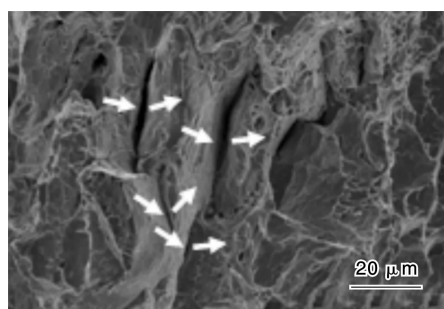


图8 断裂韧性试样断口形变孪晶形貌

Fig. 8 Morphology of deformation twins on fracture surface

趋势只有2个阶段:第1阶段,加工硬化速率随真应变量的增加迅速降低,这与合金在室温拉伸时的第1阶段相似。第2阶段,加工硬化速率随真应变量的增加继续降低,合金在形变中并没有出现平台,这一特点与其它仅以位错滑移方式变形的高层错能合金的加工硬化特征相同<sup>[14]</sup>。

由图9b可知,GH690合金在室温拉伸时的加工硬化速率相对较高。这是由于合金的室温层错能较低,在拉伸时能够通过孪生协调变形,而生成的形变孪晶阻碍了位错的滑移,使合金产生局部加工硬化,合金形成了滑移和孪生相互竞争的变形机制。随着拉伸的继续,形变孪晶不断产生并且其数量随真应变量的增加而增多,导致加工硬化速率曲线随真应变的增加出现平台,即合金发生了持续的加工硬化效应,从而使合金获得了较高的加工硬化能力。GH690合金在623 K拉伸时,合金无法通过孪生协调变形,位错滑移成为主导的变形机制。由于加工硬化速率随真应变量的增加不断降低,因此GH690合金在623 K的加工硬化能力相对较低。

综上所述,GH690合金的加工硬化能力取决于变形机制。由于室温层错能较低,合金在拉伸时能够通过孪生协调变形。生成的形变孪晶阻碍了位错的滑移,使合金获得了较高的加工硬化能力,进而提高了合金的强度和延伸率。随着形变温度的升高,合金的层错能增加,合金通过孪生协调变形的能力降低,导致合金的变形机制由孪生转变为滑移。滑移产生的加工硬化效应小于孪生,故合金的强度和塑性随之降低。

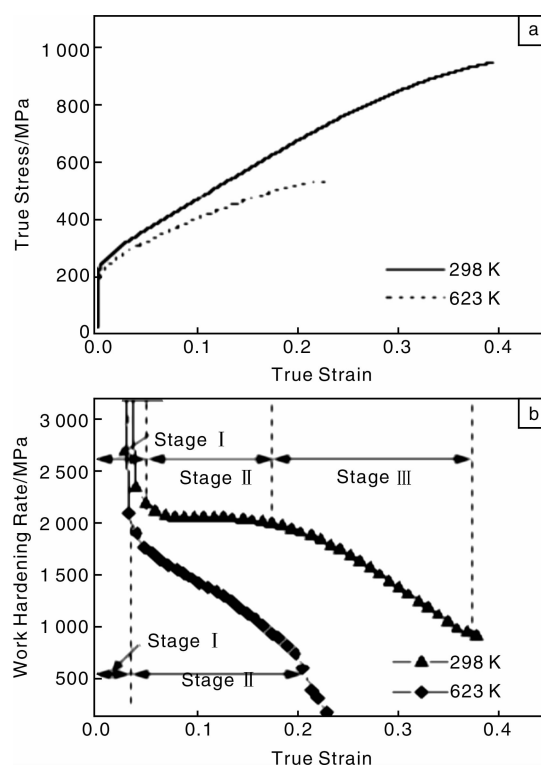


图9 不同温度下GH690合金的真应力-真应变曲线和加工硬化速率随真应变的变化关系(b)

Fig. 9 True strain-stress curves (a) and variation in work hardening rate with true strain (b) of GH 690 alloy at different deformation temperatures

## 5 结 论

(1)GH690合金的断裂韧性随着形变温度的升高逐渐降低。由于室温层错能较低,易生成形变孪晶,使得合金能够通过孪生协调变形,而形变孪晶在协调变形的同时,促进裂纹扩展转向,使合金在断裂过程中吸收更多的能量,维持合金高的断裂韧性。随着温度的升高,合金的层错能增加,导致形变孪晶生成困难,合金应力集中加剧,裂纹从而平直扩展,合金的断裂韧性降低。

(2)GH690合金在RT~623 K之间拉伸时,屈服强度变化不明显,但抗拉强度和延伸率均随形变温度的升高而降低。由于合金的室温变形可通过孪生协调进行,因此,合金可获得较高的加工硬化效应,并显示出高的强度和塑性;随着形变温度的升高,合金的层错能增加,形变孪晶生成的机率降低,合金的形变机制由孪生协调滑移变形转变为滑移,而滑移产生的加工硬化效应小于孪生,因此合金的强度和塑性降低。

## 参考文献 References

- [1] Stiller K, Nilson J O, Norring K. Structure, Chemistry, and

- Stress Corrosion Cracking of Grain Boundaries in Alloys 600 and 690 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27A (2): 327–341.
- [2] Sui G, Titchmarsh J M, Heys G B, *et al.* Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in Hydrogen/Steam at 380 °C [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39 (3): 565–587.
- [3] Symons D M. Effect of Carbide Precipitation on the Hydrogen-Enhanced Fracture Behavior of Alloy 690 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29A(4): 1 265–1 277.
- [4] Zou Min(邹 岷). 800H 和 690 合金的氢渗透及氢脆研究前瞻[J]. *Nuclear Power Engineering*(核动力工程), 2003, 24 (1): 37–41.
- [5] Yong B A, Gao X S, Srivatsan T S. The Response of Alloy 690 Tubing in a Pressurized Water Reactor Environment[J]. *Materials and Design*, 2007, 28(10): 373–379.
- [6] Breedis J F. Influence of Dislocation Substructure on Martensitic Transformation in Stainless Steel [J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 13(3): 239–250.
- [7] Murr L E. Stacking-Fault Anomalies and the Measurement of Stacking-Fault Free Energy in f. c. c. Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 1969, 4(6): 389–412.
- [8] Huang B X, Wang X D, Rong Y H, *et al.* Mechanical Behavior and Martensitic Transformation of an Fe-Mn-Si-Al-Nb Alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 438–440: 306–311.
- [9] Abrassart F. Stress-induced  $\gamma \rightarrow \alpha'$  Martensitic Transformation in Two Carbon Stainless Steels. Application to TRIP Steels [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1973, 4(9): 2 205–2 216.
- [10] Lehockey E M, Palumbo G, Aust K T, *et al.* On the Role of Intercrystalline Defects in Polycrystal Plasticity [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39 (3): 341–346.
- [11] Lin P, Palumbo G, Erb U, *et al.* Influence of Grain Boundary Character Distribution on Sensitization and Intergranular Corrosion of Alloy 600 [J]. *Scripta Metallurgica and Materialia*, 1995, 33 (9): 1 387–1 392.
- [12] Michiuchi M, Kokawa H, Wang Z J, *et al.* Twin-Induced Grain Boundary Engineering for 316 Austenitic Stainless Steel [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54 (19): 5 179–5 184.
- [13] Schuh C A, Kumar M, King W E. Analysis of Grain Boundary Networks and Their evolution During Grain Boundary Engineering [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(3): 687–700.
- [14] Byun T S, Hashimoto N, Farrell K. Temperature Dependence of Strain Hardening and Plastic Instability Behaviors in Austenitic Stainless Steels [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(13): 3 889–3 899.

## 美研制出新型氢燃料电池催化剂

美国研究人员日前开发出一种不需要使用贵金属铂的新型氢燃料电池催化剂,有望解决燃料电池推广过程中的一个主要障碍。

据 4 月 22 日出版的美国新一期《科学》杂志报道,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室和橡树岭国家实验室开发的催化剂通过加热聚苯胺、铁、钴盐生成,几乎与铂催化剂一样有效耐用。通常情况下,由非贵金属制备的类似催化剂容易在高度酸性情况下降解,但这种新型催化剂却能保持稳定。此外,这种催化剂可以使燃料电池高效完成将氢和氧转化为水的过程,仅产生极小量的过氧化氢。

论文作者彼得·泽列纳伊表示,与铂相比,新型催化剂的成本极低。研究人员已申请相关专利。

氢燃料电池的工作原理实际上是个电化学过程,为了使这个过程快速高效,通常需要使用大量贵金属铂作为催化剂。然而铂材料昂贵,而且是稀有资源,因此,氢燃料电池的大规模应用受到限制。

(来源:新华网)