

690 合金腐蚀疲劳裂纹扩展研究

陈 凯，杜东海，陆 辉，张乐福

(上海交通大学，上海 200240)

摘 要：基于 DCPD 方法测量了 690 合金在室温空气、325 °C 空气和 325 °C 除氧超纯水中的疲劳裂纹扩展速率。试验结果采用 Priddle 模型进行拟合分析，得到 690 合金在 3 种条件下疲劳裂纹扩展的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂应力强度因子 K_c 。结果表明，高温水环境下，疲劳裂纹萌生和扩展加快，这可以用滑移-溶解机理解释；高温下，材料强度下降， ΔK_{th} 和 K_c 也下降，高温加速了材料的疲劳断裂。SEM 断口形貌表明，空气中的疲劳断口观察到明显的滑移台阶，疲劳破坏形式为穿晶断裂；高温水下的疲劳断口则同时出现穿晶和沿晶开裂，为混合型断口特征。

关键词：690 合金；腐蚀疲劳；裂纹扩展速率；Priddle 模型

中图分类号：TL341

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2017)08-2130-07

690 合金作为一种超级镍基合金，因其具有优秀的抗腐蚀性能和机械性能，已被广泛用于核电站结构材料的制造中^[1-5]。在核反应堆启动、运行和停堆的过程中，由于流体的温度和压力波动，反应堆结构材料会经历流质震动^[6]、机械振动等循环载荷疲劳行为，从而导致在薄弱处出现疲劳裂纹，疲劳裂纹逐渐萌生、扩展，最终失稳破裂，导致一回路放射性物质外泄，严重威胁核电站的运行安全^[7]。因此，研究 690 合金材料的疲劳裂纹扩展行为，对于评价相应核电结构材料的疲劳破坏行为、结构安全可靠性以及失效分析和寿命预测等方面有着重要意义。

本研究基于直流电压降法 (direct current potential drop, DCPD)^[8-10]在线连续测量 690 合金在室温空气、325 °C 空气和 325 °C 除氧超纯水中的疲劳裂纹扩展速率，通过对试验结果的模型拟合与分析，得到材料的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂应力强度因子 K_c ，并比较其室温、高温和水中的疲劳性能。

1 实 验

试验材料采用商用核级 690 镍基合金，化学成分 (质量分数，%) 为：Fe 11.05，Cr 29.64，C 0.043，Ti 0.23，Si 0.05，Mn 0.08，S 0.001，Cu 0.12；其余成分为 Ni。试样采用 ASTM-E399 中规定的标准紧凑拉伸试样 (CT)，从 690 合金热挤压棒材料中加工出 CT 试样，CT 试样的取材方式如图 1a 所示，试样尺寸如图 1b 所示，试样厚度为 12.7 mm。材料微观组织如图 2 所示，平均晶粒尺寸为 30~40 μm 。

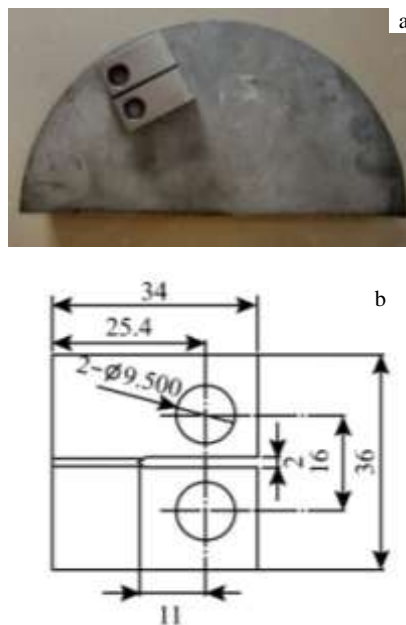


图 1 CT 试样取材方向与 ASTM-E399 标准试样

Fig.1 Indication of the CT specimen preparation from the bulk material (a) and the geometric structure and dimension of the CT specimen (b)

疲劳试验在 3 种环境条件下进行，如表 1 所示。试验方法参照 ASTM-E647 中规定的疲劳测试标准，采用上海百若公司生产的腐蚀疲劳裂纹试验机 FCC-50 (最大载荷 50 kN) 进行正弦波加载，加载过程中采用恒定最大应力强度因子 (K_{max}) 进行载荷控制，疲劳频率 $f=1$ Hz、载荷比 $R (K_{min}/K_{max})=0.3$ 。

收稿日期：2016-08-17

基金项目：大型先进压水堆核电站重大专项 (2010ZX06004-018)

作者简介：陈 凯，男，1990 年生，博士生，上海交通大学核科学与工程学院，上海 200240，E-mail: c.king@sjtu.edu.cn

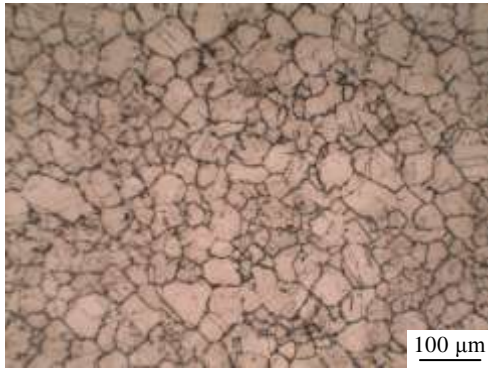


图 2 690 合金微观组织

Fig.2 Microstructure of alloy 690

表 1 腐蚀疲劳试验条件

Table 1 Experimental condition of corrosion fatigue

| Specimen | Temperature/°C | Environment |
|----------|----------------|-------------------------------------|
| 690-1 | RT | Air |
| 690-2 | 325 | Air |
| 690-3 | 325 | Pure water (DO<5×10 ⁻⁹) |

试验采用直流电压降法在线连续测量材料的疲劳裂纹扩展，其原理如图 3 所示。高稳定直流电从 CT 试样上下两端对称位置通过，当疲劳裂纹向前扩展时，试样电阻有微小升高，导致裂纹平面两端的电势差也有微小升高，采用高分辨率数字集成电压表在试样裂纹平面的两端测量该电势差的变化，并根据校正曲线推算出裂纹扩展长度，从而计算出该时刻的裂纹扩展速率。

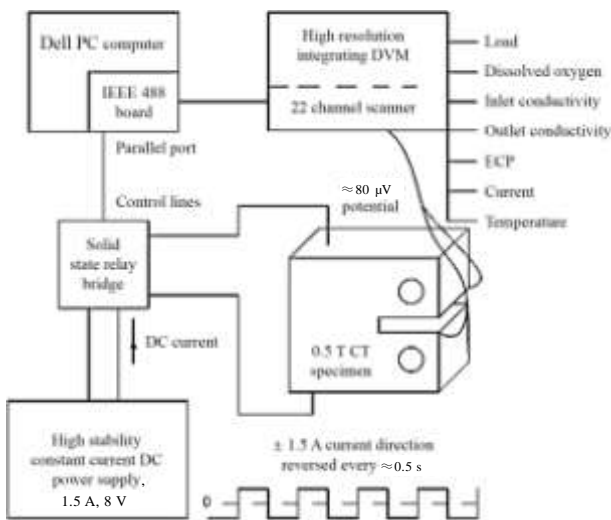


图 3 基于 DCPD 方法的疲劳裂纹扩展速率测量原理

Fig.3 Principle for the measurement of fatigue crack growth rate by DCPD method

2 结果和讨论

2.1 腐蚀疲劳裂纹扩展速率

试验过程中，载荷控制采用恒定最大应力强度因子 (K_{max}) 的方式，即随时调整拉伸机的拉力，在每个载荷条件下保证恒定的最大应力强度因子 (K_{max})。试验过程中先采用较大的载荷 ($K_{max}=20 \text{ MPa m}^{0.5}$) 预制疲劳裂纹，接着逐渐降低载荷，使裂纹扩展速率低于 10^{-7} mm/s ，根据 ASTM-E647^[11] 疲劳测试标准，此时的载荷 ΔK 即为该环境下材料的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 。然后逐渐升高载荷，材料的疲劳裂纹扩展速率迅速升高。

对裂纹扩展曲线进行拟合，得到不同应力强度因子下的疲劳裂纹扩展速率，结果如图 4 所示。可以看到，在较低的载荷 ΔK 下，室温空气中的疲劳裂纹扩展速率最慢，325 °C 水中的疲劳裂纹扩展速率最快，325 °C 空气中的疲劳裂纹扩展速率介于上述两者之间。在较高的载荷 ΔK 下，3 种条件下的疲劳裂纹扩展速率比较接近。这说明只有在较低的载荷下，温度和水环境会对 690 合金材料的疲劳裂纹扩展速率有加速作用。

2.2 模型拟合与分析

对 $\log(da/dt)$ 和 $\log(\Delta K)$ 进行拟合，建立裂纹扩展模型，可以求出疲劳裂纹扩展的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和 K_c 。对此，Priddle 提出了如下模型^[12]：

$$da/dt = A \left(\frac{\Delta K - \Delta K_{th}}{K_c - K_{max}} \right)^n \quad (1)$$

公式中， da/dt 为裂纹扩展速率，单位是 mm/s ， ΔK 为应力强度因子幅值， $\Delta K = K_{max}(1 - R)$ ， ΔK_{th} 为门槛应力强度因子幅值， K_c 为迅速失稳断裂的应力强度因子门槛值，单位均是 $\text{MPa m}^{0.5}$ ， A ， n 为材料常数。

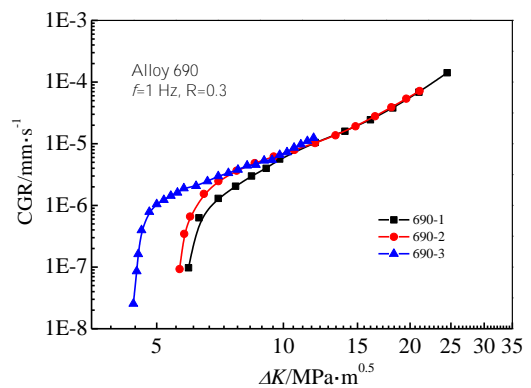


图 4 不同环境下的疲劳裂纹扩展速率曲线

Fig.4 Curves of the fatigue crack growth rate (CGR) in different test environments

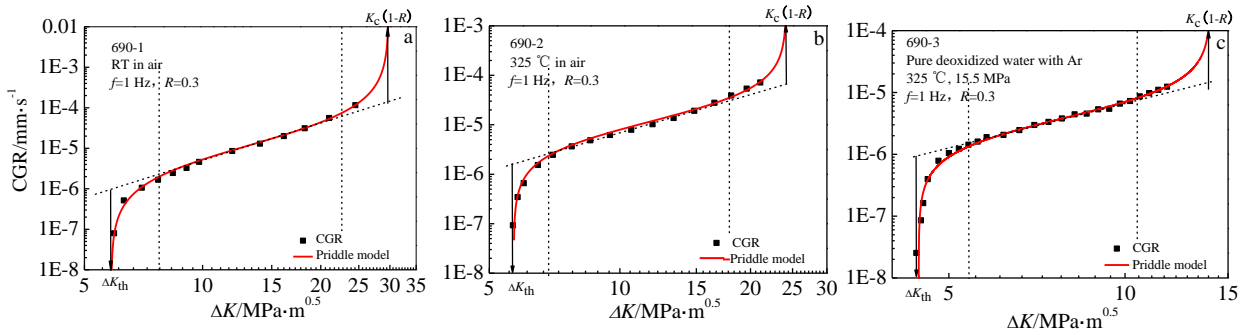


图 5 疲劳裂纹扩展曲线拟合结果

Fig.5 Fitting curves of the fatigue crack growth rate (CGR) in different test environments: (a) RT in air, (b) 325 °C in air, and (c) 325 °C in pure water

采用公式 (1) 对图 4 中的裂纹扩展速率进行拟合, 如图 5 所示, 可以非常明显地将疲劳裂纹扩展划分为 3 个区域: 萌生区、亚临界扩展区和失稳断裂区。通过对萌生区和失稳断裂区的预测, 可以得到该材料在室温和 325 °C 下疲劳裂纹扩展的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂应力强度因子 K_c , 结果如表 2 所示。

由表 2 中可以看出, 除氧超纯水中的 ΔK_{th} 最小, 为 $4.5 \text{ MPa m}^{0.5}$; 室温空气下的 ΔK_{th} 最大; 高温 325 °C 空气下的 ΔK_{th} 介于两者之间。随着应力强度因子幅值 (ΔK) 的升高, 疲劳裂纹扩展速率迅速升高并逐渐达到稳定, 疲劳裂纹扩展进入亚临界扩展区, 在该区域内, 裂纹扩展速率 da/dt 与应力强度因子幅值 ΔK 服从 Paris 公式^[13]:

$$da/dt = D(\Delta K)^n \quad (2)$$

公式中 D 和 n 是与材料相关的参数, 可以从试验中获得。对图 5 中的亚临界扩展区进行线性拟合, 得到 3 种条件下的 D 和 n 值, 如表 3 所示。

表 2 3 种环境下的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和 K_c

Table 2 ΔK_{th} and K_c measured in different test environments

| Specimen | 690-1 | 690-2 | 690-3 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\Delta K_{th}/\text{MPa m}^{0.5}$ | 5.8 | 5.6 | 4.5 |
| $K_c/\text{MPa m}^{0.5}$ | 42.6 | 34.6 | 20.1 |

表 3 3 种环境下的 D 和 n 的比较

Table 3 Comparison between D and n in three experimental conditions

| Specimen | D | n |
|----------|-----------------------|-----|
| 690-1 | 8.7×10^{-10} | 3.6 |
| 690-2 | 1.8×10^{-8} | 2.6 |
| 690-3 | 2.7×10^{-8} | 2.4 |

试验和理论计算表明^[14], Paris 公式中参数 n 的值一般介于 2~4 之间, n 的变化取决于材料本身和外部环境^[15]。从表 3 中可以看出, 室温条件下的 n 值最大, 为 3.6, 325 °C 室温和纯水中的 n 值比较接近, 且都略小于室温下的 n 值。从室温空气到高温空气, 参数 D 从 8.7×10^{-10} 增大至 1.8×10^{-8} 。温度的变化会影响材料的性能, 如微观结构退化、弹性模量和机械强度, 从而加速疲劳裂纹扩展^[11]。Yoon 和 Saxena^[16]等人引入了热激活能模型来描述温度对 DS 合金疲劳裂纹扩展的影响, 结果表明温度对 Paris 公式中参数 D 的影响较大, 对参数 n 的影响较小, 这与本试验结果相符。

2.3 断口与微观分析

试验结束后, 采用高频率高载荷比的机械疲劳将试样拉断, 观察断口形貌, 如图 6。测量疲劳断口实际长度, 并与 DCPD 测得的裂纹长度相比较, 如表 4 所示, 偏差均在 25% 以内。Chopra^[17]提到, 在大部分 DCPD 裂纹长度测试方法中, 由于裂纹尖端的环境介质粘合会使得 DCPD 测量信号存在 5%~20% 左右的偏小。考虑到该偏差, 本研究所测 DCPD 方法测得的裂纹长度比较准确。

在扫描电子显微镜 (SEM) 下观察 3 种试验条件下的试样的疲劳断口特征, 如图 7 所示。图 7a 为室温空气中的断口形貌, 疲劳断口显示出明显的疲劳辉纹, 局部表现出微塑性变形性, 并伴有少量二次穿晶裂纹; 图 7d 为高温空气中的断口形貌, 疲劳断口显示出明显的疲劳辉纹, 并伴有较多二次裂纹, 二次裂纹为穿晶形式; 图 7b 为高温水环境下的断口形貌, 疲劳断口也显示出明显的疲劳辉纹, 并伴有大量二次裂纹。对于空气中的试样(690-1 和 690-2), 疲劳断口没有观察到氧化物, 这表明材料的疲劳断裂过程主要是力学作用, 并没有腐蚀的作用。对于 690-3 试样, 断口均匀分布有氧化物颗粒, 材料的疲劳断裂是腐蚀与疲劳共同的作用。



图 6 试样断面光学形貌 (裂纹从左向右扩展)

Fig.6 Optical photograph of the fracture surface (crack growth direction is from left to right): (a) 690-1, (b) 690-2, and (c) 690-3

表 4 DCPD 测得裂纹长度与断口实际裂纹长度比较

Table 4 Comparison between crack length obtained by DCPD and actual crack length

| Specimen | Crack length measured by DCPD/mm | Actual crack length/mm | Deviation/% |
|----------|----------------------------------|------------------------|-------------|
| 690-1 | 4.7 | 5.9 | 20.3 |
| 690-2 | 4.0 | 4.5 | 11.1 |
| 690-3 | 3.1 | 4.1 | 24.4 |

此外, 3 种条件下的疲劳断口均存在二次裂纹。

690-1 试样断口为穿晶 (TG) 型断口, 断口表面只有微量的二次裂纹, 如图 7a、7d 所示; 690-2 试样断口也是典型的穿晶 (TG) 型断口, 断口表面存在较多二次裂纹, 并且二次裂纹方向与裂纹扩展方向垂直, 二次裂纹均为穿晶型裂纹, 如图 7b、7e 所示; 690-3 试样断口是沿晶 (IG)+穿晶 (TG) 的混合型断口, 断口表面有大量的二次裂纹, 二次裂纹无统一方向, 二次裂纹也是穿晶+沿晶的混合型裂纹, 如图 7c、7f 所示。将 690-3 试样截取一半打磨抛光, 在酸性溶液中侵蚀后观察裂纹形貌, 如图 8 所示, 可以看到, 在主裂纹附近同时存在穿晶和沿晶的二次裂纹。

2.4 温度对裂纹扩展速率的影响

由试验结果还可以发现, 与室温空气中 (690-1) 的结果相比, 325 °C 空气下 (690-2) 的门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂的应力强度因子 K_c 均下降, 说明高温下材料的疲劳性能降低。疲劳裂纹产生的过程是由于交变应力的作用, 材料内部的位错往复滑移和积累, 逐渐形成疲劳裂纹。室温下, 由于内应力阻碍作用, 位错滑移的阻力较大, 疲劳裂纹扩展较慢; 而在高温下, 热运动降低了阻碍作用, 位错滑移的阻力变小, 温度越高, 热运动就越活跃, 位错滑移所需的外应力就越小, 疲劳裂纹扩展加快。因此, 高温下门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂的应力强度因子 K_c 均下降, 疲劳裂纹萌生所需应力减小, 从萌生区到亚临界扩展区也就越容易, 材料就越容易失稳断裂。

因此高温下疲劳裂纹更容易分叉, 产生二次裂纹, 这种二次裂纹均为穿晶型裂纹。

2.5 腐蚀环境对裂纹扩展速率的影响

690-3 试样的疲劳裂纹扩展速率明显高于 690-1 和 690-2, 并且随着载荷的降低, 疲劳裂纹扩展加快更明显。对于 690-3, 在低载荷区, 腐蚀加速疲劳裂纹扩展的现象可以用滑移-溶解-氧化模型来解释^[18,19]。材料在交变应力的作用下, 裂纹尖端存在应力集中, 位错滑移产生滑移台阶, 使得表面氧化膜产生撕裂并暴露出金属基体。此时, 氧化膜处与金属基体以及缺陷处形成大阴极小阳极的电化学腐蚀微电池, 作为阳极的金属基体发生阳极溶解, 使裂纹前端具有非常大的溶解速度, 加速疲劳裂纹扩展。由于氧化膜包裹住了大部分金属基体, 裸露的金属基体发生阳极溶解只是集中在小范围区域。但此时裸露的金属基体会因为阳极溶解过程产生的阳极极化而钝化, 重新生成钝化膜, 位错因此继续堆积。在交变应力的继续作用下, 钝化膜再次破裂露出金属基体, 形成大阴极小阳极的腐蚀原电池, 加速金属基体的溶解; 以上过程如此反复交替, 使腐蚀疲劳裂纹不断向前扩展。

从图 7b 中可以看出, 690-3 的疲劳断口有大量的二次裂纹, 断口均匀地分布着氧化物颗粒。滑移-溶解-氧化理论可以很好地解释这种现象。由于高温下位错滑移阻力降低, 缺陷缝隙产生, 金属溶解的作用使得缝隙加深形成二次裂纹, 二次裂纹更加容易形成。氧化物的存在使得缺陷处或者二次裂纹处与氧化膜形成小阳极大阴极的腐蚀电池, 形成电位差, 从而加速金属的溶解, 使得二次裂纹加深。从图 8 中可以看出, 裂纹尖端开口尺寸约为 5 μm , 裂尖开口较大, 为圆弧形开口, 而非尖锐的开口, 这说明裂纹尖端向前移动的过程主要是金属溶解的作用, 而非纯机械疲劳作用。这与滑移-溶解-氧化理论相吻合。

图 9a 是以图 5b 裂纹扩展数据为横坐标、图 5c 裂纹扩展数据为纵坐标, 将相同应力条件下裂纹扩展

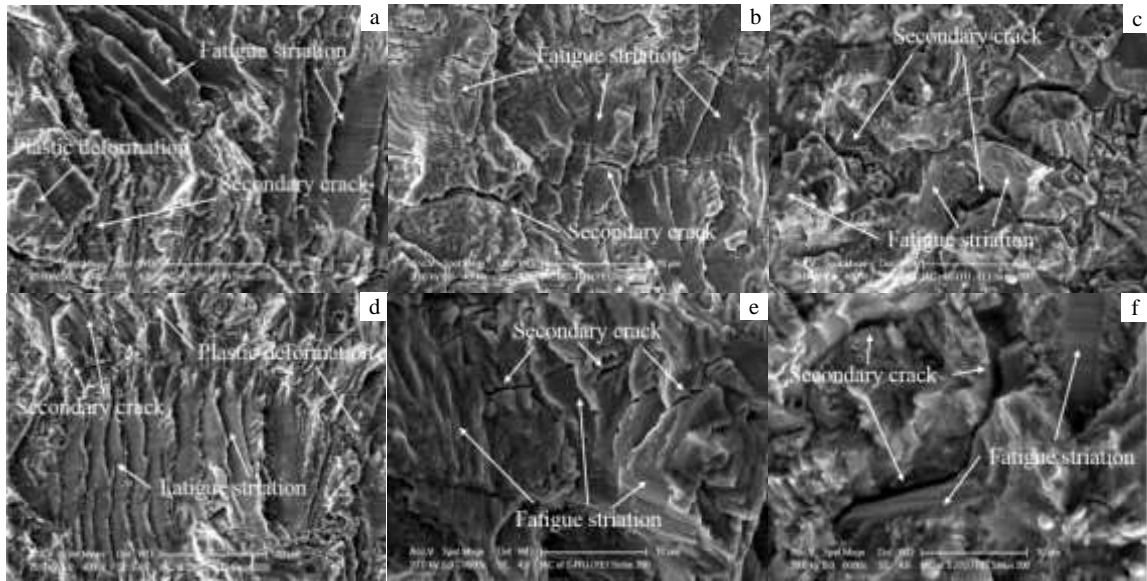


图 7 试样断口 SEM 形貌 (裂纹从下向上扩展)

Fig.7 SEM fractography of specimens (crack growth direction is from bottom to up): (a, d) 690-1, (b, e) 690-2, and (c, f) 690-3

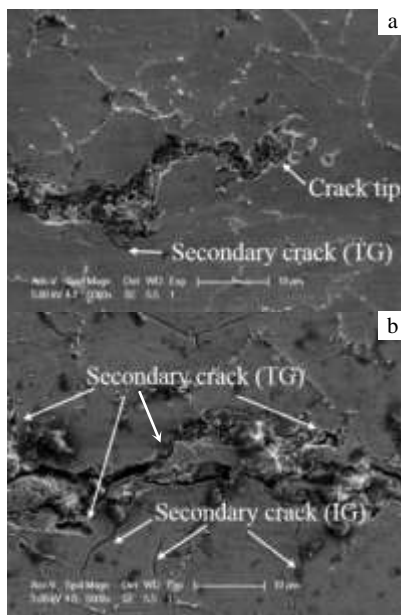


图 8 690-3 裂纹形貌观察 (裂纹从左向右扩展)

Fig.8 Crack morphologies of 690-3 specimen (crack growth direction is from left to right): (a) crack tip and (b) crack length

速率绘制在一起, 可以明显地区分出腐蚀对材料疲劳裂纹的加速作用。由图中可以明显看出, 在较低的应力强度因子下, 水中的疲劳裂纹扩展速率明显高于空气中的疲劳裂纹扩展速率, 随着载荷的升高, 这种差

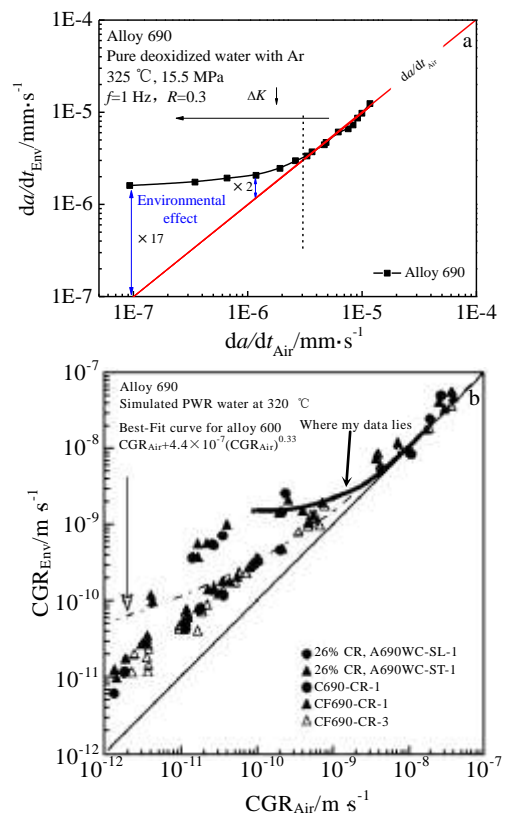


图 9 腐蚀环境对裂纹扩展速率的影响

Fig.9 Effect of corrosion environment on crack growth rate (CGR): (a) corrosion fatigue crack growth rate and (b) comparison with ANL model

距逐渐减小, 在高载荷区, 水中和空气中的疲劳裂纹扩展速率基本相等。这是因为, 在较低的应力强度因子载荷下, 由于裂纹扩展速率较慢, 裂纹尖端暴露在腐蚀环境中的时间较长, 材料的滑移-溶解作用时间较长, 腐蚀作用占据主导, 因此腐蚀环境对裂纹扩展的加速作用明显; 而在较高的应力强度因子载荷下, 由于裂纹扩展速率较快, 腐蚀环境来不及作用, 机械疲劳破坏占据主导, 腐蚀环境对裂纹扩展的贡献微小。

图9b是将图9a的数据与Alexandrea^[20]的结果对比。ANL研究了大量不同取向的690和600合金及其冷变形材料在模拟PWR环境下的腐蚀疲劳, 并与空气中的结果对比, 绘制出了图9a的经验关系图。从图中可以看到, 本试验结果与其26%冷变形的690合金腐蚀疲劳结果接近, 但高于未冷变形690和600合金材料。

3 结 论

1) 材料的疲劳裂纹扩展可以分为萌生区、亚临界扩展区和失稳断裂区。通过Priddle模型拟合可以明显划分出这3个区域并得到门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂的应力强度因子 K_c 。

2) 在高温水环境中, 该690合金的疲劳性能下降, 反映在 ΔK_{th} 和 K_c 的降低, 这是因为水环境下的金属的滑移-溶解作用加速了疲劳裂纹的萌生和扩展。

3) 材料的疲劳性能与其强度有直接关系, 在高温下, 材料强度下降, 门槛应力强度因子幅值 ΔK_{th} 和失稳断裂应力强度因子 K_c 也下降, 即高温加速了材料的疲劳断裂。

4) 690合金在空气中的疲劳破坏形式为穿晶断裂, 在高温水环境下的腐蚀疲劳是穿晶+沿晶的混合型断口。

5) 对于材料在腐蚀环境下的疲劳破坏, 可以用滑移-溶解-氧化模型很好地解释。在较低的载荷和裂纹扩展速率时, 腐蚀作用占主导; 较高的载荷和裂纹扩展速率时, 机械破坏占主导。

致谢: 感谢上海交通大学分析测试中心对本试验微观分析的支持。

参考文献 References

[1] Young B A, Gao X S, Srivatsan T S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 416(1-2): 187
 [2] Young B A, Gao X S, Srivatsan T S *et al. Materials &*

Design[J], 2007, 28(2): 373
 [3] Hou J, Shoji T, Lu Z P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 397(1-3): 109
 [4] Young B A, Gao X S, Srivatsan T S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 394(1): 63
 [5] Peng Q J, Hou J, Yonezawa T *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 57: 81
 [6] MacDonald P E, Shah V N, Ward L W *et al. Steam Generator Tube Failures*, NUREG/CR-6365[R]. Washington, DC: Idaho National Engineering Laboratory, 1996
 [7] Al-Rubaie K S, Godefroid L B, Lopes J A M. *International Journal of Fatigue*[J], 2007, 29(5): 931
 [8] Seok C S, Bae B K, Koo J M. *KSME International Journal*[J], 2004, 18(8): 1368
 [9] Bowler N. *Research in Nondestructive Evaluation*[J], 2006, 17(1): 29
 [10] Merah N. *Journal of Quality in Maintenance Engineering*[J], 2003, 9(2): 160
 [11] Liu H, Bao R, Zhang J Y *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2014, 59: 34
 [12] Anderson T L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005: 635
 [13] Paris P C, Erdogan F. *Journal of Basic Engineering*[J], 1963, 85(4): 528
 [14] Park H B, Kim Y H, Lee B W *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 231(3): 204
 [15] Ritchie R O, Knott J F. *Acta Metallurgica*[J], 1973, 21(5): 639
 [16] Yoon K B, Park T G, Saxena A. *Strength, Fracture and Complexity*[J], 2006, 4(1): 35
 [17] Chopra O K, Rao A S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 409(3): 235
 [18] Qiao Lijie(乔利杰), Chu Wuyang(褚武扬). *Mechanism of Stress Corrosion Cracking(应力腐蚀机理)*[M]. Beijing: Science Press, 1993: 137
 [19] Chu Wuyang(褚武扬), Qiao Lijie(乔利杰), Chen Qizhi(陈奇志) *et al. Fracture and Environmental Fracture(断裂与环境断裂)*[M]. Beijing: Science Press, 2000: 53
 [20] Alexandrea^B, Chen Y, Natesan K *et al. 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*[C]. USA: John Wiley & Sons, 2011: 109

Corrosion Fatigue Crack Growth in Alloy 690

Chen Kai, Du Donghai, Lu Hui, Zhang Lefu

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Fatigue crack growth rates of alloy 690 were obtained at room temperature in air, at 325 °C in air and at 325 °C in deoxidized ultrapure water based on direct current potential drop (DCPD) method. Results were analyzed by Priddle model, and thus the threshold of stress intensity factor amplitude (ΔK_{th}) and the fracture toughness (K_c) were predicted in the above conditions. Results show that fatigue crack initiation and propagation rates are both accelerated in high-temperature water environment, which could be explained by slip dissolution mechanism. Material strength is weakened by higher temperature, which decreases ΔK_{th} and K_c ; as a result fatigue crack growth rates are accelerated. Scanning electron microscopy (SEM) examination of the fatigue fracture surfaces reveals similar slipping ledges with transgranular cracks for specimens in air, and different crack surfaces with both intergranular and transgranular attack in water environment.

Key words: alloy 690; corrosion fatigue; crack growth rate (CGR); Priddle model

Corresponding author: Zhang Lefu, Ph. D., Professor, School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-34205099, E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn