

HP40Nb 合金钢高温劣化的非线性超声评价

项延训

(华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘要: 耐高温合金材料在服役过程中会发生高温劣化, 主要表现为微观组织结构的变化, 从而导致在其中传播的超声波能产生显著的高次谐波。针对 HP40Nb 合金钢材料高温劣化的检测及评价, 提出采用归一化超声纵波非线性参量来表征材料的高温损伤状态。对 HP40Nb 损伤试样进行了非线性超声信号的测量结果显示, 归一化超声纵波的非线性参量随着材料高温加载时间呈现出显著的上升-平稳-下降趋势。对材料微观组织演化过程进行了扫描电镜(SEM)的观察和分析, 结果表明, 超声非线性参量在早期阶段的上升与 HP40Nb 材料高温加载过程中 η 相等第二相的析出和聚集密切相关; 其在后期阶段的下降归因于析出相的减少和脱落以及微孔洞的产生。由此可见, 非线性超声对 HP40Nb 材料高温劣化后微观组织的变化非常敏感。

关键词: 超声非线性; 高温劣化; HP40Nb 合金钢

中图分类号: TB556

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2012)-06-0578-05

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2012.06.009

Nonlinear ultrasonic evaluation of thermal degradation in HP40Nb alloy steels

XIANG Yan-xun

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The thermal degradation associated with microstructure evolution would happen to the heat-resistance alloy materials while experiencing high temperature in service. This would lead to an obvious high order ultrasonic harmonics propagating in it. Normalization of ultrasonic nonlinear parameter is proposed in this paper to characterize the thermal degradation of HP40Nb steel for damage testing and evaluation. Measurements of ultrasonic nonlinear signals are performed in HP40Nb specimens with different thermal damages. The results show clear changes of increasing-plateau-decreasing trends of the normalized nonlinear parameter with respect to the thermal loading time. A scanning electron microscope (SEM) has also been utilized to observe the microstructure evolution of the damaged specimens. The results indicate that the normalized acoustic nonlinearity in HP40Nb alloy increases due to the second phase precipitation and coalescence, such as the η phases, in the early stage. And it decreases as a result of the precipitations reduction and the microvoids initiation in the late stage. Therefore, ultrasonic nonlinearity is found to be strongly sensitive to the microstructure evolutions during thermal degradation of HP40Nb steel.

Key words: ultrasonic nonlinearity; thermal degradation; HP40Nb alloy steel

0 引言

在航空、化工、核电、电力等众多工业领域广泛存在高温运行构件, 例如航空发动机的叶片、化工及电力的压力容器及管道、承压设备等构件一般都是在高温环境下服役。长期处于高温环境下运行的构件将不可避免地会发生高温损伤, 引起材料力学性能及物理性能的高温劣化, 严重影响安全生产。有研究表明, 对于设计良好的结构元件来说,

材料在损伤状态下的早期性能退化(宏观裂纹形成之前)占据了整个蠕变寿命的 70%以上^[1]。因此, 研究建立材料高温劣化早期损伤检测和评价的有效方法具有重要的工程价值。近几年的研究表明, 材料早期损伤与超声波的非线性效应关系密切, 会明显引起超声非线性谐波的产生, 相关研究受到了研究者越来越多的关注^[2-6]。

金属材料在高温载荷作用下会发生高温劣化, 导致材料的力学性能退化(硬度、强度等变化)。在这个过程中, 材料微观尺度上表现出的主要特征是析出相、位错、微孔洞等产生和变化。针对这种微观结构的变化, Cantrell 和 Yost 进行了铝合金 AA2024 的高温时效后超声非线性测量实验^[7]。Jhang 等人通过实验研究了利用非线性纵波测量

收稿日期: 2012-08-08; 修回日期: 2012-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11004056)

作者简介: 项延训(1979—), 男, 浙江苍南人, 博士, 讲师, 研究方向为化工过程机械的超声检测与评价。

通讯作者: 项延训, E-mail: yxxiang@ecust.edu.cn

CrMoV 合金钢高温时效后的力学性能退化、强化镍基超合金的剩余蠕变寿命等^[8]。最近, Kim 等人利用非线性超声纵波测量了 2.25Cr-1Mo 钢、镍基合金等材料在不同高温时效阶段二次谐波非线性参量的变化, 并通过分析晶格常数、X 射线衍射、透射电镜等微观结构的检测结果来解释非线性超声信号的变化趋势^[9]。

HP40Nb 合金钢广泛应用于石油化工领域的制氢转化炉管、乙烯裂解炉管等, 在长期的高温服役后, 随着碳化物的增多, 其韧性会逐渐劣化, 力学性能也随之下降, 寿命随之缩短。对在役炉管进行安全有效的检测和监测是保障炉管安全运行的关键问题。本文提出采用非线性超声技术对 HP40Nb 材料的不同高温损伤状态进行检测, 并通过扫描电镜分析 HP40Nb 材料由于高温时效而引起的微观组织演化, 探索非线性超声信号与材料高温损伤之间的关系。同时, 对不同损伤试样进行了力学性能如显微硬度的测量, 结果表明超声非线性参量与材料显微硬度的变化之间存在较好的一致性。

1 非线性超声技术理论基础

由于固体介质存在非线性, 使得应力-应变关系表现出非线性特征, 具体可以表示为

$$\sigma = E\varepsilon(1 - \beta\varepsilon/2 + \delta\varepsilon^2/3 \dots) \quad (1)$$

式(1)中: σ 是应力, ε 是应变, E 是杨氏模量, β 和 δ 是描述材料非线性程度的参数, 即二阶非线性参量和三阶非线性参量。为了描述固体介质中二次谐波或更高次谐波的产生, 假设单一频率正弦超声信号在材料中传播, 由于固体介质非线性的存在, 使得超声波与固体介质发生非线性相互作用, 从而产生高次谐波。此时, 固体介质内的一维纵波非线性波动方程可以表示为(保留级数展开式的前两项)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left(1 - \beta \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2)$$

式(2)中: $c = \sqrt{E/\rho}$ 表示纵波速度, ρ 为介质密度, u 为位移, x 为纵波传播距离。利用二阶微扰方法可以求出式(2)的解为 $u = u_0 + u_1$, u_0 是 $\beta = 0$ 时的解, u_1 是第一阶扰动解。通过迭代过程, 可以求出式(2)的具体表达式为^[9]

$$u(x, t) = A_1 \sin(kx - \omega t) + \frac{A_1^2 k^2 \beta x}{8} \times \cos 2(kx - \omega t) \quad (3)$$

式(3)中: A_1 是基频信号幅值, k 是波数 ($k = 2\pi/\lambda$, λ 是波长), ω 是角频率。材料中传播的二次谐波的幅值 A_2 即为 $A_1^2 k^2 \beta x/8$ 。

因此, 可以通过测量超声基频信号以及高次谐

波信号来得到声非线性参量。二阶非线性参量 β 可以由式(4)表示:

$$\beta = \frac{8A_2}{A_1^2 k^2 x} \quad (4)$$

对于公式(4), 如果给定超声频率和测试试样长度, 即 k 和 x 保持不变, 则二阶非线性参量 β 只与基波和二次谐波的幅值有关, 即 $\beta \propto A_2/A_1^2$ 。在本实验测量中, 我们采用 A_2/A_1^2 来表征材料中非线性参量 β 的变化情况。而固体介质的非线性主要来源于两个方面: 一是材料中晶体的晶格非简谐性现象, 如原子间相互作用力的非简谐性; 二是来源于材料内部微观结构的贡献, 如位错、第二相析出、微孔洞或微裂纹等。研究表明, 由位错等微观缺陷引起的非线性比由晶格非简谐性引起的非线性大得多。金属材料在高温载荷加载下, 其内部的位错密度、第二相析出以及微孔洞等微观结构将随着高温加载时间发生变化, 从而会使超声非线性参量 β 有较显著的变化。因此, 超声非线性参量可以用于描述固体介质非线性的相对变化, 尤其是对材料的早期高温损伤或蠕变损伤寿命预测方面具有潜在优势。

2 试样制作及实验测量

2.1 试样制作

试样材料选用 HP40Nb 合金钢, 它是一种奥氏体 Fe-Cr-Ni 离心铸造合金材料。本次实验中的 HP40Nb 炉管来源于工程上服役的材料, 包括: 原材料炉管、工程上服役了 1.3×10^5 h 炉管、工程上服役了 1.6×10^5 h 小时炉管。工程上使用的 HP40Nb 炉管的服役条件是温度 900°C 和应力小于 15 MPa, 其总的服役寿命大约为 1.8×10^5 h 小时。为了获得 HP40Nb 炉管早期高温加载损伤后的试样, 将原始炉管进行不同时间的高温时效试验, 以得到不同高温损伤程度的模拟试样。高温时效试验的温度为 $950^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 加载时间分别为: 1 周(168 h)至 12 周(2016 h)不等, 获得 12 根代表不同高温劣化程度的炉管试样。从这些炉管中分别切割出厚度均为 30mm 的试样用于超声测量以及微观组织结构的分析。为了使不同损伤试样具有可比性, 我们对所有原始试样进行了非线性超声信号的测量, 筛选出物理性能比较接近的同一批材料进行后续加工, 基本上保证了试样之间的一致性和可比性。

2.2 实验测量

非线性超声纵波信号实验测量系统如图 1 所示, 主要由美国 Ritec SNAP 系统构成, 包括衰减

器、放大器以及滤波器组等。实验测量中发射端 T 是中心频率为 2.2 MHz 的窄带压电换能器,接收端 R 是中心频率为 5 MHz 的宽带压电换能器。低通滤波器和高通滤波器的截止频率分别为 2.5 MHz 和 3.7 MHz。试样的厚度为 30 mm,换能器和 HP40Nb 试样之间采用硅油耦合,忽略耦合剂的材料非线性。

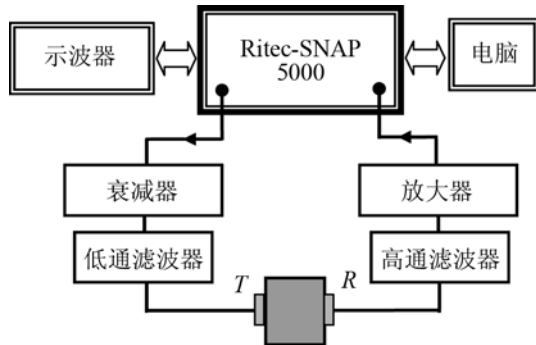


图1 非线性超声纵波信号测量系统

Fig.1 Experimental system for the measurement of nonlinear longitudinal wave

在不同损伤试样的测量过程中,始终保持激发频率为 2 MHz,接收到的信号包含了基频信号以及 4 MHz 的二次谐波信号。图 2 为归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着材料高温加载时间的变化曲线。考虑到测量过程中耦合条件、试样厚度、系统非线性等条件均保持相同或相近,因此,图 2 中归一化非线性参量的变化可以认为是试样经过不同高温损伤后微观结构变化所导致的结果。

3 试样微观结构分析及讨论

3.1 微观结构分析

为了进一步研究 HP40Nb 材料中归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着高温加载时间变化的原因,我们对不同高温损伤试样的微观组织结构演化过程进行了扫描电镜(SEM)的分析。

图 3 给出了 4 种不同损伤程度 HP40Nb 试样典型的 SEM 微观组织照片。图 3(a)为铸态合金原材料的微观组织结构,可以看出其晶界结构比较复杂,基本上是由两种物质组成(两种颜色)的共晶析出物所构成。能谱检验结果显示 HP40Nb 原材料的晶界是由含 Cr 的碳化物 $M_{23}C_6$ 和 Nb 的碳化物 NbC 组成的复杂晶界。图 3(b)是高温时效 2000 h 后的 SEM 微观组织结构,从图中可以看出,经过一定时间的高温时效后,在基体里面有很多细小的析出物产生,这些析出物主要分布在晶界附近,如图中圆圈所示。同时还可以看出晶界中 NbC 的鱼骨状晶界由原来的亮白色变成了浅灰色和亮白色交融的

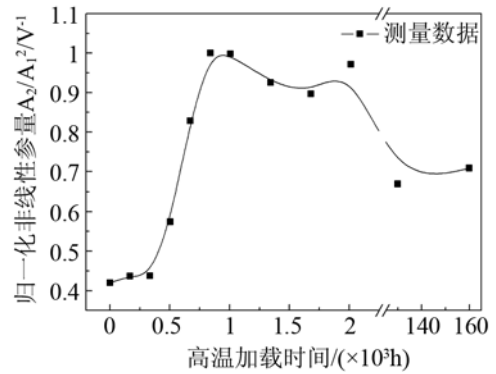


图2 归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着高温加载时间的变化曲线

Fig.2 Curve of the normalized acoustic nonlinearity A_2/A_1^2 versus the thermal loading time

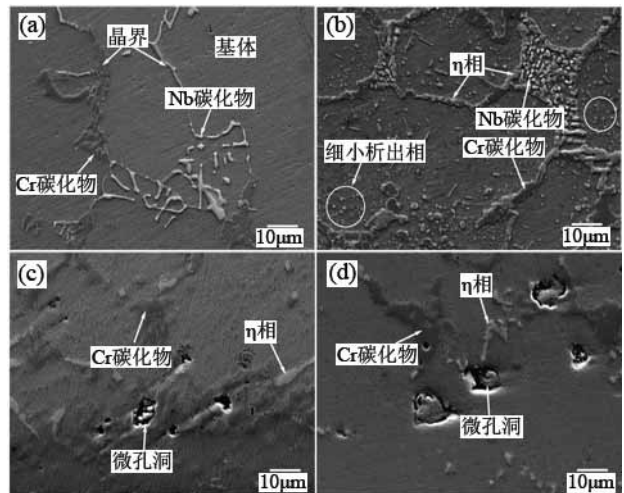


图3 4种不同损伤程度 HP40Nb 试样典型的 SEM 微组织照片,(a) 铸态;(b) 2000h 时效;(c) 1.3×10^5 h 时效;(d) 1.6×10^5 h 时效

Fig.3 Typical SEM micrographs of 6 different thermal damage specimens, thermal ageing time of (a) as-cast material; (b) 2000h; (c) 1.3×10^5 h and (d) 1.6×10^5 h

颜色,这表明在这个晶界中生成了新的相,即为 η 相,它是 Nb, Si, Cr 和 Ni 的碳化物^[10]。

高温加载中 η 相的形成能够使 HP40Nb 合金材料的微观组织更加稳定,使材料在长周期高温载荷下具有更好的力学性能。同时,晶界附近的析出物被确定为 M_7C_3 为主体的碳化物。

服役 1.3×10^5 h 高温时效损伤材料的 SEM 微观组织照片如图 3(c)所示。可以看出,HP40Nb 材料经过长时间的高温加载后,组织变化比较大,晶界变得不太明显,部分晶界成块状;NbC 已经基本上消失, η 相析出和聚集后变得比较粗大。能谱分析表明,起初晶内析出的碳化物 M_7C_3 组织已经向 $M_{23}C_6$ 组织转变,同时能谱检测也发现基体中的 Cr 含量比原始铸态情况下基体中的 Cr 含量要小很多,这是由基体中的 Cr 大量地以碳化物的形式在晶界和晶内不断析出而造成的,即出现了基体中 Cr 的贫化。Cr 的贫化情况将会导致 HP40Nb 材料整体强度的下降,抗高温性能和抗蠕变性能也会减弱。

因此, 基体强度的降低将不可避免地引起蠕变孔洞的形成及长大, 图中在晶界处出现了不少蠕变孔洞。图 3(d)是服役 1.6×10^5 h 材料的微观组织结构, 和服役 1.3×10^5 h 的材料相比, 材料组织和构成并没有大的变化, 只是蠕变孔洞在数量和尺寸上都有明显的增加。

图 4 给出了 HP40Nb 不同损伤试样的显微硬度的变化数据, 显微硬度的测量是按照标准 ASTM E384-05a 《Standard Test Method for Micro-indentation Hardness of Materials》中的显微维氏硬度试验方法进行的, 试验力采用 200gf, 对炉管横截面中部进行测试。

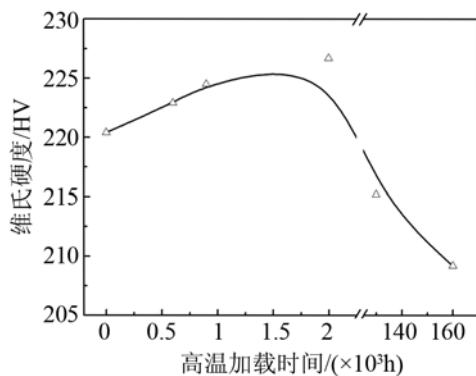


图 4 试样维氏硬度随着高温加载时间的变化曲线

Fig.4 The variation of Vickers hardness of specimens with thermal loading time

3.2 结果讨论

从图 2 可以看出, 归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着材料高温加载时间的变化曲线大致可以描述为三个阶段: 大约 1000h 高温加载时间内的快速上升阶段; 大约 1000~ 1.05×10^5 h 高温加载时间范围内的平稳阶段; 大约 1.05×10^5 h 之后的下降阶段。需要说明两点: 一是由于缺乏足够多的长时间高温损伤试样, 所以第二阶段 1.05×10^5 h 是一个估计值, 主要根据文献[10]的研究报道。二是在最后下降阶段中, 服役 1.6×10^5 h 试样中的归一化非线性参量 A_2/A_1^2 比服役 1.3×10^5 h 试样的要大一些, 曲线呈现“钩状”反转趋势。

从图 3 的微观组织演化趋势可见, HP40Nb 试样在高温加载的早期阶段, 其基体内部及晶界上不断地析出第二相, 即 η 相和 M_7C_3 的碳化物。这些析出相的析出及聚集粗化导致了基体和析出相之间由于晶格不匹配而产生局部微应变, 这将使材料非线性加剧, 从而使 A_2/A_1^2 出现明显的增大。 A_2/A_1^2 在 HP40Nb 试样高温损伤第二个阶段中基本上保持一个相对比较平稳的状态, 这主要是因为 η 相的析出促使 HP40Nb 材料具有更好的力学性能及更加稳

定的微观结构。因此, 在很长一段服役时间内, 材料中的微观组织保持动态的平衡稳定, 从而使非线性超声信号保持相对稳定的波动。然而, 当材料经历长时间高温服役后(如超过 1.05×10^5 h), 其晶界逐步粗化, 基体内部的析出相出现减少或脱落, 基体中由于 Cr 的贫化使得材料整体强度下降, 蠕变孔洞随之逐渐增加, 这些微观组织的变化使得超声非线性参量出现下降。在高温损伤后期出现的非线性参量 A_2/A_1^2 呈现“钩状”反转可能是因为蠕变孔洞的不断增多和聚集所造成的。

另外, 材料在高温损伤过程中的析出物变化是材料硬度变化的一个主要原因。从图 4 的曲线可以看出: 材料显微硬度在时效早期范围内(如 1000 h 以内)是逐渐增大; 之后在很长时间内基本上是比较平稳的波动; 在时效后期阶段出现下降趋势。材料硬度的变化和析出相之间存在密切关联, 析出相如细小的 Cr 的碳化物 M_7C_3 和 η 相, 它们的组织硬度要比基体的高一些, 所以在这些相的析出过程中, 材料整体的硬度和强度呈现上升趋势。经过早期的高温时效后, HP40Nb 材料内部的析出物在较长的时效时间内达到了一个动态平衡, 这就使得材料的硬度也会保持相对平稳的状态。当材料经过长时间的高温时效后, 随着晶界上析出物的粗化以及基体中 Cr 的贫化, 材料的强度和硬度出现减小的趋势。比较图 2 和图 4, 可以看出 HP40Nb 试样中归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着高温加载时间的变化和材料显微维氏硬度的变化是比较一致的, 这意味着通过非线性超声测量得到的信号有望和材料宏观力学性能变化(如硬度或强度的变化)相关联起来, 为非线性超声技术在材料性能劣化评价方面提供可行性。

4 结论

采用非线性超声纵波对 HP40Nb 合金钢试样的高温劣化状态进行了评价。结果显示归一化非线性参量 A_2/A_1^2 随着高温时效时间呈现出显著的上升-平稳-下降的趋势, 这个变化趋势可以用材料随着高温损伤而导致的微观组织演化来解释, 即高温损伤早期阶段第二相的不断析出导致了材料非线性的增大; 中间阶段微观组织的动态平衡使得材料的力学及化学性能保持稳定, 从而使归一化非线性参量也基本上保持稳定波动; 最后阶段析出相的变化以及微孔洞的形成及聚集导致了非线性参量的下降。同时, HP40Nb 试样显微维氏硬度的变化和归

一化非线性参量 A_2/A^2 存在比较好的一致性, 使得非线性超声信号-材料微观组织结构-材料宏观力学性能之间存在关联性, 这为利用非线性超声技术定量评价材料高温劣化提供了可能性。

参 考 文 献

- [1] CANTRELL J H. Substructural organization, dislocation plasticity and harmonic generation in cyclically stressed wavy slip metals[J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 2004, **460**: 757-780.
- [2] 税国双, 汪越胜, 曲建民. 材料力学性能退化的超声无损检测与评价[J]. 力学进展, 2005, **35**(1): 52-68.
SHUI Guoshuang, WANG Yuesheng, QU Jianmin. Advances in nondestructive test and evaluation of material degradation using nonlinear ultrasound[J]. Advances in Mechanics, 2005, **35**(1): 52-68.
- [3] 邓明晰, 裴俊峰. 无损评价固体板材疲劳损伤的非线性超声兰姆波方法[J]. 声学学报, 2008, **33**(4): 360-369.
DENG Mingxi, PEI Junfeng. Nondestructive evaluation of fatigue damage in solid plates using nonlinear ultrasonic Lamb wave method[J]. ACTA Acustica, 2008, **33**(4): 360-369.
- [4] 吴斌, 颜丙生, 李佳锐, 等. 镁合金疲劳早期非线性超声在线检测实验研究[J]. 声学学报, 2011, **36**(5): 527-533.
WU Bin, YAN Binsheng, LI Jiarui, et al. Experimental study of early fatigue damage on-line measurement in Magnesium using nonlinear ultrasonic[J]. ACTA Acustica, 2011, **36**(5): 527-533.
- [5] XIANG Y X, DENG M X, XUAN F Z, et al. Effect of precipitate-dislocation interactions on generation of nonlinear Lamb waves in creep-damaged metallic alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2012, **111**: 104905.
- [6] XIANG Y X, DENG M X, XUAN F Z, et al. Cumulative second-harmonic analysis of ultrasonic lamb waves for ageing behavior study of modified-HP austenite steel[J]. Ultrasonics, 2011, **51**: 974-981.
- [7] CANTRELL J H, YOST W T. Determination of Precipitate Nucleation and Growth Rates from Ultrasonic Harmonic Generation[J]. Applied Physics Letters, 2000, **77**(13): 1952-1954.
- [8] JHANG K Y. Applications of nonlinear ultrasonics to the NDE of material degradation[J]. IEEE-UFFC, 2000, **47**(3): 540-547.
- [9] KIM C S, PARK I K, JHANG K Y. Nonlinear ultrasonic characterization of thermal degradation in ferritic 2.25Cr-1Mo steel[J]. NDT&E International. 2009, **42**: 204-209.
- [10] KENIK E A, MAZIASZ P J, SWINDEMAN R W, et al. Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing[J]. Scripta Materialia, 2003, **49**: 117-122.