

鐵鎳基非晶質合金之氫致脆裂

林靜枝* 彭宗平**

Hydrogen Induced Cracking in Fe-Ni Based Amorphous Alloy

J.-J. Lin and T.-P. Perng

摘要

本實驗以鐵鎳基非晶形合金 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ 為試樣，在兩種測試條件下觀察氫致脆裂的現象，即陰極充氫下的拉伸試驗及無外加應力下的靜態充氫。利用其它實驗所獲致的氫擴散係數、氫濃度及溶解度等數據，從熱力學的觀點計算出各種情況下試片內部聚集的氫濃度。推測造成氫致脆裂的原因可能係氫在材料內部累積了相當大的氣壓，同時氫亦造成了金屬玻璃本身金屬鍵強度的降低。

關鍵詞彙：非晶形合金， $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ ，氫脆化，靜態充氫，動態充氫

ABSTRACT

An Fe-Ni base amorphous alloy $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ was used as the sample material. Cracking of the alloy induced by hydrogen under two charging conditions (dynamic charging and static charging) was examined. The accumulation of hydrogen in the specimen was determined from the diffusivity and surface hydrogen concentration data previously obtained by a permeation method. The mechanism of hydrogen-induced cracking by dynamic charging could be ascribed to the decohesion effect of the interstitial hydrogen, whereas the cause of cracking by static charging was attributed to the combined effect of interstitial hydrogen and internal hydrogen pressure.

Key words: Amorphous alloy, $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$, hydrogen embrittlement, static charging, dynamic charging

一、前言

結晶材料的氫脆化早已有相當多的研究，當金屬暴露在含有氫的環境下，或內部含有氫時，即可由外力的作用加上氫的作用而使金屬在相當低的應力下發生破裂。金屬玻璃的氫脆化現象目前已經在許多組成及不同的試驗條件下被觀察

到，特別是當金屬玻璃在陰極極化的情況下，如果有足夠的反應時間，且有相當濃度的氫進入其內部時，則該合金在很低的應力下就會破裂。雖然已有少數的文獻提及氫在金屬玻璃中含量的多寡或擴散速率的快慢對其氫脆化程度的影響，但都較偏於現象的觀察及定性的描述⁽¹⁻⁴⁾，迄今所見文獻尚無以動力論的觀點定量地去探討金屬玻璃

*工業技術研究院工業材料研究所

**國立清華大學材料科學工程系

的氫脆化特性。

已知的文獻報告顯示，非晶形合金的流變是集中在很薄的剪變帶(shear band)上，局部微觀而言是延性的，但巨觀而言延展性卻非常低。通常在拉伸試驗時，其斷裂都緊跟在塑性變形之後不久，甚至同時發生。而氫造成它斷裂強度的降低的原因至今仍不明朗，有人認為是氫降低了原子間的凝聚力，也有人認為氫增進了金屬玻璃的局部應變。

本論文選擇一種鐵鎳基非晶形合金 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ ，將這些試片在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 時陰極充氫，受應力和不受應力的狀況下進行其氫致脆裂的研究，將其脆化行為相比對，並參考氫擴散與溶解數據，定量地了解氫和應力如何結合在一起，造成金屬玻璃在此溫度範圍的氫脆化現象。

二、實驗方法

本實驗係以 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 非晶形合金為材料（寬 25.4mm ，厚 $25\mu\text{m}$ ），進行靜態或動態充氫（即無外應力或定應變速率拉伸）之破裂實驗，並利用相關之氫擴散係數及氫濃度等數據，配合探討非晶形合金氫脆化的反應機構，並從動力論的觀點模擬非晶合金的變形及破裂。兩種充氫實驗分別敘述如下：

1. 靜態充氫：利用 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/L NaAsO}_2$ 之電解液，在 $20 - 80^\circ\text{C}$ 以 2mA/cm^2 充氫或在 20°C 以 0.2 至 10mA/cm^2 充氫，直至發現裂縫。實驗過程中以立體顯微鏡觀察裂縫形成之過程，並記錄裂縫生成之時間。
2. 動態充氫：製作拉伸試片（標距 25mm ，寬 6.3mm ），在 20°C 以 0.2 、 0.5 或 2.0mA/cm^2 充氫，同時進行拉伸，電解液組成與靜態充氫相同。拉伸應變率選擇在 7.58×10^{-6} 至 $2.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 。

三、結果

3.1 靜態充氫

試片在電解液中充氫，隨時間的增加，氫進入試片的濃度增加，造成試片內部的膨脹應力，因此可以發現逐漸捲曲。但若將試片取出，置於空氣中讓氫釋出，則試片又逐漸恢復原狀（見圖 1），顯示氫在試片中的效應是可逆的。

若試片的充氫持續進行，則經過一段時間後，裂縫從試片邊緣產生，並向試片內側延伸。若充氫電流提高，則同時有較多的裂縫形成（見圖 2）。第一個裂縫形成的時間隨充氫電流提高而縮短，如圖 3 與表 1。但當電流固定在 2mA/cm^2 ，而溫度從 20 升 80°C 時，其形成裂縫的時間差異不大，如圖 4。

3.2 動態充氫

試片在 0.2mA/cm^2 先充氫後，再同時以 7.58×10^{-6} 至 $2.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 的應變速率拉伸時，其抗拉強度隨應變速率降低而降低，如圖 5。若以較高的電流充氫，則其氫脆化益形明顯。例如在 $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 的速率，在 0.2 、 0.5 與 2.0mA/cm^2 充氫電流下，其強度分別降低 43 、 58 及 75% 。

若以 0.2mA/cm^2 先預作不同時間的充氫，再行拉伸，則試片的抗拉強度亦有相當之變化。如預充 5 分鐘在 $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 下拉伸，如前述，其強度減少 43% ，自開始充氫至試片斷裂，共充氫 25 分鐘。若預充 24 分鐘，再以 $2.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 較快速拉伸，則強度減少 30% ，總充氫時間亦為 25 分鐘。若預充 30 分鐘，再取出試片，在空氣中以 $1.33 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ 拉伸，則費時 15 分鐘試片才斷裂，而其強度減少 25% 。

此外，若將試片在 0.2mA/cm^2 預充 20 分鐘，再在 120°C 加熱 1 小時，在空氣中以 $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 拉伸，則其強度完全未改變。即使將試片在 0.2mA/cm^2 預充 5 分鐘，以 $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 動態拉伸至 1150MPa （即其 97% 之脆化強度），然後停止充氫，將試片取出置於空氣中 24 小時，再繼續拉伸，其強度又恢復至與原來未充氫試片相

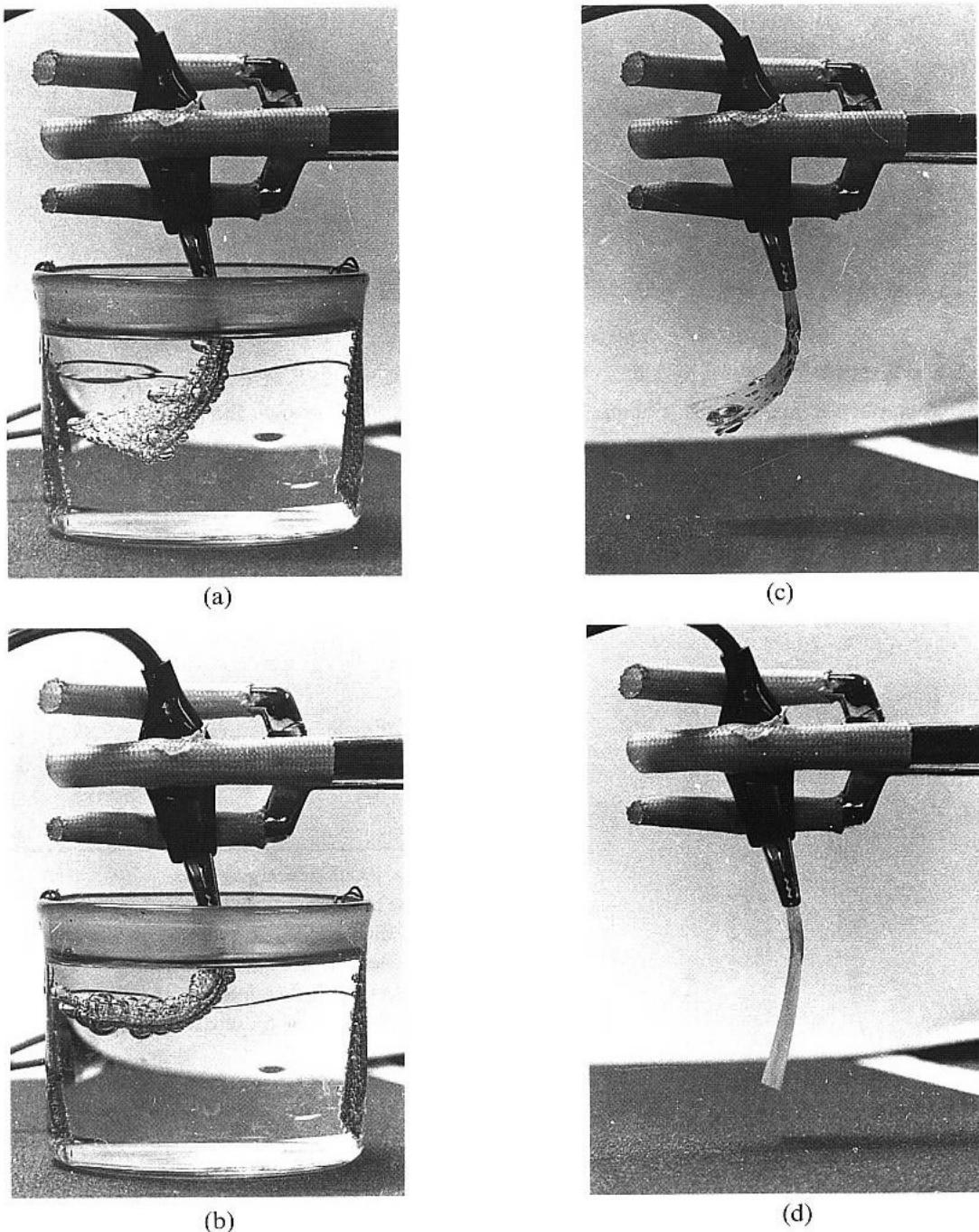


圖 1 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 非晶形薄帶在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流下充氫之變形。(a)充氫 4 分鐘，(b)充氫 7 分鐘，(c)充氫 10 分鐘，移至空氣中，(d)在空氣中放置 40 分鐘。

Fig. 1 Shape change of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ amorphous ribbon under cathodic charging at $5\text{mA}/\text{cm}^2$. (a) charged for 4 min, (b) charged for 7 min, (c) charged for 10 min and removed to air, and (d) outgassed in air for 40 min at room temperature.

同（即 2100MPa ），此顯示氫脆化現象為可逆。

此合金在空氣中斷裂面，主要為平整之切面，並有一些靜脈狀之紋路，顯係由不均勻之變

形所引起，如圖 6(a)。在動態充氫拉伸下之斷裂試片，其斷裂面，雖仍以平整切面為主，但有 $15 - 30\%$ 之區域可見到晶胞狀之圖案，如圖

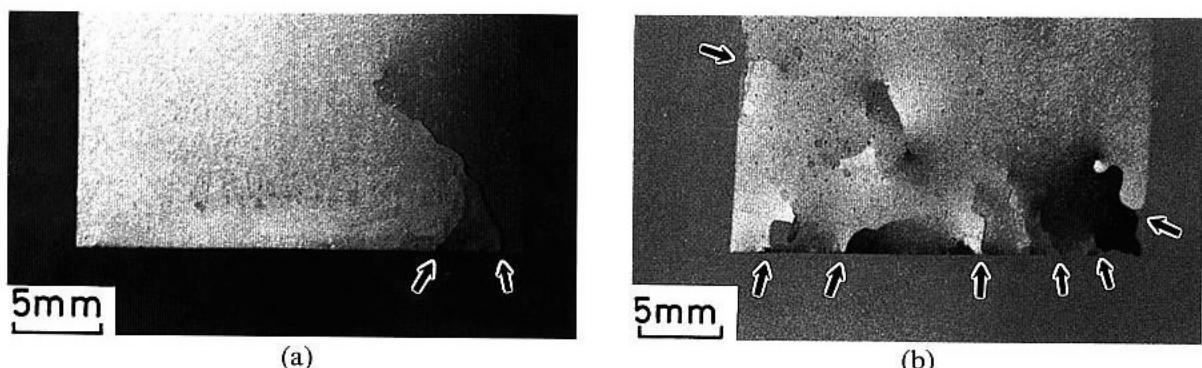


圖 2 非晶形薄帶脆裂形態，箭頭所指為裂口。(a)充氫電流 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，(b)充氫電流 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

Fig. 2 Micrographs of the cracked ribbons of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$. The arrows indicate the positions of cracks.
Charging current density: (a) $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) $2\text{mA}/\text{cm}^2$.

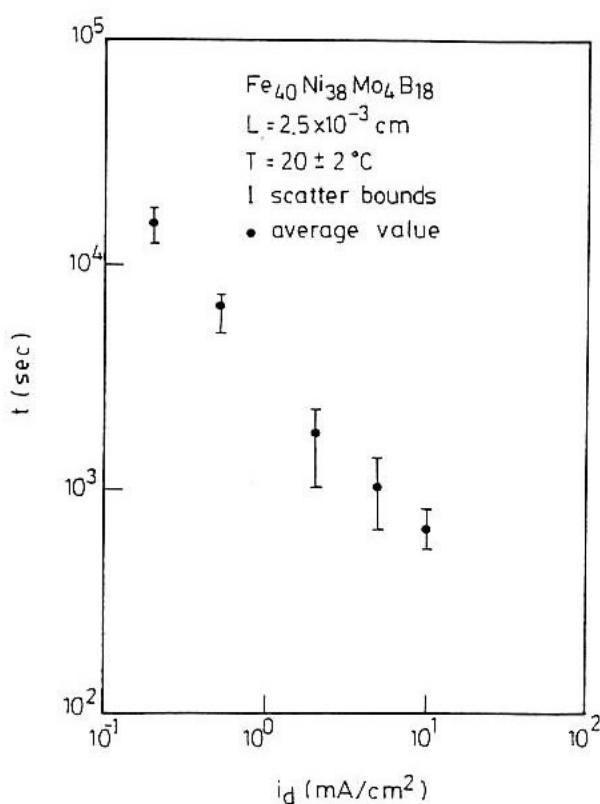


圖 3 試片在 20°C 不同充氫條件下裂縫形成時間。

Fig. 3 Time for crack initiation of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ amorphous ribbon under cathodic charging at 20°C .

6(b)、(c)。其分布區域並無規律性。若充氫試片在空氣中釋氫再予拉伸，則其斷裂面，又恢復至與空氣中拉伸者相似，如圖6(d)。

圖 1 在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 之充氫電流下試片脆裂參數
Table 1 Cracking Parameters at $i_c = 0.2\text{mA}/\text{cm}^2$

$T(\text{°C})$	30	45	60	70
$t_i(10^4\text{s})$	2.58	2.23	1.12	0.89
$t_c(10^4\text{s})$	2.07	1.60	≈ 1.12	—
$C_{H,m}(10^3\text{mole H/m}^3)$	(a) 3.73	2.88	1.15	—
$P_{H_2}(\text{MPa})$	(a) 808	717	485	—
	(b) 809	715	626	—

t_i : total length of charging time.

t_c : time for crack initiation.

$C_{H,m}$: concentration of hydrogen in the middle of specimen when the first crack occurred :

(a) calculate from the results of thermal evolution;

(b) calculated from the results of electrochemical permeation.

四、討論

4.1 靜態充氫

表 1 可知試片在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 充氫電流下，試片產生裂縫的時間隨溫度升高而降低。若同時以參考電極監測充氫時試片表面之過電壓，其值亦略有變化，如表 2。若以已知氫在此試片的電化學特性^(5,6)，其表面氫濃度即可據此推算而得⁽⁶⁾，此數據亦列於表 2。由於氫在試片中的擴散率可從先前電化學或熱萃取法測知（見圖 7），試片

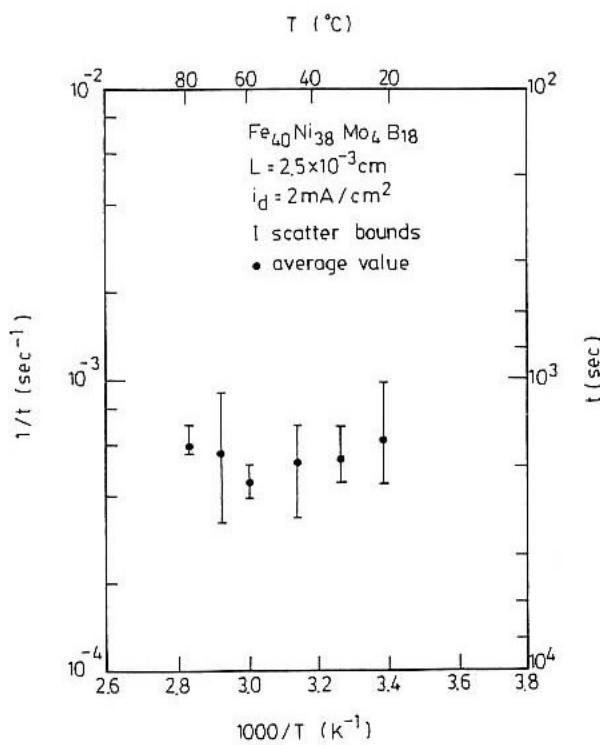
圖 4 試片在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 充氫下裂縫形成時間。

Fig. 4 Time for crack initiation of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ amorphous ribbon at a charging-current density $2\text{mA}/\text{cm}^2$.

發生裂縫時，其厚度中央的氫濃度即可計算而得，表 1 亦列出利用擴散率充氫時間及表面濃度所推算出的試片中央厚度的氫濃度值。

據 Sievert's 定律，氫濃度 C_{H_2} 與逸壓 f_{H_2} 之關係為⁽⁷⁾

$$C_{\text{H}_2} = S f_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (1)$$

其中 S 為濃度係數 ($\approx 1.22 \times 10^{-2} \text{ mol H/m}^3 \text{ Pa}^{1/2}$)⁽⁸⁾， f_{H_2} 與氫氣壓 P_{H_2} 之關係亦可由 Baranowski 的熱力學轉換表求得⁽⁹⁾。依此，裂縫在 $30\text{--}60^\circ\text{C}$ 形成時，試片內部所彙積的壓力亦顯示於表 1 中。

根據破裂力學理論，若在試片內部雜質上形成一微裂縫，在平面應力狀況下，

$$P_{\text{H}_2,\text{c}} = (2Y\gamma/\pi c)^{1/2} \quad (2)$$

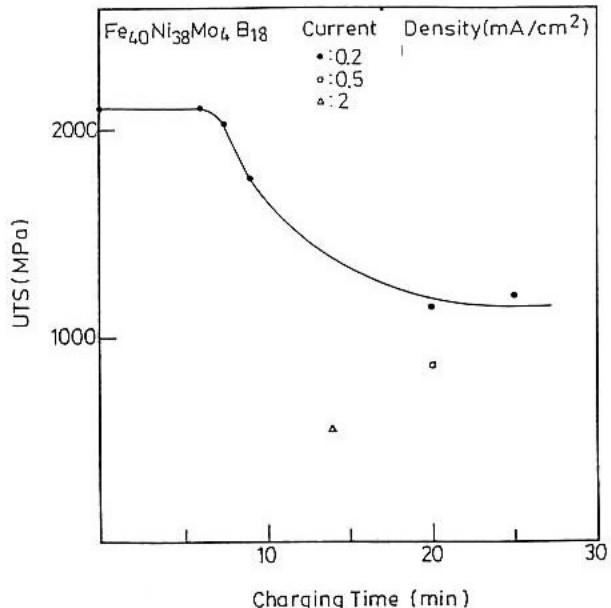


圖 5 充氫電流及應變速率下之抗拉強度變化。

Fig. 5 UTS of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ tested in $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/L NaAsO}_2$ under various charging currents and strain rates; $T = 293\text{K}$.

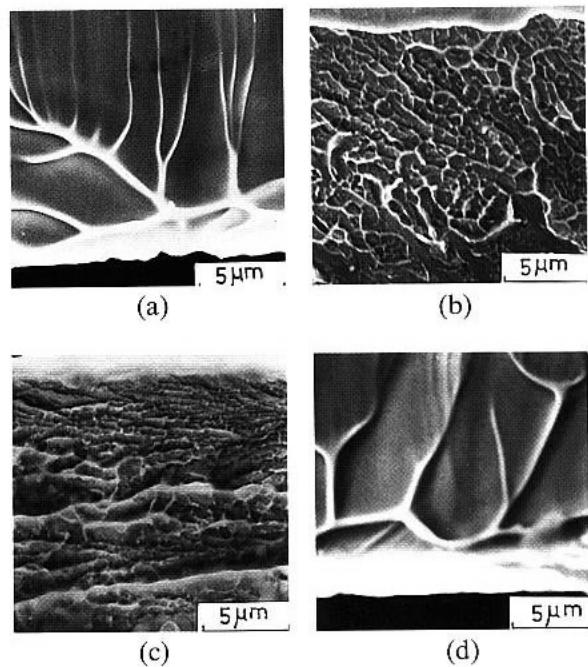
圖 6 SEM斷裂圖。(a)空氣中，(b)電流： $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，應變率： $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ，(c)電流： $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，應變率： $7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ，(d)釋氫後。

Fig. 6 SEM fractographs for $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$. (a) air; (b) $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, $\epsilon = 7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$; (c) $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$, $\epsilon = 7.58 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$; and (d) degassed.

表 2 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 在 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/L NaAsO}_2$ 以 0.2mA/cm^2 充氫時之過電壓及表面氫濃度Table 2 Overpotentials (η) and Surface Hydrogen Concentrations (C_{H_2}) for $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ Charged with Hydrogen in $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/L NaAsO}_2$ at 0.2mA/cm^2

$T(\text{C})$	30	45	60	70
$\eta(\text{mV})$	-454	-405	-355	-320
C_{H_2}	(a) 3.94 ± 0.78	3.14 ± 0.68	1.15 ± 0.72	0.70 ± 0.32
(10^3mole H/m^3)	(b) 4.17 ± 2.23	3.06 ± 1.74	2.12 ± 1.01	-

(a) calculated from the results of thermal evolution.
(b) calculated from the results of electrochemical permeation.⁽⁵⁾

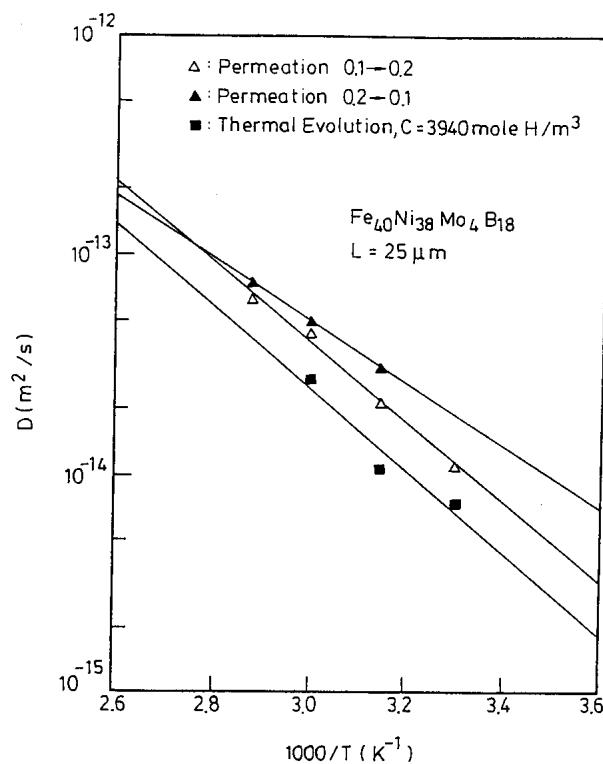
圖 7 從滲透法及熱萃取法所得之非晶質 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 之氫擴散率。

Fig. 7 Effective hydrogen diffusivities obtained from permeation and thermal evolution experiments in amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ alloy. (Δ) Build-up (charging current from 0.1 to 0.2mA/cm^2) and (▲) Decay (charging current from 0.2 to 0.1mA/cm^2) transients.

其中 $P_{H_2,C}$ 為臨界氫氣壓，Y 為楊氏模數 (130 GPa)， γ 為表面能 ($\sim 2500\text{erg/m}^2$)， $2C$ 為微裂縫長度。依公式(2)所得， C 約為 $0.5 - 0.9\mu\text{m}$ ，此與結晶形材料氫脆理論相近^(10,11)。由此顯示，此材

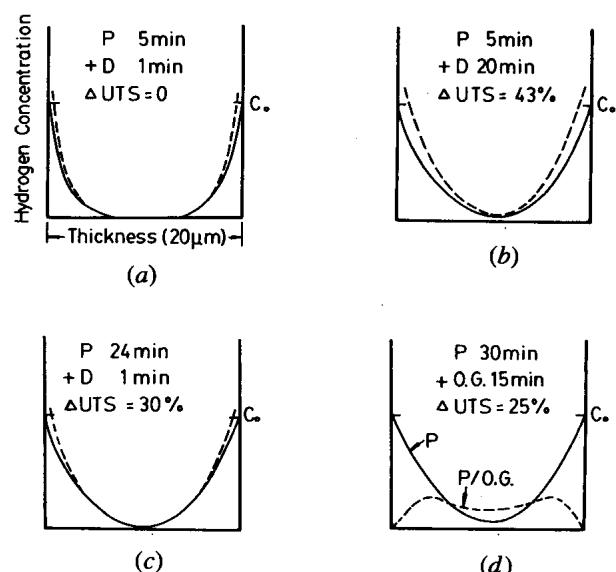
圖 8 試片在不同充氫條件下氫濃度曲線及其強度改變。電流： 0.2mA/cm^2 ，P：預充氫，D：動態充氫，O.G.：釋氫， C_0 ：試片未應變前之表面濃度 ($3.8 \times 10^{-2}\text{H/M}$)。(a)-(c) 之虛線部分表示試片產生應變後之濃度曲線。

Fig. 8 Schematic hydrogen concentration profiles under various charging conditions and the associated reductions in UTS. Charging current: 0.2mA/cm^2 . P: precharge; D: dynamic charge; O.G.: outgas; and C_0 : surface concentration before straining ($= 3.8 \times 10^{-2}$ atom H/M). The dashed curves in (a) through (c) are the modified profiles when the specimens were subjected to straining.

料之脆裂，應係內部氫氣壓之累積所造成。若考慮氫可能降低其表面能 $\gamma^{(2)}$ ，則 C 值可再降低，即更微細的裂縫亦可經由此氫氣壓而擴展。

4.2 動態充氫

此部分實驗顯示，在氫脆化未產生前，若將氫從試片移走，則其強度並不受影響，顯示氫效應之可逆性。

若將氫溶解度，擴散係數與充氫時間之數據彙整，則試片在不同的預充及動態充氫下，其內部氫濃度之變化可計算繪出，如圖8，強度變化亦分別顯示於各濃度圖中。由此可看出試片表面濃度對試片的脆化影響較小，但是氫擴散進入試片中間，則脆化即相當顯著（圖8b）。若考慮試片受應力時氫濃度之相對變化，則濃度值會稍微提高。此外當試片經預充氫再在空氣中作慢速拉伸，則試片內氫濃度分佈變得較均勻。以圖8d為例，其平均濃度約為 $1.3 \times 10^{-2} \text{H/M}$ ，而其強度變化為25%。若與沃斯田型不鏽鋼相比較，此濃度值高出二個數量級，顯示非晶形材料具較高之抗氫脆化。

至於此材料之斷裂型態，亦可提供有關其氫脆機制之參考。從圖6(b)與(c)可看出，充氫電流愈高，其晶胞愈小，顯示有更多的成核位置提供最後之斷裂。由於此種晶胞圖案可視為極微小之窩穴，顯示其為非均勻之塑性變形，氫顯然促進了斷裂前的成核。由於晶胞只在部份區域被發現，推論非晶試片內部本身即存在不均勻區提供斷裂前成核之位置。

五、結論

- Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₈非晶形合金在靜態充氫下可引致脆裂，其脆裂時間隨充氫電流提高而縮短。但是在脆裂發生前將氫移走，則氫脆化現象可予消除。
- 靜態充氫下所引致的脆裂，可歸諸於充氫時在試片內部所累積的氫氣壓。此氣壓可使 $1\mu\text{m}$ 以

下的微裂縫產生擴展。

- 動態充氫下，氫脆的程度隨充氫電流增加或應變速率降低而增加。在平均濃度 $1.3 \times 10^{-2} \text{H/M}$ 時，其強度降低25%。
- 動態充氫下之氫脆，主要是由於氫促進了局部區域塑性變形之特性，但在微觀上，則呈不均勻之塑性變性。

誌謝

本實驗承國科會計畫NSC 80-0405-E007-11支持，並承工研院材料所提供試片，特此誌謝

參考文獻

- A. Kawashima, K. Hashimoto, and T. Masumoto: Corrosion, 1980, vol.36, pp.577-83.
- J. Flis, S. Ashok, N.S. Stoloff, and D.J. Duquette: Acta Metall., 1987, vol.35, pp.2071-79.
- M.D. Archer and R.J. Mckim: Corrosion, 1983, vol.39, pp.91-98.
- A. Kawashima, K. Hashimoto, and T. Masumoto: Corrosion Sci., 1976, vol.16, pp.935-43.
- J.-J. Lin and T.-P. Perng: Acta Metall. Mater., 1991, vol.39, pp.1101-09.
- J.-J. Lin, T.-P. Perng, and C.-T. Yeh: Scripta Metall. Mater., 1991, vol.25, pp.1179-82.
- L. Nanis: Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, Z.A. Frououlis, ed., TMS-AIME, Warrendale, PA, pp.361-78.
- R.W. Lin and H.H. Johnson: J. Non-Cryst. Solids, 1982, vol.51, pp.45-56.
- B. Baranowski: Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1972, vol.76, pp.714-24.
- A.S. Tetelman: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, R.W. Stachle, A.J. Forty, and D. van Rooyen, eds., NACE, Houston, TX, 1969, pp.446-64.
- J.O'M. Bockris and P.K. Subramanyan: J. Electrochem. Soc., 1971, vol.118, pp.1114-19.