

# 微合金化 TRIP 型退火马氏体钢 氢渗透行为研究

杨雄飞<sup>1,2</sup>, 于浩<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 通过在 0.2%C-1.5%Si-2.0%Mn 成分基础上进行 Nb、V 和 Ti 微合金化成分设计以及“完全奥氏体区淬火+临界区淬火至马氏体相变点以上温度配分”工艺, 获得组织为退火马氏体基体+残余奥氏体的退火型马氏体 TAM。对各种钢氢渗透行为的研究发现, 微合金元素析出物能够显著抑制氢在钢基体中的扩散行为。Nb、V 和 Ti 处于可比的加入水平时, Nb 微合金化钢的氢扩散系数最低, 为  $0.716 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , Ti 微合金化钢为  $1.136 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 0.052%V 钢为  $2.647 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 这些值均低于参照钢。对含钒钢, 随着钢中 V 含量增加, 氢渗透时间长, 产生的氢陷阱作用增强。认为 Nb 和 Ti 在高温析出粗大的碳化物对氢的抑制作用强烈, 而 V 在低温析出的高密度细小、弥散分布的碳化物, 使基体具有大量的氢陷阱, 保证材料获得强的抑制氢扩散能力。

**关键词:** TAM 钢; 微合金化; 氢渗透; 氢陷阱

中图分类号: TF76, TF704.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0126-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Hydrogen Permeation Behaviors of Microalloyed TRIP-assisted Annealed Martensitic Steels

Yang Xiongfei<sup>1,2</sup>, Yu Hao<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** In this paper a series of TRIP-assisted annealed martensitic (TAM) steels had been obtained through niobium, vanadium and/or titanium microalloying additions into a base chemistry of 0.2% C - 1.5% Si - 2.0% Mn and a complex heat cycles of double quenching+tempering processes. From the hydrogen charging curves microalloyed precipitates have significant effects on delaying/retaining the hydrogen diffusion through steel matrixes. Hydrogen charging test results indicates that when microalloying additions are at similar level, Nb microalloying steel has the lowest apparent hydrogen diffusive index  $D_a = 0.716 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , Ti steel with moderate  $D_a = 1.136 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , while value is  $2.647 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  for 0.052% V steel. However, all these values are far lower than that of referred steel with its  $D_a = 4.215 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . For V-microalloyed steels, the SSRT results show that the hydrogen induced ductility loss ID is 76.2% for 0.2% V steel, compared with 86.5% for V-free steel. The trapping mechanism of the steel containing different V contents is analyzed by means of TDS and TEM observation. It is found that the steel containing 0.2% V can create much more traps and higher activation energy for hydrogen trapping compared with V-free steel, which is due to VC as hydrogen traps capturing hydrogen. The relationship between hydrogen diffusion and hydrogen trapping mechanism is discussed in details.

**Key words:** TAM steel, microalloyed, hydrogen permeation, hydrogen trapping site

## 0 引言

现代超高强度钢的应用范围广。不过,氢致延迟断裂行为一直威胁着各种高强度钢特别是超高强度钢板。为此,人们通过各种渠道来研究并解决氢致延迟断裂问题。大量的研究支撑在钢中引入氢陷阱后可以改善氢致延迟断裂<sup>[1-7]</sup>,其中通过对 TRIP (Transformation induced plasticity) 钢<sup>[8]</sup>的研究发现,奥氏体能够提高材料的塑性,并且在变形过程中奥氏体会发生 TRIP 效应,提高均匀延伸率、延缓颈缩的产生。而钢中形成的 TiC 被公认为一种非常有效的氢陷阱。近期,大量研究发现,低温析出的 V,以 V<sub>3</sub>C<sub>4</sub> 形式存在,能改善超高强度钢的耐氢致延迟断裂行为<sup>[7,9-11]</sup>。

退火型回复马氏体钢(TAM 钢)具有非常高的强度和塑性<sup>[12]</sup>,组织特征是在退火型马氏体基体内含有一定量的残余奥氏体,可以应用在诸如汽车零部件等领域。前期研究发现这类钢具有非常高的氢

致延迟断裂敏感性。但是,目前还未公开报道在这类钢中加入微合金化元素改善其性能的报道,也未见针对 Nb、V 或 Ti 微合金化 TAM 钢的氢渗透行为或延迟断裂行为的研究。笔者拟设计 Nb、V 和 Ti 微合金化 TAM 钢,初步研究不同微合金化加入方式下钢的氢渗透行为,并探讨造成不同氢渗透行为的机理,为进一步应用该钢进行相关技术准备。

## 1 试验材料及过程

### 1.1 试验材料

在 50 kg 真空感应熔炼炉上完成了 6 种试验钢的熔炼,熔炼后铸锭成分分析结果见表 1。钢的基本成分沿用低碳硅锰系 TRIP 钢的成分设计,即 0.2% C-1.50% Si-2.0% Mn,浇注的钢锭经 1 200 °C 加热后,在试验轧机上经多道次轧制,轧成 4 mm 厚钢板。终轧温度约 800 °C,轧后空冷。随后,热轧钢板经酸洗,在实验室冷轧机上经多道次轧制,压下率 50%,轧制成 2 mm 厚薄板。

表 1 研究用钢主要化学成分  
Table 1 Main chemical compositions of used steels

编号	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Nb
TAM-V0	0.194	1.42	2.02	0.007 0	0.005 4		0.030	
TAM-V5	0.196	1.53	2.13	0.006 7	0.005 6	0.052	0.024	
TAM-V10	0.200	1.50	2.10	0.005 4	0.006 6	0.098	0.030	
TAM-V20	0.200	1.54	2.05	0.007 5	0.005 6	0.210	0.029	
TAM-Ti	0.194	1.47	2.15	0.009 7	0.005 4	0.008	0.072	0
TAM-Nb	0.196	1.47	2.09	0.009 5	0.004 7	0	0.039	0.049

从冷轧后的钢板上剪切试样,按图 1 所示的热处理工艺进行热处理,即以 10 °C/s 加热至 920 °C 完全奥氏体区保温 100 s 后以 50 °C/s 降至室温,然后以 10 °C/s 加热至 800 °C 保温 100 s 后以 50 °C/s 降至 400 °C 保温 200 s,最后再以 50 °C/s 降至室温。

### 1.2 氢渗透试验过程

试验采用 Devanathan-Stachurski 双电解池,其装置如图 2 所示。该装置是采用双侧电解池,并将试样夹在两个电解池之间,用垫圈和法兰密封固定。测试侧是由 500 mL 容积的电解池组成的三电极体系和 P4000 型电化学工作站组成。其中,工作电极为试验镀镍的一面,暴露于液体中的试样面积为 0.785 cm<sup>2</sup>,辅助电极为铂电极,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE)。充氢侧由恒流源(确保提供一个恒定的阴极充氢电流值)和另一个 500 mL 容积的

电解池组成的双电极体系,其中铂电极作为阳极,试样未镀镍的一面作为阴极。

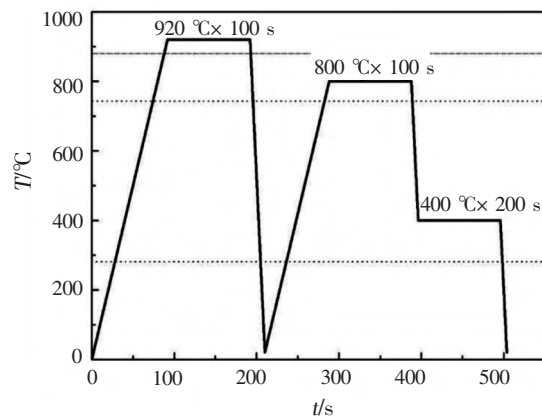


图 1 研究用 TAM 钢热处理工艺

Fig.1 Heat treatment schedules for producing TRIP-aided steels

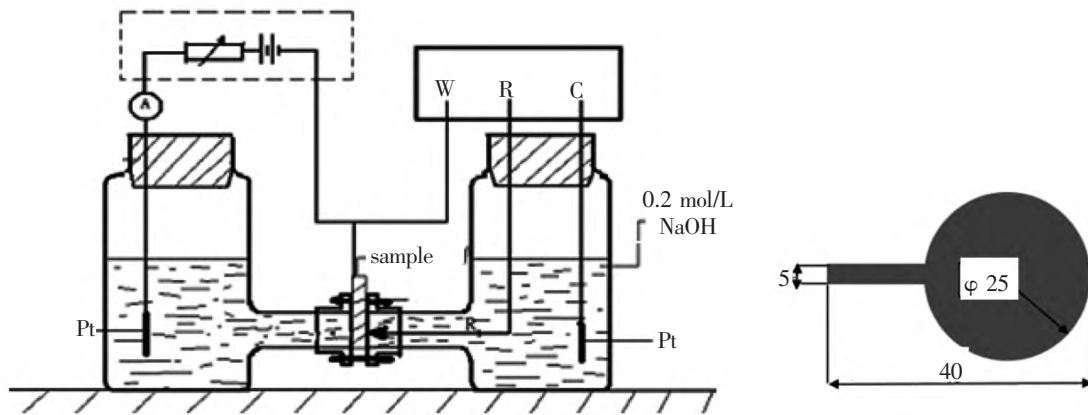


图 2 氢渗透试验 Devanathan-Stachurski 双电解池示意

Fig.2 Devanathan-Stachurski double electrode cell used for hydrogen charging test

试验前试样经 240<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1 200<sup>#</sup> 和 2 000<sup>#</sup> 砂纸逐级打磨后用去离子水清洗干净,再用酒精擦拭干净。将试样的一侧镀镍,以避免试样阳极表面的溶解或钝化,影响阳极侧氢渗透电流密度试验结果的分析测试。镀镍时阳极为铂电极,阴极为试样,镀镍溶液为:250 g/L 硫酸镍 [NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O] 45 g/L 氯化镍 [NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O] 40 g/L 硼酸 [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]。镀镍电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>,时间 1 min,镀镍层厚度约为 200 nm。镀镍后先用去离子水将试样冲洗干净,然后用酒精冲洗吹干待用。

### 1.3 充氢试验步骤

1) 试样镀镍的一侧作为测试面,镀镍层厚度约为 200 nm。未镀镍的一侧为工作面,将双电解池按照图 2 安装好。

2) 在测试面一侧的电解池中注入 500 mL 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液。

3) 将试样的测试面在 150 mV vs.SCE 极化电位下钝化,以确保从阴极侧扩散过来的氢原子被立即电离掉,同时测试其氧化电流。

4) 当背底电流低于 1 μA 后(背底电流的产生一般认为是钢试样在碱性溶液中表面发生细微的腐蚀,产生铁的氧化物及氢氧化物所致),即可向工作面一侧电解池注入酸液(0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.22 g/L 硫脲,与电化学充氢试验溶液相同) 500 mL,同时施加密度为 4 mA/cm<sup>2</sup> 的阴极充氢电流,以保持氢渗透曲线稳定,并且不会导致内部裂纹(低逸度电解充氢),在接通电源时开始计时。

5) 当 H 原子在试样中的扩散达到稳态(阳极电流不随时间变化,即达到阳极电流稳态值)后关闭

H 电流,停止电化学充氢过程。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 氢渗透曲线结果

图 3 为 6 种试验钢薄样稳态充氢试验测试的曲线结果。

从图 3 可以看出,对所有成分材料,在充氢过程中,电流首先处于极低的稳定状态,然后在充氢一段时间后,电流突然开始缓慢增加,之后达到高的稳定态,此后,即使充氢时间继续延迟,电流也不再增加。

一般都假设金属薄片的氢渗透由扩散过程控制,采用菲克第一定律和第二定律得出的时间滞后模型计算表观扩散系数。首先从测得的氢渗透曲线可获得稳态氢渗透电流  $I_{\infty}$ ,此时对应的时间为稳态时间  $t_s$ 。根据氢渗透曲线数据,通常采用  $I = 0.63I_{\infty}$  时所对应的时间  $t_{0.63}$  为氢渗透时间。各种材料的  $t_{0.63}$  时间如表 2 所示。

从表 2 可以看出,参照钢氢渗透时间在所有钢中用时最短,只有 380 s。加入微合金化元素后,氢渗透时间呈现不同程度的延长。对三种不同 V 含量(0.05%V、0.098%V、0.21%V)钢,随着钢中 V 含量增加,电流开始上升的时间  $t_i$ 、达到电流稳定的时间  $t_s$  以及计算的氢渗透时间  $t_{0.63}$  均延长。当钢中的 Nb、V 和 Ti 处于可比的加入水平时,含 Nb 微合金化钢的氢渗透时间  $t_{0.63}$  最长,其次为 Ti 微合金化钢,0.052%V 钢氢渗透时间最短。

### 2.2 相关系数的计算

采用公式(1)可求出氢的表观扩散系数  $D_a$ :

$$D_a = \frac{L^2}{6t_{0.63}} \tag{1}$$

式中  $D_a$  为表观扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $L$  为测试试样厚度,  $\mu\text{m}$ 。

稳态氢扩散通量  $J_\infty$  可由公式(2) 计算出, 单位是  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

$$J_\infty = \frac{I_\infty}{FA} \quad (2)$$

式中  $F$  为法拉第常数,  $96\,485.338\,3(\text{A} \cdot \text{s})/\text{mol}$ ;  $A$  为暴露于溶液中的试样面积,  $\text{cm}^2$ , 本研究所有试样面积均为  $0.785\text{ cm}^2$ 。

晶格中的氢浓度  $C_H^S(\text{mol}/\text{cm}^3)$  由公式(3) 计算:

$$C_H^S = \frac{J_\infty L}{D_a} \quad (3)$$

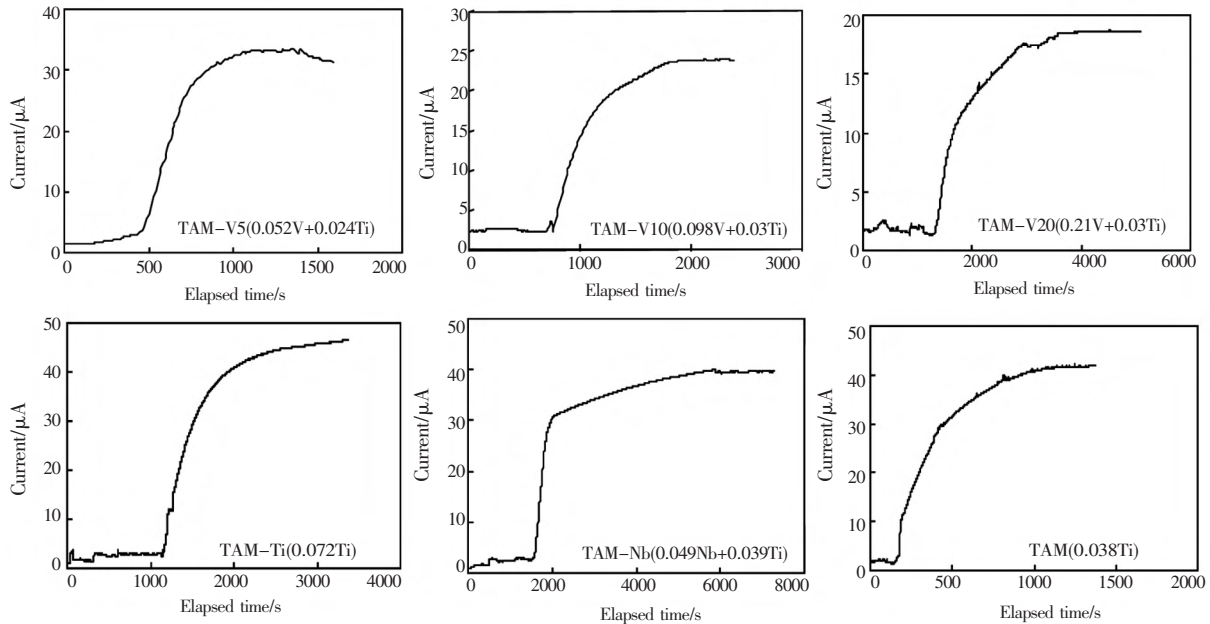


图 3 不同成分试验钢氢渗透曲线

Fig.3 Anodic current changing as function of hydrogen charging time for different steels

表 2 不同成分试验钢氢渗透结果

Table 2 Hydrogen permeation results

钢种	试样厚度 $L/\text{mm}$	$I_\infty / \mu\text{A}$	$0.63I_\infty / \mu\text{A}$	$t_i / \text{s}$	$t_s / \text{s}$	$t_{0.63} / \text{s}$
TAM	0.31	41.59	26.20	176	1 155	380
TAM-V5	0.31	33.25	20.95	231	1 241	605
TAM-V10	0.32	23.89	15.05	720	1 950	1 025
TAM-V20	0.31	18.61	11.72	1 340	4 350	1 820
TAM-Ti	0.32	46.56	29.33	1 157	3 360	1 502
TAM-Nb	0.28	39.13	24.65	1 570	5 390	1 825

由式(3) 计算出的 6 种钢的氢扩散系数及相关数据结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 对于表观扩散系数  $D_a$ , 计算的结果与表 2 中所示的  $t_{0.63}$  趋势存在对应关系, 即三种不同 V 含量 (0.05% V、0.098% V、0.21% V) 钢, 随着钢中 V 含量增加,  $D_a$  下降, 对氢的扩散阻碍作用强, 导致  $t_{0.63}$  时间长。而当钢中的 Nb、V 和 Ti 处于可比的加入水平时, 含 Nb 微合金化钢的  $D_a$  最小, 其次为 Ti 微合金化钢, 0.052% V 钢的表观扩散系数  $D_a$  最大。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 氢陷阱本质

氢的原子半径只有 0.046 nm, 在金属材料中处于间隙位置, 通过间隙机制进行扩散。此外, 几乎所有金属材料的内部均含有许多宏观和微观的缺陷, 例如晶界、空位、微孔洞、夹杂物、位错等, 它们都将与处于扩散状态的氢原子发生交互作用, 并俘获氢原子, 提高了材料中的氢浓度, 减慢氢原子的扩散速度。

表3 6种TAM钢氢渗透计算结果  
Table 3 The calculated hydrogen permeation parameters

钢种	$D_a \times 10^{-7} /$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$I_\infty \times 10^{-10} /$ ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$C_H^s \times 10^{-4} /$ ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
TAM	4.215	5.491	0.404
TAM-V5	2.647	4.390	0.514
TAM-V10	1.665	3.154	0.606
TAM-V20	0.880	2.457	0.866
TAM-Ti	1.136	6.147	1.731
TAM-Nb	0.716	5.166	2.020

在试样的氢渗透试验过程中,由于新鲜样品中既存在不可逆氢陷阱,又存在可逆氢陷阱。渗入试样中的氢原子在扩散过程中首先与结合力较强的不可逆陷阱发生交互作用,并被俘获;其次与结合力较弱的可逆陷阱作用,且也被俘获。待试样中所有氢陷阱均被填充后,氢原子才开始在试样中扩散。由于可逆陷阱与氢原子的结合力较弱,在扩散过程中,氢原子既可以被可逆氢陷阱俘获,又可以从可逆氢陷阱中逃逸,并逐步建立起可逆陷阱中的氢原子与晶格间可扩散氢原子之间的动态平衡。

### 3.2 微合金析出与氢交互作用

表4为采用XRD方法对不同微合金化试验钢经TAM处理后残余奥氏体体积分数。可以看出,除了名义上不含微合金化元素的TAM钢中残余奥氏体体积分数稍低外,其余5种钢的残余奥氏体体积分数相当,可以认为主要是由于微合金化析出物造成氢渗透行为的差异。

表4 不同微合金化TAM钢残余奥氏体体积分数  
Table 4 Volume fractions of different TAM steels measured by XRD technique

钢种	残余奥氏体体积分数/%
TAM	10.55
TAM-V5	12.23
TAM-V10	12.63
TAM-V20	12.18
TAM-Ti	12.96
TAM-Nb	12.49

在前面的研究中提到,本研究采用的TAM工艺为“920℃保温600s后淬火+800℃保温600s快冷至400℃,保温200s后快速冷却至室温”。众所周知,根据Nb、V和Ti在钢中的溶解度和析出行为不同,在800℃的保温过程中,主要以析出TiC和NbC为主,此时析出的颗粒尺寸较大,而VC几乎不可能

析出。在400℃的配分过程中,由于Ti和Nb的原子半径大,低温扩散困难,难以析出,而V可以在这样低的温度下析出,此时以析出 $V_4C_3$ 为主,低温析出的颗粒尺寸小,呈弥散分布。

结合表2和表3的结果,认为在本研究中,对Nb、V和Ti三种不同微合金化钢,造成氢渗透时间差异的主要因素是Nb和Ti在高温析出粗大的碳化物作为氢陷阱,单个陷阱对氢的抑制作用强烈。而V由于主要以低温析出为主,析出物细小,当加入量达到0.21%这样高的水平,在低温下形成大量细小、弥散分布的碳化物,作为氢陷阱,尽管单个颗粒对捕获氢的作用有限,由于陷阱密度大,导致基体具有强烈的抑制氢扩散的能力。

对V钢,稳态时氢扩散通量及计算出的晶格中氢浓度与表观扩散系数趋势相同,由于V含量越高,氢陷阱密度越高,所以被捕获的氢含量也就越高,表现为晶格中的氢含量高,稳态氢扩散通量低。

对Nb、V和Ti处于可比的加入水平的TAM-V5、TAM-Ti和TAM-Nb三种钢,由于Nb钢的抑制作用最大,晶格中的氢浓度最高,相比较而言,TAM-V5钢的抑制作用最低,晶格中的氢浓度也最低。

## 4 结论

本研究通过Nb、V和Ti微合金化成分设计以及“完全奥氏体区淬火+临界区淬火至马氏体相变点以上温度配分”的TAM工艺,获得组织为退火马氏体基体+残余奥氏体的退火型马氏体TRIP钢。研究试验钢的氢渗透行为,得出如下结论:

1) 微合金化元素析出物能够显著抑制氢在钢基体中的扩散行为。

2) Nb、V和Ti处于可比的加入水平时,Nb微合金化钢的氢扩散系数最低,为 $0.716 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,Ti微合金化钢为 $1.136 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,0.052%V钢为 $2.647 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

3) 对三种不同V含量(0.05V、0.098V、0.21V)钢,随着钢中V含量增加,氢渗透时间长,产生的氢陷阱作用增强。

4) Nb和Ti在高温析出粗大的碳化物对氢的抑制作用强烈,而V在低温析出的高密度细小、弥散分布的碳化物,使基体具有大量的氢陷阱,保证材料获得强的抑制氢扩散能力。

## 参考文献

- [1] Lee H G , Lee J Y. Hydrogen trapping by TiC particles in iron [J]. *Acta Metallurgica* ,1984 ,32 ( 1) : 131-136.
- [2] Wei F G ,Tszaki K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A* ,2006 ,37 ( 2) : 331-353.
- [3] Zhang Chaolei ,Liu Yazheng ,Jiang Chao *et al.* Effects of niobium and vanadium on hydrogen-induced delayed fracture in high strength spring steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International* 2011 ,18( 6) : 49-53.
- [4] Szost B A ,Vegter R H ,Rivera-Diaz-del Castillo P E J. Developing bearing steels combining hydrogen resistance and improved hardness [J]. *Materials and Design* 2013( 43) : 499-506.
- [5] Szost B A ,Vegter R H ,Rivera-Diaz-del Castillo P E J. Hydrogen-trapping mechanisms in nano-structured steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 2013: 1-9.
- [6] Hui Weijun ,Dong Han ,Wang Maoqiu *et al.* Effect of vanadium on delayed fracture resistance of high strength steel [J]. *Heat Treatment of Metals* 2002 ,27( 1) : 10-12.
- [7] Hitoshi Asahi ,Daisuke Hirakami ,Shingo Yamasaki. Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel [J]. *ISIJ International* , 2003 ,43( 4) : 527-533.
- [8] Seong B S ,Shin E J ,Han Y S *et al.* Effect of retained austenite and solute carbon on the mechanical properties in TRIP steels [J]. *Physica B: Condensed Matter* 2004 ,350( 1-3) : 467- 469.
- [9] Colin Scott ,Philippe Cugy. Vanadium additions in new ultra high strength and ductility steels [C]// 2009 International Symposium on Automobile Steel ( ISAS' 09) ,Dalian ,China 2009: 6-8 .
- [10] Enomoto M ,Hirakami D. Thermal desorption analysis of hydrogen in high strength martensitic steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2011: 1-10.
- [11] Hagihara Y ,Takai K ,Hirai K. Delayed fracture using CSRT and hydrogen trapping characteristic of V-bearing high-strength steel [J]. *ISIJ International* 2012( 52) : 298-306.
- [12] Sugimoto K ,Yu B ,Mukai Y *et al.* Microstructure and formability of aluminum bearing TRIP-aided Steel with annealed martensite matrix [J]. *ISIJ International* 2005 ,45( 8) : 1194-1200.

编辑 杨冬梅

## 鞍钢钒钛研究院参加鞍钢集团与中航发航材院对接交流

7月25日下午,鞍钢集团科技发展部组织与中国航发北京航空材料研究院进行对接交流,旨在落实6月15日鞍钢集团姚林董事长与中国航发集团曹建国董事长达成的合作共识,鞍钢钒钛研究院院长助理陈永特钢所、钛金属所及北京分院相关负责人参加了交流。

会上,陈永介绍了鞍钢钒钛研究院一院三基地的布局及各自的定位和研究方向,希望以钒钛院北京分院为合作平台,双方聚焦于航空发动机用特殊金属材料开发及应用关键技术研究,务实渐进地在涡轮盘用高温合金、航空发动机用高温轴承钢、高温钛合金、3D打印用球形金属粉末、增材制造技术开发等领域开展实质性项目合作,共同推动航空发动机用传统材料的提质升级,共同开展新型材料的预研,共同策划申报国家项目。

通过面对面交流碰撞出很多新火花,发现了双方有很多的契合点,开拓了视野,丰富了未来合作的内涵,也为未来的合作研究指明了方向。

( <http://www.panyan.cn/morenews.aspx?tag=1> )